



# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of Natural and Applied Sciences

agustos



Cilt: 24 Sayı: 02 Volume: 24 Issue: 02 e-ISSN: 1308 6529

2020  
ISPARTA



# SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 24, Sayı 2, Yıl 2020

---

## SÜLEYMAN DEMİREL UNIVERSITY Journal of Natural and Applied Sciences

Volume 24, Issue 2, Year 2020

---

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

---

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

## **DERGİ HAKKINDA**

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

---

## **ABOUT THE JOURNAL**

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



## SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

### İMTİYAZ SAHİBİ

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

### BAS EDİTÖR

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

### EDİTÖRLER

**Zehra ÜSTÜN**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Ebru ÇUBUK DEMİRALAY**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Hasan KÖSEOĞLU**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
(Enstitü Müdür Yardımcısı)  
**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**,  
Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
(Enstitü Müdür Yardımcısı)  
**Yasemin COŞKUN**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Ayşenur TUNCUK**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Cengiz GAZELOĞLU**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Ekinhan ERİŞKİN**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Faruk Süleyman BERBER**,  
Öğr. Gör. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Hakan OĞUZ**, Doç. Dr.  
Kahramanmaraş Sütçü İmam  
Üniversitesi

**Oğuz YAYLA**, Doç. Dr.  
Hacettepe Üniversitesi  
**Rağbet Ezgi DURAN**, Doç. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Sedat AKLEYLEK**, Doç. Dr.  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
**Tunhan DEMİRCİ**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Yalçın ERZURUMLU**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi

### DANIŞMA KURULU

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

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

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

### TEKNİK EDİTÖRLER

**Niyazi Erdem DELİKANLI**,  
Arş. Gör. Dr.  
Bartın Üniversitesi  
**Sercan ÖNDER**, Arş. Gör.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.

**Yaşar Kemal ERDOĞAN**  
Arş. Gör.  
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.

### BÜRO İŞLERİ

**Uğur KARATEPE**, Memur  
Süleyman Demirel Üniversitesi

### KAPAK TASARIM

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

**Mehmet Nuri KIVRAK**

**PRIVILEGE OWNER**

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

**EDITOR IN CHIEF**

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

**EDITORS**

**Zehra ÜSTÜN**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Ebru ÇUBUK DEMİRALAY**, Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Hasan KÖSEOĞLU**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
(Associate Director of the Institute)  
**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**,  
Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
(Associate Director of the Institute)  
**Yasemin COŞKUN**, Assoc.Prof.Dr.  
Süleyman Demirel University

**Ayşenur TUNCUK**, Assoc. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Cengiz GAZELOĞLU**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Ekinhan ERİŞKİN**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Faruk Süleyman BERBER**,  
Teach.Asst.Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Hakan OĞUZ**, Assoc.Prof.Dr.  
Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
**Oğuz YAYLA**, Assoc. Prof. Dr.  
Hacettepe University

**Rağbet Ezgi DURAN**, Assoc.Prof.Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Sedat AKLEYLEK**, Assoc. Prof. Dr.  
Ondokuz Mayıs University  
**Tunhan DEMİRCİ**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Yalçın ERZURUMLU**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University

**ADVISORY BOARD**

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

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

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

**TECHNICAL EDITORS**

**Niyazi Erdem DELİKANLI**,  
Res. Asst. Dr. Bartın University  
**Sercan ÖNDER**, Res. Asst.  
Isparta University of Applied Sciences

**Yaşar Kemal ERDOĞAN**, Res. Asst.  
Isparta University of Applied Sciences

**OFFICE WORK**

**Uğur KARATEPE**, Staff  
Süleyman Demirel University

**COVER DESIGN**

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

Investigation of Dyeing Properties of Red Cabbage to Cotton Fabrics in Different pH and Mordanting Conditions.....	244-255
<i>Kırmızılahananın Farklı pH ve Mordanlama Koşullarında Pamuklu Kumaşları Boyama Özelliklerinin Araştırılması</i>	
<b>Buket ARIK, Ezgi CANİTEZ, Arzu KİRTAK</b>	
Vernaküler ve Çağdaş Mimarlık Örneklerinin Sürdürülebilirlik Bağlamında Karşılaştırmalı Analizi: Antalya Kaleiçi ve Deniz Mahallesi Örneği.....	256-266
<i>Comparative Analysis of Vernacular and Contemporary Architecture Examples in the Context of Sustainability: The Case of Antalya Kaleiçi and Deniz Neighborhood</i>	
<b>Fatih CANAN, Hande Büşra KOBYA, Ayten Begüm AKÖZ, Aliye TEMİZCİ</b>	
Aralıklı Sansürlü Veriler için Sağkalım Modelleri .....	267-280
<i>Survival Models with Interval Censored Data</i>	
<b>İlknur ERÖZ, Nihal ATA TUTKUN</b>	
Cyclamen coum subsp. coum Miller (Primulaceae/ Çuhaçiçeğigiller) Taksonunun Anatomik, Mikromorfolojik ve Palinolojik Karakterlerinin İncelenmesi .....	281-288
<i>Investigation of Anatomical, Micromorphological and Palynological Characteristics of Cyclamen coum subsp. coum Miller (Primulaceae/ Çuhaçiçeğigiller) Taxon</i>	
<b>Derviş ÖZTÜRK</b>	
Examining Spatial Efficiency of Cities Using Fractal Dimension.....	289-301
<i>Kent Makroformlarının Mekânı Kullanma Verimliliklerinin Fractal Boyut ile İncelenmesi</i>	
<b>Gizem ERDOĞAN</b>	
En Fazla İki Adet Komşuluk Özdeğeri -1,0 ya da 1,0'dan Farklı Olan Graflar .....	302-305
<i>Graphs with All but Two Eigenvalues Equal to -1,0 or 1,0</i>	
<b>Hatice TOPCU</b>	
Biomass and Bio-butanol Production from <i>Borodinellopsis texensis</i> CCALA 892 in Synthetic Wastewater: Determination of Biochemical Composition .....	306-316
<i>Sentetik Atıksu İçerisindeki Borodinellopsis texensis CCALA 892'den Biyokütle ve Biyo-bütanol Üretimi: Biyokimyasal Kompozisyonun Belirlenmesi</i>	
<b>Melih ONAY</b>	
<i>Hyoscyamus reticulatus</i> L. Tohum Ekstraktının Antimikrobiyal ve Apoptotik Etkinliğinin Araştırılması .....	317-322
<i>Investigation of the Antimicrobial and Apoptotic Efficacy of Hyoscyamus reticulatus L. Seed Extract</i>	
<b>Perihan AKBAŞ, Hamit USLU, Gözde ATİLA USLU, Hicran ALKAN</b>	
Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmiş Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparçacıklarının Sulardan Nitrat Gideriminde Kullanımı .....	323-332
<i>The Usage of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method for Nitrate Removal from Water</i>	
<b>Mehmet TÜRKYILMAZ, Sezen KÜÇÜKÇONGAR, İlkay ÖZAYTEKİN</b>	
Bazı Oksim Bileşiklerinin Bağlanma Özelliklerinin Moleküler Kenetlenme Yöntemiyle İncelenmesi .....	333-339
<i>Investigation of Binding Properties of Some Oxime Compounds by Molecular Docking Method</i>	
<b>Ömer AYSAN, Bülent DEDE</b>	
Investigation of Shear Strength of Prefailed Overconsolidated Clayey Slopes by Fast Shearing.....	340-361
<i>Önceden Kaymış Aşırı Konsolide Killi Şevlerin Kesme Mukavemetinin Hızlı Kesme Yöntemi ile Araştırılması</i>	
<b>Gültekin KIRIM, Alper CEBECİ</b>	
Determination the Fatty Acid Composition of the <i>Rumex patientia</i> L. Leaves and in vitro Antimicrobial Activity of their Different Extracts.....	362-367
<i>Rumex patientia</i> L. Yapraklarının Yağ Asitleri Kompozisyonunun ve Farklı Ekstraktlarının in vitro Antimikrobiyal Aktivitesinin Belirlenmesi	
<b>Elife KAYA, Perihan AKBAŞ, Gökhan CEYHAN, Tuğba KARABEKMEZ ERDEM, Hiçran ALKAN</b>	
Vakum Fermantasyon Uygulamasının Glutensiz Ekmeğin Kalite Kriterleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi .....	368-374
<i>Investigation of Vacuum Fermentation on Quality Criteria of Gluten-Free Bread</i>	
<b>Sezin TUTA ŞİMŞEK</b>	
Aerobik Ardışık Kesikli Reaktörde Nitrifikasyon İnhibisyonunun Reaktör Performansı ve Çıkış Suyu Kalitesi Üzerine Etkisi .....	375-386
<i>The Effect of Nitrification Inhibition on Reactor Performance and Effluent Quality in an Aerobic Sequencing Batch Reactor</i>	
<b>Hüseyin YAZICI, İrem USLU</b>	

Energy and Exergy Analysis of an Industrial Annealing Furnace.....	387-393
<i>Endüstriyel Bir Tav Fırının Enerji ve Ekserji Analizi</i>	
<b>Mehmet ALTINKAYNAK, Doğan ÇELİK, Ali Kemal YAKUT</b>	
$\beta$ -D-Glukan, Lektin, Linoleik Asit ve $\beta$ -Karoten Bileşiklerinin Karbonik Anhidraz Enzimleri Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması.....	394-401
<i>Investigation of the Effects of Compounds, <math>\beta</math>-D-Glucan, Lectin, Linoleic Acid and <math>\beta</math>-Carotene on Carbonic Anhydrase Enzymes</i>	
<b>Rabia AKKAŞ, Ekrem TUNCA, Metin BÜLBÜL</b>	
Sürdürülebilirlik Açısından Mermer Atıklarının Karayolu İnşaatında Değerlendirilmesi: Ekonomik Analiz Örneği.....	402-410
<i>Utilization of Marble Waste into the Highway Pavement Layers in the Mean of Sustainability; An Example of Cost Analysis</i>	
<b>Altan YILMAZ</b>	
Destek Vektör Makineleri ve Türkiye'deki Enerji Santrallerinde Doğal Gaz Tüketimi Üzerine Bir Uygulama...	411-418
<i>Support Vector Machines and an Application on Natural Gas Consumptions of Power Plants in Turkey</i>	
<b>Gizem MERAL, Sinan SARAÇLI</b>	
2-Etoksi-6-[(E)-[(2-Hidroksifenil)imino]metil]fenol Türevi Schiff Bazlarının Sentezi ve Teorik Çalışmalar.....	419-431
<i>Synthesis and Theoretical Studies of 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol Derivative Schiff Bases</i>	
<b>Halil BERBER, Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ, Ülkü Dilek UYSAL</b>	
Potsdam Şehri Hava Sıcaklığının Dalgacık Regresyon Analizi ile Tahmini .....	432-437
<i>The Air Temperature's Estimation for Potsdam City with Wavelet Regression Analysis</i>	
<b>Gökçe Nur MERCAN, Eylem DENİZ</b>	
İki Parametrel Madde Tepki Kuramı Modelinde Parametre Değişmezliğinin İncelenmesi .....	438-444
<i>Investigation of Parameter Invariance in Two-Parameter Item Response Theory Model</i>	
<b>Burcu HASANÇEBİ, Yüksel TERZİ, Zafer KÜÇÜK</b>	
Seyahat Süresi Değişkenliğinin ve Güvenilirliğinin İstatistiksel Analizi .....	445-454
<i>Analysis of Travel Time Variability and Reliability in Big Taxi Data</i>	
<b>Sibel SERTOK, Berk ANBAROĞLU, Özgür YENİAY</b>	
Türkçe Otel Yorumlarıyla Eğitilen Kelime Vektörü Modellerinin Duygu Analizi ile İncelenmesi .....	455-463
<i>Investigation of Word Vector Models Trained with Turkish Hotel Comments by Sentiment Analysis</i>	
<b>Hüseyin AHMETOĞLU, Resul DAŞ</b>	
Batı Akdeniz Bölgesi <i>Crataegus</i> spp. Taksonlarında Fenolik/ Flavonoit Madde Miktarları, Antioksidan ve Antimikrobiyal Aktivite Değerleri .....	464-473
<i>Amount of Phenolic/ Flavonoid Substances, Antioxidant and Antimicrobial Activity Values of <i>Crataegus</i> spp. taxa Grown in West Mediterranean Region of Turkey</i>	
<b>Nurtaç ÇINAR, Arzu BAYIR YEGİN, Fırat AYAS, Fatma UYSAL BAYER</b>	
Evaluation of Independent Components Analysis from Statistical Perspective and Its Comparison with Principal Components Analysis .....	474-486
<i>Bağımsız Bileşenler Analizinin İstatistiksel Bakış Açısıyla Değerlendirilmesi ve Temel Bileşenler Analizi ile Karşılaştırılması</i>	
<b>Nurbanu BURSA, Hüseyin TATLIDİL</b>	
Eskişehir Lületaş Atıklarından Sütunlanmış Kil Üretimi ve Karakterizasyonu .....	487-493
<i>Preparation and Characterization of Pillared Clay from Eskişehir Meerschaum Wastes</i>	
<b>Naile KARAKEHYA, Ceyda BİLGİÇ</b>	
Bir İnsansız Kara Aracı İçin Yüksek Verimli Fırçasız Doğru Akım Motoru Tasarımı .....	494-501
<i>High Efficiency Brushless Direct Current Motor Design for an Unmanned Ground Vehicle</i>	
<b>Ömer Cihan KIVANÇ</b>	
Elektrokardiyogram Sinyalinin Uyku / Uyanıklık Evreleri için İstatistiksel Olarak İncelenmesi .....	502-507
<i>Statistical Analysis of Electrocardiogram Signal for Sleep / Awake Stages</i>	
<b>Muhammed Kürşad UÇAR, Mehmet Recep BOZKURT, Cahit BİLGİN</b>	
Yanıt Yüzey Metodolojisi Şartlarında Karabaş Otu Yağının Kompleks Koaservasyon Yöntemi İle Enkapsülasyonu .....	508-515
<i>Encapsulation of Karabas Herb Oil with Complex Coacervation Method in Response Surface Methodology Conditions</i>	
<b>Okan BAYRAM, Elif KÖKSAL, Fethiye GÖDE</b>	



Optimum Laser Polishing Decision-Making for On-Demand Additive Manufacturing of Spare Parts: An Exploratory Study..... 516-525  
*Yedek Parçaların Talebe Yönelik Eklemeli Üretiminde Lazer Cilalamanın Optimum Karar Verme Politikası Üzerinde Etkisi*

**Mustafa HEKİMOĞLU, Durul ULUTAN**

## Investigation of Dyeing Properties of Red Cabbage to Cotton Fabrics in Different pH and Mordanting Conditions

Buket ARIK<sup>1</sup>, Ezgi CANITEZ<sup>2</sup>, Arzu KIRTAĞ<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Pamukkale University, Engineering Faculty, Textile Engineering Department, 20160, Denizli, Turkey

(Alınış / Received: 30.10.2019, Kabul / Accepted: 05.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Keywords

Red cabbage,  
Potassiumaluminumsulphate,  
Tannic acid,  
Natural dyeing,  
Mordanting,  
Cotton

**Abstract:** In this study, dyeing properties of cotton fabrics with red cabbage extract as a natural colorant and by mordanting materials like potassium aluminumsulphate and tannic acid were investigated. Pre-mordanting, simultaneous mordanting and post-mordanting methods were used for mordanting of cotton fabric and natural dyeing process was carried out by exhaustion method. Moreover, since it is known that red cabbage presents different colors in different pH values due to its indicator property, the trials were renewed for three pH conditions as acidic, basic and neutral. After dyeing processes, color measurement, washing and rubbing fastness tests were applied to the samples. As a result of the study, it was observed that red cabbage extract can be used to dye cotton fabrics and the most permanent colors can be obtained in neutral pH conditions. When mordanting methods and mordanting materials were compared to each other, it was determined that various color shades were provided according to the mordanting materials and methods. In terms of general, it was concluded that uniform dyeings with high color yield can be obtained by tannic acid mordant and pre-mordanting method and high mordant concentration should be used to get dark color shades. In addition, washing and rubbing fastness values were determined to be in acceptable limits for natural dyeing.

## Kırmızılahananın Farklı pH ve Mordanlama Koşullarında Pamuklu Kumaşları Boyama Özelliklerinin Araştırılması

### Anahtar Kelimeler

Kırmızılahana,  
Potasyumalüminyumsülfat,  
Tannik asit,  
Doğal boyama,  
Mordanlama,  
Pamuk

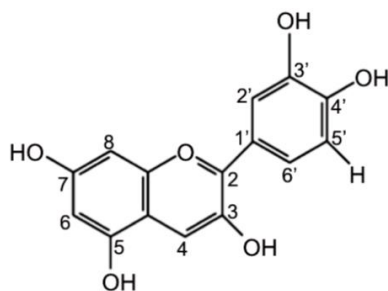
**Özet:** Bu çalışmada, doğal boya kaynağı olarak kırmızılahana ekstraktı ve potasyumalüminyumsülfat ve tannik asit olmak üzere iki çeşit mordan maddesi ile pamuklu kumaşların boyanma özellikleri araştırılmıştır. Mordan maddelerinin pamuklu kumaşlara aktarılmasında ön mordanlama, birlikte mordanlama ve sonradan mordanlama yöntemleri kullanılmış ve doğal boyama işlemleri çektirme yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kırmızılahananın indikatör özelliği sayesinde farklı pH koşullarında farklı renkler verdiği de bilindiğinden denemeler asidik, bazik ve nötr olmak üzere üç farklı pH koşulunda da tekrarlanmıştır. Boyama işlemlerinin ardından numunelere renk ölçümü, sürtme ve yıkama haslığı testleri uygulanmıştır. Çalışma sonucunda, kırmızılahana ekstraktının pamuklu kumaşların renklendirilmesinde kullanılabileceği ve en kalıcı renk tonlarının nötr pH koşullarında elde edilebileceği görülmüştür. Mordanlama yöntemleri ve mordan maddeleri birbiri ile kıyaslandığında ise mordan maddelerine ve yöntemlerine göre pamuklu kumaşların farklı renk tonları verdiği belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında, ön mordanlama yöntemi ve tannik asit mordanı ile daha yüksek renk verimine sahip düzgün boyamaların yapılabildiği ve koyu renk tonları elde etmek için yüksek mordan konsantrasyonu kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, yıkama ve sürtme haslığı değerlerinin de doğal boyamalar açısından kabul edilebilir seviyede olduğu belirlenmiştir.

\*Corresponding author: barik@pau.edu.tr

## 1. Introduction

Natural dyeing by plant sources has been applied in Middle Asia and Anatolia since ancient times [1-9]. Natural dye plants can be used to colourize textile, medicine, cosmetic and food due to their features like being abundant, providing color variety and not causing ecological and health problems [1-11].

Red cabbage is a kind of red/purple colored cabbage with leaves layer by layer and belongs to Brassicaceae family (*Brassica oleracea var. capitata f. rubra*). In natural dyeing of textile materials, generally the extract from the leaves of red cabbage has been used [8, 12-15]. In the structure of the red cabbage, cyanidine that is an anthocyanin pigment from flavonoids exists and this compound exhibits good dyeing property via chromophore and auxochrome groups [5, 8, 12-18]. Moreover, the anthocyanin in red cabbage has also been proved to have antimicrobial properties [8]. The molecular structure of cyanidine compound is given in Figure 1.



**Figure 1.** The molecular structure of cyanidine [14-16].

The organic compounds in complex structures that change color in accordance with pH conditions are called as indicator [17]. From the past studies, it is known that the cyanidine in red cabbage also shows indicator property depending on the changes in pH value. Thereby, when the pH value of the solution is changed, the structure of the cyanidine changes as well and causes the molecule to absorb other beams in different wavelengths of light spectrum. So, red cabbage gives different colors in different pH values (Figure 2). For instance, red cabbage gives red-pink in acidic medium, dark blue-green in basic medium and lilac-purple in neutral medium that its real pH value [8, 12-14, 17, 18].



**Figure 2.** The colors of the red cabbage in different pH values [19].

In order to improve fastness properties of natural dyes and provide color variety, mordanting process has generally been applied by inorganic and organic materials. As mordanting materials, mineral salts are generally preferred and mordanting can be applied in three methods. In pre-mordanting method, mordant materials are applied before dyeing, in simultaneous mordanting method, mordant materials are applied during dyeing and in post-mordanting method, mordant materials are applied after dyeing [2, 3, 5, 8, 9, 10, 20-23]. Mordant materials form coordinative bonds between fiber and dyestuff by complexing dyestuff molecules [2, 3, 5, 8, 9, 11, 24, 25]. Potassium aluminum sulphate ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) that is an important and common mordanting material has been used to give brightness and clarity to natural dyed materials. It has generally been used in light colors since it does not affect the actual color of the dyestuff due to be colorless [2, 3, 6, 24]. In addition, it is also safe for environment and human health [2, 22, 24]. Tannic acid ( $C_{76}H_{52}O_{46}$ ) is another mordanting material known as tannin and is a polyphenolic compound found in tea, gall oak, acorn, colza and bean. Tannic acid crystals are amorphous materials like powder or flake in light yellow-brown color and generally used in coloring and leather finishing processes [26-29]. Likewise to potassium aluminum sulphate, tannic acid is also known to be eco-friendly mordant [22].

In the literature, there are many studies about natural dyeing of textiles, mordanting process and mordanting methods. But, there are limited studies about the use of red cabbage in textile dyeing and the effects of different pH conditions on the colors of textile materials. In the first study about this matter, purplish red extract was obtained from red cabbage and wool, cotton and linen samples were dyed by pre-mordanting, simultaneous mordanting and post-mordanting with various mordant materials [12]. But, in this study, colors were visually evaluated and detailed colorimetric measurement by spectro photometer was not made. In addition, fastness properties of dyeings in different pH conditions were not studied. In another study, Ben Ticha et al., improved dyeing and fastness properties of cotton with red cabbage by cationization treatment, however not studied the effects of mordanting methods [13]. Benli studied the dyeing properties of red cabbage in different pH conditions on wool fabrics [14]. Similarly, Haddar et al., carried out a study on wool and silk fabrics [15]. Therefore, in the light of past studies, dyeing properties of red cabbage to cotton fabrics in different pH conditions and by different mordanting methods were investigated in detail in this study. Moreover, potassium aluminum sulphate and tannic acid were selected to compare the effect of colorless and colorful mordant materials on color yield.

## 2. Material and Method

### 2.1. Material

Singed, desized and bleached 100% cotton fabric weighing 230 g/m<sup>2</sup> (warp: 44 thread/cm, weft: 25 thread/cm) was used in this study. Red cabbage was supplied from local store as a natural colorant. As mordanting materials, potassiumaluminumsulphate and tannic acid were supplied from Merck. In order to adjust different pH conditions, acetic acid and sodium hydroxide were supplied from Tekkim laboratory chemicals.

### 2.2. Method

#### 2.2.1. Preparation of red cabbage extract

The preparation method of red cabbage extract was adapted from a preceding study [12]. Red cabbage leaves (3000 g) were cut in small pieces and put in a large pot. Then, the leaves were scrubbed with sodium chloride (300 g) for about 45 min and pure water about 9000 mL was added. After waiting for 12 h, purplish red extract was obtained and filtered. The pH value was found to be 6.5 for the extract and used for neutral medium trails. For acidic medium, acetic acid was added to extract and the pH value was adjusted to 4.5. For basic medium, sodium hydroxide solution was added to extract and the pH value was adjusted to 8.5. Likewise, pH value was readjusted after the addition of mordant materials to the dyeing baths.

#### 2.2.2. Dyeing and mordanting processes

Dyeing and mordanting processes were carried out in laboratory type dyeing machine (SandoLab SUPERMAT 6) at 80°C for 60 min and in the liquor ratio of 1:20. All the samples were cut in the same weight (5 g). So, the used dye/fiber ratio was 6.6/1. The trials were separately made for three mordanting methods (pre-mordanting, simultaneous mordanting and post-mordanting) and for three pH conditions (acidic, basic and neutral). In addition, unmordanted dyeings were also carried out in acidic, basic and neutral pH conditions for comparison.

For pre-mordanted dyeing process, potassium aluminumsulphate and tannic acid were taken in the concentration of 1% and 5% for each pH condition and dissolved in hot pure water. Then fabric samples were added and mordanted. After mordanting, the samples were washed and dyed with red cabbage extracts prepared in acidic, basic and neutral pH conditions. After dyeing, the samples were washed and allowed to dry in room temperature.

For simultaneous mordanted dyeing process, potassiumaluminumsulphate and tannic acid were taken in the concentration of 1% and 5% for each pH

condition and added to red cabbage extracts prepared in acidic, basic and neutral pH conditions. Then, fabric samples were added and dyed. After dyeing, the samples were washed and allowed to dry in room temperature.

For post-mordanted dyeing process, the samples were dyed with red cabbage extracts prepared in acidic, basic and neutral pH conditions. After dyeing, the samples were washed. Then, potassium aluminumsulphate and tannic acid were taken in the concentration of 1% and 5% for each pH condition and dissolved in hot pure water. Dyed samples were added to mordanting solutions and mordanted. After mordanting, the samples were washed and allowed to dry in room temperature.

In dyeing and mordanting processes, salt or any other additives were not added to the bath in order to observe the pure colors of red cabbage on cotton samples.

#### 2.2.3. Color measurement

Colorimetric data of the samples were measured in accordance with CIELAB standards (Figure 3) in spectrophotometer (Datacolor 600TM).

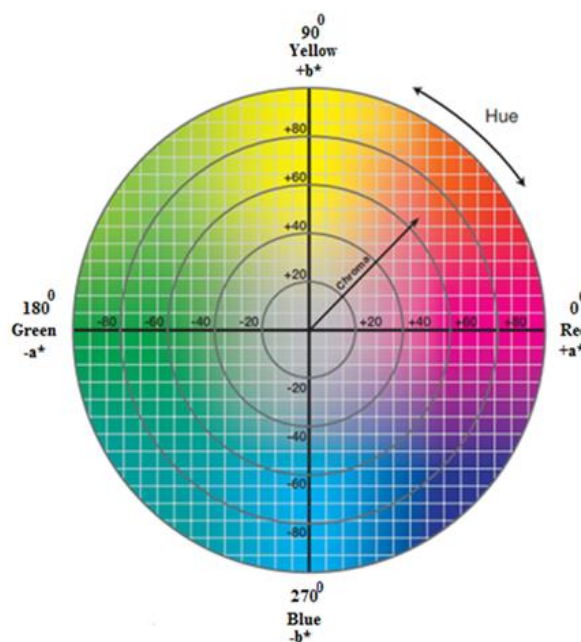


Figure 3. CIELAB color chart [30].

Dyed samples were separated into three groups as acidic, basic and neutral dyeings and the unmordanted samples of each group were selected as references.  $K/S$  values were calculated using the Kubelka–Munk equation as follows;

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

where ( $K$ ) is the adsorption coefficient, ( $R$ ) is the reflectance and ( $S$ ) is the scattering coefficient.

In addition, CIE L\*, a\*, b\*, C\*, h°, dE\* values were also determined where L\* is lightness, a\* is redness (+ve) or greenness (-ve), b\* is yellowness (+ve) or blueness (-ve), C\* is chroma, h° is hue angle and dE\* is total color difference. For each sample, five measurements were made and mean values were calculated.

#### 2.2.4. Washing fastness test

Washing fastness test was carried out according to ISO 105:C06 A2S standard method at 40°C for 30 min. with 4 g/L standart detergent (ECE) in SDL ATLAS M228 Rotawash machine. The change in colour and staining were evaluated using a grey scale between 1 and 5.

#### 2.2.5. Rubbing fastness test

Rubbing fastness test was carried out according to ISO 105:X12 standard method as dry and wet in James Heal machine and evaluated using a grey scale between 1 and 5.

### 3. Results

#### 3.1. Colorimetric data results

Red cabbage extracts were prepared in different pH conditions and applied to cotton fabrics with the aim of coloring in the study. In addition, the effects of potassiumaluminumsulphate and tannic acid mordants were also investigated. The colors of the samples are given in Table 1.

According to the Table 1, it was seen that cotton fabrics dyed with red cabbage were in purplish grey color in acidic conditions, greenish yellow color in basic conditions and bluish grey in neutral conditions.

Actually, the color shades in acidic conditions were more pinkish right after dyeing but their colors changed after washing processes. This color change was thought to be due to the inconstancy of the complexes between cyanidine and metal ions in acidic pH values [8].

**Table 1.** The colors of the dyed samples

Sample	Acidic	Basic	Neutral	Sample	Acidic	Basic	Neutral
Unmordanted				Unmordanted			
1% M1 Pre-Mordanting				1% M2 Pre-Mordanting			
1% M1 Simultaneous Mordanting				1% M2 Simultaneous Mordanting			
1% M1 Post-Mordanting				1% M2 Post-Mordanting			
5% M1 Pre-Mordanting				5% M2 Pre-Mordanting			
5% M1 Simultaneous Mordanting				5% M2 Simultaneous Mordanting			
5% M1 Post-Mordanting				5% M2 Post-Mordanting			

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid

Almost all the colors were in light shades and this fact was attributed to the fact that natural dyeing of cotton was harder than wool or silk fibers due to its chemical structure [10, 13, 22, 24] and the dyeing process was applied without salt addition that improves substantivity and dye fixation [9].

As known, natural cotton fibers have negative surface charge even if just a bit due to the carboxyl groups formed as a result of the oxidation of hydroxyl groups in their chemical structure. These negative charges on the cellulosic fibers repel anionic dyestuffs and cause low uptake of dyestuffs [13, 24].

Generally speaking, tannic acid mordant was found to be better in terms of color yield when compared to potassiumaluminumsulphate mordant and mordant concentration was very crucial on the darkness. The fact that the increase in the concentration of the mordant material provided dark color shades was also reported in another study, so this study verified that [22].

Different mordanting methods were found to be advantageous since they enabled color variety.

The high color yields and uniform dyeings were obtained by pre-mordanting method. Although the color yields were also high in simultaneous mordanting as well as pre-mordanting, uneven dyeings were generally observed. So, simultaneous mordanting was thought to be more suitable for batik dyeings. In post-mordanting method, the samples were dyed in different shades (yellow-brown shades) with tannic acid while they were barely dyed with

potassium aluminumsulphate. In other words, tannic acid converted the actual color (purple-blue) of red cabbage observed in acidic and neutral pH conditions on cotton to different color like yellowish brown and potassiumaluminumsulphate was found to be useless in post-mordanting. Therefore, the post-mordanting method was not determined to be available.

Since the samples were in different color shades depending on the pH conditions, color measurement were made separately for acidic, basic and neutral pH dyeings and the unmordanted samples for each group was selected as reference samples.

Colorimetric data for acidic pH dyeings are given in Table 2.

According to the Table 2, it was observed that color yields with tannic acid mordant were found to be higher than the color yields with potassium aluminumsulphate mordant. However, the color strength (K/S) values of the samples post mordanted with potassiumaluminumsulphate were determined to be lower than that of the reference sample. L\* values decreased depending on the increase in color strength (K/S) values. Only, in the samples post mordanted with potassiumaluminumsulphate, L\* values were higher than the reference and this fact was attributed to the low color yields of the samples. In all dyeings made with potassiumaluminum sulphate a\* values were negative while in all dyeings made with tannic acid were positive. From this result, it was understood that potassiumaluminumsulphate made the color greenish and tannic acid made the color reddish in comparison to reference. In

**Table 2.** Colorimetric data for acidic pH dyeings

Sample			K/S	L*	a*	b*	C*	h°	dE*
Reference			0.123	83.04	1.80	-3.36	3.81	248.14	-
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration							
M1	Pre-Mordanting	1%	0.141	80.83	-0.83	-6.13	6.19	252.30	4.41
		5%	0.154	78.77	-0.44	-8.16	8.17	266.92	7.80
	Simultaneous Mordanting	1%	0.139	81.69	-0.31	-7.58	7.58	262.33	5.59
		5%	0.146	79.12	-0.49	-7.79	8.12	263.64	7.19
	Post-Mordanting	1%	0.076	90.20	-0.94	-1.50	1.77	118.85	5.82
		5%	0.079	87.68	-0.66	-0.86	1.88	232.65	4.58
M2	Pre-Mordanting	1%	0.588	73.17	3.95	2.30	13.28	269.87	14.30
		5%	0.685	69.26	3.27	0.18	13.90	278.76	15.22
	Simultaneous Mordanting	1%	0.292	77.02	4.65	-3.03	5.55	226.89	9.41
		5%	0.469	74.81	5.76	-0.06	8.76	259.43	9.71
	Post-Mordanting	1%	0.288	79.38	5.04	6.12	4.93	50.53	10.66
		5%	0.606	72.12	8.57	10.77	13.76	51.48	16.10

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid

potassiumaluminumsulphate mordanted samples,  $b^*$  values changed according to the mordanting method. Namely, in pre-mordanting and simultaneous mordanting  $b^*$  values decreased showing that the samples were bluer than the reference and in post-mordanting,  $b^*$  values increased showing that the samples were yellower than the reference. On the other hand, for tannic acid mordant,  $b^*$  values of all samples increased and found to be yellower than the reference. Especially,  $b^*$  values of the samples post-mordanted with tannic acid were quite high.  $C^*$  values increased in parallel with color yield but for the samples post-mordanted with potassiumaluminumsulphate that slightly dyed.

$h^\circ$  values of the samples post-mordanted with tannic acid were about  $50^\circ$  and in the sample post-mordanted with potassiumaluminumsulphate in 1% concentration was  $118^\circ$  and this fact confirmed these samples were in yellow color shades. Except these mentioned samples,  $h^\circ$  values were found to be close to each other and between  $200^\circ$  and  $280^\circ$ . In terms of  $dE^*$  values, they were found to be lower for potassiumaluminumsulphate than for tannic acid and meant that color difference was low in case of potassiumaluminumsulphate mordant was used.

Colorimetric data for basic pH dyeings are given in Table 3.

According to the Table 3, it was observed that color yields with tannic acid mordant were found to be higher than the color yields with potassiumaluminumsulphate mordant. All the color strength

(K/S) values were found to be higher than that of the reference sample and showed the increase in color yield.  $L^*$  values decreased due to the increase in color yield.  $a^*$  values of the samples mordanted with tannic acid increased showing that the colors were redder than the reference. In the samples mordanted with potassiumaluminumsulphate,  $a^*$  values differed depending on the mordanting method. Thereby, in pre-mordanting and simultaneous mordanting method  $a^*$  values decreased while in post-mordanting increased that meant the samples mordanted with pre-mordanting and simultaneous mordanting method were greener and the samples mordanted with post-mordanting method were redder than the reference.  $b^*$  values showed increase in all dyeings particularly in the samples mordanted with tannic acid that meant yellower colors than the reference.  $C^*$  values increased in parallel with color yield and significant difference was observed for the samples mordanted with tannic acid.  $h^\circ$  values were determined between  $50^\circ$  and  $100^\circ$  and verified the color shades were in yellow-red region.  $dE^*$  values indicating the color difference were also high for the samples mordanted with tannic acid.

Colorimetric data for neutral pH dyeings are given in Table 4. Similarly to the other samples, higher color yields were obtained with tannic acid than potassiumaluminumsulphate. Moreover, some of the potassiumaluminumsulphate mordanted samples were slightly dyed and very light colors were obtained. In these samples,  $L^*$  values were found to be higher than the reference.

**Table 3.** Colorimetric data for basic pH dyeings

Sample			K/S	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$	$dE^*$
Reference			0.146	88.53	0.76	5.91	5.95	82.70	-
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration							
M1	Pre-Mordanting	1%	0.233	87.49	-1.01	6.63	6.51	78.64	2.17
		5%	0.278	86.10	-1.20	9.33	9.33	91.22	4.58
	Simultaneous Mordanting	1%	0.266	87.21	-1.87	6.82	7.91	97.94	4.36
		5%	0.269	86.49	-2.79	7.40	8.91	100.66	4.44
	Post-Mordanting	1%	0.203	87.54	1.17	5.96	5.19	76.94	1.37
		5%	0.225	87.58	1.52	6.35	6.53	76.55	2.22
M2	Pre-Mordanting	1%	0.737	74.25	6.32	12.06	13.61	62.36	16.51
		5%	0.929	69.61	9.69	12.68	17.83	58.75	24.38
	Simultaneous Mordanting	1%	0.684	74.68	6.13	11.61	13.13	62.16	15.92
		5%	0.903	70.50	9.47	12.51	17.33	57.85	23.48
	Post-Mordanting	1%	0.355	80.10	6.05	10.17	11.84	61.24	10.84
		5%	0.801	71.14	8.66	12.33	15.07	54.92	20.15

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid

**Table 4.** Colorimetric data for neutral pH dyeings

Sample			K/S	L*	a*	b*	C*	h°	dE*
Reference			0.159	83.77	-1.50	-1.55	2.16	225.90	-
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration							
M1	Pre-Mordanting	1%	0.141	84.11	-4.52	-3.35	5.63	206.54	4.97
		5%	0.226	77.59	-5.44	-4.94	8.35	222.19	8.12
	Simultaneous Mordanting	1%	0.197	80.92	-2.47	-6.22	7.51	210.26	6.91
		5%	0.213	77.94	-4.43	-6.07	8.18	213.88	7.92
	Post-Mordanting	1%	0.093	85.42	-1.97	1.32	2.85	173.69	2.71
		5%	0.192	83.70	-1.67	0.79	4.63	194.60	4.98
M2	Pre-Mordanting	1%	0.454	74.77	2.94	4.62	5.48	247.55	11.58
		5%	0.602	70.95	3.87	3.55	9.71	239.36	13.90
	Simultaneous Mordanting	1%	0.393	74.33	2.98	2.41	5.30	234.73	12.12
		5%	0.580	72.93	5.16	2.66	6.76	240.21	13.72
	Post-Mordanting	1%	0.543	74.96	8.26	12.02	5.59	55.51	18.60
		5%	0.715	69.27	8.55	10.79	10.22	51.62	21.25

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid

a\* values showed that the samples mordanted with potassiumaluminumsulphate were greener and the samples mordanted with tannic acid were redder than the reference. b\* values increased in the samples mordanted with tannic acid particularly in the post-mordanted ones and verified the yellow color shade. In the samples mordanted with potassiumaluminum sulphate, b\* values differed depending on the mordanting method. Thereby, in pre-mordanting and simultaneous mordanting method, the colors were bluer and in post-mordanting method, the colors were yellower than the reference.

C\* values showed change in accordance with color yield. Depending on the color shades, h° values differed and the colors were observed to be in yellow-red region for the samples post-mordanted with tannic acid while generally in blue-grey region in the other samples.

dE\* values verified the higher color difference with tannic acid than potassiumaluminumsulphate.

### 3.2. Washing fastness test results

Washing fastness test results of acidic pH dyeings are given in Table 5.

According to the Table 5, it was seen that there was distinct color difference after washing and the dyestuff did not adsorb sufficiently. This was predictable result because cotton fabrics were generally dyed in basic conditions [12, 13]. Dyeing of cotton should be carried out at basic pH values due to the hydrolysis of cellulose units in hot acidic conditions [13]. So, the insufficient bonding of

dyestuff in acidic pH conditions was attributed to partly hydrolysis of monomeric glucose units. On the other hand, color change was found to be low in some samples and this was estimated to be due to very light color shades of these samples. In terms of staining, all the samples were resulted in quite good.

Washing fastness test results of basic pH dyeings are given in Table 6.

In terms of color change, the results were found to be medium and good level. Since the most considerable color loss was in the reference sample, it was evaluated that mordanting process affected positively. In general, washing fastness test results were better with tannic acid than potassium aluminum sulphate. This fact was attributed to the strong hydrogen bonding between cotton fiber and phenolic hydroxyl groups of tannin [24]. In terms of staining, all the samples were resulted in quite good.

Washing fastness test results of neutral pH dyeings are given in Table 7.

In terms of color change, the results were found to be medium and good level. Mordanting process improved the washing fastness like in the basic pH dyeings. In comparison to basic pH dyeings, the levels were low but the results were better with tannic acid than potassiumaluminumsulphate too as reported in the basic pH dyeings due to the same reason. In terms of staining, all the samples were resulted in quite good as well as the other pH dyeings and this fact was related to the light color shades of the samples.



**Table 5.** Washing fastness test results of acidic pH dyeings

Sample			Color Change	Staining					
				Wo	PAC	PES	PA	Co	Ac
Reference			1-2	5	5	5	5	5	5
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration							
M1	Pre-Mordanting	1%	1-2	5	5	5	5	5	5
		5%	1-2	5	5	5	5	5	5
	Simultaneous Mordanting	1%	1-2	5	5	5	5	5	5
		5%	1-2	5	5	5	5	5	5
	Post-Mordanting	1%	4-5	5	5	5	5	5	5
		5%	4-5	5	5	5	4-5	5	5
M2	Pre-Mordanting	1%	3-4	5	5	5	5	5	5
		5%	3	5	5	5	4-5	5	5
	Simultaneous Mordanting	1%	4	5	5	5	5	5	5
		5%	3-4	5	5	5	5	5	5
	Post-Mordanting	1%	3-4	5	5	5	4-5	5	5
		5%	2	5	5	5	4-5	5	5

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid, Wo: Wool, PAC: Polyacrylnitril, PES: Polyester, PA: Polyamide, Co: Cotton, Ac: Acetate

**Table 6.** Washing fastness test results of basic pH dyeings

Sample			Color Change	Staining					
				Wo	PAC	PES	PA	Co	Ac
Reference			2-3	5	5	5	5	5	5
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration							
M1	Pre-Mordanting	1%	3	5	5	5	5	5	5
		5%	3	5	5	5	5	5	5
	Simultaneous Mordanting	1%	4	5	5	5	5	5	5
		5%	3	5	5	5	5	5	5
	Post-Mordanting	1%	5	5	5	5	5	5	5
		5%	5	5	5	5	5	5	5
M2	Pre-Mordanting	1%	3-4	5	5	5	5	5	5
		5%	3-4	5	5	5	5	5	5
	Simultaneous Mordanting	1%	4-5	5	5	5	5	5	5
		5%	4-5	5	5	5	5	5	5
	Post-Mordanting	1%	4	5	5	5	5	5	5
		5%	4	5	5	5	5	5	5

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid, Wo: Wool, PAC: Polyacrylnitril, PES: Polyester, PA: Polyamide, Co: Cotton, Ac: Acetate

**Table 7.** Washing fastness test results of neutral pH dyeings

Sample			Color Change	Staining					
				Wo	PAC	PES	PA	Co	Ac
Reference			2	5	5	5	5	5	5
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration							
M1	Pre-Mordanting	1%	2-3	5	5	5	5	5	5
		5%	2-3	5	5	5	5	5	5
	Simultaneous Mordanting	1%	2	5	5	5	5	5	5
		5%	2	5	5	5	5	5	5
	Post-Mordanting	1%	4	5	5	5	5	5	5
		5%	3-4	5	5	5	5	5	5
M2	Pre-Mordanting	1%	4-5	5	5	5	5	5	5
		5%	3-4	5	5	5	4-5	5	5
	Simultaneous Mordanting	1%	4	5	5	5	5	5	5
		5%	4	5	5	5	5	5	5
	Post-Mordanting	1%	4	5	5	5	4-5	5	5
		5%	3-4	5	5	5	4-5	4-5	5

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid, Wo: Wool, PAC: Polyacrylnitril, PES: Polyester, PA: Polyamide, Co: Cotton, Ac: Acetate

### 3.3. Rubbing fastness test results

Rubbing fastness test results of acidic pH dyeings are given in Table 8. Dry rubbing fastness results were evaluated as quite good. Although the wet rubbing fastness levels were slightly lower than dry rubbing fastness levels, they were evaluated as medium and good in general.

As a mordanting material, potassium aluminum sulphate was observed to be better than tannic acid this time. This result was attributed to the fact that tannic acid provided dark yellow-brown color shades.

**Table 8.** Rubbing fastness test results of acidic pH dyeings

Sample			Rubbing	
			Dry	Wet
Reference			5	4-5
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration		
M1	Pre-Mordanting	1%	5	4-5
		5%	4-5	4
	Simultaneous Mordanting	1%	5	4-5
		5%	5	4-5
	Post-Mordanting	1%	5	4-5
		5%	5	4-5
M2	Pre-Mordanting	1%	5	4-5
		5%	5	4-5
	Simultaneous Mordanting	1%	4	3-4
		5%	4	3-4
	Post-Mordanting	1%	4-5	4
		5%	4	3-4

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid

Rubbing fastness test results of basic pH dyeings are given in Table 9. According to the Table 9, the samples mordanted with potassiumaluminum sulphate showed good dry and wet rubbing levels, while the samples mordanted with tannic acid showed medium or low dry and wet rubbing levels. This was estimated to be due to the difference in color shades and darkness values.

Rubbing fastness test results of neutral pH dyeings are given in Table 10. Generally, medium or good dry and wet fastness levels were obtained. Mordant type did not make any significant difference. Only, the samples post-mordanted with tannic acid exhibited low dry and wet rubbing levels and this was thought to be due to the difference in color shades and darkness values as reported before.

**Table 9.** Rubbing fastness test results of basic pH dyeings

Sample			Rubbing	
Reference			Dry	Wet
			5	4-5
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration		
M1	Pre-Mordanting	1%	5	4-5
		5%	4-5	4
	Simultaneous Mordanting	1%	4-5	4
		5%	4	3-4
	Post-Mordanting	1%	4-5	4
		5%	4-5	4
M2	Pre-Mordanting	1%	4	3-4
		5%	3-4	3
	Simultaneous Mordanting	1%	2-3	2
		5%	2	1-2
	Post-Mordanting	1%	4	3-4
		5%	3-4	3

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid

**Table 10.** Rubbing fastness test results of neutral pH dyeings

Sample			Rubbing	
Reference			Dry	Wet
			5	4-5
Mordant Type	Mordanting Method	Concentration		
M1	Pre-Mordanting	1%	5	4-5
		5%	4-5	4
	Simultaneous Mordanting	1%	5	4-5
		5%	4-5	4
	Post-Mordanting	1%	4	4
		5%	4	4
M2	Pre-Mordanting	1%	5	4-5
		5%	5	4-5
	Simultaneous Mordanting	1%	4-5	4
		5%	4	3-4
	Post-Mordanting	1%	3-4	3
		5%	3-4	2-3

- M1: Potassiumaluminumsulphate, M2: Tannic Acid

#### 4. Discussion and Conclusion

Red cabbage has shown different color shades in different pH conditions via its indicator property. Mordanting process and mordanting methods can also alter dyeing and fastness properties of the samples. But there were limited studies with red cabbage dyeing in the literature. Therefore, in this study, the dyeing properties of red cabbage to cotton fabrics in three different pH conditions and with different mordanting methods and materials were investigated in detail. It was seen that, red cabbage extract could be used to dye cotton fabrics and the most stable color shades could be obtained in neutral pH conditions as reported in the similar studies [12-15]. Mordanting methods and mordanting materials gave rise to various color shades and this fact verified the claims of some studies [2, 5, 10]. As a mordanting method, pre-mordanting method was selected as available since high color yields and uniform dyeings were obtained. Mordant concentration was found to be important in terms of darkness as reported in a preceding study [22]. As a mordanting material, tannic acid was selected due to the high color yields. On the other hand, since the post-mordanting with tannic acid led to the significant color change from blue-purple to yellow-brown, these samples were excluded. Washing fastness levels were evaluated as acceptable for natural dyeing except acidic pH dyeings. Acidic pH dyeings were not found to be available due to the hydrolysis of cellulose units as reported [12, 13]. Rubbing fastness levels were generally evaluated as medium or good. In addition, this study was significant in terms of sustainable environment owing to the fact that natural, eco-friendly and non-toxic materials were used.

#### References

- [1] Kilicarslan, H. 2006. The colors obtained from fir (abies) cone and the fastness values of these colors on wool carpet yarns. Ankara University, MSc. Thesis, 70p, Ankara, Turkey.
- [2] Karadag, R. 2007. Natural Dyeing. 1st, Republic of Turkey Ministry of Culture and Tourism, Ankara, Turkey, 129p.
- [3] Onem, E. 2009. A research on applicability of madder in the leather dyeing. Ege University, MSc. Thesis, 60p, Izmir, Turkey.
- [4] Benli, H. 2012. Wool yarns dyed with madder red and buckthorn used in turkish carpets and improvement of fastness. *Ariş*, 7(7), 18-25.
- [5] Krizova, H. 2015. Natural dyes: their past, present, future and sustainability. pp 59-71. Křemenáková, D., Militký, J., Mishra, R., ed. 2015. Recent Developments in Fibrous Material Science, Kanina Publishing, Liberec, Czech Republic.
- [6] Kaya, U., Sanli, H. S. 2017. Dying of cotton, wool and silk clothes with woad plants' coloring agent and analysing some purity ratings. *Idil*, 6(37), 2581-2594.
- [7] Yilmaz, F., Bahtiyari, M. I. 2017. Coloration of wool fabrics with various plantal sources. *Journal of Textiles and Engineer*, 24(106), 62-71.
- [8] Cakir, U. 2015. Investigation of usage of the plant of red cabbage (*Brassica oleracea* L. Var. *capitata* L. *rubra* (L.) Thell) as cellulosic and protein fiber dyestuff. Gaziosmanpasa University, PhD. Thesis, 116p, Tokat, Turkey.
- [9] Akbay, N. S. 2015. Dyeing properties of varium fabrics with the extract of red cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*) and onion shell (*Allium cepa*). Gaziosmanpasa University, MSc. Thesis, 117p, Tokat, Turkey.
- [10] Gokhale, S. B., Tatiya, A. U., Bakliwal, S. R., Fursule, R. A. 2004. Natural dye yielding plants in India. *Natural Product Radiance*, 3(4), 228-234.
- [11] Geetha, B., Sumathy, V. J. H. 2013. Extraction of natural dyes from plants. *International Journal of Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 1(8), 502-509.
- [12] Onal, A., Subasar, F. D. 2012. Cotton, wool and linen fabrics dyeing with natural dye extracted from red cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*). *Gaziosmanpasa Journal of Scientific Research*, 1(4), 35-41.
- [13] Ben Ticha, M., Haddar, W., Meksi, N., Guesmi, A., Mhenni, M. F. 2016. Improving dyeability of modified cotton fabrics by the natural aqueous extract from red cabbage using ultrasonic energy. *Carbohydrate Polymers*, 154(32), 287-295.
- [14] Benli, H. 2017. An investigation of dyeability of wool fabric with red cabbage (*Brassica oleracea* L. var.) extract. *Industria Textila*, 68(2), 108-115.
- [15] Haddar, W., Ben Ticha, M., Meksi, N., Guesmi, A. 2018. Application of anthocyanins as natural dye extracted from *Brassica oleracea* L. var. *capitata* f. *rubra*: Dyeing studies of wool and silk fibres. *Natural Product Research*, 32(2), 141-148.
- [16] Kahkonen, M. P., Heinamaki, J., Ollilainen, V., Heinonen, M. 2003. Berry anthocyanins: isolation, identification and antioxidant activities. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(14), 1403-1411.
- [17] Morgil, I., Karatas, F. 2009. Chemistry education and chemistry education seminar 1 course notes. [http://www.kimyaegitimi.org/sites/default/files/kimya\\_egitimi\\_ogrenci\\_deneyleri/kirmizi\\_lahana\\_deneyi.pdf](http://www.kimyaegitimi.org/sites/default/files/kimya_egitimi_ogrenci_deneyleri/kirmizi_lahana_deneyi.pdf) (Access Date: 26.07.2019).

- [18] Sarigul, T. 2015. Chemistry of red cabbage. <http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/ki-rmizi-lahananin-kimyasi> (Access Date: 15.04.2019).
- [19] Yilmaz, B. 2019. Home experiment with magic colors - Red cabbage experiment. <https://www.kidsgourmet.com.tr/sihirli-renkler-ile-evde-deney> (Access Date: 24.07.2019).
- [20] Tutak, M., Benli, H. 2008. Investigation of dyeing properties of natural dyes obtained from some plants on wool. *Journal of Balikesir University Institute of Science and Technology*, 10(2), 53-59.
- [21] Rungruangkitkrai, N., Mongkholrattanasit, R. 2012. Eco-friendly of textiles dyeing and printing with natural dyes. *RMUTP International Conference: Textiles & Fashion*, 3-4 July, Bangkok, Thailand, 1-17.
- [22] Ismal, O. E. 2016. Patterns from nature: contact printing. *Journal of the Textile Association*, 77(2), 81-91.
- [23] Moniruzzaman, M., Mondal, M. S., Hossain, M. N. 2018. The influence of mordant and mordanting techniques on ecofriendly dyeing of cotton fabric by extracted used tea. *Journal of Engineering Science*, 9(1), 111-117.
- [24] Karabulut, K. 2015. Giving color, UV protection and antibacterial activity in a single step to knitted cotton fabrics via dyeing with natural dyes. *Namık Kemal University, MSc. Thesis*, 69p, Tekirdag, Turkey.
- [25] Gawish, S. M., Mashaly, H. M., Helmy, H. M., Ramadan, A. M., Farouk, R. 2017. Effect of mordant on UV protection and antimicrobial activity of cotton, wool, silk and nylon fabrics dyed with some natural dyes. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 8(1), 1-9.
- [26] Aydin, S. A., Ustun, F. 2007. Tannins 1, Chemical structure, pharmacological effects, analysis methods. *Journal of the Faculty of Veterinary Medicine Istanbul University*, 33(1), 21-31.
- [27] Colak, S. M., Dandar, U., Kilic, E. 2014. Antioxidant effect of tannic acid on formation of formaldehyde and hexavalent chromium compounds in leather. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 24(1), 105-110.
- [28] Ismal, O. E. 2017. Greener natural dyeing pathway using a by-product of olive oil; prina and biomordants. *Fibers and Polymers*, 18(4), 773-785.
- [29] Wikipedia. Tannic Acid. [https://en.wikipedia.org/wiki/Tannic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Tannic_acid) (Access Date: 24.07.2019).
- [30] X-rite. 2016. A Guide to Understanding Color. [https://www.xrite.com/-/media/xrite/files/whitepaper\\_pdfs/l10-001\\_a\\_guide\\_to\\_understanding\\_color\\_communication/l10-001\\_understand\\_color\\_en.pdf](https://www.xrite.com/-/media/xrite/files/whitepaper_pdfs/l10-001_a_guide_to_understanding_color_communication/l10-001_understand_color_en.pdf) (Access Date: 22.10.2019).

## Vernaküler ve Çağdaş Mimarlık Örneklerinin Sürdürülebilirlik Bağlamında Karşılaştırmalı Analizi: Antalya Kaleiçi ve Deniz Mahallesi Örneği

Fatih CANAN<sup>1</sup>, Hande Büşra KOBYA<sup>\*2</sup>, Ayten Begüm AKÖZ<sup>3</sup>, Aliye TEMİZCİ<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup>Konya Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 42150, Konya, Türkiye

(Alınış / Received: 30.11.2019, Kabul / Accepted: 29.04.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

**Anahtar Kelimeler**  
Geleneksel-Çağdaş,  
Vernaküler mimarlık,  
Kimlik

**Özet:** Vernaküler mimarlık, iklimsel verileri ve arazi yapısını dikkate alan, insan konforuna önem veren, yöreye özgü malzemelerin ve yapım yöntemlerinin kullanıldığı, çevreye uyumlu, sürdürülebilir bir tasarım bütünü olarak bugün önemini korumaya devam etmektedir. Süreç içinde sanayileşme, hızlı nüfus artışı gibi nedenler ile birlikte artan konut alanları ise bugün çevre verilerden bağımsız şekilde gelişim göstermektedir. Yapılacak olan çalışmada, vernaküler mimari özelliklerinin görüldüğü Antalya Kaleiçi yerleşimi ile bu yerleşime yakın konumdaki, 1950 yılı sonrası imar planlı konutların yer aldığı Deniz Mahallesi, sürdürülebilir özelliklerin tespit edilmesi amacıyla karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma literatürdeki yaklaşımlar üzerinden yerleşim ve yapı ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgularda Kaleiçi yerleşiminin çevre faktörlerinin göz önüne alınarak düzenlendiği, Deniz mahallesinde ise günümüz yapım tekniklerinin kullanıldığı ancak pek çok çevresel faktörünün dikkate alınmadan konut dokularının oluşturulduğu gözlenmiştir. Çalışmanın sonucunda; geleneksel mimarinin çağdaş konutlara göre daha konforlu ve daha sürdürülebilir özelliklere sahip olduğu ve gelecek planlamalarda bu durumun dikkate alınarak tasarım yapılması gerekliliği ortaya konulmuştur.

## Comparative Analysis of Vernacular and Contemporary Architecture Examples in the Context of Sustainability: The Case of Antalya Kaleiçi and Deniz Neighborhood

**Keywords**  
Traditional-Contemporary,  
Vernacular architecture,  
Identity

**Abstract:** Vernacular architecture continues to maintain its importance as a sustainable design whole, which takes into consideration the climatic data and the land structure, cares about human comfort, and is compatible with the environment, where local materials and construction methods are used. Increasing residential areas due to industrialization and rapid population growth in the process, however, are developing independently from environmental data. In the study to be carried out, Antalya Kaleiçi settlement, where the vernacular architectural features are seen, and Deniz neighborhood, where the housing planned housing after 1950 are located close to this settlement, were compared in order to determine sustainable properties. Comparison made on the scale of settlement and structure through the approaches in the literature. In the findings obtained, it was observed that the Kaleiçi settlement was arranged taking into consideration the environmental factors, while today's construction techniques were used in the Deniz neighborhood, but housing textures were created without taking into account many environmental factors. As a result of the study; traditional architecture has more comfortable and more sustainable features than contemporary residences and it has been demonstrated that it is necessary to design by taking this situation into consideration in future planning.

\*İlgili yazar: hbkobyah@hotmail.com

## 1. Giriş

Yapı sektörü yeryüzünde çevresel etkiler meydana getiren önemli insani aktiviteler arasında yer almaktadır. Yapı sektörünün çevreye verdiği olumsuz etkilerin azaltılması için sürdürülebilir mimari yaklaşımların uygulanması bir gereklilik durumuna gelmiştir. Binalarda fosil kökenli yakıt kullanımlarının sınırlandırılması, yenilenebilir enerji kaynaklarının ve gömülü enerjisi düşük yapı malzemelerinin kullanımının sağlanması için yenilikçi tasarım yaklaşımları geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bunların arasında, “Gelenekselden ve geçmişten öğrenme başlığı” altında incelenebilecek yaklaşımlar da yer almaktadır. Bu bağlamda vernaküler mimarlık, sıkça başvurulan bir bilgi edinme kaynağı olmuştur. Vernaküler mimarlık, deneme yanılma ile yıllar içerisinde oluşmuş, doğayla barışık mimari çözümleri bünyesinde barındırmaktadır.

Doğal koşullar, kültür, yerel yapı malzemeleri ve teknikleri, dünyanın farklı coğrafyalarında vernaküler mimarinin oluşumunda etkili olan temel girdiler olmuştur. Bunlar, sınırlayıcı olduğu kadar, mekânsal ve yapıya ilişkin teknik sorunların çözümünde yaratıcılığın gelişimini de sağlamıştır. Bir yerin doğal özelliklerini, öncelikle iklimsel koşullar, bitki örtüsü ve topoğrafya belirlemektedir. Benzer iklimsel özelliklere rağmen, dünyanın çok farklı coğrafyalarında yapı üretim şekillerinde benzerlikler kadar farklılıklar da görülmektedir. “Doğaya dokunma” ve ona müdahale etme biçimlerinde görülen çeşitlilikte, kültürün de rolü bulunmaktadır. Toplumsal değerler, doğayı algılama biçimlerini ve doğa-insan ilişkilerini de belirleyerek yapı çevrelerin oluşumunu etkilemektedir.

Vernaküler mimarlık, uzun yıllar içinde yapı üretim pratiklerinde ortaya çıkan tutucu bir tavır değildir. Üstesinden her zaman gelinemeyen zor coğrafi koşullar veya sınırlı ekonomik durumlar, vernaküler mimarinin uzun dönemler içerisinde yavaş seyreden değişimlerine neden olmuştur [1]. Yapı üretim pratiğinde, bu nedenle her zaman çok seçenek olmamıştır. Ancak kısıtlamalar, bölgelere göre değişkenlik gösteren bilgece çözümlerin üretilmesini de sağlamıştır.

Batı’da modernizmin gelişim döneminde, vernaküler mimariye olan ilgi yok denecek kadar az olmuştur. Çünkü vernaküler mimarinin, gelişme fikri ile tezatlık içinde olduğu, yoksulluğu ve az gelişmişliği temsil ettiği düşünülmüştür. Alvar Aalto, Frank Lloyd Wright ve Luis Barragan gibi ün yapmış az sayıda mimar, modern mimarlığın söylemlerine ters düşmeden bölgeye ait iklim, kültür gibi unsurları mimari tasarımlarına katmaya çalışmışlardır. Ancak genel anlamda 1970’lere kadar, modern mimaride bölgesel yaklaşımların var olduğunu söylemek çok mümkün olmamıştır [2]. Enternasyonalist mimari anlayışın (uluslararasılık) zirveye ulaştığı 1964

yılında, Bernard Rudolfsky, New York Modern Sanat Müzesi’nde “Mimarsız Mimari” başlıklı bir sergi düzenleyerek, unutulmuş ve değer verilmemiş bir mimariyi büyük kitlelere tanıtmıştır [3]. Bu sergi sayesinde “mimarsız mimarlık” konusuna akademik araştırmalarda yer vermeye başlanmıştır. Mimarlığın bir konusu olarak görülmeye başlanan bu alana, vernaküler mimarlık denmeye başlanmıştır.

Mimarlık camiasında büyük ilgi gören “mimarsız mimarlık” sergisinin gerçekleştiği tarihin hemen öncesinde ve takip eden yıllarda, global çevre sorunları çeşitli yayın ve gerçekleştirilen toplantılarla dikkat çekmeye başlamıştır. 1960’lı ve 1970’li yıllar, çevre sorunlarının ele alınışı bakımından önemli yıllar olmuştur. İşte bu yıllarda, çevresel ve toplumsal olaylarla ilgili önemli gelişmeler olduğu bir ortamda, vernaküler mimarlığa olan ilgi de artmaya başlamıştır. Vernaküler mimarlığın araştırılması sonucu elde edilecek bilgilerle, güncel, çevresel ve toplumsal problemlere çözümlerin üretilebileceği düşünülmüştür. İklim, malzeme/yapım tekniği ve kültür gibi bir yere ait temel verilerin, ev mimarisinde ne denli başarılı bir şekilde dikkate alındığı, araştırma sonuçlarından elde edilen en önemli ortak bulgu olmuştur.

Günümüzde son dönemlerde dünyanın farklı iklim kuşaklarında var olan vernaküler mimarlık keşfedilmeye devam edilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalarda, amaçlar ve yöntemler bakımından çeşitliliğe rastlanmaktadır. Bunların önemli bir bölümünde var olan enerji simülasyon programları yardımı ile veya sadece hesaplama yöntemleriyle bir yöreye ait geleneksel bir konutun enerji performansları belirlenmektedir [4, 5, 6]. Zhai ve ark. (2010) çalışmalarında yeryüzündeki farklı iklim tiplerinin bir sınıflandırmasını yaparak bu iklimlerde belirlenen belli bir sayıdaki temsili vernaküler mimarlık örneklerinin enerji performanslarını belirlemişlerdir. Ayrıca farklı iklim tiplerinde yer alan vernaküler konut mimarisi için optimal yapım teknikleri için öneriler sunmuşlardır [5].

Vernaküler mimariden öğrenilen detay ve tekniklerin çağdaş yapılarda yorumlanarak ve geliştirilerek uygulanmasına yönelik önerilerin geliştirilmesi, rastlanan başka bir kategorideki araştırmalardır [7, 8, 9]. Psiko-sosyal boyutta, Bosman ve Whitfield (2015) tarafından gerçekleştirilen “Perceptions of vernacular architecture” isimli çalışma örnek olarak incelenebilir [10]. Güncel bir mimari tasarıma, vernaküler mimarlık ilkelerinin rehber olması istendiğinde, insan algı psikolojisinden faydacı bir yaklaşımla nasıl yararlanabileceği, Güney Afrika koşullarında ele alınmaktadır.

En çok rastlanan çalışma türleri içerisinde karşılaştırmalı çalışmalar önemli yer tutmaktadır [11, 12]. Fernades ve ark. (2014) gerçekleştirdikleri çalışma, bu türdeki araştırmalar için örnek teşkil

edebilir. Çalışmada, Akdeniz iklim kuşağında yer alan Portekiz'in güneyindeki Évora kenti ile Mısır'ın kuzeyindeki İskenderiye kenti ele alınmıştır. Uzak mesafeye ve farklı kültürlerle rağmen, bu yörelerdeki vernaküler mimaride ve geleneksel kent dokularında benzer mekânsal çözümler belirlenmiştir [11]. Al Tawayha ve ark. (2016) ise Filistin'in Nablus kentinde geleneksel ve yeni kent dokusunu niteliksel bir yöntemle karşılaştırmış, güncel tasarımlar için öneriler sunmuşlardır [12].

Tüm bu araştırmalardan yola çıkarak, çalışma kapsamında, Antalya kent merkezindeki geleneksel dokuya sahip vernaküler mimari özelliklerinin görüldüğü Kaleiçi Bölgesi ve bu bölgeye yakın konumda bulunan 1950 sonrası imar planlı dönemlerde inşa edilmiş konutların yer aldığı Deniz Mahallesi'nin yerleşim ölçeği ve yapı ölçeğinde karşılaştırılması ile bu alanların hangisinin daha sürdürülebilir ve yaşanabilir olduğunun tespit edilmesi amaçlanmaktadır. Yapılan çalışma, vernaküler mimarinin, modern mimari yaklaşımlara örnek olması, çağdaş yapım özellikleri ve çeşitli ekolojik yöntemlerin çağdaş konutlarda yeniden ele alınması, günümüz ve gelecekte çevreye duyarlı, sürdürülebilir mimari yaklaşımların geliştirilmesinde vernaküler mimarinin kaynak gösterilmesi ve öneminin vurgulanması dolayısıyla önem taşımaktadır.

### 1.1. Ekoloji Kavramı ve Vernaküler Mimarlık İlişkisi

Sanayileşme ile birlikte kırsaldan kente olan göçler artmış, bu durum kentte yapılaşmanın artmasına ve yeşil alanların azalmasına sebep olmuştur. Kentsel yeşil alanların azalması, hava kalitesinin olumsuz yönde değişimini, kentsel ısı adası etkisinin artmasını ve çevre kirliliğini beraberinde getirmiştir. Bu durumun sonucunda ekolojik mimarlık kavramı ortaya çıkmış ve bu olumsuz durumların önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

Ekolojik mimarlık, diğer adıyla sürdürülebilir mimarlık, mevcut arazi verileri, iklimsel veriler ve doğal çevre göz önünde bulundurularak bir mimari yapının yerleşiminde, tasarımında ve malzeme seçiminde yapının enerji ihtiyacının en aza indirgenmesi ile çevreye en az etkisi olan binaların tasarlanmasıdır [13]. Bu binaların tasarımında ise yerel veriler (topografya, iklim, doğal çevre) ve canlı yaşamı esas alınarak, tüketilen enerjinin en aza indirilmesi ve tasarruf sağlanması amaçlanmaktadır. Topografya, bitki örtüsü, iklim koşulları gibi doğal veriler ve sosyal, kültürel, ekonomik özellikler gibi faktörlere bağlı olarak ortaya çıkan yapılar maksimum verimlilikte enerjinin elde edilmesi ve uygun konfor koşullarının sağlanmasıyla ekolojik mimariye örnek olmaktadır. Bu bağlamda, vernaküler (yerel) mimarlık biçimleniş ekolojik mimarlığın önemli bir parçasını oluşturmaktadır.

Yerel mimarlık, diğer bir deyişle vernaküler mimarlık, nesiller arasında sürekli bir iletişim sağlayan [14], yerel iklim koşullarını dikkate alarak, yöreye özgü malzemeleri ve basit ve geleneksel yapım tekniklerini kullanarak o bölgede yaşayan insanların geleneklerine, yaşam tarzlarına ve ekonomik koşullarına uygun bir şekilde birleştiren, estetikten ve süsten oldukça uzak bir tasarım bütünü olup anonim mimarlık veya insanlığın mimarisi olarak da tanımlanmaktadır [15, 16, 17].

Türkiye'de vernaküler mimarlık ile ilgili araştırmalar 19. yüzyıl sonu ve 20. yüzyıl başlarında artış göstermiş [18], Anadolu'da vernaküler mimarlığın gelişmesinde, çeşitli uygarlıkların varlığı, iklim bölgelerinin ve topografyanın farklılığı, kültürel ve sosyal değişimler etkili olmuş, bu bağlamda vernaküler mimarlık özelliklerini gösteren "Batı Anadolu'da Geleneksel Konut" kavramı ortaya çıkmıştır [13, 19]. Bu konutların çevre verilerinin dikkate alınarak oluşturulmuş olması yapıların sürdürülebilirlik anlamında önemli örnekler olmasını sağlamış, bu dönemden sonra bu konut yapılarının korunması ve yeniden işlevlendirilmesi ile ilgili çalışmalara başlanmıştır.

### 1.2. Vernaküler Mimariyi Etkileyen Faktörler

Vernaküler mimarlık örnekleri iklim, topografya, güneşlenme yönü, rüzgâr yönü gibi farklı koşullardan etkilenecek oluşum göstermektedir. Bu koşullar, kentsel doku ve yapı ölçeğinde biçimlenmeyi etkilemiştir. Vernaküler mimarlık örnekleri incelendiğinde yapıların, güneş, rüzgâr gibi iklimsel faktörlerden en verimli biçimde yararlanılması amacıyla, birbirinin manzarasını kapatmayacak şekilde topografyaya uygun yerleşim gösterdiği görülmektedir. Bu durum konforlu, sürdürülebilir iç ve dış mekânların oluşumunu sağlamakta olup, yöresel mimarlığı şekillendiren en önemli etkenlerden biri olarak öne çıkmaktadır.

Sıcak iklim bölgelerindeki yerleşimlerde biçimlenme dışa daha açık bir planlama anlayışı gerektirirken, soğuk iklim bölgelerinde ise biçimlenme dış çevreye daha kapalıdır [20]. Rüzgârın yönü ve şiddeti binaların yönlenmesinde oldukça önem taşımaktadır. Bir aks üzerine sıralanmış yapılar arasında hava sirkülasyonu yeterince iyi sağlanamazken, şaşırtmalı olarak konumlanmış yapıların yer aldığı yerleşimde ise sirkülasyon çok daha iyi bir şekilde sağlanabilmektedir [21]. Binaların formu da güneş ışınlamalarından faydalanmak için oldukça önem taşımaktadır. Bina ne kadar kompakt ise yüzeylerde o kadar az ısı kaybı gerçekleşmektedir [22]. Bitki örtüsü ise binaların yerleşim düzenlerini, yönelimlerini ve malzeme kullanımalarını etkilemektedir. Yeşil alanların varlığı, hava kalitesinin iyileştirilmesi, kentsel ısı adası etkisinin azaltılması ve gölgelenme sağlanmasının yanında bölgedeki



seslerin yalıtılmasını ve dolayısıyla daha konforlu mekânların oluşmasını sağlamaktadır [23].

Yerel mimarlık tarihsel süreç içinde deneme-yanılma yöntemi ile gelişim ve değişim gösteren bir olgu olduğu için zaman içinde yaşanmış olaylardan da etkilenmiştir. Geçmişte yaşanan olaylar, o dönem içindeki alışkanlıklar, savaşlar, politika vb. olaylar yöresel mimarının gelişim ve değişiminde etkili olmuştur [24]. Bireylerin farklı alışkanlıklar ve kültür düzeylerine sahip olması farklı planlama anlayışlarını beraberinde getirmiştir. Yerel mimarlıkta, o yerleşimde yaşayanların sosyo-ekonomik özellikleri de konutların yapımını etkilemiştir. Yöre halkının kendi imkânları ile yaptığı bu binalarda, en ucuz, en verimli ve en kolay ulaşılabilir malzemelerin kullanılması, hiçbir malzemenin israf edilmemesi, ileriki dönemlerde malzemenin bakım gerektirmemesi tercih sebebi olmuştur. Bu durum, hem taşıma hem de malzeme maliyetinden tasarruf edilmesini sağlamıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmada; sokakları, yapıları ve sahip olduğu geleneksel konut dokusu ile Antalya'nın kent merkezini oluşturan Kaleiçi yerleşimi ve farklı konut tipolojisine sahip apartman ve konutların yer aldığı Deniz mahallesi üzerinden karşılaştırılmalı bir analiz yapılmıştır. Çalışmada ele alınan Deniz Mahallesi, kentin giderek yayılımı ve surların dışına çıkması ile birlikte 1950 sonrası imar planlı olarak gelişmiş bir alanda yer alması, Kaleiçi yerleşimi ile benzer iklim özelliklerinin görülmesi ve çağdaş yapım sistemlerinin uygulandığı bir alan olması dolayısıyla seçilmiştir. Yapılan analizlerde yerinde gözlem yapılmış, fotoğraflama ve haritalama tekniklerinden

yararlanılmıştır.

Analizlerde yerleşimin kimliğini öne çıkaran ve dokunun sürdürülebilirliğini ölçmede etkili olacak parametreler, diğer araştırmacıların yaptığı çalışmalar üzerinden derlenerek oluşturulmuştur. Bu parametreler yerleşim ölçeğinde; kentsel düzen ve sokak dokusu, yapı-sokak ilişkisi ve yeşil dokudur. Yapı ölçeğinde ise; bina formu, mekânsal kullanım ve organizasyon, bitkilendirme ve su elemanı kullanımı, bina kabuğu ve yapı malzemesidir (Tablo 1).

**Tablo 1.** Seçilen bölgelerin karşılaştırılmasında kullanılacak parametreler

Yerleşim Ölçeği	Yapı Ölçeği
-Kentsel düzen ve sokak dokusu -Yapı-sokak ilişkisi -Yeşil doku	-Bina formu -Mekânsal kullanım ve organizasyon -Bitkilendirme ve su elemanı kullanımı -Bina kabuğu -Yapı malzemesi

Kaleiçi ve Deniz mahallelerinde analizler yerinde gözlem ile yapılmış, fotoğraflama ve haritalama tekniklerinden yararlanılmıştır. Yapılan analizler ile elde edilen bulgular ise karşılaştırma yöntemi ile yorumlanmıştır.

### 2.1. Kaleiçi ve Deniz Mahallesi'ne ilişkin bilgiler

Antalya, Akdeniz bölgesinin batısında, Isparta, Burdur, Muğla ve Mersin kentlerine sınır olan bir kıyı yerleşimidir. Antalya kenti doğu-batı yönünde uzanmış olup, kıyılar turizm amaçlı yoğun kullanıma sahiptir. Kaleiçi ve Deniz Mahallesi ise Antalya kent merkezinde yer almakta olup denize yakın konumlanmış alanlardır (Şekil 1).



**Şekil 1.** Kaleiçi ve Deniz Mahallesinin Coğrafi Konumu.



Şekil 2. Topografik yerleşim / Solda Kaleiçi, sağda Deniz mahallesi Anafartalar caddesi [26].

Antalya'nın genel iklim özelliklerine bakıldığında yazlar sıcak ve kurak, kışlar ılık ve yağışlı geçmektedir. Yazın ortalama sıcaklık 30-34 derece arasındadır. Kışın ise sıcaklık ortalama 9-15 derece arasında değişmektedir. Kentte kar ve don gibi meteorolojik olaylar neredeyse hiç görülmemektedir. Yıllık ortalama nispi nem ise %64 civarındadır [25]. Nem oranı ve sıcaklığın yüksek olması yaşam konforunu olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle havalandırma amaçlı bir hava sirkülasyonuna ihtiyaç duyulmakta, dolayısıyla kentte esen rüzgârlar önem taşımaktadır. Antalya'nın hâkim rüzgârı ise, güney ve güneydoğu yönlerinden esen meltem rüzgârı ile kuzeydoğu yönünden esen poyraz rüzgarıdır [13]. Meltem rüzgârının serinletici etkiye sahip olması nedeniyle bu rüzgârdan olabildiğince faydalanmak amaçlanmaktadır.

Kültürel özellikler ile birlikte doğal/yapay çevre özellikleri ile şekillenen Kaleiçi yerleşimi bugün sahip olduğu konut dokusuyla özel bir yerleşim olmuş, kentsel sit alanı ilan edilmiştir. Aynı iklim özelliklerinin görüldüğü Deniz Mahallesi ise topografya, kültür vb. etkilerle birlikte modern yapım yöntemlerinin kullanıldığı konut dokuları ile farklılaşma göstermiştir. Kaleiçi yerleşimi oldukça eğimli bir topografya üzerinde yer almakta olup denize doğru yönelim göstermektedir. Deniz mahallesi ise falezler üzerinde düze yakın bir topografyada yer almaktadır (Şekil 2).

### 3. Bulgular

#### 3.1. Yerleşim ölçeğinde yapılan analizler

Kentsel Düzen ve Sokak Dokusu: Antalya'nın tarihi kimliğini yansıtan Kaleiçi, surlarla çevrili olarak planlanmıştır. Denize dik doğrultuda oluşum gösteren ana akslardaki sokak yapılanması ve onlara bağlantılı organik şekillenen sokak örüntüsüne sahip bu konut bölgesi (Şekil 3) günümüze kadar sürdürülebilir yapısal niteliğini yansıtabilen bir kent yerleşimidir. Antalya'nın bölgesel iklim özelliklerinin getirisi olan yoğun sıcaklık ve nem oranı sebebiyle serinletici havaya olan ihtiyaç, organik sokak ağlarının oluşturduğu yönde koridor görevi yaparak bölgede serin havanın dolaştırılmasına imkân vermektedir. Dar sokaklar ve yapıların bitişik nizamda planlanması güneş ışınlarının yapıya doğrudan ulaşmasını engelleyerek gölge mekân oluşumunu sağlamaktadır.

Ticari bir aks haline dönüşen Anafartalar caddesinin bulunduğu Deniz Mahallesi, maksimum manzara yönünden faydalanmak için sistematik bir gelişim göstererek gridal sistemde sokak yapısına sahip bir kent formunda planlanmıştır (Şekil 3). Gridal sistemin en belirgin özelliklerinden olan doğrusal akslardaki sokaklarla araç ve yaya sirkülasyonu sağlanmaktadır. Rüzgâr, denize dik gelişen doğrusal sokaklarda, serinletici etkisini gösterebilmektedir. Ancak, gridal sistemin özelliği olarak ızgara tipi sokakların dik açılar ile kesişmesi rüzgârın sokaklar yardımıyla iletimini kesmektedir.



Şekil 3. Kentsel düzen ve sokak dokusu / Solda Kaleiçi, sağda Deniz mahallesi.

**Yapı-sokak ilişkisi:** Batı Anadolu'da geleneksel konut örneklerinden olan Kaleiçi evleri genel olarak 2 katlı olup, içe dönük bir yapılanmaya sahiptir. Sokaklar, avlu duvarları ve/veya zeminde yer alan sağır ya da küçük pencere boşluklarının olduğu depo, ahır vb. mekânlar ile ilişki kurmaktadır. Güvenlik ve mahremiyet odaklı zemin kat sağır avlu duvarları oldukça yüksek yapılanmıştır (Şekil 4). Bu yapılanma ise sokaklarda bir koridor etkisi oluşturarak güneş ışınlarının kırılmasını ve gölgelemeyi sağlamış, termal konforu olumlu yönde etkilemiştir. Sokaklarda bulunan su arıkları ise yaz aylarında sokağa serinletici etki sağlarken, kış aylarında ise fazla yağmur suyunun taşınmasını sağlamaktadır.

Deniz mahallesinde ise yapılar genel olarak 5-8 katlıdır. Anafartalar Caddesi üzerindeki yapıların zemin katlarında yer alan ticari mekânlar, caddeye doğrudan açılmaktadır. Bu caddeye bağlanan sokaklar üzerinde ise genel olarak konut işlevli yapılar yer almaktadır (Şekil 4). Yapıların yüksekliklerinin sokak veya caddelerin genişliğine olan oranının Kaleiçi'ne göre daha az olması nedeniyle gölgelenme yeterince sağlanamamakta, bu durum termal konforu olumsuz yönde etkilemektedir. Birbiri ile oldukça yakın konumlanmış olan yüksek katlı konutların doğrusal bir aks halinde devam ettiği bu cadde ve bağlantılı sokakların sürdürülebilir tasarım anlayışıyla

oluşturulmuş bir dokuya sahip olmaması, yapay iklimlendirme kaynaklarına ihtiyaç duyulmasını gerektirmiştir.

**Kentsel Peyzaj Alanları:** Kaleiçi'ndeki yeşil dokunun genel olarak konutların avlularında yer alan peyzaj elemanlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. Kıyıdaki falezler üzerinde yer alan bitki örtüsü de Akdeniz ikliminde yetişebilen ağaçlar açısından oldukça zengindir.

Deniz Mahallesi'nde ise Anafartalar Caddesi'nin güneyindeki Yavuz Özcan Parkı dışında yeşil alanların oldukça az bulunduğu dikkat çekmektedir. Deniz mahallesinde, yapılaşmanın fazla olması, bu alandaki yeşil doku yoğunluğunun az olmasına neden olmuştur. İki bölgedeki kentsel yeşil alanların karşılaştırması aşağıda verilmektedir (Şekil 5).

### 3.2. Yapı Ölçeğinde Analiz

**Bina Formu:** Kaleiçi evlerinde, zemin kat sokağa uyum sağlayan bir biçimlenme gösterirken üst katlarda odalar sokağa çıkma yapmaktadır. Sıcak iklim bölgelerinde, bina yüzeyinden ısıyı uzaklaştırmak adına yapılan girinti ve çıkıntılar ile duvar yüzeyi artırılarak ısı kaybının gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4. Yapı-sokak ilişkisi / Solda Kaleiçi, sağda Deniz Mahallesi [26].



Şekil 5. Kentsel peyzaj alanları / Solda Kaleiçi, sağda Deniz mahallesi.

Kaleiçi evlerinde 3-4 metre arasında değişkenlik gösteren tavan yüksekliği ise, mekân içindeki hava hareketini sağlamak açısından önem taşımaktadır. Yapıların çatıları kırma olup, çatı bitişlerinde ortalama 50-60 cm genişliğinde ahşap saçaklar görülmektedir. Saçaklar kışın yağmurdan korunmayı, yazın ise gölgelemeyi sağlamaktadır. Dar sokaklarda yapıların saçakları ve sokağa yapılan çıkmalar, sokak üzerini örterek, yağmurdan veya güneşin olumsuz etkisinden korunmayı sağlayan, korunaklı mekânlara dönüşmektedir (Şekil 6).



**Şekil 6.** Kaleiçi evlerinde sokağa yapılan çıkmalar ve saçaklar [27].

Deniz Mahallesi'nde ise yapılar genel olarak çok katlı, kompakt bir forma sahip olup, dış mekâna pencere ve kapı boşlukları ile açılmaktadır. Yapıların cephelerinde, yüzeyden ısıyı uzaklaştırmanın sağlanmasına yardımcı olan girinti ve çıkıntıların olmaması, konfor koşullarının olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır. Çağdaş dokudaki yapıların kat yüksekliklerinin ise ideal yükseklikten daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum evlerin basık olmasına neden olmuş, iç mekânda hava sirkülasyonu yeterli düzeyde sağlanamamıştır (Şekil 7).



**Şekil 7.** Anafartalar caddesi üzerinde yer alan konutlar ve ticari mekânlar [27].

Yerleşimde yer alan konutların çatıları ise düz olarak inşa edilmiştir. Bu çatı tipi, yaz aylarında çatı altında oturan kullanıcı için konforsuz iç mekân koşullarının oluşmasına neden olurken, kış aylarında ise çatıda

biriken yağmur suyu çoğu zaman çatı döşemesine zarar verebilmektedir.

**Mekânsal Kullanım ve Organizasyon:** Kaleiçi evleri "Batı Anadolu'da Geleneksel Konut" plan şemasını yansıtan bir mekânsal düzene sahip olup, genel olarak dış sofalı plan tipindedir. Dış sofalı plan tipinin tercih edilme nedeni ise yapının yüzey sayısını artırarak yaz aylarında ısı kaybını arttırmaktır. Genelde 2 katlı olan evlerin bazılarında bulunan ara kat, kışın soğuk günlerde kışlık kat olarak kullanılabilir.

Konut içindeki mekânlar düzenlenirken iklim özellikleri dikkate alınmış, mekânlar ihtiyaçları doğrultusunda organize edilmiştir. Kaleiçi evleri sıcak iklimden dolayı içe doğru yönelmiş, bu içe yönelim avlu mekânı ile desteklenmiştir (Şekil 8). Avlu, bugün yeniden işlevlendirilmiş yapılarda aktif bir kullanım sergilemekte, avlu ile yakın ilişki içerisinde olan sofa ise yarı açık mekân kullanımını sağlayarak mekânın çeşitlenmesinde etkili olmaktadır. Odalar kuzey yönde yerleşim gösterirken, sofa ise hâkim rüzgâr yönü olan güney ve güneydoğu yönünde yer almaktadır. Sofanın çevresinde yer alan odalar ise cephede yer alan açıklıklar ve sofa arasında oluşan serin hava akımından yararlanmaktadır. Bu bağlamda çıkma yapan mekânlardaki yan pencereler çapraz havalandırmanın sağlanmasında etkili olmakta, mekânda pasif havalandırma sağlanmaktadır. Çıkmalarda yer alan açıklıkların büyük ve çok sayıda olması mekânın aydınlanması açısından da önem taşımaktadır.

Geleneksel Kaleiçi evlerinde avlularda genellikle revaklar yer almakta, bu revaklar üzeri bitkilerle ya da kiremitlerle kaplanmış şekilde karşımıza çıkmaktadır. Kaleiçi evlerinde, avlu ve yarı açık mekânların kullanımı, konut iç ve dış mekânlarının serinlenmesini ve böylece daha yaşanabilir mekânların ortaya çıkmasını sağlamaktadır (Şekil 8).



**Şekil 8.** Geleneksel Kaleiçi evlerinde avlu kullanımı [27].

Çağdaş dokuda ise genel olarak 3+1 düzenlemede günümüz plan tipolojileri görülmektedir. İklim koşulları göz önüne alınmadan oluşturulan mekânsal düzenlemede tüm odalar dış ortamla temas halinde olup, odalara ulaşımın sağlandığı koridor ise iç mekânda dış ortamdaki kopuk bir biçimde yer almaktadır. Geleneksel konutlarda sofanın karşılığı



Şekil 9. Deniz Mahallesi açık, yarı açık mekân kullanımı [26, 27].



Şekil 10. Geleneksel Kaleiçi evlerinde bitkisel elemanların ve su unsurunun kullanımı [26, 27].



olarak mekânlara geçişi sağlayan koridorlar dış ortama açılmaması dolayısıyla iç mekân ve dış mekân arası geçiş elemanı olarak kullanılmamış, hava akımı yeterince sağlanamamıştır. Konutlar bireysel olmayıp, bir katta 1-4 daire olacak biçimde düzenlenmiştir. Bu bağlamda konut içinde yer alan mekânlar iklim, güneşlenme ve rüzgâr verileri göz önüne alınmadan inşa edilmiştir. Bu durum yaz aylarında hava sirkülasyonunun sağlanamamasına dolayısıyla mekânların aşırı ısınmasına, konfor düzeyinin azalmasına ve ekstra soğutma önlemlerinin alınmasına neden olmuştur. Bu düzenlemede yer alan konutlarda, yarı açık mekân kullanımı olarak yalnızca balkonlar görülmektedir. Konutların zemin katlarında yer alan ticari mekânların açık mekânda oturma ve yeme-içme alanları oluşturdukları, aynı zamanda yayalar için açık oturma alanlarının düzenlendiği görülmektedir. Bölgede yarı açık mekân kullanımı ise oldukça azdır. Yalnızca, güneşten korunmak için bölge esnafının kullandığı tenteler yarı açık mekânları oluşturmaktadır (Şekil 9).

**Bitkilendirme ve Su Elemanı Kullanımı:** Geleneksel Kaleiçi evlerinde avlularda ve özellikle güneye bakan cephelerde serinletme amacıyla bitkisel unsurlar kullanılmıştır. Böylece avluda, gölgeli yarı-açık mekânlar oluşturularak termal konfor ve yaşam kalitesi artırılmaktadır. Yine aynı şekilde bina avlularında ya da dar sokak aralarında konsolos çiçekleri, erik, zerdali, palmye ve dut gibi ağaçlara rastlanılmaktadır (Şekil 10).

Deniz Mahallesi'nde ise yoğun bir kent dokusunun bulunduğu ve yalnızca yaya yolu olarak kullanılan bölgede Anafartalar Caddesi boyunca uzanan tekil ağaçların olduğu görülmektedir. Ağaçların boyları ortalama 12-16 metre arasında değişmektedir. Bu bölgede su unsuru kullanımının neredeyse yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Yalnızca "Yavuz Özcan Parkı" ve Anafartalar Caddesi'nin kesişiminde yer alan süs havuzu dikkat çekmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. Deniz mahallesi bitkisel elemanların kullanımı [26].

**Bina Kabuğu:** Kaleiçi evlerinde cephe elemanları olarak yüksek bahçe duvarları, giriş kapıları, cumbalar, sokağa açılan pencereler yer almaktadır. Dış sofalı plan tipolojisine sahip olan evlerde, sofa bahçe yönünde yer almakta, odalar ise sofaya birer kapıyla açılmaktadır. Üst katta yer alan odalar cephede çıkmalar yapmakta, çıkmalar üzerinde farklı yönlerde pencere açıklıkları ile çapraz havalandırma

sağlanmaktadır. Cephe boyunca devam eden açıklıklar mekânların aydınlanması ve havalandırmanın sağlanması açısından önem taşımaktadır. Kaleiçi evlerinin bazı örneklerinde bulunan tepe pencereleri de aydınlatmanın yanı sıra iç mekândaki hava akımının düzenlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Şekil 12). Evlerin batı yönlerinde güneş ışınlarının etkisini azaltmak ve gölgelemeyi sağlamak amacıyla sürme ahşap kafes ve ahşap kepenkler yer almaktadır. Evler genel olarak sarı tonlarında veya beyaz renktedir.



Şekil 12. Kaleiçi evleri, gölgelendirme elemanı kullanımı [27].



Şekil 13. Çağdaş dokuda yer alan Deniz mahallesi konutlarında cephe düzeni [27].

Çağdaş dokuda yer alan konutların bina kabuğu özellikleri değerlendirildiğinde ise cephede yer alan klima motorları ve panjurlar göze çarpmaktadır (Şekil 13). Konutların pasif iklimlendirmeye uygun biçimde cephe düzenine ve mekân organizasyonuna sahip olmaması, mekânların soğutulması için ekstra enerji harcanmasına ve ek önlemler alınmasına sebep



olmuştur. Panjurlar yazın güneş kırıcı amacıyla kullanılmış olsa da mekânların serin kalmasında yeterince etkin olmamaktadır. Konuttaki mekânsal düzenlemeden kaynaklı olarak odalar yan yana sıralanmış, bina kabuğunda açılan boşluklar karşılıklı hava akımı yapacak şekilde düzenlenememiştir. Bina kabuğu iç ortam ve dış ortam arasındaki dengeyi sağlamada yetersiz kalmış, konfor düzeyi düşük mekânlar oluşmuştur.

**Yapı Malzemesi:** Geleneksel Kaleiçi evlerinde yöreye özgü, kolay bulunabilen ve ucuz malzemeler kullanılmıştır. Zemin katlarda taş yapı malzemesi kullanılırken, üst kat strüktüründe ise ahşap malzeme harç ile birlikte kullanılmıştır. Çatı malzemesi olarak ise alaturka kiremit kullanıldığı görülmektedir (Şekil 14).

Deniz Mahallesi'nde bulunan apartman yapılarının birçoğu betonarme karkas sistem ve tuğla dolgu malzemeden yapılmış ve üzeri sıvanmıştır. Çağdaş dokuda yöreye özgü malzemelerin kullanılmadığı gözlenmiştir. Çatıların ise teras çatı olarak yapıldıkları ve herhangi bir kaplama malzemesi kullanılmadığı görülmüştür.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Vernaküler mimarlık örneklerinin neolitik çağdan günümüze kadar gelen oldukça zengin bir geçmişi bulunmaktadır. Bu mimari yapılanma, iklim ve arazi verilerini önemseyen, o yöreye ait malzemeleri kullanan, sosyal ve kültürel özellikler ile sürdürülebilir yapıların ortaya çıkmasını sağlayan bir mimarlık biçimi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, günümüzde artan kentleşme ve endüstrileşme ile geleneksel mimarlık örneklerinin kullanımı azalmış, ortaya çıkan yeni yapım yöntemleri ve malzemelerin kullanımı artmıştır. Kullanılan bu teknik ve malzemelerin birçoğu binaların enerji tüketiminin ve çevreye verilen zararın artmasına neden olmuştur. Nüfusun artışı ile kentlerdeki konut sayısı artmış ve bu durum çok katlı binaların inşa edilmesini de beraberinde getirmiştir.



Şekil 14. Geleneksel Kaleiçi evlerinde yapı malzemesi ve yapı strüktürü [26].

Çalışmada, Antalya kentinden seçilen geleneksel dokudaki Kaleiçi bölgesi ve 1950 sonrası imar planlı konutların yer aldığı Deniz Mahallesi, çeşitli araştırmalardan elde edilen kriterler üzerinden karşılaştırılmıştır. Ulaşılan sonuçlara göre, geleneksel dokuda yer alan Kaleiçi bölgesinin sürdürülebilirlik bağlamında manzaraya, denize ve hâkim rüzgâra yönelimi açısından daha olumlu olması, organik sokak dokusuna sahip olması, topografyaya uyumlu olması ve sokak kesitlerinin insan ölçeğinde olması gibi nedenlerden dolayı, Deniz Mahallesi'ne göre yerleşim ölçeğinde daha sürdürülebilir olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda, Kaleiçi bölgesindeki konutlarda, yöreye uygun malzemeler kullanılması, iç mekân ve avlularda termal konforun sağlanması, bitkisel elemanlar ve su unsurlarının kullanımı, insan ölçeğinde avlulu ya da bahçeli konutların yer alması ve doğal havalandırmanın sağlanması gibi kriterler, bu binaların çağdaş dokudaki konutlara kıyasla oldukça sürdürülebilir binalar olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Çevre verilerine uygun tasarlanmış olması, bölgenin yerleşim ve yapı ölçeğinde sürdürülebilir olmasını sağlamıştır. Antalya'da tarihi kimliği ile önemli bir yere sahip olan Kaleiçi yerleşiminin konumu ve yönlendiği ile sürdürülebilir kentsel tasarım anlayışına göre şekillendiği görülmüştür.

Vernaküler mimari, günümüzde ve gelecekte çevreye duyarlı mimari yaklaşımların var edilmesinde başvurulabilecek, zengin birikimler içeren bir bilgi kaynağıdır. Dolayısıyla bu binaların yeni yapılan çağdaş konutlara da örnek olması, kullanılan yapıım teknikleri, malzemelerinin ve çeşitli ekolojik yöntemlerin çağdaş konutlarda da kullanılması daha sürdürülebilir ve daha konforlu mekanların ortaya çıkması açısından oldukça önem taşımaktadır. Geleneksel mimarlık örneklerinin korunması, orijinalliğini kaybetmiş binaların yeniden onarılması ve kullanımının sağlanması gerekmektedir. Aynı zamanda, vernaküler mimari yol gösterici olmalı ve sürekli yorumlanarak değişime direnç göstermeden ele alınmalıdır. Ülkemizdeki mimarlık eğitimlerinde de vernaküler mimarinin önemine değinilmeli ve bu konu ile ilgili dersler yer almalıdır.

### Kaynakça

- [1] Al Sayyad, N. 2006. Vernacular Architecture in the 21st Century: Theory, Education and Practice. Asquith L., Vellinga M., ed. Taylor and Francis group, SS, London and New-York, 312s.
- [2] Özkan, S. 1992. Régionalisme Et Mouvement Moderne, À La Recherche d'Une Architecture Contemporaine En Harmonie Avec La Culture-Regionalism And The Modern Movement, a Research of a Contemporary Architecture in Harmony With Culture. Architecture and Behaviour, 8(4), 353- 366.
- [3] Bozdoğan, S. 2013. Modern Mimarlık ve Tropik Coğrafyalar, Mimarlık Dergisi, Sayı 372, <http://www.mimarlikdergisi.com/index.cfm?sa yfa=mimarlik&DergiSayi=386&RecID=3174> (Erişim Tarihi: 11.10.2019).
- [4] Gonçaves, J., Mateus, R., Fernandes, J. E. P., Ferreira, T. 2013. Tradition in Continuity: Thermal Monitoring in Vernacular Architecture of Farmsteads From Northeast Portuguese Region Of Trás-Os-Montes. Portugal SB13- Contribution of Sustainable Building to Meet EU 20-20-20 Targets, 30 October-1 November, Portugal, 259-267.
- [5] Zhai, Z. J., Previtali, J. M. 2010. Ancient Vernacular Architecture: Characteristics Categorization and Energy Performance Evaluation. Energy and Buildings, 42(3), 357-365.
- [6] Korumaz, M., Canan, F., Güleç, S.A., 2006. Evaluation of the Energy Efficiency of Gaziantep Traditional Houses. PLEA 2006- The 23rd Conference on Passive and Low Energy Architecture, 6-8 September, Geneva, 95-101.
- [7] Paunovic-Žaric, S., Salihbegovic, A., Rosemann, A. L. P. 2016. Towards a Contemporary Vernacular Building Envelope. In 3rd International Conference Sustainable Architecture, May 25-27, Becici, Montenegro.
- [8] Jebens-Zirkel, M., Figols Gonzales, M. 2015. Organic Architecture Based on Vernacular Heritage: The Circe Building, ss 359-364. Vernacular Architecture: Towards a Sustainable Future, Mileto, C., Vegas, F., Soriano L.G., Cristini, V., ed. 2015. CRC Press Taylor And Francis Group, Leiden, 804s.
- [9] Creangă, E., Ciotoiu, I., Gheorghiu, D., Nash, G. 2010. Vernacular Architecture As A Model For Contemporary Design. WIT Transactions on Ecology And The Environment, Eco-Architecture III, 128, 157-171.
- [10] Bosman, G., Whitfield, C. 2015. Perceptions of Vernacular Architecture, ss 157-162. Mileto, C., Vegas, F., Soriano, L. G., Cristini, V., ed. 2015. Vernacular Architecture: Towards a Sustainable Future. CRC press Taylor and Francis Group, Leiden, 784s.
- [11] Fernandes, J., Dabaieh, M., Mateus, R., Bragança, L. 2014. The Influence of The Mediterranean Climate on Vernacular Architecture: A Comparative Analysis Between The Vernacular Responsive Architecture of Southern Portugal and North of Egypt. World Sustainable Buildings SB14, October 28-30, Barcelona, Spain, 16-22.
- [12] Tawayha, F. A., Bragança, L., Mateus, R. 2016. Ecology and Environment, an Urban Scale Comparative Study Between Contemporary and Vernacular City of Nablus. SBE16 Brazil &

- Portugal- Sustainable Urban Communities Towards a Nearly Zero Impact Built Environment, September 7-9, Vitória-Brazil, 1589-1598.
- [13] Aktuna, M. 2007. Geleneksel Mimaride Binaların Sürdürülebilir Tasarım Kriterleri Bağlamında Değerlendirilmesi: Antalya Kaleiçi Evleri Örneği, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113s, İstanbul.
- [14] Rupa, A., Ganguly, T. 2015. Role of Vernacular Architecture of India in Green Building Design – A Case Study of Pauni. International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication, 3(2), 130-135.
- [15] Halıcıoğlu, F. 2012. Analysis of Vernacular Architecture in Terms of Sustainable Considerations: The Case of Sirince Village in Western Turkey, Alam Cipta, International Journal of Sustainable Tropical Design Research and Practice, 5(2), 39-54.
- [16] Rapoport, A. 1969. House Form and Cultua. University of Wisconsin- Milwaukee Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, London, 246s.
- [17] Hasol, D. 1998. Ansiklopedik Mimarlık Sözlüğü, Yapı Endüstri Merkezi Yayınları, İstanbul, 500s.
- [18] Bayram, Ö. F. 2014. Doğu Karadeniz Bölgesinde Geçmişten Günümüze Vernaküler Mimari, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 155s, İstanbul.
- [19] Küçükerman, Ö. 1996. Kendi Mekanının Arayışı İçinde Türk Evi. Türkiye Turing ve Otomobil Kurumu, İstanbul, 214s.
- [20] Arcan, E. F., Evcı, F. 1999. Mimari Tasarıma Yaklaşım, Tasarım Yayın Grubu, İstanbul, 199s.
- [21] Olygyay, V. 1973. Design with Climate, Bioclimatic Approach to Architectural Regionalism. Princeton University Press, Princeton, 224s.
- [22] Watson, D. Kenneth Labs. 1992. Climatic Building Design Energy Efficient Building Principles and Practises. McGraw-Hill Book Company, New York, 288s.
- [23] Kobyay, H. B. 2017. Düşey Yeşil Cepheler Ve Yeşil Çatıların Ekolojik Kriterler Bakımından İncelenmesi Ve Enerji Verimliliğinin Değerlendirilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119s, Konya.
- [24] Rudofsky, B. 1964. Architecture Without Architects. Museum of Modern Art, New York, 156s.
- [25] Anonim, 2019. <https://www.antalya.bel.tr/i/cografya> (Erişim Tarihi: 05.02.2019).
- [26] Kobyay, H. B. 2018. Hande Büşra Kobyay Fotoğraf Arşivi.
- [27] Aköz, A. B. 2018. Ayten Begüm Aköz Fotoğraf Arşivi.



## Aralıklı Sansürlü Veriler için Sağkalım Modelleri

İlknur ERÖZ<sup>1</sup>, Nihal ATA TUTKUN<sup>\*2</sup>

<sup>1,2</sup> Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, 06580, Ankara, Türkiye

(Alınış / Received: 29.11.2019, Kabul / Accepted: 07.07.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Aralıklı sansürlü,  
Cox regresyon modeli,  
Hızlandırılmış başarısızlık  
süresi modeli,  
Orantılı tehlikeler,  
Sağdan sansürlü

**Özet:** Sansürleme, sağkalım analizi diğer istatistiksel yöntemlerden ayıran en önemli özelliktir. Sansürleme türleri ise sağdan, soldan ve aralıklı sansürleme olarak sınıflandırılmaktadır. Sağkalım analizinde kullanılan modellerin çoğu gözlemlerin sağdan sansürlü olduğu veri kümeleri için geliştirilmiştir. Aralıklı sansürlü veriler ile ilgili çalışmalar da son yıllarda hız kazanmıştır. Birimin başarısızlık süresi belli bir aralıkta gerçekleşiyorsa aralıklı sansürlü gözlemler söz konusudur. Bu veriler genellikle, ilgilenilen gözlemlerin sürekli izlenemediği durumda oluşur. Sadece ilgilenilen olayın iki gözlem periyodu arasında meydana geldiği bilinmektedir. sağkalım çözümlemesinde yaygın olarak kullanılan Cox regresyon modeli ve parametrik sağkalım modelleri aralıklı sansürlü veriler için de geliştirilmiştir. Bu çalışmada aralıklı sansürlü veriler için sağkalım modelleri incelenmiş ve literatürde yer alan Primer Biliyer Siroz verisi hem aralıklı sansürlü hem de sağdan sansürlü olarak ele alınarak analiz edilmiştir.

## Survival Models with Interval Censored Data

### Keywords

Interval censoring,  
Cox regression model,  
Accelerated failure time  
model,  
Proportional hazards,  
Right censoring

**Abstract:** Censoring is the most important feature that distinguishes survival analysis from other statistical methods. The types of censoring are classified as right, left and interval censoring. Most of the models used in survival analysis were developed for data sets in which observations were right censored. Studies on interval censoring gains speed in recent years. If the failure time of the unit occurs within a certain range, there are interval censored observations. These data usually occur when observations of interest are not constantly monitored. It is only known that the event of interest takes place between two observation periods. Cox regression model and parametric survival models used commonly in survival analysis have been developed for interval censored data. In this study, survival models for interval censored data are examined and primary biliary cirrhosis data is analyzed both for right censored and interval censored data structure.

### 1. Giriş

Sağkalım analizi, sağkalım süresinin istatistiksel modellemesi ve çözümlemesi ile ilgilenmektedir. Sağkalım süresi, belirli bir başlangıç noktasından önceden belirlenmiş bir olay meydana gelene kadar geçen süreyi belirtmek için kullanılır [1]. Literatürde sağkalım süresi yerine "başarısızlık süresi" terimi de kullanılmaktadır. Sağkalım analizi, çoğunlukla biyoistatistik alanında kullanılmaktadır. Araştırmacılar, belirli bir tedavinin başarısızlık süresi üzerindeki etkisini incelemek için genellikle parametrik olmayan yöntemlerden Kaplan-Meier sağkalım olasılığı tahminlerini ve log-rank testini kullanırlar. En yaygın kullanılan sağkalım modeli ise Cox regresyon modelidir [2]. Sansürlü gözlemlerin olması ve başarısızlık riskinin ya da tehlike fonksiyonunun modellemede esnek olması Cox regresyon modeli (CRM)'nin tercih edilme nedenidir. Hızlandırılmış başarısızlık süresi (HBS) modelleri ise

sağkalım süresinin parametrik bir dağılıma uygun olması durumunda kullanılmaktadır.

Klasik istatistiksel yöntemlerden farklı olarak sağkalım analizinin en önemli özelliklerinden biri sansürlü gözlemlerdir. Sansürlü gözlem, başarısızlığın meydana gelme süresi hakkında kısmen bilgi vermektedir ve tamamlanamamış gözlem olarak da adlandırılabilir. Yani, gözlem süresi içerisinde başarısızlığın meydana gelmemesi durumunda sansürlü gözlemden söz edilebilir. Bu durumda başarısızlık, gözlemlenen sansürleme süresinden daha sonraki bir sürede gerçekleşmektedir. Ayrıca başarısızlık süresi, gözlemlenen bir birimin bazı nedenlerden dolayı gözlemden çıkması ya da birimlerin araştırmaya farklı zamanlarda dâhil olması gibi nedenler ile tamamlanamamış ise sansürlü gözlemden söz edilebilir.

Sansürleme türleri sağdan, soldan ve aralıklı sansürleme olmak üzere üç grupta incelenebilir. Sağkalım analizinde genellikle sağdan sansürlü veri yapısı için çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte sağdan ve soldan sansürlü, aralıklı sansürlünün özel biçimleridir. Aralıklı sansürlü, ilgilenilen olayın gözlemlenemediği ve sadece iki zaman aralığının içinde ortaya çıktığının bilindiği durumlarda söz konusudur. Aralıklı sansürlü veri yapısı, bir aralıktaki birimlerin başarısız oldukları kesin zaman noktaları ile ilgili belirsizliği yansıtmaktadır. Aralıklı sansürlü veri türleri, Durum I aralıklı sansürlü veriler (mevcut durum verileri) ve Durum II (genel) aralıklı sansürlü veriler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı, sadece sağkalım süresi bilgisi ile gözlem süresinin öncesinde ya da sonrasında meydana gelen soldan veya sağdan sansürlü veri yapılarıdır. Bu nedenle, Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı, sansürlü ve  $(a, b]$  aralığında aralıklı sansürlü gözlemlere bakılmaksızın, Durum II aralıklı sansürlü veri yapısının özel bir durumu olarak gözlemlenmektedir. Durum I aralıklı sansürlü veri yapısında, birimler sadece bir kez gözlemlenmekte ve sadece olayın gözlemlenmeden önce gerçekleşip gerçekleşmediği bilinmektedir. Bu tür veriler özellikle demografik çalışmalarda yaygındır.

Kesin başarısızlık süresinin bilinmediği durumlarda meydana gelen olayın, sadece başarısızlığın rasgele bir zaman aralığında, sol uç noktasından önce ya da sağ uç noktasından sonra olduğu biliniyorsa Durum II aralıklı sansürlü veri yapısı söz konusudur. Bu durumda her gözlem keyfi olarak sansürlenmektedir. Durum II aralıklı sansürlü veri yapısına, Durum I aralıklı sansürlü veri yapısına göre daha sık rastlanmaktadır.

Aralıklı sansürlü gözlemler için kullanılacak sağkalım modelleri sağdan sansürlü veri yapısı için kullanılan modellerden farklı bir yapıya sahiptir. Aralıklı sansürlü veri yapısı için CRM'ye ilişkin çalışmalar Finkelstein ve Wolfe [3], Finkelstein [4] ile başlamış; Huang ve Wellner [5], Huang [6], Satten [7], Younes ve Lachin [8], Huang ve Rossini [9], Goggins vd. [10], Geskus ve Groeneboom [11], Pan [12], Xue vd. [13], Zeng vd. [14], Sen ve Banerjee [15], Heller [16] ile devam etmiştir. Aralıklı sansürlü veri yapısı için parametrik sağkalım modelleri ise Rabinowitz vd. [17], Betensky vd. [18], Oller vd. [19], Zhang vd. [20], Lawless ve Babineau [21], Tian ve Cai [22], Zhang vd. [23], Zhu vd. [24] tarafından ele alınmıştır. Radhey ve Totawattage [25] çalışmasında aralıklı sansürlü veri yapısı için parametrik olmayan, yarı parametrik ve parametrik sağkalım modellerinin uygulamasını aynı veri üzerinde göstermiştir. Aralıklı sansürlü veri yapısının istatistiksel paket programlarındaki çözümlenmeleri üzerine çalışmalar literatürde mevcuttur. R paketindeki çalışmalar Gomez vd. [26], Fay [27], Anderson-Bergman [28], Delord [29], Bogaerts vd. [30]; SAS paketindeki çalışmalar So vd.

[31], Guo vd. [32], Bogaerts vd. [30]; STATA paketindeki çalışma ise Yang [33] tarafından yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, aralıklı sansürlü veri yapısı için CRM'yi ve parametrik sağkalım modellerini incelemek ve sağdan sansürlü veri yapısı için kullanılan klasik yöntemler ile karşılaştırma yapmaktır.

Çalışmanın ikinci bölümünde sansürleme türleri ve aralıklı sansürlü veriler için CRM ve parametrik sağkalım modelleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde ise literatürde bulunan Primer Biliyer Siroz (PBS) [34] verisi kullanılarak sağdan ve aralıklı sansürlü veri yapısı için CRM ve parametrik sağkalım modelleri incelenmiş, sonuçlar yorumlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Sağkalım süresi verilerinin çözümlenmesi için özel yöntemlere ihtiyaç duyulmasının birkaç nedeni vardır. Sağkalım süresi verilerinin en önemli özelliği sansürlü birimlerin varlığıdır ve özellikle sağdan sansürlü birimleri içeren birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Sağdan sansürlü veri yapısı için kullanılan yöntemler genel olarak aralıklı sansürlü veriler için geçerli değildir.

Aralıklı sansürleme ile ilgilenilen birimlerin veya sağkalım süresi süreçlerinin sürekli gözlem altında olmadığı kastedilmektedir. Sonuç olarak, başarısızlık ya da sağkalım süresi her zaman tam olarak gözlemlenemez ya da sağdan sansürlenemez. Aralıklı sansürlü bir birim için, sadece olayın gerçekleştiği bir aralık bilinmektedir. Sağdan sansürlü başarısızlık süreleri, aralıklı sansürlü başarısızlık süresinin özel bir durumu olarak kabul edilebilir, dolayısıyla aralık tek bir noktaya indirgenir veya sağdan sınırsız olur. Daha genel olarak, aralıklı sansürlü bir birim, birbiriyle çakışmayan birkaç aralığın birleşimi olarak tanımlanabilir [35].

Aralıklı sansürlü başarısızlık süresi verileri demografik, epidemiyolojik, finansal, tıbbi ve sosyolojik çalışmalar dâhil olmak üzere birçok alanda ortaya çıkmaktadır. Sağlık çalışmalarında, aralıklı sansürlü veri yapısı çeşitli biçimlerde ortaya çıkabilmektedir. Örneğin, bir birey hastalık durumundaki olası değişiklikleri klinik olarak gözlemlemek üzere programlanmış bir veya daha fazla gözlem zamanını kaçırabilir. Alternatif olarak, bireyler önceden belirlenmiş gözlem zamanlarından ziyade kendilerine uygun zamanlarda tedavi gördükleri merkezleri ziyaret edebilir. Her iki durumda da, sağlık durumlarındaki değişiklik ile ilgili veriler aralıklı olarak elde edilmektedir. Tüm birimler önceden belirlenmiş gözlem planını tam olarak takip etse bile sürekli bir değişken olduğu varsayılarak, ilgilenilen durum değişikliğinin tam olarak

gerçekleştiği süre net olarak bilinemez. Son durumda, başarısızlık süresi verileri bir gruptur, yani gözlemlenen her birim için aralıklı sansürlü veri yapısı, çakışmayan aralıkların toplamıdır.

Literatürde aralıklı sansürleme özelliği gösteren veri kümelerine fazla rastlanılmamaktadır. Bu durum veri kayıt sistemi ile ilgili eksikliklerden kaynaklanmaktadır. Literatürde yer alan bazı örnekler ise Hoel ve Walburg [36], Finkelstein ve Wolfe [3], Carvalho vd. [37], Kim vd. [38], Betensky ve Finkelstein [39], Goggins ve Finkelstein [40], Meyns vd. [41], Goethals vd. [42], Hough [43], Karvanen vd. [44] çalışmalarında yer almaktadır.

## 2.1. Aralıklı sansürlü veri yapısı

Bir sağkalım analizi çalışmasında bir birimin başarısızlık süresini gösteren  $T$  negatif olmayan bir rasgele değişken olsun. Eğer  $T$  tam olarak gözlemlenemez,  $L$  sağkalım süresinin sol uç noktası ve  $R$  sağkalım süresinin sağ uç noktası olmak üzere sadece  $[L, R]$  aralığında gözlemlenirse,  $T$  sağkalım süresine sahip bir birim aralıklı sansürlüdür denir ve  $L \leq R$  olacak biçimde

$$T \in (L, R] \quad (1)$$

ile ifade edilir. Burada,  $L=R$  kesin bir birim ve  $R=\infty$  sağdan sansürlü bir birim olduğunu belirtir. Aralıklı sansürlü veri yapısı Durum I ver Durum II olmak üzere iki biçimde ele alınmaktadır.

**Durum I Aralıklı Sansürlü Veri Yapısı:** "Durum I aralıklı sansürlü sağkalım süresi verileri" terimi, tüm gözlemlenen aralıklarda ya sıfır zamanını ya da sonsuz zamanı içeren aralıklı sansürlü sağkalım süresi verilerinin belirtilmesi için kullanılmaktadır [6, 45, 46]. Diğer bir deyişle, her bir birim ya soldan ya da sağdan sansürlüdür, yani ya  $L=0$  ya da  $R=\infty$ 'dur. Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı, her birim sadece bir kez gözlemlendiğinde oluşur ve ilgilenilen olay için gözlemlenen tek bilgi, olayın gözlem süresinden daha önce gerçekleşip gerçekleşmediğidir. Eşitlik 1'deki aralıklar yerine, Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı için daha uygun bir gösterim,  $C$  gözlem süresi ve  $I$  gösterge fonksiyonu olmak üzere,  $\{C, \delta = I(T = C)\}$  biçimindedir.

Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı, genellikle demografik çalışmalardan ortaya çıkmış bir terim olan "mevcut durum verileri (current status data)" olarak da adlandırılır. Örneğin, öldürücü nitelikte olmayan tümörler üzerinde yapılan kesitsel çalışmalar sıklıkla Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı üreten çalışmalardır.

**Durum II Aralıklı Sansürlü Veri Yapısı:** Hem  $L$  hem de  $(0, \infty)$  olan en az bir aralık içeren aralıklı sansürlü veri yapısı, genel veya Durum II aralıklı sansürlü veri yapısı olarak adlandırılmaktadır [45-48]. Başka bir

deyişle, Durum II aralıklı sansürlü veri yapısı, sıfırdan farklı bazı sonlu aralıklar içeren aralıklı sansürlü veri yapısıdır. Durum II aralıklı sansürlü bir birimi göstermenin başka bir yolu, her bir birimin iki kez gözlemlendiğini varsayan,  $U$  ve  $V$  rastlantı değişkenleri olmak üzere,  $U \leq V$ 'yi 1 olasılığı ile sağlayan aşağıdaki gösterimi kullanmaktır:

$$\{U, V, \delta_1 = I(T \leq U), \delta_2 = I(T \leq V), \delta_3 = 1 - \delta_1 - \delta_2\} \quad (2)$$

Bu gösterim teorik çıkarımlarda sıklıkla kullanılır.  $U=V=C$  alarak, Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı Eşitlik 2.2 ile de tanımlanabilmektedir. Yu vd. [49] bu formülü kesin (sağkalım süreleri belli olan) birimleri içerecek biçimde genelleştirmiştir.

Eşitlik 2.2'nin diğer bir genelleştirilmiş biçimi, her bir birim için  $K$  rasgele bir tamsayı olmak üzere  $U_1 \leq U_2 \leq \dots \leq U_K$  olan gözlem süreleri noktalarına sahip bir kümenin olduğunu varsaymaktır. Gözlemlenen bilgiler  $U_0 = 0$  olmak üzere aşağıdaki biçimdedir:

$$\{(K, U_j, \delta_j = I(U_{j-1} < T \leq U_j)), j = 1, \dots, K\} \quad (3)$$

Bu formül ile tanımlanan sağkalım süresi verisi genellikle  $K$  durumu ya da karma durum aralıklı sansürlü veri (mixed case interval censored data) olarak adlandırılmaktadır [50, 51]. Eşitlik 3, Eşitlik 2'nin özel bir durumudur ve periyodik gözlemlenmeye sahip boylamsal çalışmalardan ortaya çıkan aralıklı sansürlü başarısızlık süresi verilerinin doğal bir gösterimidir.

Olabilirlik fonksiyonu, Eşitlik 1, Eşitlik 2, Eşitlik 3 ile verilen her üç gösterim için de aynıdır. Eşitlik 2 ve Eşitlik 3'teki gösterimlere sahip, bu biçimde toplanan veya verilen aralıklı sansürlü veri yapılarının uygulamada bulunması çok yaygın değildir. Bununla birlikte, teorik çıkarımların asimptotik özelliklerinin türetilmesi için sıklıkla ihtiyaç duyulan  $T$ 'nin bağımsızlığı gibi bazı varsayımları koymak Eşitlik 1'deki gösterimine göre çok daha kolaydır. Veriler Eşitlik 2 veya Eşitlik 3'teki gösterimlerindeki gibi verilir ise, Eşitlik 1'deki gibi bir gösterimin elde edilmesi kolaydır. Bununla birlikte, gözleme süreci hakkında ek bilgi olmaksızın Eşitlik 1'i Eşitlik 3'e dönüştürmek imkânsızdır ve Eşitlik 1'de verilen gözlemleri Eşitlik 2'ye dönüştürmek de kolay değildir.

## 2.2. Aralıklı sansürlü veri yapısı için cox regresyon modeli

### 2.2.1. Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı için cox regresyon modeli

Durum I aralıklı sansürlü veriler hayvan kanserojenliği deneyleri, demografik çalışmalar, ekonometri, epidemiyolojik çalışmalar ve güvenilirlik çalışmaları gibi birçok alanda ortaya çıkmaktadır. Gizli tümörlerde kanserojenlik denemeleri gibi bazı

durumlarda Durum I aralıklı sansürlü veriler, tümörün başlangıç süresi gibi ilgilenilen değişkenler hakkında mevcut olan tek bilgidir [52]. Yani, değişkenler doğrudan ölçülemez. Bir dönüm noktası olayı üzerindeki kesitsel çalışmalardan kaynaklananlar gibi bazı durumlarda Durum I aralıklı sansürlü veriler, olaya ilişkin zamanla ilgili kesin bilgileri veren verilere göre daha kolay ve daha güvenilir bilgiler sağlar. Bu gibi durumlara bir örnek, ilgilenilen olayın kronik hastalığın başlangıcı olduğu epidemiyolojik çalışmalardır [53-55]. Bir başka örnek ise söz konusu olayın örneğin ilk hamilelik veya evlilik olabileceği demografik çalışmalar olabilmektedir [56, 57].

Yarı parametrik bir sağkalım modeli olan CRM incelenirken en sık kullanılan yaklaşım yarı parametrik EÇO tahminidir. Bu olabilirlik yaklaşımı oldukça basittir, ancak kullanımı kolay değildir, çünkü olabilirlik fonksiyonu, sonlu boyutlu regresyon parametrelerinin ve sonsuz boyutlu bir nüans parametresinin birikimli temel tehlike fonksiyonu ya da temel sağkalım fonksiyonunun bir fonksiyonudur. Sonuç olarak, regresyon parametrelerini ve nüans parametresini aynı anda tahmin etmek gerekir. Bu da kısmi olabilirlik fonksiyonunun uygulandığı CRM'yi kullanan sağdan sansürlü veri yapısının regresyon çözümlemesinden farklıdır. İkinci yaklaşım olarak regresyon parametrelerine ilişkin çıkarsama için, nüans parametresini içermeyen ve özellikleri martingale teorisi ile kolayca elde edilebilen bir kısmi olabilirlik fonksiyonu elde edilebilir. Fakat, Durum I aralıklı sansürlü veriler için kısmi olabilirlik yaklaşımı mevcut değildir, bu sebeple tam olabilirlik fonksiyonunun kullanılması gerekmektedir.

Sonsuz boyutlu bir nüans parametresini içeren olabilirlik fonksiyonu ile uğraşmamak için, uygulamada genellikle sieve EÇO yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, sonsuz boyutlu nüans parametresi sonlu boyutlu parametreler dizisine yaklaştırılmaktadır; yani, orijinal parametre uzayı, artan sonlu boyutlu alt uzayların (sieve'lerin) bir dizisi ile yaklaştırılır. Burada ele alınan bir problem için, yarı parametrik sağkalım modelinin regresyon parametresinin  $\beta$  ve birikimli temel tehlike fonksiyonunun  $H_0(t)$  ile tanımlandığını varsayalım. Herhangi sonlu boyutlu bir örneklem için  $\beta$  ve  $H_0(t)$  tahminleri,  $\beta$  ve sieve'ler için parametre uzaylarının çarpma üzerindeki olabilirlik fonksiyonunu maksimum yapmak suretiyle bulunabilir. Başka bir deyişle, sieve yöntemiyle sadece sonlu boyutlu bir parametre uzayı ile çalışmak gerekir. Sieve yönteminin başka bir avantajı, birikimli temel tehlike fonksiyonu  $H_0(t)$ 'nin tahmin edicisinin, orijinal parametre uzayı üzerindeki tüm olabilirliği maksimize ederek verilen tahmin ediciden daha hızlı bir yakınsama oranına sahip olmasıdır [9].

Sınırsız boyutlu bir nüans parametresiyle uğraşmaktan kaçınabilecek başka bir yaklaşım,  $\beta$ 'nin

temel tahminini bazı tahmin denklemlerine dayandırmaktır. Burada  $\beta$  ile ilgili bazı tahmin denklemlerinin yansızlık gibi iyi özelliklere sahip olduğu ve nüans parametresini içermediği varsayılmaktadır. Bu yaklaşımın en büyük avantajı, tam ya da sieve EÇO yaklaşımına göre çok daha kolay bir şekilde uygulanabilmesidir. Ayrıca, bu yaklaşımdan elde edilen regresyon parametreleri tahminlerinin özellikleri nispeten daha kolay bir biçimde tespit edilebilmektedir.

$n$  bağımsız birimden oluşan bir sağkalım analizi çalışması ve bu çalışmada,  $i$ . birim için iki rasgele değişkenin olduğunu varsayalım.  $i = 1, \dots, n$  olmak üzere,  $T_i$  sağkalım süresini,  $C_i$  birimler ile ilgili gözlem süresini ve  $X_i$  açıklayıcı değişkenler vektörünü ifade etmektedir.  $T_i$ 'lerin dağılımı, regresyon parametresi  $\beta$  ve temel birikimli tehlike fonksiyonu  $H_0(t)$  veya temel sağkalım fonksiyonu  $S_0(t) = \exp(-H_0(t))$  ile belirlenir. Ayrıca,  $\beta$  ve  $H_0(t)$  veya  $S_0(t)$  hakkında çıkarım yapmak için, sadece Durum I aralıklı sansürlü verilerin olduğu ve  $\{(C_i, \delta_i = I(T_i \leq C_i), X_i); i = 1, \dots, n\}$ . Biçiminde ifade edildiği varsayımıyla, her birimin sadece bir kez  $C_i$  'de gözlemlendiği ve  $C_i$  'de sadece ilgilenilen sağkalım olayının  $C_i$  'den önce mi yoksa  $C_i$  'de mi gerçekleştiği bilinir.

Durum I aralıklı sansürlü veriler, sağkalım süresi verilerinin çözümlenmesinde en sık kullanılan regresyon modeli olan CRM ile analiz edilebilmektedir.  $X_i$ ,  $T_i$  ve  $C_i$  'nin bağımsız olduğu varsayımına dayanarak birikimli tehlike fonksiyonu

$$H(t; X_i) = H_0(t) \exp(X_i' \beta)$$

ve olabilirlik fonksiyonu

$$L(\beta, H_0) = \prod_{i=1}^n \exp[-(1 - \delta_i) e^{X_i' \beta} H_0(C_i)] [1 - \exp(-e^{X_i' \beta} H_0(C_i))]^{\delta_i} \quad (4)$$

olarak ifade edilir. Temel sağkalım fonksiyonu  $S_0$  ve regresyon parametresi  $\beta$  ile olabilirlik fonksiyonu Eşitlik 2.5'teki gibidir:

$$L(\beta, S_0) = \prod_{i=1}^n [(S_0(C_i))^{(1-\delta_i) \exp(X_i' \beta)}] [1 - (S_0(C_i))^{\exp(X_i' \beta)}]^{\delta_i} \quad (5)$$

Huang [6] ve Huang ve Wellner [5] çalışmalarında  $\beta$  ve  $S_0(t)$  için EÇO tahminlerine yer verilmiştir.

## 2.2.2. Durum II aralıklı sansürlü veri yapısı için cox regresyon modeli

Durum I aralıklı sansürlü veri yapısı ile karşılaştırıldığında, Durum II aralıklı sansürlü veri yapısının ilgilenilen temel sağkalım süresi hakkında daha fazla bilgi sağladığı açıktır. Ayrıca, Durum II aralıklı sansürlü veri yapısı için, Durum I aralıklı sansürlü veri yapısında olduğu gibi, sadece bir değişken yerine gözlem sürelerini temsil eden iki

veya daha fazla değişken ile ilgilenmek gerekmektedir. Durum II aralıklı sansürlü veri yapısının regresyon analizi, hem hesaplama hem de teoride Durum I aralıklı sansürlü veri yapısından daha karmaşıktır.

n tane bağımsız birimden oluşan ve aralıklı sansürlü veri yapılarının ortaya çıkmasına neden olan bir çalışma ele alınsın. İlgili sağkalım süreleri için

$$\{(L_i, R_i], X_i; i = 1, \dots, n\} \quad (6)$$

tanımlansın. Bu durumda  $(L_i, R_i]$ , gözlemlenen i. birim için sağkalım olayının gerçekleştiği aralığı belirtir ve  $X_i; i = 1, \dots, n$  biriminden gelen değişkenlerin p-boyutlu vektörünü temsil eder.  $S(t; X)$ , X değişkenleri için sağkalım fonksiyonunu gösterir. Buna göre olabilirlik fonksiyonu

$L = \prod_{i=1}^n [S(L_i, X_i) - S(R_i, X_i)]$  ile orantılıdır. Burada  $L_i < R_i, i=1, \dots, n$  varsayımı yapılmaktadır.

$S(t; X)$ 'in CRM ile ifade edildiği varsayılmaktadır. Yukarıda verilen olabilirlik fonksiyonunun logaritması, regresyon parametresi  $\beta$  ve temel sağkalım fonksiyonu  $S_0$  olmak üzere  $I(\beta, S_0) = \sum_{i=1}^n \log\{[S_0(L_i)]^{\exp(X_i'\beta)} - [S_0(R_i)]^{\exp(X_i'\beta)}\}$  biçimindedir.  $\beta$  ve  $S_0$  için EÇO tahmin edicileri ve bunların bazı asimptotik özellikleri Finkelstein [4] ve Huang ve Wellner'in [5] tarafından incelenmiştir.

### 2.3. Aralıklı sansürlü veri yapısı için parametrik sağkalım modelleri

n tane bağımsız birimden oluşan bir çalışma düşünölsün.  $i=1, \dots, n$  olmak üzere, i birim için sağkalım süresi  $T_i$  ile gösterilsin ve  $T_i$ 'nin sağkalım fonksiyonu  $S(t, \theta)$  olan bir parametrik modele sahip olduğu varsayölsün. Burada  $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_p)$  bilinmeyen parametreleri belirtir. Ayrıca, sadece aralıklı sansürlü veri yapılarının olduğu ve  $\{(L_i, R_i], X_i; i = 1, \dots, n\}$  biçimine sahip olduğu varsayölsün. Buradaki  $(L_i, R_i]$ ,  $T_i$ 'nin bulunduğu aralığı gösterir ve  $X_i; i = 1, \dots, n$  olmak üzere i birimle ilişkili ortak değişken vektörüdür. Tüm  $i=1, \dots, n$  için  $L_i < R_i$  olduğu varsayölsün, olabilirlik fonksiyonu  $L(\theta) = \sum_{i=1}^n L_i(\theta) = \prod_{i=1}^n [S(L_i, \theta) - S(R_i, \theta)]$  ile orantılıdır.

#### 2.3.1. Genel parametrik modeller ile çıkarım

$\theta$  ile ilgili çıkarımlara standart bir yaklaşım,  $L(\theta)$  'yı maksimum yapan  $\theta$  değerini EÇO yöntemi ile tahmin etmek ve  $L(\theta)$ 'dan elde edilen skor ve olabilirlik oranı (LR) test istatistiklerini kullanmaktır. Burada bağımsız sansürleme varsayımıyla genel olarak, standart büyük örneklem olabilirlik teorisi uygulanır. Özellikle, EÇO tahmin edicisinin dağılımları için asimptotik yaklaşımlar, skor test istatistiği ve LR test istatistiği kullanılır ve bunlar basit çıkarım yaklaşımları sağlar. Skor test istatistiği ve Fisher bilgi

matrisi,  $U(\theta) = \sum_{i=1}^n U_i(\theta) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \theta} L_i(\theta)$  ve  $I(\theta) = \sum_{i=1}^n I_i(\theta) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \theta'} L_i(\theta)$  olarak verilsin. Belirli koşullar altında,  $\theta$ 'nın EÇO tahmin edicisi olan  $\hat{\theta}$  tutarlıdır. Ayrıca, n büyük olduğunda,  $U(\hat{\theta})=0$  için tek bir çözüm vardır ve dağılımına ortalama  $\theta$  ve kovaryans matrisi  $I^{-1}(\theta)$  olan çok değişkenli normal dağılım ile yaklaşılabılır. Başka bir deyişle,  $\hat{\theta} \sim N(\theta, I^{-1}(\theta))$ ,  $\theta$  için hipotezleri test etmek ve aralık tahminlerini türetmek için kullanılabilir.  $\hat{\theta}$  'yı belirlemek için, herhangi bir kök bulma prosedürü veya Newton-Raphson algoritması kullanılabilir.

$I(\theta_0)$ 'ın tekil olmadığı varsayölsün. Newton-Raphson algoritmasında,  $\theta$ 'nın başlangıç değeri  $\theta_0$   $\theta_1 = \theta_0 - I^{-1}(\theta_0) U(\theta_0)$  ile yakınsayana kadar tekrar ederek güncellenir.  $\theta_0$  biliniyorsa,  $H_1: \theta = \theta_0$  hipotezini test etmek için, p serbestlik derecesi ile asimptotik  $\chi^2$  dağılımı olan  $U'(\theta_0) - I^{-1}(\theta_0) U(\theta_0)$  skor test istatistiğinin kullanılması uygundur.

$\theta = (\theta_1', \theta_2')$  eşitliğinde yer alan  $\theta$ 'nın  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  bileşenlerinin, sırasıyla k ve p-k boyutlarına sahip olduğunu varsayalım. Buna göre uygulamada,  $\theta_{10}$  bilindiğinde  $H_2: \theta_1 = \theta_{10}$  daha bilinen bir hipotez haline gelir. Bu durumda,  $\theta$  aynı biçimde  $U(\theta), U'(\theta) = [U_1'(\theta_1, \theta_2), U_2'(\theta_1, \theta_2)]$  olarak parçalanır. Burada  $U_1$  ve  $U_2$  sırasıyla  $\theta_1$  ve  $\theta_2$ 'ye karşılık gelen k ve p-k boyutlarına sahiptir.  $\hat{\theta}_{20}, U_2(\theta_{10}, \theta_2) = 0$  çözümü ile verilen  $\theta_2$  tahminini;  $I^{11}(\theta), \theta_1$  ile  $I^{-1}(\theta)$  'ya karşılık gelen alt matrisi gösterir. Bu durumda,  $H_2$  testi  $\hat{\theta} = (\hat{\theta}_1', \hat{\theta}_2')$  olduğunda aşağıda verilen istatistiklere dayanabilir:

$$(\hat{\theta}_1 - \theta_{10})' [I^{11}(\theta_{10}, \hat{\theta}_{20})]^{-1} (\hat{\theta}_1 - \theta_{10}) \quad (7)$$

veya

$$U_1'(\theta_{10}, \hat{\theta}_{20}) I^{11}(\theta_{10}, \hat{\theta}_{20}) U_1(\theta_{10}, \hat{\theta}_{20}) \quad (8)$$

Her iki istatistik de k serbestlik derecesi ile bir asimptotik  $\chi^2$  dağılımına sahiptir. Yukarıda verilen yöntemlerde, bazen gözlemlenmesi zor olabilen Fisher bilgi matrisi  $I(\theta)$  belirlenmelidir. Dezavantajı olmayan bu yaklaşım, LR test istatistiğine dayanmaktadır.  $H_1$  ve  $H_2$  hipotezlerini test etmek için  $-2\log[LR(\theta_0)]$  ya da  $-2\log[LR(\theta_{10} - \hat{\theta}_{20})]$  istatistiği kullanılabilir. Bu istatistikler, sırasıyla p ve k serbestlik dereceleri ile asimptotik  $\chi^2$  dağılımına sahiptir [58].

#### 2.3.2. Aralıklı sansürlü veriler için hızlandırılmış başarısızlık süresi modeli

Gözlemlenen aralıklı başarısızlık süresi verisi,  $\{K_i, (U_{ij}, \delta_{ij} = I(U_{ij-1} < T_i \leq U_{ij}))_{j=1}^{K_i}, X_i; i = 1, \dots, n\}$  ile ifade edilsin. Burada, i. birim için açıklayıcı değişkenler vektörü  $X_i$ , birim sayısı  $K_i$ , sağkalım süresi  $T_i$  ve  $U_{i0} = 0$  olan gözlemlenen zaman noktaları  $U_{i1} < \dots < U_{iK_i}$  ile gösterilmiştir. n bağımsız birimden

oluşan çalışmadaki her birim, sağkalım süresinden bağımsız olduğu varsayılan bir dizi zaman noktasında gözlemlenmektedir.  $T_i$ 'lerin HBS modeline sahip olduğu,  $X_i$  bilindiğinde  $U_{ij}$ 'lerin ve  $T_i$ 'nin bağımsız olduğu ve sadece birinin regresyon parametresi ile ilgilendiği varsayılmaktadır.

$\log T = X'\beta + W$  eşitliğindeki  $W$  dağılımı  $F$  ile gösterilsin ve  $p$ -boyutlu  $b$  vektörü için  $U_{ij}(b) = \log(U_{ij}) - X_i'b, j = 1, \dots, K; i = 1, \dots, n$  tanımlansın. Ayrıca,  $Y_{ij} = I(T_i \leq U_{ij})$  biçiminde ifade edilsin ve her  $i$  için  $U_{iL}$  ve  $U_{iR}$  sırasıyla,  $Y_{ij}=0$  için son gözlem süresi ve  $Y_{ij}=1$  için ilk gözlem süresi olan iki  $U_{ij}$  olsun. Yani,  $(U_{ij}, U_{iR})$ ,  $T_i$ 'nin gözlemlendiği aralıktır. Buna göre olabilirlik fonksiyonu,

$$L(\beta, F) = \prod_{i=1}^n [F(U_{iR}(\beta)) - F(U_{iL}(\beta))] \quad (9)$$

biçiminde yazılır. Burada  $U_{iL}(b) = \log(U_{iL}) - X_i'b$  ve  $U_{iR}(b) = \log(U_{iR}) - X_i'b$  'dir.  $\beta$  ile ilgili çıkarım doğrusal sıralı istatistiklere dayanan bir tahmin denklemi ile elde edilmektedir [58].

### 3. Sayısal Örnek

Çalışmamızda aralıklı sansürlü ve sağdan sansürlü veri yapısı için hem CRM'yi hem de parametrik sağkalım modellerini incelemek amacıyla, literatürde yer alan Primer Biliyer Siroz, PBS, (Primary Biliary Cirrhosis, PBC) verisi kullanılmıştır. 312 hastaya ait PBS veri kümesine ilişkin veriler Ocak 1924-Mayıs 1984 yılları arasında Mayo Clinic'de toplanmıştır [34]. 312 hastanın 158'ine D-penisilin ilacı verilmiş ve 154 hasta ise placebo grubu olarak seçilmiştir. İlk 6 ay ve 6. aydan sonra her yıl olmak üzere, serum bilirubin düzeyleri tekrarlı biçimde ölçülmüştür [59].

Literatürde PBS verisi kullanılarak farklı sağkalım çözümlemesi yöntemleri incelenmiş olup, bu çalışmalar Dil (2019)'da detaylı olarak verilmiştir. PBS verisi aralıklı olarak ölçülen değerleri içerdiği için veri yapısı, aralıklı sansürlü olarak ele alınabilmektedir. Bu çalışma, sağkalım analizi için aralıklı sansürleme literatüründe PBS verisi kullanılarak yapılan ilk çalışma olma özelliğine sahiptir.

Çalışmadaki sonuçlar, Stata 15'in stcox, streg ve stintreg komutlarından ve R programının icenReg ve icensBKL paketlerinden yararlanılarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada başarısızlık ölüm olarak tanımlanmıştır. sağkalım süresi, hastaların gözlemlenmeye başlamasından itibaren ölüm gerçekleşene kadar geçen süre (yıl) olarak belirlenmiştir. 140 (%44.9) hastanın öldüğü ve 172 (%55.1) hastanın ise durdurulduğu görülmüştür. Veri kümesinde hastaların yaşı, cinsiyeti, kullandıkları ilaç, asit, hepatomegali, deride bozukluk, ödem, histolojik evre, log serum bilirubin (logb) (mg/dl), log albumin

(logalbumin), log protrombin süresi (logprotime) değişkenleri yer almaktadır. Kullanılan kategorik değişkenler ve düzeyleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Kategorik değişkenler ve düzeyleri

Değişken	Düzeyleyler	n	%
İlaç	0-Placebo	158	50.6
	1-D-penisilin	154	49.4
Cinsiyet	0-Kadın	276	88.5
	1-Erkek	36	11.5
Asit	0-Yok	257	82.4
	1-Var	55	17.6
Hepatomegali	0-Yok	165	52.9
	1-Var	147	47.1
Deride Bozukluk	0-Yok	208	66.7
	1-Var	104	33.3
	0-Var	165	52.9
Ödem	1-İlaça rağmen ödem(Odem1)	80	25.6
	2-Yok (Odem2)	67	21.5
	1-Evre 1	11	3.5
Histolojik Evre	2-Evre 2	45	14.4
	3-Evre 3	102	32.7
	4-Evre 4	154	49.4

Çalışmada yaş, logb, logalbumin ve logprotime değişkenleri sürekli değişken olarak ele alınmış olup, ortalamalar, yaş için  $49.999 \pm 0.600$ , logb için  $1.196 \pm 0.075$ , logalbumin için  $1.105 \pm 0.011$  ve logprotime için  $2.465 \pm 0.009$  olarak elde edilmiştir.

PBS, ilk 6 ay ve 6. aydan sonra her yıl tekrarlı olarak ölçülmüş bir veri kümesidir. Bu çalışmada, sağdan sansürlü ve aralıklı sansürlü veri yapılarını aynı veri kümesi üzerinde inceleyebilmek için veride bazı düzenlemeler yapılmıştır. Sağdan sansürlü olarak oluşturulan veri yapısı için sağkalım süresi, gözlem süresinin başlangıcından bitiş noktasına kadar olan toplam süre olarak ele alınmıştır. Aralıklı sansürlü olarak oluşturulan veri yapısı için ise sadece son aralık ele alınmış ve çözümleme bu aralık dikkate alınarak yapılmıştır.

### 3.1. Sağdan sansürlü veri yapısı için model sonuçları

#### 3.1.1. Sağdan sansürlü veri yapısı için cox regresyon modeli sonuçları

PBS veri kümesi için CRM, p değeri  $<0.001$  olduğundan %95 güven düzeyinde anlamlıdır. CRM için AIC değeri 1290.177 ve BIC değeri 1342.579 olarak elde edilmiştir. Tablo 2'de CRM sonuçları verilmiştir. CRM'de değişken düzeylerini yorumlayabilmek için düzeylerden birinin referans kategorisi olarak alınması gerekmektedir. Bu sebeple çalışmamızda, referans kategorisi tüm değişkenler için birinci düzey olarak alınmıştır.

Tablo 2'de verilen p değerleri incelendiğinde yaş ( $p<0.001$ ), asit ( $p=0.012$ ) ve log(b) ( $p<0.001$ ) değişkenlerinin %95 güven düzeyinde anlamlı ( $p<0.05$ ) olduğu görülmüştür. CRM sonuçlarına göre,

vücudunda asit olan hastaların vücudunda asit olmayan hastalara göre yaklaşık 1.8483 kat ( $e^{0.6143}=1.8483$ ) daha fazla riskli olduğu söylenebilmektedir. Yaş değişkenindeki 1 birimlik artış, başarısızlık riskini 1.0572 birim artırır. Log(b) değişkenindeki 1 birimlik artış ise başarısızlık riskini 2.3268 birim artırmaktadır.

CRM'nin veri kümesine uygulanabilmesi için orantılı tehlikeler (OT) varsayımının sağlanması gerekmektedir. Bu çalışmada, ilk olarak Schoenfeld artıkları yöntemi kullanılarak OT varsayımı incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.

Yokluk hipotezi "OT varsayımı sağlanmaktadır" biçiminde kurulmaktadır ve buna göre elde edilen sonuçlar incelendiğinde, tüm değişkenlerin ( $p>0.05$ ) OT varsayımını sağladığı %95 güven düzeyinde görülmüştür. Grafikselsel yöntemlerden  $-\ln(-\ln S(t))$  grafiği ve zamana bağlı açıklayıcı değişkenler yöntemi kullanılarak da OT varsayımı incelenmiş ve bu varsayımın PBS verisi için sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır.

Buna göre PBS verisi için OT varsayımı sağlanmaktadır ve CRM sonuçlarının kullanılması ve yorumlanması uygundur.

### 3.1.2. Sağdan sansürlü veri yapısı için parametrik sağkalım modelleri sonuçları

PBS veri kümesini çözümlemek için OT biçimindeki parametrik sağkalım modelleri olarak üstel, Weibull ve Gompertz; HBS biçimindeki parametrik sağkalım modelleri olarak üstel, Weibull, Gamma, log-normal ve log-lojistik sağkalım modelleri kullanılmıştır. LR ile modellerin anlamlılığı test edilmiş ve istatistiksel olarak tüm modeller anlamlı ( $p<0.05$ ) bulunmuştur. Tablo 4'de model seçiminde kullanılan AIC ve BIC değerleri verilmiştir. Tablo 4'deki sonuçlara göre, OT biçimindeki parametrik sağkalım modellerinden Gompertz OT modeli, HBS biçimindeki parametrik sağkalım modellerinden ise Weibull HBS modelinin en uygun modeldir. Şekil 1'de verilen Cox-Snell artıklarına ait grafikler ile uygun olarak belirlenen bu modellerin doğruluğu ispatlanmıştır.

**Tablo 2.** Sağdan sansürlü veri yapısı için CRM sonuçları

Değişken	$\hat{\beta}$	Std. hata	p değeri	$\exp(\hat{\beta})$	$\exp(\hat{\beta})$ için %95 güven aralığı
Yaş	0.0556	0.0093	<b>0.000</b>	1.0572	1.0381, 1.0767
İlaç	0.0125	0.1772	0.944	1.0126	0.7155, 1.4331
Cinsiyet	-0.2792	0.2493	0.263	0.7564	0.4640, 1.2331
Asit	0.6143	0.2453	<b>0.012</b>	1.8483	1.1428, 2.9893
Hepatomegali	-0.0997	0.2302	0.665	0.9051	0.5764, 1.4212
Deride Bozukluk	0.2830	0.2314	0.221	1.3271	0.8433, 2.0886
Ödem1	-0.0520	0.2470	0.833	0.9493	0.5850, 1.5405
Ödem2	-0.0717	0.2556	0.779	0.9308	0.5640, 1.5362
Logb	0.8445	0.1035	<b>0.000</b>	2.3268	1.8997, 2.8500
Logalbumin	-0.2479	0.4498	0.581	0.7804	0.3232, 1.8845
Logprotime	-0.9506	0.6810	0.163	0.3865	0.1017, 1.4683
Histolojik Evre2	-1.1032	0.9222	0.232	0.3318	0.0544, 2.0223
Histolojik Evre3	-1.0829	0.7692	0.159	0.3386	0.0750, 1.5290
Histolojik Evre4	-0.7767	0.7608	0.307	0.4599	0.1035, 2.0429

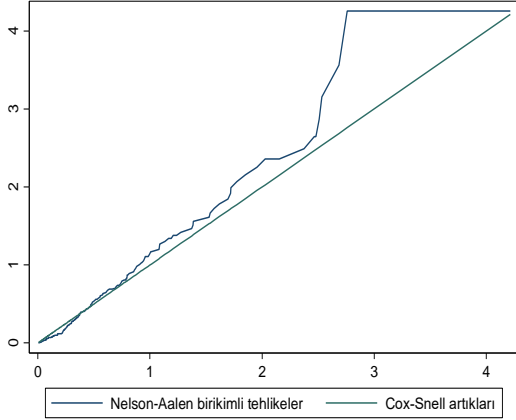
**Tablo 3.** OT varsayımı için Schoenfeld artıkları yöntemine ait sonuçlar

Değişken	$r^*$	Ki-kare	Std. Hata	p değeri
Yaş	0.0052	0.00	1	0.950
İlaç	0.0082	0.01	1	0.922
Cinsiyet	0.0383	0.25	1	0.618
Asit	-0.0547	0.46	1	0.500
Hepatomegali	-0.0292	0.14	1	0.711
Deride Bozukluk	-0.0615	0.65	1	0.422
Ödem1	0.0132	0.03	1	0.859
Ödem2	-0.0836	1.13	1	0.289
Logb	-0.0016	0.00	1	0.983
Logalbumin	-0.0674	0.64	1	0.425
Logprotime	0.0571	0.88	1	0.348
Histolojik Evre2	-0.1014	1.38	1	0.239
Histolojik Evre3	-0.0622	0.56	1	0.454
Histolojik Evre4	-0.0498	0.36	1	0.549

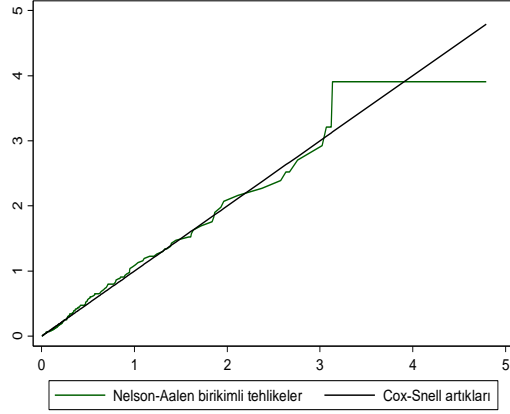
Tablo 5'te PBS veri kümesi için kullanılan Gompertz OT modelinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tablo 5'te verilen p değerleri incelendiğinde yaş ( $p=0.000$ ), asit ( $p=0.013$ ) ve log b ( $p<0.001$ ) değişkenleri %95 güven düzeyinde anlamlı ( $p<0.05$ ) bulunmuştur. Gompertz OT modeli sonuçlarına göre, vücudunda asit olan hastaların vücudunda asit olmayan hastalara göre yaklaşık 1.8356 kat

( $e^{0.6074}=1.8356$ ) daha fazla riskli olduğu söylenebilmektedir. Yaş değişkenindeki 1 birimlik artış, başarısızlık riskini 1.0577 birim artırır. Log(b) değişkenindeki 1 birimlik artış ise, başarısızlık riskini 2.3385 birim artırmaktadır.

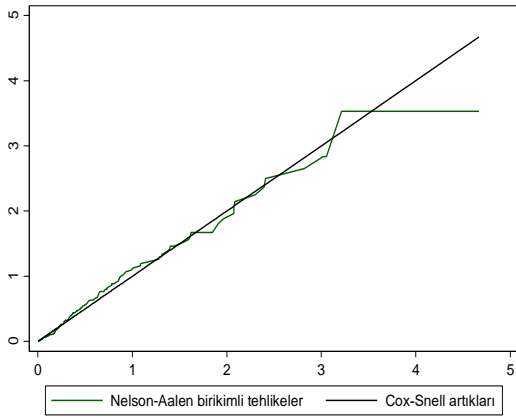
Tablo 6'da Weibull HBS modeli için elde edilen sonuçlar verilmiştir:



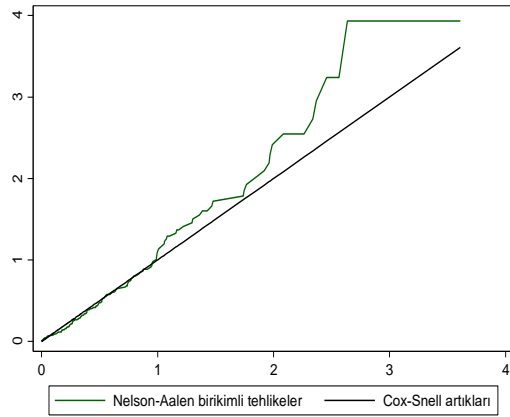
(a) Üstel



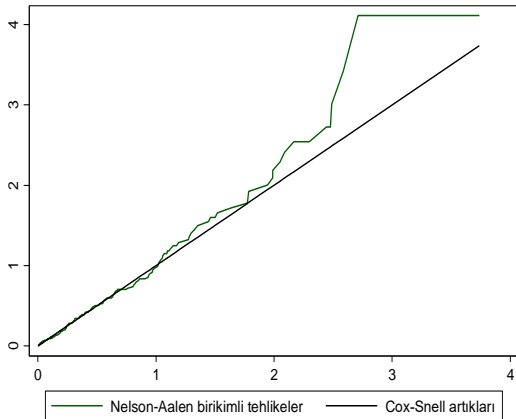
(b) Weibull



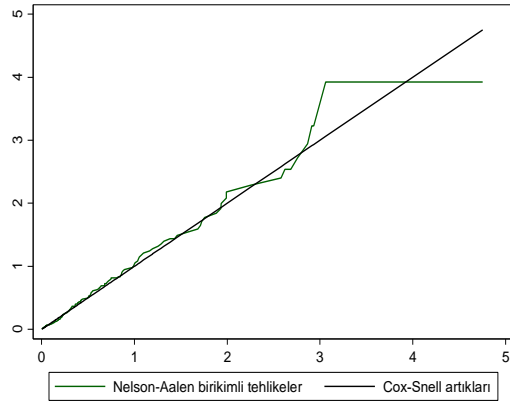
(c) Gompertz



(d) Log-normal



(e) Log-lojistik



(f) Gamma

Şekil 1. Cox-Snell artıkları grafikleri

Tablo 4. Sağdan sansürlü veri yapısı için parametrik sağkalım modellerine ait AIC ve BIC değerleri



Kriter	OT Biçimindeki Parametrik Sağkalım Modelleri		
	Üstel	Weibull	Gompertz
AIC	571.089	560.978	<b>559.398</b>
BIC	627.234	620.866	<b>619.286</b>

Kriter	HBS Biçimindeki Parametrik Sağkalım Modelleri				
	Üstel	Weibull	Log-lojistik	Log-normal	Gamma
AIC	571.089	<b>560.978</b>	562.507	572.313	562.233
BIC	627.234	<b>620.866</b>	622.395	632.201	625.864

**Tablo 5.** Sağdan sansürlü veri yapısı için Gompertz OT modeli sonuçları

Değişken	$\hat{\beta}$	Std. hata	p değeri	$\exp(\hat{\beta})$	$\exp(\hat{\beta})$ için %95 güven aralığı
Yaş	0.0561	0.0093	<b>0.000</b>	1.0577	1.0386, 1.0771
İlaç	0.0045	0.1767	0.980	1.0045	0.7105, 1.4202
Cinsiyet	-0.2810	0.2493	0.260	0.7550	0.4631, 1.2308
Asit	0.6074	0.2451	<b>0.013</b>	1.8356	1.1353, 2.9679
Hepatomegali	-0.1058	0.2296	0.645	0.8996	0.5736, 1.4109
Deride Bozukluk	0.2730	0.2312	0.238	1.3139	0.8352, 2.0671
Ödem1	-0.0700	0.2464	0.776	0.9324	0.5753, 1.5113
Ödem2	-0.0897	0.2552	0.725	0.9142	0.5544, 1.5077
Logb	0.8495	0.1034	<b>0.000</b>	2.3385	1.9096, 2.8636
Logalbumin	-0.2900	0.4502	0.520	0.7483	0.3097, 1.8084
Logprottime	-0.9034	0.6740	0.180	0.4052	0.1081, 1.5185
Histolojik Evre2	-1.0975	0.9224	0.234	0.3337	0.0547, 2.0345
Histolojik Evre3	-1.0535	0.7686	0.170	0.3487	0.0773, 1.5727
Histolojik Evre4	-0.7595	0.7619	0.319	0.4679	0.1051, 2.0827

**Tablo 6.** Sağdan sansürlü veri yapısı için Weibull HBS modeli sonuçları

Değişken	$\hat{\beta}$	Std. hata	p değeri	$\exp(\hat{\beta})$	$\exp(\hat{\beta})$ için %95 güven aralığı
Yaş	-0.0420	0.0072	<b>0.000</b>	0.9589	-0.0562, -0.0279
İlaç	-0.0089	0.1361	0.948	0.9911	-0.2756, 0.2579
Cinsiyet	0.2157	0.1914	0.260	1.2407	-0.1595, 0.5909
Asit	-0.4717	0.1889	<b>0.012</b>	0.6239	-0.8418, -0.1016
Hepatomegali	0.0741	0.1766	0.675	1.0769	-0.2720, 0.4203
Deride Bozukluk	-0.2173	0.1782	0.223	0.8047	-0.5667, 0.1321
Ödem1	0.0572	0.1895	0.763	1.0589	-0.3143, 0.4287
Ödem2	0.0378	0.1948	0.846	1.0385	-0.3440, 0.4196
Logb	-0.6408	0.0814	<b>0.000</b>	0.5269	-0.8004, -0.4812
Logalbumin	0.2397	0.3476	0.490	1.2709	-0.4416, 0.9210
Logprottime	0.7064	0.5194	0.174	2.0267	-0.3115, 1.7243
Histolojik Evre2	0.8430	0.7141	0.238	2.3233	-0.5567, 2.2427
Histolojik Evre3	0.8042	0.5936	0.175	2.2349	-0.3592, 1.9677
Histolojik Evre4	0.5814	0.5883	0.323	1.7885	-0.5718, 1.7345

Başarısızlık süresini etkileyen faktörleri belirlemek için kullanılan Weibull HBS modeli için elde edilen sonuçlar incelendiğinde yaş ( $p < 0.001$ ), asit ( $p = 0.012$ ) ve  $\log(b)$  ( $p < 0.001$ ) değişkenlerinin %95 güven düzeyinde anlamlı ( $p < 0.05$ ) olduğu görülmüştür.

Vücudunda asit olmayan hastaların ortalama sağkalım süresi, vücudunda asit olan hastaların ortalama sağkalım süresine göre yaklaşık 1.6 ( $1/\exp(-0.4717)$ ) kat daha uzundur. Yaş değişkenindeki 1 birimlik artışın ortalama sağkalım süresini 0.9589 birim ve  $\log(b)$  değişkenindeki 1 birimlik artışın ise ortalama sağkalım süresini 0.5269 birim azalttığı söylenebilmektedir.

### 3.2. Aralıklı sansürlü veri yapısı için model sonuçları

Bu bölümde veriler aralıklı sansürlü birimler olarak düzenlenmiş ve buna göre analiz edilmiştir.

#### 3.2.1. Aralıklı sansürlü veri yapısı için cox regresyon modeli sonuçları

PBS veri kümesindeki veriler aralıklı sansürlü olarak ele alındığında CRM, p değeri  $< 0.001$  olduğu için %95 güven düzeyinde anlamlıdır. CRM için AIC değeri 2828.114, BIC değeri 2880.516 olarak elde edilmiştir. Tablo 7’de PBS veri kümesindeki aralıklı sansürlü

veri yapısı için CRM sonuçları verilmiştir. Tablo 7’de verilen p değerlerine göre yaş ( $p<0.001$ ) ve  $\log(b)$  ( $p<0.001$ ) değişkenleri %95 güven düzeyinde anlamlı ( $p<0.05$ ) bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, yaş değişkenindeki 1 birimlik artış, başarısızlık riskini 1.0293 birim artırır.  $\log(b)$  değişkenindeki 1 birimlik artış ise, başarısızlık riskini 1.5686 birim artırmaktadır.

Sağdan sansürlü veri yapısı için OT varsayımı incelenebilirken, aralıklı sansürlü veri yapısı için inceleme yapılamamaktadır. Aralıklı sansürlü veriler için kullanılan CRM’nin bir dezavantajı, OT varsayımını inceleyen bir yazılımın henüz olmamasıdır.

### 3.2.2. Aralıklı sansürlü veri yapısı için parametrik sağkalım modelleri sonuçları

PBS veri kümesini çözümlemek için OT biçimindeki parametrik sağkalım modelleri olarak üstel, Weibull ve Gompertz; HBS biçimindeki parametrik sağkalım modelleri olarak üstel, Weibull, Gamma, log-lojistik ve log-normal sağkalım modelleri kullanılmıştır. LR ile modellerin anlamlılığı test edilmiş ve istatistiksel olarak tüm modeller anlamlı ( $p<0.05$ ) bulunmuştur. Tablo 8’de model seçiminde kullanılan AIC ve BIC değerleri verilmiştir. Tablo 8’deki sonuçlara göre OT biçimindeki parametrik sağkalım modelleri içerisinde Gompertz OT modelinin, HBS biçimindeki parametrik sağkalım modelleri içerisinde Gamma HBS modelinin en uygun model olduğu görülmüştür

( $p=0.040$ ), ödem2 ( $p=0.014$ ) ve  $\log b$  ( $p<0.001$ ) değişkenleri %95 güven düzeyinde anlamlı ( $p<0.05$ ) bulunmuştur. Gompertz OT modeli sonuçlarına göre, vücudunda asit olan hastaların vücudunda asit olmayan hastalara göre yaklaşık 1.4421 kat ( $e^{0.3661}=1.4421$ ) daha fazla riskli olduğu söylenebilmektedir. Vücudunda ödem olan hastaların vücudunda ödem olmayan hastalara göre yaklaşık 1.62 ( $1/\exp(-0.4832)$ ) kat daha fazla riskli olduğu görülmüştür. Yaş değişkenindeki 1 birimlik artış, başarısızlık riskini 1.0302 birim artırır.  $\log b$  değişkenindeki 1 birimlik artış ise başarısızlık riskini 1.5641 birim artırmaktadır.

Başarısızlık süresini etkileyen faktörleri belirlemek için kullanılan Gamma HBS modeli için elde edilen sonuçlar incelendiğinde yaş ( $p<0.001$ ), ödem2 ( $p=0.003$ ) ve  $\log b$  ( $p<0.001$ ) değişkenlerinin %95 güven düzeyinde önemli ( $p<0.05$ ) olduğu görülmüştür.

Vücudunda ödem olmayan hastaların ortanca sağkalım süresi, vücudunda ödem olan hastaların ortanca sağkalım süresine göre yaklaşık 1.3221 ( $\exp(0.2792)$ ) kat daha uzundur. Yaş değişkenindeki

**Tablo 7.** Aralıklı sansürlü veri yapısı için CRM sonuçları

Değişken	$\hat{\beta}$	Std. hata	p değeri	$\exp(\hat{\beta})$	$\exp(\hat{\beta})$ için %95 güven aralığı
Yaş	0.0289	0.0070	<b>0.000</b>	1.0290	1.0153, 1.0435
İlaç	-0.0319	0.1476	0.829	0.9686	0.7253, 1.2936
Cinsiyet	-0.3225	0.2518	0.200	0.7244	0.4422, 1.1865
Asit	0.2858	0.2923	0.328	1.3310	0.7504, 2.3601
Hepatomegali	0.1184	0.1410	0.401	1.1260	0.8538, 1.4841
Deride Bozukluk	0.1947	0.1751	0.266	1.2150	0.8620, 1.7124
Ödem1	-0.0747	0.1769	0.673	0.9281	0.6561, 1.3126
Ödem2	-0.4606	0.2691	0.869	0.6309	0.3723, 1.0691
Logb	0.4502	0.0806	<b>0.000</b>	1.5690	1.3394, 1.8371
Logalbumin	0.3782	0.4218	0.370	1.4600	0.6386, 3.3364
Logprotime	-0.8705	0.5685	0.126	0.4187	0.1374, 1.2761
Histolojik Evre2	0.1600	0.4462	0.720	1.1730	0.4894, 2.8140
Histolojik Evre3	-0.1294	0.4314	0.764	0.8786	0.3772, 2.0464
Histolojik Evre4	-0.1036	0.4253	0.808	0.9016	0.3917, 2.0751
<b>Kriter</b>			<b>Üstel</b>	<b>Weibull</b>	<b>Gompertz</b>
<b>AIC</b>	1492.407		1393.990		<b>1337.837</b>
<b>BIC</b>	1548.552		1453.878		<b>1397.725</b>

Kriter	HBS Biçimindeki Parametrik Sağkalım Modelleri				
	Üstel	Weibull	Log-lojistik	Log-normal	Gamma
<b>AIC</b>	1492.407	1393.990	2135.830	1492.066	<b>1372.076</b>
<b>BIC</b>	1548.552	1453.878	2195.718	1551.954	<b>1435.707</b>

Tablo 9’da Gompertz OT ve Tablo 10’da Gamma HBS modellerine ait sonuçlar verilmiştir. Tablo 9’da verilen p değerleri incelendiğinde yaş ( $p<0.001$ ), asit

**Tablo 9.** Aralıklı sansürlü veri yapısı için Gompertz OT modeli sonuçları

Değişken	$\hat{\beta}$	Std. hata	p değeri	$\exp(\hat{\beta})$	$\exp(\hat{\beta})$ için %95 güven aralığı
Yaş	0.0298	0.0066	<b>0.000</b>	1.0302	1.0170, 1.0436
İlaç	-0.0184	0.1204	0.879	0.9818	0.7753, 1.2431
Cinsiyet	-0.3672	0.1940	0.058	0.6927	0.4736, 1.0132
Asit	0.3661	0.1787	<b>0.040</b>	1.4421	1.0160, 2.0468
Hepatomegali	0.1205	0.1345	0.370	1.1281	0.8667, 1.4685
Deride Bozukluk	0.1768	0.1410	0.210	1.1934	0.9053, 1.5732
Ödem1	-0.0920	0.1602	0.566	0.9121	0.6664, 1.2484
Ödem2	-0.4832	0.1970	<b>0.014</b>	0.6168	0.4192, 0.9075
Logb	0.4473	0.0633	<b>0.000</b>	1.5641	1.3815, 1.7708
Logalbumin	0.3525	0.3565	0.323	1.4226	0.7074, 2.8609
Logprottime	-0.8039	0.5249	0.126	0.4476	0.1600, 1.2522
Histolojik Evre2	0.2247	0.4354	0.606	1.2519	0.5333, 2.9389
Histolojik Evre3	-0.0964	0.4098	0.814	0.9081	0.4068, 2.0273
Histolojik Evre4	-0.0445	0.4081	0.913	0.9565	0.4299, 2.1284

**Tablo 10.** Aralıklı sansürlü veri yapısı için Gamma HBS modeli sonuçları

Değişkenler	$\hat{\beta}$	Std. hata	p değeri	$\exp(\hat{\beta})$	$\exp(\hat{\beta})$ için %95 güven aralığı
Yaş	-0.0147	0.0033	<b>0.000</b>	0.9854	-0.0212, -0.0083
İlaç	0.0425	0.0568	0.454	1.0434	-0.0687, 0.1538
Cinsiyet	0.1677	0.0880	0.057	1.1826	-0.0047, 0.3402
Asit	-0.0947	0.0825	0.251	0.9096	-0.2564, 0.0669
Hepatomegali	-0.0484	0.0643	0.452	0.9528	-0.1744, 0.0777
Deride Bozukluk	-0.0403	0.0669	0.547	0.9605	-0.1713, 0.0907
Ödem1	0.0610	0.0772	0.429	1.0629	-0.0903, 0.2123
Ödem2	0.2792	0.0930	<b>0.003</b>	1.3221	0.0970, 0.4614
Logb	-0.1769	0.0316	<b>0.000</b>	0.8379	-0.2388, -0.1149
Logalbumin	-0.1120	0.1680	0.505	0.8940	-0.4412, 0.2172
Logprottime	0.3120	0.2808	0.267	1.3662	-0.2384, 0.8624
Histolojik Evre2	-0.0639	0.1944	0.742	0.9381	-0.4450, 0.3171
Histolojik Evre3	0.0520	0.1820	0.775	1.0534	-0.3048, 0.4087
Histolojik Evre4	0.0309	0.1813	0.865	1.0314	-0.3245, 0.3862

1 birimlik artışın ortanca sağkalım süresini 0.9854 birim ve logb değişkenindeki 1 birimlik artışın ise ortanca sağkalım süresini 0.8379 birim azalttığı söylenebilmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Sağkalım analizinde sansürleme türlerine göre kullanılan sağkalım modellerinin teorik yapısı değişiklik göstermektedir. Sağdan sansürlü veri yapısı ile sıkça karşılaşılmakla birlikte, literatürde soldan ve aralıklı sansürlü veri yapıları ile de karşılaşmak mümkündür. Aralıklı sansürlü veri yapısı, bir aralıktaki birimlerin başarısız oldukları kesin zaman noktaları ile ilgili belirsizliği yansıtmaktadır. Aralıklı sansürlü veri yapısı çoğunlukla demografik, epidemiyolojik, finansal, tıbbi ve sosyolojik çalışmalarda yer almaktadır. Literatürde aralıklı sansürlü veri yapısı meme kanseri, kalıcı dişin ortaya çıkış süresi, AIDS klinik deneyler, yoğurt için raf ömrü, cep telefonu satın

alma, vb. veri kümeleri ile çalışılmıştır (Bogaerts ve diğ., 2018). Aralıklı sansürleme, sağdan sansürlemeden farklı bir model altyapısı gerektirir. Bu çalışmada, aralıklı sansürlü veri yapısı için CRM ve parametrik sağkalım modelleri incelenmiştir

Uygulamada literatürde yer alan Primer Biliyer Siroz verisi için ilk kez aralıklı sansürlü veri yapısı dikkate alınarak modelleme yapılmıştır. PBS veri kümesi sağdan sansürlü veri yapısı ve aralıklı sansürlü veri yapısı ayrı ayrı dikkate alınarak incelenmiştir. Sağdan sansürlü veri yapısı için OT varsayımının sağlandığı, dolayısıyla CRM'nin veri kümesine uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır. PBS veri kümesi için, CRM'de sağdan sansürlü veri yapısına göre yaş, asit, logb değişkenleri anlamlı çıkmıştır. Sağdan sansürlü veri yapısı için OT modellerinden Gompertz ve HBS modellerinden ise Weibull en iyi sonucu vermiştir. Hem Gompertz OT modeli hem de Weibull HBS modeli sonuçlarına göre yaş, asit, logb değişkenleri anlamlı bulunmuştur. PBS veri kümesi için, aralıklı

sansürlü veri yapısına göre CRM için yaş ve logb değişkenleri anlamlı çıkmıştır. Aralıklı sansürlü veriler için OT modellerinden Gompertz ve HBS modellerinden ise Gamma en iyi sonucu vermiştir. Aralıklı sansürlü veri yapısı için parametrik sağkalım modellerinden Gompertz OT modeli için yaş, asit, ödem2 ve log(b) değişkenleri; Gamma HBS modeli için yaş, ödem2 ve log(b) değişkenleri anlamlı bulunmuştur. Ayrıca sağdan sansürlü veri yapısı ile aralıklı sansürlü veri yapısına bağlı olarak tehlike oranları da farklılık göstermektedir. Bu sonuçlara göre incelenecek veri kümesi için sansürleme türüne doğru bir biçimde karar verilmesi ve modellemelerin buna göre yapılıp, yorumlanmasının önemli olduğu ortaya çıkmıştır. Aralıklı sansürlü veri yapısı mevcut ise, daha fazla bilgi içermesi açısından buna ait modellerin ve sonuçların kullanılması daha uygun olacaktır.

### Kaynakça

- [1] Barlow, R. E., Proschan, F. 1975. Importance of System Components and Fault Tree Events. *Stochastic Processes and their Applications*, 3(2), 153-173.
- [2] Cox, D. R. 1972. Regression Models and Life-Tables. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 34(2), 187-220.
- [3] Finkelstein, D. M., Wolfe, R. A. 1985. A Semiparametric Model for Regression Analysis of Interval-Censored Failure Time Data. *Biometrics*, 41(4), 993-945.
- [4] Finkelstein, D. M. 1986. A Proportional Hazards Model for Interval-Censored Failure Time Data. *Biometrics*, 42(4), 845-854.
- [5] Huang, J., Wellner, J. A. 1995. Asymptotic Normality of The NPMLE of Linear Functionals for Interval Censored Data, Case 1. *Statistica Neerlandica*, 49(2), 153-163.
- [6] Huang, J. 1996. Efficient Estimation for the Proportional Hazards Model with Interval Censoring. *The Annals of Statistics*, 24(2), 540-568.
- [7] Satten, G. A. 1996. Rank-based Inference in the Proportional Hazards Model for Interval Censored Data. *Biometrika*, 83(2), 355-370.
- [8] Younes, N., Lachin, J. 1997. Linked-based Models for Survival Data with Interval and Continuous Time Censoring. *Biometrics*, 53(4), 1199-1211.
- [9] Huang, J., Rossini, A. J. 1997. Sieve Estimation for The Proportional Odds Failure-Time Regression Model With Interval Censoring. *Journal of the American Statistical Association*, 92:439, 960-967.
- [10] Goggins, W. B., Finkelstein, D. M., Schoenfeld, D. A., Zaslavsky, A. M. 1998. A Markov Chain Monte Carlo EM Algorithm for Analyzing Interval Censored Data Under The Cox Proportional Hazards Model. *Biometrics*, 54(4), 1498-507.
- [11] Geskus, R., Groeneboom, P. 1999. Asymptotically Optimal Estimation of Smooth Functionals for Interval Censoring, Case 2. *The Annals of Statistics*, 27(2), 627-674.
- [12] Pan, W. 2000. A Multiple Imputation Approach to Cox Regression with Interval-Censored Data. *Biometrics*, 56(1), 199-203.
- [13] Xue, H., Lam, K. F., Cowling, B. J., de Wolf, F. 2006. Semi-parametric Accelerated Failure Time Regression Analysis with Application to Interval-Censored HIV/AIDS data. *Statistics in Medicine*, 25(22), 3850-3863.
- [14] Zeng, D., Cai, J., Shen, Y. 2006. Semiparametric Additive Risks Model for Interval-Censored Data. *Statistica Sinica*, 16, 287-302.
- [15] Banerjee, M., Sen, B. 2007. A Pseudolikelihood Method for Analyzing Interval Censored data. *Biometrika*, 94(1), 71-86.
- [16] Heller, G. 2011. Proportional Hazards Regression with Interval Censored Data Using An Inverse Probability Weight. *Lifetime Data Analysis*, 17(3), 373-85.
- [17] Rabinowitz, D., Tsiatis, A. A., Aragon, J. 1995. Regression with Interval-Censored Data. *Biometrika*, 82(3), 501-513.
- [18] Betensky, R. A., Rabinowitz, D., Tsiatis, A. A. 2001. Computationally Simple Accelerated Failure Time Regression for Interval Censored Data. *Biometrika*, 88(3), 703-711.
- [19] Oller, R., Gómez, G., Calle, M. L. 2004. Interval Censoring: Model Characterizations for The Validity of The Simplified Likelihood. *The Canadian Journal of Statistics*, 32(3), 315-326.
- [20] Zhang, Z., Sun, L., Zhao, X., Sun, J. 2005. Regression Analysis of Interval Censored Failure Time Data with Linear Transformation Models. *The Canadian Journal of Statistics*, 33(1), 61-70.
- [21] Lawless, J. F., Babineau, D. 2006. Models for Interval Censoring and Simulation-Based Inference for Lifetime Distributions. *Biometrika*, 93(3), 671-686.
- [22] Tian, L., Cai, T. 2006. On The Accelerated Failure Time Model for Current Status and Interval Censored Data. *Biometrika*, 93(2), 329-342.
- [23] Zhang, Z., Sun, L., Sun, J., Finkelstein, D. M. 2007. Regression Analysis of Failure Time Data with Informative Interval Censoring. *Statistics in Medicine*, 26(12), 2533-46.
- [24] Zhu, L., Tong, X., Sun, J. 2008. A Transformation Approach for The Analysis of Interval-Censored Failure Time Data. *Lifetime Data Analysis*, 14(2), 167-78.

- [25] Radhey, S. S., Totawattage, D.P. 2013. The Statistical Analysis of Interval-Censored Failure Time Data with Applications. *Journal of Statistics*, 3, 155-166.
- [26] Gomez, G., Calle, M. L., Oller, R., Langohr, K. 2009. Tutorial on Methods for Interval-Censored Data and Their Implementation in R. *Statistical Modelling*, 9(4), 259-297.
- [27] Fay, M. P. 2014. interval: Weighted logrank tests and NPMLE for interval-censored data [Computer software manual]. Retrieved from <https://CRAN.R-project.org/package=interval> (R package version 1.1-0.1), 2014.
- [28] Anderson-Bergman, C. 2017. icenReg: Regression Models for Interval Censored Data in R. *Journal of Statistical Software*, 81(12), 1-23.
- [29] Delord, M. 2017. MIICD: Data Augmentation and Multiple Imputation for Interval Censored Data [Computer software manual]. Retrieved from <http://CRAN.R-project.org/package=MIICD> (R package version 2.4).
- [30] Bogaerts, K., Komàrek, A., Lesaffre, E. 2018. Survival analysis with interval-censored data. A practical approach with examples in R, SAS, and BUGS. 1st edition. CRC Press by Taylor and Francis Group, 584s.
- [31] So, Y., Johnston, G., Kim, S. 2010. H. Analyzing Interval Censored Survival Data. *SAS Global Forum Paper* 257.
- [32] Guo, C., So, Y., Johnston, G. 2014. Analyzing Interval-Censored Data with The ICLIFETEST Procedure. *Paper SAS279-2014*.
- [33] Yang, X. 2017. Analyzing interval-censored survival-time data in Stata. [https://www.stata.com/meeting/baltimore17/slides/Baltimore17\\_Yang.pdf](https://www.stata.com/meeting/baltimore17/slides/Baltimore17_Yang.pdf). (Erişim Tarihi: 10.03.2018)
- [34] Murtaugh, P., Dickson, E. R., Dam, G. V., Malinchoc, M., Grambsch, P. M., Langworthayn A. and Gips, C. H. 1994. Primary Biliary Cirrhosis: Prediction of Short-term Survival Based on Repeated Patient Visits. *Hepatology*, 20, 126-134.
- [35] Turnbull, B. W. 1976. The Empirical Distribution with Arbitrarily Grouped Censored and Truncated Data. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B*, 38(3), 290-295.
- [36] Hoel, D. G., Walburg, H. E. 1972. Statistical Analysis of Survival Experiments. *Journal of National Cancer Institute*, 49, 361-372.
- [37] Carvalho, J. C., Ekstrand, K. R., Thylstrup, A. 1989. Dental Plaque and Caries on Occlusal Surfaces of First Permanent Molars in Relation to Stage of Eruption. *Journal of Dental Research*, 68(5), 773-779.
- [38] Kim, M. Y., De Gruttola, V. G., Lagakos, S. W. 1993. Analyzing Doubly Censored Data with Covariates, with Application to AIDS. *Biometrics*, 49(1), 13-22.
- [39] Betensky, R. A., Finkelstein, D. M. 1999. A Non-Parametric Maximum Likelihood Estimator for Bivariate Interval Censored Data. *Statistics in Medicine*, 18(22), 3089-3100.
- [40] Goggins, W. B., Finkelstein, D. M. 2000. A Proportional Hazards Model for Multivariate Interval-Censored Failure Time Data. *Biometrics*, 56, 940-943.
- [41] Meyns, B., Jashari, R., Gewillig, M., Mertens, L., Komàrek, A., Lesaffre, E., Budts, W., Daenen, W. 2005. Factors Influencing The Survival of Cryopreserved Homografts. The Second Homograft Performs as Well as the First. *European Journal of Cardio-thoracic Surgery*, 28(2), 211-216.
- [42] Goethals, K., Ampe, B., Berkvens, D., Laevens, H., Janssen, P., Duchateau, L. 2009. Modeling Interval-Censored, Clustered Cow Udder Quarter Infection Times through the Shared Gamma Frailty Model. *Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics*, 14(1), 1-14.
- [43] Hough, G. 2010. Sensory shelf life estimation of food products. 1st edition. Boca Raton: CRC Press, 264s.
- [44] Karvanen, J., Rantanen, A., Luoma, L. 2014. Survey Data and Bayesian Analysis: A Cost-Efficient Way to Estimate Customer Equity. *Quantitative Marketing and Economics*, 12(3), 305-329.
- [45] Groeneboom, P., Wellner, J. A. 1992. Information bounds and nonparametric maximum likelihood estimation. Basel: Birkhäuser-Verlag, 130s.
- [46] Huang, J., Wellner, J. A. 1997. Interval Censored Survival Data: A Review of Recent Progress. *Proceedings of the First Seattle Symposium in Biostatistics: Survival Analysis*, eds. Lin, D. and Fleming, T. Springer-Verlag, New York, 123-169.
- [47] Sun, J. 1998. Interval Censoring. *Encyclopedia of Biostatistics*, John Wiley, 1st Edition, 2090-2095.
- [48] Sun, J., Zhao, Q., Zhao, X. 2005. Generalized Log Rank Tests for Interval-Censored Failure Time Data. *Scandinavian Journal of Statistics*, 32(1), 49-57.
- [49] Yu, Q., Li, L., Wong, G.. 2000. On Consistency of Self-Consistent Estimator of Survival Functions with Interval-Censored Data. *Scandinavian Journal of Statistics*, 27(1), 35-44.
- [50] Schick, A., Yu, Q. 2000. Consistency of the GMLE with Mixed Case Interval-Censored Data. *Scandinavian Journal of Statistics*, 27(1), 45-55.

- [51] Wellner, J. A. 1995. Interval censoring case 2: alternative hypotheses. *Analysis of Censored Data* (Pune, 1994/1995), eds. H. L. Koul and J. V. Deshoande, IMS Lecture Notes, Monograph Series 27, 271-219.
- [52] Dinse, G. E., Lagakos, S. W. 1983. Regression Analysis of Tumor Prevalence Data. *Applied Statistics*, 32, 236-248.
- [53] Keiding, N. 1991. Age-specific Incidence and Prevalence: A Statistical Perspective (with discussion). *Journal of the Royal Statistical Society, Series A*, 154, 371-412.
- [54] Keiding, N., Begtrup, K., Scheike, T. H., Hasibeder, G. 1996. Estimation from Current Status Data in Continuous Time. *Lifetime Data Analysis*, 2, 119-129.
- [55] Shiboski, S. C., Jewell, N. P. 1992. Statistical Analysis of the Time Dependence of HIV Infectivity Based on Partner Study Data. *Journal of the American Statistical Association*, 87, 360-372.
- [56] Diamond, I. D., McDonald, J. W., Shah, I. H. 1986. Proportional Hazards Models for Current Status Data: Application to the Study of Differentials in Age at Weaning in Pakistan. *Demography*, 23, 607-620.
- [57] Diamond, I. D., McDonald, J. W. 1991. The analysis of current status data. *Demographic Applications of Event History Analysis*, eds. Trussel, J., Hankinson, R. and Tilton, J. Oxford University Press: Oxford, U.K.
- [58] Sun, J. 2006. The statistical analysis of interval-censored failure time data. *Statistics for Biology and Health*, Springer, New York, 304s.
- [59] Dil, E. 2019. Boylamsal ve yaşam verilerinin parametrik bileşik modellemesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64s.

## ***Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller (Primulaceae/ Çuhaçiçeğigiller) Taksonunun Anatomik, Mikromorfolojik ve Palinolojik Karakterlerinin İncelenmesi**

Derviş ÖZTÜRK\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mahmudiye Atçılık MYO, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 26040, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 29.11.2019, Kabul / Accepted: 04.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### **Anahtar Kelimeler**

Anatomi,  
*Cyclamen coum*,  
Mikromorfoloji,  
Türkiye

**Özet:** Primulaceae familyasına ait *Cyclamen* L. cinsinin Türkiye’de 12 taksonu yetişmekte olup, bu türlerin 6’sı endemiktir. Bu araştırma *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller taksonunun anatomik, palinolojik ve mikromorfolojik özellikleri belirlenerek *Cyclamen* L. cinsinin taksonomisine katkı sağlamak amacıyla yapılmıştır. *C. coum* subsp. *coum* Miller alt türünün polenlerin tetrakolporat, sferoidal özelliğindedir. *C. coum* subsp. *coum* Miller’ un kök enine, yaprak enine, pedisel ve petiol enine kesitleri ile anatomik çalışmaları ilk kez yapılmıştır. Çalışmada *C. coum* subsp. *coum* Miller taksonundan alınan enine ve yüzeysel kesitler sonucunda kök, gövde ve yapraklarda bulunan hücrelerin hem katman sayısı hem de büyüklük bakımından durumları gözlenmiştir. Petiolden alınan enine kesitlerde kollenkimanın varlığı ve iletim demetlerinin ışınsal dağılması ve yaprak yüzeysel kesitlerinde epidermis hücrelerinin poliedrik olması ile karşılaştırılan diğer türlerden ayrılmıştır. Mevcut araştırmada elde edilen morfolojik bulgular, genel olarak sayısal verilerde Türkiye Florası’nda verilenlerle tutarlıdır.

## **Investigation of Anatomical, Micromorphological and Palynological Characteristics of *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller (Primulaceae/ Çuhaçiçeğigiller) Taxon**

### **Keywords**

Anatomy,  
*Cyclamen coum*,  
Micromorphology,  
Turkey

**Abstract:** *Cyclamen* L., the genus of the Primulaceae family has 12 species growing in Turkey, of which 6 are endemic. In this research the anatomical, palynological and micromorphological features of the *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller taxon belonging to the genus *Cyclamen* L. were determined to contribute to the taxonomy of the genus. The pollen of the *C. coum* subsp. *coum* Miller species is tetracolporate, spheroidal. Anatomical studies of *C. coum* subsp. *coum* Miller with root transverse, leaf transverse, pedicel and petiol cross sections were made for the first time. In the study, as a result of transverse and superficial sections taken from *C. coum* subsp. *coum* Miller taxa, the cells in stem, stem and leaves were observed both in terms of layer number and size. The presence of collenchyma in transient sections from petiole and the diffusion of the conduction bundles and the polyderricity of epidermis cells in leaf superficial sections are different from other species. Morphological findings obtained in the present study was generally consistent with that given in the Flora of Turkey in numerical data.

### **1. Giriş**

*Cyclamen* L. cinsi daha önce Myrsinaceae familyası altında sınıflandırılmış, ancak yakın zamanda Primulaceae familyası altında yeniden sınıflandırılmıştır [1]. *Cyclamen*, doğada doğal olarak bulunan ve bahçelerde yaygın olarak yetiştirilen parlak, petalleri farklı renklerde olan yaklaşık 21 takson çok yıllık bitki türünün bir cinsidir. Bu cinsin

üyeleri, yaprak ve çiçeklerinin güzelliğinden dolayı popüler bir süs bitkisidir. Bu amaçla yetiştirilen birçok kültürel form vardır [2, 3]. Ülkemizde doğal olarak yetişen türlerinin bir kısmı süs bitkisi (*C. alpinum*, *C. persicum*, *C. cilicicum*) olarak Avrupa ülkelerine, özellikle de Hollanda’ya ihraç edilmektedir [4-7]. *Cyclamen* yumruları büyük miktarlarda toksik saponine sahiptir [8]. Bunun yanı sıra bu bitkilerden antosiyaninler, terpenler ve

\*İlgili yazar: dozturk@ogu.edu.tr

glikozit bileşenleri de izole edilmiştir [9-11]. Süs bitkilerinde önemli bir yere sahip olduğu gibi, içerdiği bileşiklerden dolayı sıklamenler medikal alanda kullanılan bitkiler arasındadır [12]. Yer somunu öncelikle Akdeniz'in etrafına dağılmıştır, ancak Hazar Denizi kıyılarına kadar doğuya doğru uzanır ve Güneybatı Anadolu'da *Cyclamen* cinsi sıkça "sıklamen, domuzturpu, topalak, yersomunu" olarak bilinir [13].

*Cyclamen* cinsi, Türkiye'de 12 takson ile temsil edilir ve bunlardan 6'sı (*C. repandum* Sm-in Sibth. & Sm., *C. parviflorum* Pobed, *C. pseud-ibericum* Hildebr, *C. trochopteranthum* O. Schwarz, *C. cilicicum* Boiss & Heldr., *C. mirabile* Hildebr.) Anadolu'ya özgüdür [14-18]. Sınıflandırmada Angiosperm Filogeni Grubu III (APG3) sistemi kullanılmıştır. Bu sistem yakın ilişkisi olan büyük taksonomik aralıkları düzenlemektedir. APG3 sistemine göre *C. coum* subsp. *coum* Miller taksonu *C. coum* olarak yayınlanmıştır. 9 Ekim 1991'de Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren ve halen yürürlükte olan "Doğal Çiçek Soğanlarının Sökümü, Üretimi ve İhracatına Ait Yönetmelik" e göre *C. hederifolium*, *C. coum* ve *C. cilicicum* bir kota sistemi çerçevesinde doğadan toplanarak ihraç edilmesine izin verilmektedir [19-20]. Bilecik il sınırları içerisinde yer alan *C. coum* subsp. *coum* Miller lokal olarak bulunmasına rağmen çok nadir ve tehlike altında olan bir tür değildir [14, 21]. Bu çalışmada amacımız bir süs bitkisi olarak kullanılabilir potansiyele sahip ve üretim çalışmalarının yapılmasına katkısı olacağını düşündüğüm *C. coum* subsp. *coum* Miller' un alınan anatomik kesitler ilk kez aslına uygun şekilde kurutmak için kritik noktada kurutulmuş taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir.

*Cyclamen coum* Miller, Gard. Dict. ed. 8, no. 6 (1768). Meikle in J. Roy. Hort. Soc. 90:296 (1965). Syn: *C. hyemale* Salisb., Prodr 118 (1796); *C. hiemale* Hildbr. In Gartenfl. 33:70 (1904). Ic: Bot. Mag. 1: 4 (1788); J. Roy. Hort. Soc. 90: f. 127 (1965).

## 2. Materyal ve Metod

Araştırma materyali olarak *Cyclamen* cinsine ait bitki örnekleri çiçeklenme Bozüyük'ten (Bilecik) ve çevresinden toplandı. Örnekler toplanırken her bir bitki örneğinin yumrulu kök, gövde, yaprak ve çiçeğe sahip olmasına dikkat edildi. Toplanan örneklerin morfolojik ölçümleri yapıldıktan sonra bir kısmı herbaryum kurallarına göre kurutulmuş herbaryum materyali haline getirildi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi herbaryumunda (OUEF:20214, 20215) saklanmaktadır. *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller tanımlanması için Türkiye Florası [14, 21] kullanılmıştır.

Arazi çalışması sırasında yapılan gözlemler, toplanan canlı örnekler, herbaryum örnekleri üzerinde yapıldı. Toplanan materyallerin bir kısmı, oda sıcaklığında bir

gece etil alkol ve glasiyal asetik asit (3:1) karışımında fikse edildi. Daha sonra materyaller %70 etil alkol içine alındı. Fikse edilmiş kök enine, gövde enine ve yaprak enine, yaprak alt ve üst kısımlarından el kesiti yöntemi uygulandı. Olympus CX31 ışık mikroskobu ile entellan ile daimi hale getirilen preparatların fotoğrafları görüntüledi.

Taze bitki örneklerinden bazıları morfolojik ölçümler için kullanılmış ve detaylı açıklamaları hazırlandı. Taze bitkiden alınan anatomik kesitler detaylı inceleme için öncelikle Leica EM CPD300 Kritik Nokta Kurutma Cihazı ile kritik noktada kurutuldu ve Hitachi Regulus 8230 marka Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile kesitler fotoğraflandı ve fotoğraflarla desteklenen türler için anatomik açıklamalar hazırlandı.

Palinolojik çalışmada *C. coum* subsp. *coum* Miller polenleri FE-SEM ile fotoğrafları çekildi. Polen numuneleri taze toplanan herbaryum örneklerinden elde edilmiştir. SEM incelemesi için, polen tanecikleri doğrudan çift taraflı karbon bant yapıştırılmış ve Leica EM ACE600 kaplama cihazımız ile altın/paladyum (Au/Pd)'la kaplanmıştır. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezindeki elektron mikroskopunda numunelerin fotoğrafları çekilmiştir.

Toplandığı lokalite: *Quercus cerris* L./Saçlımeşe ormanı, 1250 m, 03.04.2019, Camili yayla, Bozüyük, Bilecik.

## 3. Bulgular

*Cyclamen* cinsi, tuber ve rizumlu çok yıllık otsu bir bitkidir. Yapraklar uzun saplı, tüysüz, ovat, dairemsiyeye yakın veya böbrek şeklindedir. Tabandaki yapraklar tamamen kalp veya kenarları dişli-lob şeklindedir. Çiçekler tek, koltuklarda ve sarkıktır. Çiçek sapı uzun, çoğunlukla meyvede halkasal şekilde kıvrılmıştır. Çanak yapraklar derince 5 parçalıdır. Taç yapraklar morumsu, pembe veya beyaz, kısa bir yarıküresel tüp şeklindedir. Çiçeklenmede nadiren yüzeye dik olarak bağlı, taç yaprak parçaları tomurcuk halinde iken burulmuş ve güçlü bir şekilde geriye doğru kıvrıktır. Stamen 5, taç yaprağın tabanından bağlı; filamentleri çok kısa; anterler geniş, meyve durumu birbirine doğru yönelmiş şeklindedir. Ovaryum üst durumlu; stilus zayıf, genellikle anterleri geçmektedir. Kapsül geniş, uçta düzensiz bir yarılmış veya içeri doğru dişler 5 şeklinde kıvrılmıştır. Tohumlar süngersi yapıdadır. (Şekil 1, Tablo 1).

### 3.1. Morfolojik Bulgular

*Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller, yumrulu çok yıllık otsu bir bitkidir. Yapraklar uzun saplı, tüysüz, ovat,



**Tablo 1.** *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller taksonunun karşılaştırmalı biyometrik ölçümleri

Morfolojik Karakterler	Meikle, [13]	Tarafımızdan yapılan ölçümler
Yumru çapı	3.5 cm	
Yaprak boyu	2-5(-7) cm	4-7cm
Yaprak şekli	Yuvarlak veya genişçe kalpsi	Genişçe kalpsi
Korolla rengi	Soluk veya koyu eflatun, nadiren beyaz	Soluk eflatun
Korolla boyu	8-15(-17) mm	2-4 cm
Korolla şekli	Yumurta şeklinde-yuvarlağa yakın	Yumurta şeklinde

**Şekil 1.** *Cyclamen coum* Miller 1. Arazide görünümü, 2. Genel görünümü, 3. Çiçek morfolojisi

dairesiye yakın şeklindedir. Tabandaki yapraklar tamamen kalp veya kenarları lobudur. Çiçekler tek, çiçek sapı uzun, çanak yapraklar derince 5 parçalıdır. Taç yapraklar eflatun renkli, yarıküresel tüp şeklindedir. Çiçeklenmede taç yaprak parçaları güçlü bir şekilde geriye doğru kıvrıktır. Stamen 5, taç yaprağın tabanından bağlı; filamentleri kısadır. Ovaryum üst durumlu; stilus zayıf, genellikle anterleri geçmektedir. (Şekil 1, Tablo 1) [17].

### 3.2. Anatomik Bulgular

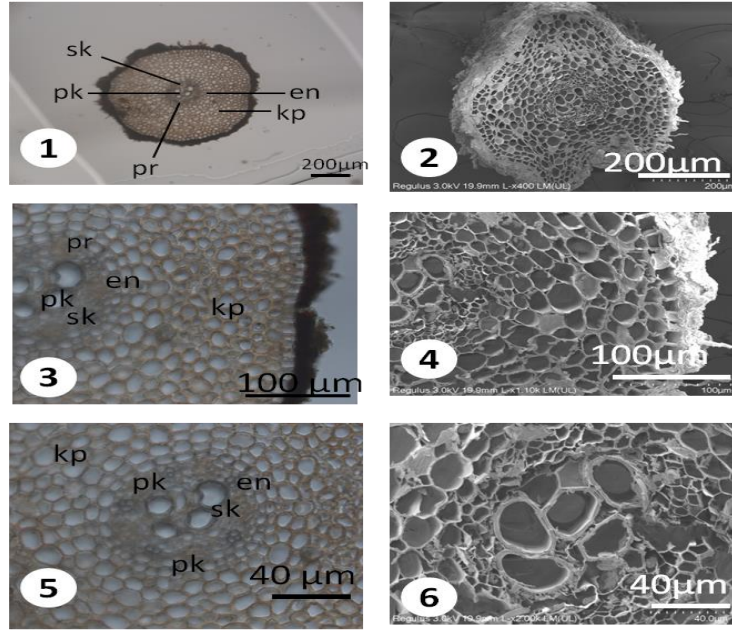
**Kök enine:** Epidermis hücreleri tek sıra halinde bulunup, oval veya dikdörtgen şekilli korteks parankiması hücrelerinden meydana gelmiştir. Hücre boyutları 10.24-23.55 x 21.72-30.68  $\mu\text{m}$ 'dir. Epiderminin altında oval, dikdörtgen şekillere sahip 110-140  $\mu\text{m}$  boyutlarında parankimatik hücrelerden oluşmuş 10-11 sıralı korteks tabakası yer almaktadır. Korteks tabakasının altında tek sıra halinde dikdörtgen şekilli 6.20-8.15 x 9.12-10.62  $\mu\text{m}$  boyutlarında endodermis hücreleri bulunmaktadır. Endodermis tabakasının altında tek sıra halinde yassılaştırmış perisikl hücreleri yer almaktadır. Perisikl hücrelerinin altında parankimatik hücrelerin arasında küçük boyutlarda floem elemanları yer

almaktadır. Merkeze doğru sekonder ksilem ve öze doğru primer ksilem iletim elemanları yer almaktadır. Ksilem elemanları oval şekilli olup 3.21-10.03 x 2.70-9.35  $\mu\text{m}$ 'dir. Öz bölgesi genellikle oval şekilli parankimatik özellikteki hücreler bulunmaktadır (Şekil 2, Tablo 2).

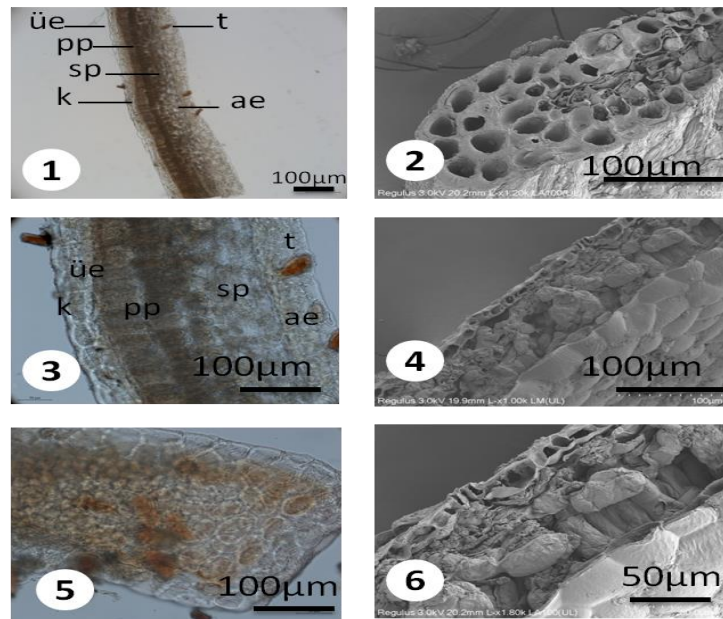
**Yaprak enine:** *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller' un yaprak enine kesitinde tek sıra halinde sıralanmış oval ve dikdörtgen şekilli alt ve üst epidermis tabakası bulunmaktadır. Üst epidermis tabakası çoğunlukla dikdörtgen şekilli olup 10.12 - 14.38 (12.25)  $\mu\text{m}$  x 30.64 - 40.22 (35.43)  $\mu\text{m}$  boyutları arasındadır. Palizat ve sünger parankimasının dizilişine göre yaprak bifasiyal tiptedir. Mezofil hücreleri üniform şeklindedir. Vasküler demetler, palizat ile süngerimsi doku arasında uzanır. Vasküler demet tipi kollateraldir. Palizat parankimi hücreleri genellikle 1-2 katmanlı, kloroplast açısından zengin ve 40.14 - 60.36 (50.25)  $\mu\text{m}$  x 20.15 - 26.55 (23.35)  $\mu\text{m}$  boyutta ve süngerimsi parankimi hücreleri 3-5 katmanlı, kloroplast bakımından fakir ve 18.20 - 30.60 (24.40)  $\mu\text{m}$  x 20.12 - 30.24 (25.18)  $\mu\text{m}$  boyutundadır. Stomalar anizositik tiptir (Şekil 3, Tablo 2).

**Tablo 2.** *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller 'un Anatomisinde Biyometrik/Mikrometrik ölçümler

Tür	Kök	Uzunluk (µm)			Genişlik (µm)	
		Min.-Mak.	Ort.	Min.-Mak.	Ort.	
<i>Cyclamen coum</i>	Kök	Epidermis	21.72 - 30.68	26.2	10.24 - 23.55	16.89
		Korteks	9.12 - 10.62	9.87	6.20 - 8.15	7.17
	Yaprak	Üst epidermis	33 - 55	45.5	24 - 46	35
		Alt epidermis	24 - 40	32	20 - 32	26
		Palizat P.	29 - 70	57.2	19 - 38	29.5
		Sünger P.	20 - 398	30.1	58 - 71	64.5
	Petiol	Epidermis	24.16 - 38.24	36.20	20.10 - 30.60	25.35
		Korteks	10.22 - 42.64	26.43	8.20 - 24.10	16.15
	Pedisel	Epidermis	22.28 - 36.64	29.46	16.30 - 28.44	22.36
		Korteks	12.20 - 40.46	36.33	8.40 - 26.40	17.40



**Şekil 2.** 1-3-5 *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller'un kök enine kesiti (ışık mikroskobu görüntüsü), 2-4-6 *Cyclamen coum* Miller kök enine kesiti (taramalı elektron mikroskobu görüntüsü). en: endodermis, pr: perisikl, pe: periderma, pk: primer ksilem, sk: sekonder ksilem, kp: korteks parankimasi



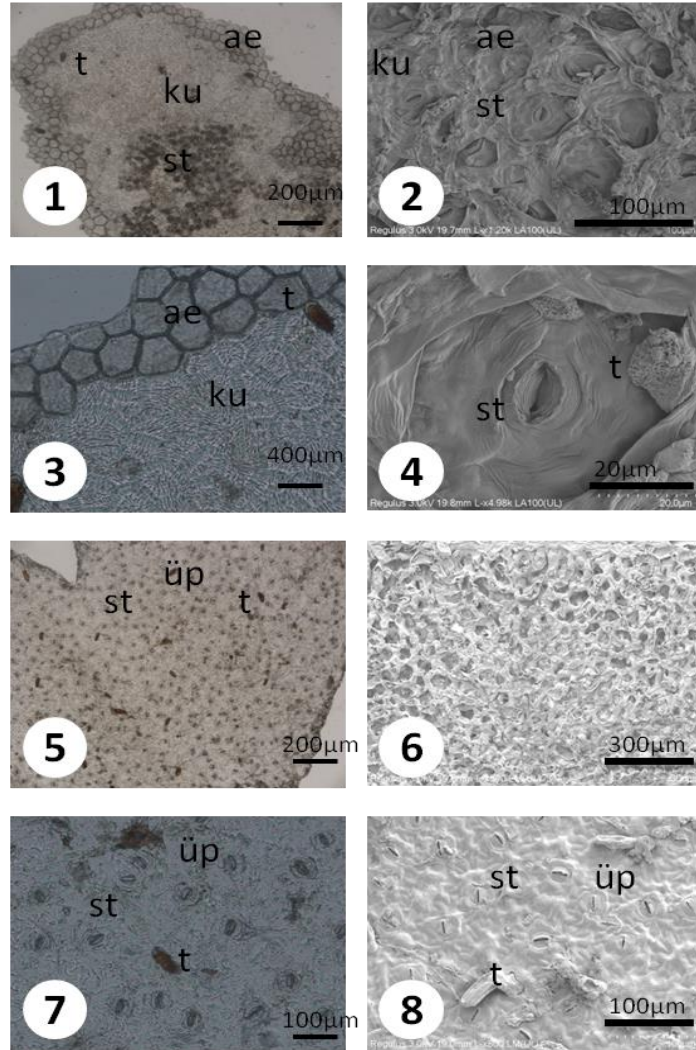
**Şekil 3.** 1-3-5 *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller yaprak enine kesiti (ışık mikroskobu görüntüsü), 2-4-6 *Cyclamen coum* Miller yaprak enine kesiti (taramalı elektron mikroskobu görüntüsü). t: tüy, k: kutikula, üe: üst epidermis, ae: alt epidermis, pp: palizat parankimasi, sp: sünger parankimasi.

Yaprak alt ve üst yüzeysel: *Cyclamen coum* subsp. *coum* Mill. yaprak alt ve üst yüzeysel kesitlerde hem üst hem de alt yüzeylerde kalın bir kutikula tabaka ile kaplanmıştır. Her iki epidermal yüzeyde birçok tüy vardır. Üst ve alt epidermisler, düzensiz, büyük, oval ve poliedrik hücreler içerir. Üst epidermisin hücreleri, alt epidermisin hücrelerinden daha büyüktür. Üst epidermal hücre 240-460 (350)  $\mu\text{m}$  x 330 - 550 (455)  $\mu\text{m}$  boyutunda, alt epidermal hücreler 200-320 (260)  $\mu\text{m}$  x 240 - 400 (320)  $\mu\text{m}$  boyutlarındadır (Şekil 4, Tablo 2).

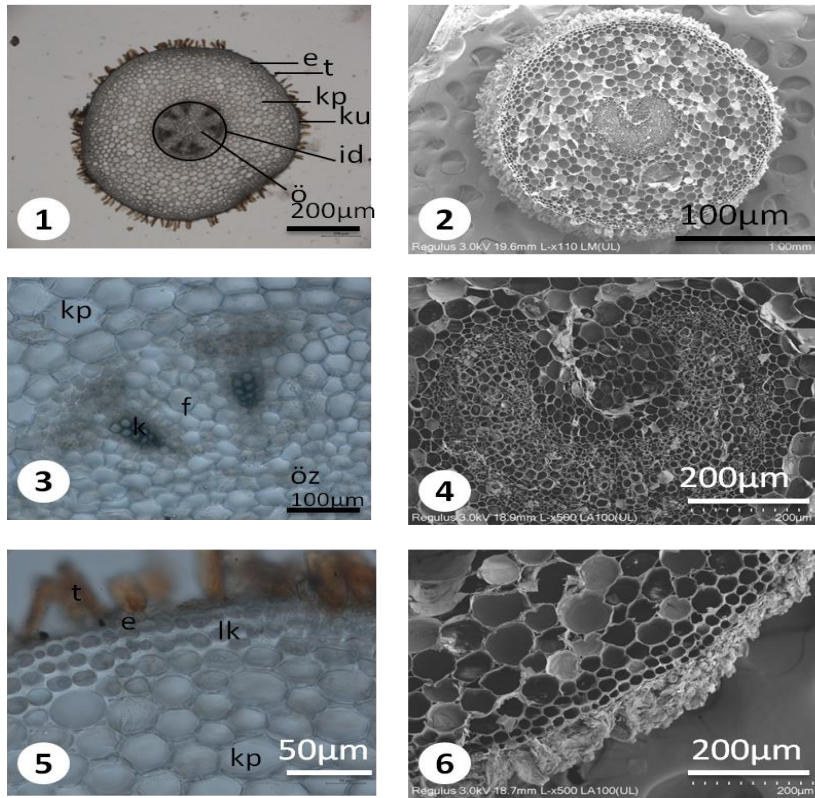
Yaprak sapı (petiol) enine: *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller yaprak sapı orta kısmından alınan enine kesitlerde yaprak üst yüzeylerde ince bir kutikula tabaka ile kaplıdır. Kutikulalarda çok fazla tek hücreli basit tüyler yer alır. Yaprak sapında epidermis, ince duvarlı oval veya açısız hücrelerle tek katmanlı, 20.10 - 30.60 (25.35)  $\mu\text{m}$  x 24.16 - 38.24 (36.20)  $\mu\text{m}$  boyutlarındadır. Korteks 10-12 katmanlı olup hücreler arası boşlukları olmayan büyük altıgen, oval veya orbiküler hücrelerden, 8.20 - 24.10 (16.15)  $\mu\text{m}$  x 10.22 - 42.64 (26.43)  $\mu\text{m}$  parankimatik hücrelerden

oluşur. İletim demetleri yalnızca bir tanedir ve yaprak sapının merkezinde bulunur. İletim demetlerinin öze doğru ksilem elemanları kortekse doğru ise floem elemanları yer almaktadır. Öz kısım kübik parankimatik hücrelerden oluşmaktadır (Şekil 5, Tablo 2).

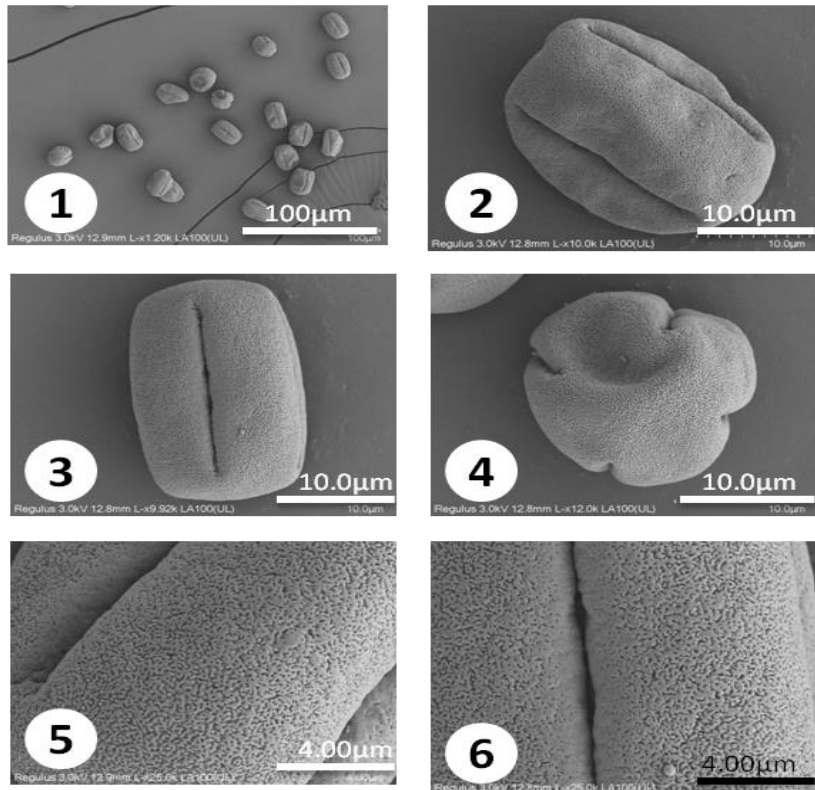
Çiçek sapı (pedisel) enine: *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller çiçek sapının orta kısmından alınan enine kesitlerde çiçek sapı üst yüzeylerde ince bir kutikula tabaka ile kaplıdır. Kutikulalarda çok fazla tek hücreli basit tüyler yer almaktadır. Çiçek sapında epidermis, ince duvarlı oval veya açısız hücrelerle tek katmanlı, 16.30 - 28.44 (22.36)  $\mu\text{m}$  x 22.28 - 36.64 (29.46)  $\mu\text{m}$  boyutlarındadır. Epidermisin altındaki hücrelerde yer yer levha kollenkiması çeper kalınlaşmaları bulunmaktadır. Korteks 12-14 katmanlı olup hücreler arası boşlukları olmayan büyük altıgen ve oval, 8.40 - 26.40 (17.40)  $\mu\text{m}$  x 12.20 - 40.46 (36.33)  $\mu\text{m}$  parankimatik hücrelerden oluşur. İletim demetleri 7-8 tane olup üçgen yapıda ve yaprak sapının merkezinde bulunur. Öz kısım kübik parankimatik hücrelerden oluşmaktadır (Şekil 5, Tablo 2).



**Şekil 4.** 1-3 *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller yaprak üst yüzelsel kesiti, 5-7 yaprak alt yüzelsel kesiti (ışık mikroskobu görüntüsü), 2-4 *Cyclamen coum* Miller yaprak alt yüzelsel kesiti, 6-8 yaprak alt yüzelsel kesiti (elektron mikroskobu görüntüsü). t:tüy, ku: kutikula, st: stoma, üp: üst epidermis, ae: alt epidermis



**Şekil 5.** 1-3-5 *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller pedisel enine kesiti (ışık mikroskobu görüntüsü), 2-4-6 *Cyclamen coum* Miller petiol enine kesiti (elektron mikroskobu görüntüsü). e: epidermis, t:tüy, ku: kutikula, kp: korteks parankiması, id: iletim demetleri, f: floem, k:silem, lk: levha kollenkima, ö: öz.



**Şekil 6.** *Cyclamen coum* subsp. *coum* Mill. palinolojik özellikler, 1. Genel görünüş, 2-3 ekvatorial görünüş, 4 polar görünüş, 5-6 ornamentasyon görünüşü.

### 3.3. Palinolojik Bulgular

*Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller polen taneleri tetrakolporat, sferoidaldir (Şekil 6). Polar eksen (P)

$13.80 \pm 1.20 \mu\text{m}$  ( $12.70 - 15.58 \mu\text{m}$ ), Ekvatorial eksen (E)  $13.18 \pm 0.72$  ( $12.76 - 15.08 \mu\text{m}$ ). P / E oranı 1,01' dir. Ekzin  $2.502 \mu\text{m}$  kalınlığında mikroretikülat, perforat ve fossulattır [22].

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada *Cyclamen coum* subsp. *coum* Miller' un morfolojik, anatomik ve palinolojik özellikleri araştırılmıştır. Morfolojik çalışmalardan elde edilen sonuçlar, bu türlerin "Türkiye Florası" ndaki bulguları ile karşılaştırılmıştır (Tablo 1), [14]. *C. coum* subsp. *coum* Miller' un morfolojik bulgularımız, genel olarak Türkiye Florası'nda [14] verilen verilerle tutarlıdır. Kökün enine kesitinde Çelemlı vd. [23] *C. pseudoibericum* Hildebr. türünü incelemiş ve peridermanın çok sıralı olduğunu belirtmişlerdir [23]. Korteks parankimasının altında yer alan tek sıralı endodermis tabakası Mammadov [24] *C. mirabile* Hildebr. türü ile yaptığı çalışmada kübik hücreler bulunmakta ve çalışmamızla benzerlik gösterirken Çelemlı vd. [23] *C. pseudoibericum* Hildebr. türünde silindirik hücreler yer almaktadır [3,13]. Yaprak ve çiçek sapı enine kesitlerinde Çelemlı vd. [23], Dusen vd. [25], Özbucak vd. [26] yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Yaprak yüzeyel kesitlerde Çelemlı vd. [23] ve Dusen vd. [25] yaptığı çalışmalarda epidermis hücreleri loblu olarak belirtmiştir [23, 25]. Çalışmamızda ise *C. coum* subsp. *coum* Miller' un epidermis hücrelerinin poliedrik olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca, *C. coum* subsp. *coum* Miller' un polen taneleri SEM kullanılarak incelenmiş ve Dusen vd. [25] *C. mirabile* Hildebr. türü ile yaptığı çalışmada benzerlik gösterirken, Özbucak vd. [26] yapılan çalışmada polen tanelerinin trikopolrat olduğunu belirtmiştir [23, 25]. *C. coum* subsp. *coum* Miller' un polenlerinin taramalı elektron fotoğrafları rapor edilmiştir. Dusen vd. [25] yaptığı çalışmada kök ve yaprak yüzeyel kesitlerinde kutikula üzerinde salgı tüyü olmayan basit tüyler çalışmamız ile benzerlik göstermektedir [23].

Bu çalışmada, *C. coum* subsp. *coum* Miller türüne ait kök, gövde, yaprak ve çiçek sapına ait anatomik özellikleri detaylıca verilmiştir. Yapılan bu çalışmanın, cinse ait yapılacak çalışmalarda yol göstereceği ve bulunan sonuçların cinsin sistematik sonuçlarına katkı sağlayacaktır.

#### Kaynakça

- [1] Källersjö, M., Gerquist, G., Anderberg A. A. 2000. Generic Realignment in Primuloid Families of the Ericales s.l.: A Phylogenetic Analysis Based on DNA sequences from three chloroplast genes and morphology. *American Journal of Botany* 87(9), 1325-1341.
- [2] Yesson, C., Toomey, N. H., Culham, A. 2009. *Cyclamen*: time, sea and speciation biogeography using a temporally calibrated phylogeny. *Journal of Biogeography* 36, 1234-1252.
- [3] Ekim, T., Koyuncu, M., Güner, A., Erik, S., Yıldız, B., Vural, M. 1991. Türkiye'nin ekonomik değer

taşıyan geofitleri üzerinde taksonomik ve ekolojik araştırmalar. TC Tarım ve Orman Köyişleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü, İşletme ve Pazarlama Dairesi Başkanlığı, 111.

- [4] Tanker, M., Tanker, N. 1990. *Farmakognozi*. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 65(2), 301-302.
- [5] Aktan, T., Altan, Y. 2011. Yenisehir (Bursa) Mezarlıklarının Doğal Süs Bitkileri-Ornamental Plants of The Graveyards of Yenisehir (Bursa). *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 31-39.
- [6] Boztok, Ş. 2002. Siklamen (*Cyclamen persicum*)'de Çiçeklenme Üzerine Giberelek Asitin Etkisi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 39(3).
- [7] Yesson, C., Culham, C. 2006. A phytoclimatic study of *Cyclamen*. *BMC Evolutionary Biology*, 6, 72, (23).
- [8] Ishizaka, H., Yamada, H., Sasaki K. 2002. Volatile compounds in the flowers of *Cyclamen persicum*, *C. purpurascens* and their hybrids. *Scientia horticulturae*, 94(1-2), 125-135.
- [9] Dall'Acqua, S., Castagliuolo, I., Brun, P., Ditadi, F., Palù, G., Innocenti, G. 2010. Triterpene glycosides with in vitro anti-inflammatory activity from *Cyclamen repandum* tubers. *Carbohydrate research*, 345(5), 709-714.
- [10] Altunkeyik, H., Gülcemal, D., Masullo, M., Alankus-Caliskan, O., Piacente, S., Karayıldırım, T. 2012. Triterpene saponins from *Cyclamen hederifolium*. *Phytochemistry*, 73, 127-133.
- [11] Özhatay, N. 2000. Yabani siklamenler. *Sky Life*, 1,2.
- [12] Polat, G. 2016. *Cyclamen coum* Subsp. *coum* Mill. Taksonunun Bazı Anatomik ve Ekofizyolojik Karakterlerinin Farklı Yükseltlerdeki Fenotipik Esnekliğinin Karşılaştırılması, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 45-47s, Ordu.
- [13] Meikle, R. D. 1978. *Cyclamen* L. Davis P. H. ed. 1978. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, Edinburgh University Press, Edinburgh, 6, 128-135s.
- [14] Ekim, T. 2000. *Cyclamen* L. Güner A, Özhatay N, Ekim, T., Başer, K. H. C. ed. 2000. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, Edinburgh University Press, Edinburgh, 11, 184s.
- [15] Öztürk, D. 2012. The International Plant Names Index (IPNI). <http://ipni.org/urn:lsid:ipni.org:names:700707-1>, (Erişim Tarihi: 10.06.2019).
- [16] Güner, A., Aslan, S. 2012. Türkiye bitkileri listesi:(damarlı bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları.

- [17] Davis, P. H. 1978. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburg University Press, 6, 128-134.
- [18] Mathew, B., Özhatay, N. 2001. Türkiye'nin Sıklamenleri, Türkiye'de Doğal Olarak Yetişen Sıklamen Türlerinin Tanıtım Rehberi. Doğal Hayatı Koruma Derneği, İstanbul, 32s.
- [19] Şahin, O., Bürün, B. 2010. *Cyclamen alpinum* (hort. Damman ex Sprenger, 1892)'un Morfolojisi, Ekolojisi ve Sitolojisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 5(1), 5-15.
- [20] Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z., Adıgüzel, N. 2000. Red Data of Turkish Plants. The Council of Protecting the Turkish Nature Press, Ankara, 18, 96s.
- [21] IUCN 2001. IUCN Red List Categories: Version 3.1. IUCN Species Survival Commission. IUCN, Gland, Switzerland and Cambridge, UK.
- [22] Wodehouse, R. P. 1935. Pollen Grains. Mc Graw Press, New York, 106-109s.
- [23] Çelemlı, Ö.G. 2015. Anatomy, Palynology of Endemic *Cyclamen pseudoibericum* Hildebr. İn Mediterranean Phytogeographic Region of Turkey and Chemical Analysis of Its Tuber Extracts. Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 43(2), 105-113.
- [24] Mammadov, R., Dusen, O., Ozay, C. 2016. Autoecological characteristics of *Cyclamen mirabile* Hildebr.(Primulaceae)= an endemic species of Turkey. Resource Ecology, 4(1), 1-9.
- [25] Dusen, O. D., Gurcan, B., Mammadov, R. 2014. Morphology, Anatomy and Palynology of endemic *Cyclamen mirabile* hildebr. (Primulaceae) in South-West Turkey. Bangladesh Journal of Botany, 43(3), 243-247.
- [26] Özbucak, T. B., Polat, G., Akçın Ö. E., Kutbay, H. G. 2017. The effects of elevation on the morpho-anatomical and ecological traits in *Cyclamen coum* subsp. *coum* Mill. populations in the central black sea region of Turkey in contrasting habitats. Polish Journal of Ecology, 65(2), 211-227.

## Examining Spatial Efficiency of Cities Using Fractal Dimension

Gizem Erdoğan\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>İzmir Democracy University, Faculty of Architecture, Department of Urban and Regional Planning, İzmir, Turkey

(Alınış / Received: 18.11.2018, Kabul / Accepted: 22.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Keywords

Fractal dimension,  
Urban growth,  
Urban morphology,  
Space-filling efficiency

**Abstract:** The dynamic structure of the urban changes and the specification of the parameters affecting this process facilitate the perception, designing and description of the space. The aim of this study is to discuss the urban growth phenomenon based on sustainability principle and the urban macroforms, shaped as the spatial reflection of this phenomenon. The study aims at developing a method suggestion for urban space analysis under the frame of the determined acceptances and limitations to be able to attain these purposes. In this sense, 29 randomly chosen cities are defined as samples fractal sizes are measured. The comparable parameters groups, which are considered to affect the space-filling efficiency of the urban macroforms is formed and whether there is a reasonable relation between fractal dimension value, which is admitted to be the criterion of space-filling efficiency through multiple direct regression analysis. The study is considered to contribute, accompanied by urban macroform parameters which are shaped as urban growth phenomenon and spatial reflection of that phenomenon, over the organization of the space and leading the development. Furthermore, fractal parameter considered that a new method approach based on the space-filling efficiency presented will have a leading role in the future for urban planning.

## Kent Makroformlarının Mekânı Kullanma Verimliliklerinin Fractal Boyut ile İncelenmesi

### Anahtar Kelimeler

Fraktal boyut,  
Kentsel büyüme,  
Kentsel morfoloji,  
Mekânsal verimlilik

**Özet:** Kentsel mekân, kullanıcı ve fiziksel çevrenin birbirini etkilemesi ile vücut bulur. Kentsel mekândaki bu değişimler, farklı yerleşmelerin kendilerine özgü dokular geliştirmesine neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı, sürdürülebilirlik ilkesi temelinde kentsel büyüme olgusu ve bu olgunun mekânsal yansıması olarak biçimlenen kentsel makroformlarının göstergeler eşliğinde fraktal boyut ve regresyon analizleri yoluyla tartışılması ve mekânsal verimlilik açısından yorumlanmasıdır. Çalışma, bağlamda ulaşabilmek için belirlenen kabuller ve kısıtlılıklar çerçevesinde mekânsal verimlilik analizine yönelik yöntem önerisi geliştirilmesi hedeflemektedir. Bu kapsamda, Dünyada en yoğun nüfuslu ilk 500 kent arasından rastgele seçilmiş farklı dinamiklere sahip 29 kent örneklem olarak belirlenmiş, seçilen kentlerin uydu fotoğrafları üzerinden kentleşme lekeleri üzerinden belirlenmiş fraktal boyutları ölçülmüştür. Örneklem kentler için kentsel makroformların mekânsal verimliliğine etki edebileceği öngörülen karşılaştırılabilir sosyo-ekonomik göstergeler seti oluşturulmuş ve mekânsal verimliliğin ölçütü kabul edilen fraktal boyut değeri ile bu göstergeler arasında anlamlı ilişki olup olmadığı çoklu doğrusal regresyon analizi ile ölçümlenmiştir. Çalışmanın, kentsel makroformların göstergeler eşliğinde kentsel mekânın organizasyonu ve gelişimini yönlendirmesi üzerinde karar vericiler ve mekânsal plancılar için katkıları bulunacağı düşünülmektedir. Aynı zamanda, fraktal parametrelerin gelişmekte olan ülkelerin kentsel teorileri ve planlamaları açısından yardımcı olacağı, ortaya konulacak mekânsal verimlilik temelli yeni bir yöntem yaklaşımının gelecekte kentsel sistemlerin yönetimi ve kent planlama açısından da yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

## 1. Introduction

The urban population, which is rapidly increasing in parallel with the changing and transforming socio-spatial and economic priorities of the phenomenon of urbanization, and the spatial distribution problem of this population, can be regarded as one of the most controversial issues in the world today. From this point of view, it is possible to say that the spatial development demands and trends based on radical increases in the urban population ratio cause adverse effects on the environmental footprint. With the Industrial Revolution of the nineteenth century, urban growth became the main topic and gained even more momentum following the World War 2, especially in the context of urban renewal, restructuring and efforts to establish new cities. Thus, in the twentieth century, the main topic of the urban planning agenda was the emphasis on limiting the phenomenon of urban growth. Within this emphasis, the principle of sustainability come into prominence for the protection of natural and cultural heritage.

In the twenty-first century, which is described as "Millennium" of the cities, it is observed that the urban growth phenomenon continues to grow with urban deprivation, poverty and violence. In this process, it is possible to observe that with the rapid population increase parallel to the rapid urbanization movements, the cities have gained a spatial identity that grows uncontrolled in widespread areas while consuming natural resources. As a matter of fact, when the urban growth rates are examined, it can be seen that the world urban growth rate is 2.50% [1]. This ratio is more than three times higher than the average of the developed countries at 0.70% and the urban growth rate in the underdeveloped countries is higher than the world urban growth rate at 3.30% [1].

According to UNFPA 2000 data; It is recorded that in 1999, 47% of the world population (about 2.8 billion people) lived in urban areas and the population living in cities increased by about 60 million people every year. According to the results of the United Nations Population Fund 2014, if this trend continues, it is expected that the population living in cities will reach 3 billion by 2030 [1].

Academic research findings that are based on population growth, urbanization and level of development indicate that 2 people live in urban areas in developing countries, for every single person lives in the city in developed countries. If this trend continues, it is expected that by 2034 the proportion of the urban population in the developed countries to the urban population in the developing countries will be 1 in 4 [2].

It is clear that as the disparities in income distribution balance continue in the developed-welfare / underdeveloped-poverty dilemmas that

exist in the world countries, immigration from rural areas to urban areas and urban population will continue to increase. It will be possible to observe the obvious effects of this urbanization tendency in the coming years especially in the big cities of developing countries such as China and India.

In the light of the findings and evaluations above, if the urbanization and population growth trends continue at the same pace, it is clear that there will be problems such as destruction of natural habitats (agricultural areas and forests) and deterioration of environmental balance, pollution in the urban areas and that will cause serious problems on housing and work areas, transportation and traffic, healthcare and education. From this perspective, it can be said that the current agenda and interest of urban researchers focuses on "what the socio-economic and environmental consequences of the changing rural-urban distribution of the world population might be" and "how to control rapidly growing cities".

The aim of this study is to analyze the urban growth phenomenon based on the sustainability principle and the urban macroforms shaped as spatial reflection of this phenomenon by means of fractal dimension and regression analysis and evaluating in terms of spatial efficiency. More precisely, explaining the factors affecting the spatially compact (concentrated, collective) development of the urban macroform with geographic information systems which is accompanied by fractal dimension and regression analysis using a set of indicators. In the study, it is considered that the information obtained through the examination of the physical texture will contribute to the organization and development of the urban area.

Within this scope, twenty-nine (29) cities with different dynamics which are randomly selected from the first five hundred (500) cities with the most densely populated areas in the world were identified as samples. For the sample, a set comparable indices that could influence the spatial efficiency of urban macroforms was measured and regression analysis was used to determine whether there is a significant relationship between the fractal dimension value considered as the measure of spatial efficiency and these indicators (parameters).

In this context, 6 (six) key indicators (parameters): (1) Elevation / altitude of the cities from the sea, (2) Per capita national income of the countries, (3) Origin / age of cities, (4) The total area of the countries, (5) Number of vehicles per 1000 people, (6) Unit prices in m<sup>2</sup> of land in the cities, were selected out of the sixty-seven (67) variables tested with the purpose of explaining the fractal dimension of urban macroforms across the sample.

In the context of geographical information systems, spatial data (macroform size / settlement pattern) of



selected cities was created with ArcGIS 10.0 program. These data has been measured in the context of the fractal dimension using the open source FRACTALYSE program developed by research center ThéMA "Mobility, Urban and Transportation" and written by Gilles Vuidel.

In addition to being a simple, useful and powerful tool to measure, the fractal dimension method is a preferred method because it enables comparison of fractal based parameters calculated with different fractal methods, interpretation of spatial difference changes with the indicators in addition to comparison of urban form at different times. Regression analysis has been used as a supporting statistical method to examine the relationship between the fractal dimension and the indicators that are expected to affect urban growth. It is a statistical analysis technique used for estimating the relevance and direction of the relationship between two and / or more indicators with cause and effect relation between them, and for estimates about the related subject.

## 2. Theoretical Framework

In this study, it is aimed to develop a method proposal for the analysis of the urban space, which will contribute to the understanding of the dynamic structure of the city. The intended method is based on the assumption that the city has a fractal structure. It focuses on the physical structure of the city and takes it as a dynamic and complex system.

The concept of urban macroform is residential patterns that are shaped based on spatial and functional relations that are redefined from urban growth. This pattern is shaped and directed by urban development-growth dynamics and urban production, consumption, and waste associations. It can be said that the urban macroform mainly shows 2 (two) different tendencies. The first one is a compact (concentrated, collective) development model, defined as high density, single-centered development [3]. The second is the process of spreading, which transforms the natural resource areas of the urban settlement pattern into structured areas. This process can be interpreted by the concept of urban sprawl.

Many factors affecting the urban macroform have been revealed by studies. Transportation [4,5,6], urban density [4,5,7,8,9,10], accessibility [11], energy consumption [4,5], socio-economic factors; Household income [13], gasoline consumption [4], labor force [13,14,6] are variables that are related to the urban macroform by various researchers. The concept of "urban macroform" in the context of this research expresses urban spots which show a compact / sprawled settlement pattern in the context of spatial productivity and the efficiency of using the space is questioned.

Spatial efficiency is often defined as use of space [15,16]. The concept of spatial efficiency, which is often used as an architectural term, includes the distribution of the composition created by the constituent elements of the building at the architectural scale and keeping each other in balance despite the usefulness of the space. There are two important points in terms of urban planning. The first is the land use efficiency and the second is the floor space efficiency, which is the ratio of the gross floor space usage to the total space utilization.

It is also possible to measure the use of the ground area and land use distribution to measure spatial efficiency, as well as the economic-based spatial value [16].

Measuring the concept of "spatial productivity", which is considered in the scope of this research, is based on the urbanization pattern, i.e., the use of the ground area. It is possible to say that the measurement of the use of the ground area can be made by many different methods such as change of land use, logistic regression, fractal dimension, etc. In this study, spatial efficiency is measured by fractal dimension.

Fractals are irregular shapes that can have different forms depending on the scale. The inability of Euclidean measurements to capture the nature of irregular shapes reveals the concept of fractal dimension. Fractal dimension (Hausdorff-Besicovitch dimension) is a statistical magnitude that measures how well a space of a fractal which is defined by Hausdorff and Besicovitch is filled [17]. Fractal dimension is used as a powerful tool for geographical modeling and spatial analysis in urban studies for a long time [18,19,20,21,22,23]. Fractal dimension is seen as a very effective, easy and economical measurement technique in terms of more refined and accurate measurement of space structure compared to Euclidean geometry. Fractal geometry measures the degree of independent complexity from formal differences and can evaluate the interactions between space elements and the process of formation. Fractals aren't at the core of the structure of the urban form, but are seen as a consequence of urban evolution [24]. Fractal geometry is preferred by researchers because it can explain all of the layers, systems, and forms that make up the city. In the study's research resources and method section, more detailed explanations of the measurement of fractal geometry and fractal dimension have been made.

According to the urban fractal dimension theory, the city has a sprawl as the fractal dimension approaches 1, and a compact structure as it approaches 2. In this study, the concept of fractal dimension was used to measure the compact (concentrated) or sprawled (scattered) state of the urban space as an indicator of efficiency.

One of the factors limiting work is the limitation in the availability of comparable data in the context of indicators for the cities identified in the sample. In order to overcome this limitation, the data were used based on the country's local data of the selected cities.

Second restrictive factor is the inability to find data that belongs to the same periods for all of the indicators. In this context, the current data for the period 2010-2014 is based on in order that the parameters used within the scope of the study are meaningful and periodically comparable. Only the 2009 data for gross national product purchasing parameters, which is the most up-to-date data, is based on this study.

Thirdly, urban growth methods based on remote sensing method and land use have been used to generate city stains produced by digitizing 2012 images from GoogleEarth satellite images because of being easily accessible, up-to-date and reliable source due to limitations such as time, financing and absence of single sourced images of the same period.

### 3. Material and Method

In this section of the study, the methods used for fractal dimension analysis of the twenty-nine cities selected from the results obtained from literature searches will be explained. In the study, a box counting algorithm was used for fractal dimension analysis and a multiple linear regression method was used to establish linkage with urban growth.

Linear regression in terms of variables is used in the study. Regression is the task of establishing a correlation (relationship) between a variable and one or more variables [25]. Regression analysis is the estimation of the behavior of a variable using a model and the mathematical determination of the relationship between two or more events assumed to be related. It refers to the development of a mathematical approach to describe the behavior of a variable of interest (Şehirlioğlu, 2008). In any system where variable quantities are present, there may be hard to understand functional relationships between variables. The effects of these variables on others are approximated by mathematical functions.

When multiple independent variable models are used, the multiple regression formula is written as:

$$Y = \alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (1)$$

In this formula,

Y: Dependent variable,

X<sub>i</sub>: Independent variable,

b<sub>0</sub>: The value that the dependent variable can take when X = 0,

b<sub>i</sub>: Regression coefficient for variable i,

e : Term of error (mean = 0 and variance = s<sub>2</sub>),

“ε” is the total effect on random variables over Y that can not be determined in the regression plane. It is the difference between the actual value for the dependent variable in each observation pair and the value predicted by the model. The assumptions about the error term (ε) are that the expected value of ε is 0, the successive values of ε are independent of each other, the variance of ε (σ<sup>2</sup>) is constant, and the distribution of ε is a normal distribution.

b<sub>i</sub>; It is called the coefficient of the variable i and shows how a unit change in X<sub>i</sub> will change the value of Y. Regression analyses were performed to determine the positive / negative effects of the independent variables on urban growth and their relevance.

18 dependent variables including different fractal dimension analyzes, and a total of 70 independent variables either directly or by meaningful multiplication, division or aggregation of variables with each other, and real, logarithmic and square forms of these variables were tested. Regression analyzes were performed to determine the positive / negative effects of the independent variables on urban growth and their relevance.

In this study; Considering the population factor, which is the most important cause of urban sprawl, as it is aimed to introduce and generalize the factors that cause urban expansion, a sample formed among the cities in the first 500 population in the world population rank according to the United Nations, (2011) by using simple random sampling method.

In the study, the formula used to determine the variance value is used in case that there is no variance value which can be obtained from a different operation. This variance value was obtained for the variance value needed to find out how many samples to choose from the top 500 cities with the highest population in the world.

$$\sigma^2 = \frac{(\text{city with max population} - \text{city with min population})^2}{16} \quad (1)$$

$$\sigma^2 = \frac{(34400000 - 843531)^2}{16} \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \frac{(33556469)^2}{16} \quad (3)$$

$$\sigma^2 = 70377288234247.56 \quad (4)$$

Then according to the minimum sample selection formula:

$$n = \frac{N\sigma^2}{\frac{(N-1)B}{4} + \sigma^2} \quad (1)$$

$$\frac{500 * 70377288234247.56}{\frac{(500-1)3521574}{4} + 70377288234247.56} \quad (2)$$

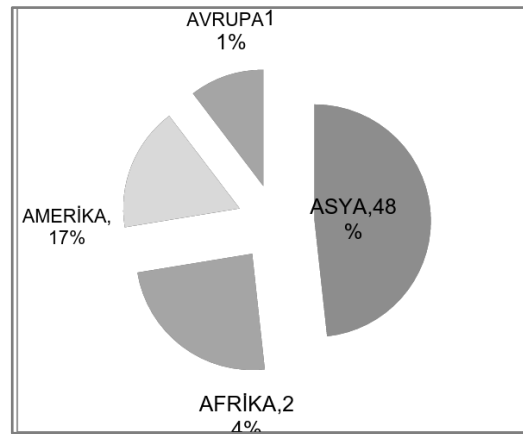
$$n = 21.75 \cong 22 \quad (3)$$

As a result of applying the formula, the minimum sample size is 22 (city). Taking into account the size of the sample and the fact that not all data can be found for every city, the sample size was determined as 29 cities in the first place.

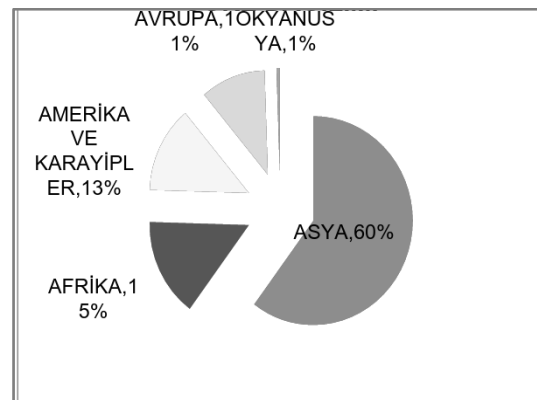
**Table 1.** 29 cities that are the subject of this study and the population of these cities

Order	Countries of the Selected Cities	Order of the Cities According to Population	Cities	Population of the Selected Cities
1	Mexico	9	Mexico City	23,200,000
2	India	10	Delhi	22,900,000
3	Egypt	12	Cairo	15,600,000
4	Thailand	28	Bangkok	13,700,000
5	Iran	23	Teheran	13,500,000
6	Turkey	20	Istanbul	13,300,000
7	China	26	Tientsin	9,800,000
8	United States of America	19	Chicago	9,750,000
9	Democratic Republic of Congo	22	Kinshasa	9,550,000
10	Japan	18	Nagoya	2,266,249
11	Vietnam	41	Saigon	7,750,000
12	Malaysia	30	Kuala Lumpur	6,450,000
13	Chili	47	Santiago	6,100,000
14	Indonesia	85	Bandung	5,600,000
15	Republic of Sudan	58	Khartoum	5,050,000
16	Angola	88	Luanda	5,050,000
17	Russia	35	Saint Petersburg	5,050,000
18	Spain	73	Barcelona	4,575,000
19	Saudi Arabia	63	Riyadh	5,800,000
20	Brazil	84	Recife	4,136,506
21	Japan	1	Tokio	13,159,388
22	Norway	375	Oslo	1,502,604
23	Japan	172	Yokohoma	3,697,894
24	Japan	235	Kobe	1,533,852
25	South Korea	247	Doejean	1,476,736
26	Tunisia	148	Tunisia	702,330

A large proportion (48%) of the cities identified by simple random selection (Table 1) are located in Asia. The continent with the second largest (24%) number of cities in the sample is Africa (Figure 1). It is seen that the distribution of the data set is parallel to the world population distribution obtained according to world population data in 2011-2012 (Figure 2). Therefore, it can be said that the selected sample has a high level of representation in terms of geographical distribution due to the scale.



**Figure 1.** Distribution of cities in the dataset by scale



**Figure 2.** Distribution of the world population by continents

In the literature survey, although it is mostly done by using the land use maps, it is not possible to obtain the land use data of all the cities in this study. Remote sensing techniques have been tried with the pilot study, but serious losses have been detected with regard to real urban staining. For this reason, the remote sensing method was not preferred, and the urbanization stain of each city was manually digitized from satellite images from 2012 provided by GoogleEarth. The drawings made by one person and that have reduced the losses and mistakes that can occur.

Samples obtained from the GADM (Global Administrative Areas) web site were added to the study file of the administrative borders of the cities, and the stains were plotted at a height of 6.80 km. In the second stage, fractal dimensions images were obtained in .tif format from the urban reconstruction images that were vectored with the help of QuantumGIS, Photoshop and ArcGIS programs. As an example (Fig. 3), urbanization stain of Chicago city presented in the .tif format.

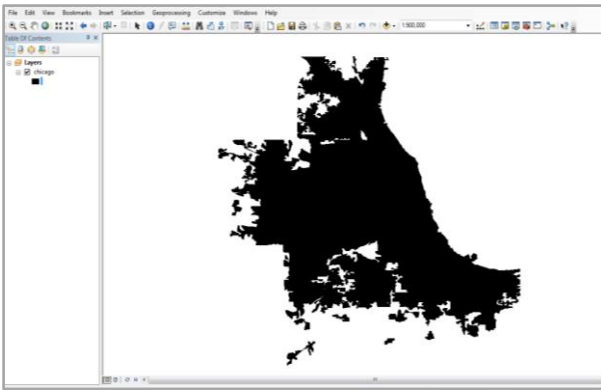


Figure 3. Chicago urbanization stains vectored by ArcGIS program

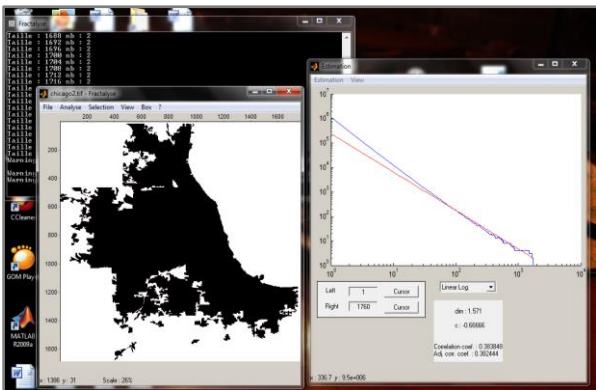


Figure 4. Calculation of fractal dimension of Chicago city with FRACTALYSE program

The fractal dimension values of these urban stains are calculated by using the open source FRACTALYSE program (Dilation, Box-Counting, Linear) with different fractal dimension calculations. As an example (Figure 4), urban stains of Chicago city can be seen as calculated by FRACTLAYSE program.

Box-counting is a method of analyzing the spatial distribution of urban restoration texture and the rass madius method is one of the more successful methods used in cities with single-centered growth or circular growth while investigating the urban growth process in terms of capturing the connection between the urban core and the urban wall. In this study, Fractal Exponential Linear values obtained by Box Counting method as independent variable in regression model are used as fractal dimension values.

#### 4. Findings

For the 29 selected cities, fractal dimension values calculated with different mathematical forms (Figure 5) and descriptive statistics related to these values were given (Table 2).

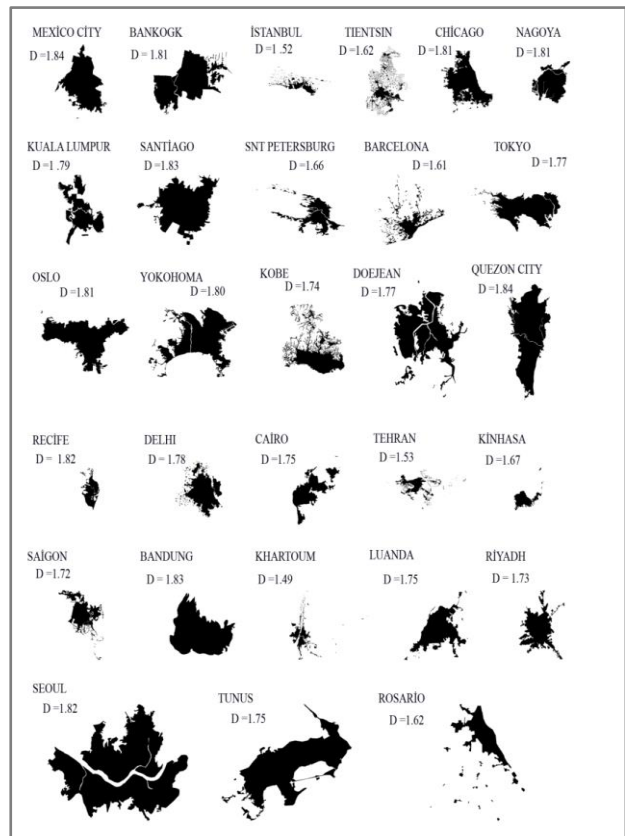


Figure 5. Fractal (FnLin) values of 29 randomly selected settlement stains

Table 2. Descriptive statistics on dependent variables

Fractal	Number of Variables	Minimum	Maximum	Average	Standard Deviation
Fractal Exponention Linear	29	1,4900	1,8400	1,7355	0,1024

Mexico City (Mexico) and Quezon City (Philippines) has the highest Fractal Exponential Linear fractal dimension value with 1,84 and Khartoum (Sudan) has the lowest value with 1.49.

Fractal dimension is an important parameter for urban form and growth models, but cities with different populations may have the same fractal dimension (Shen, 2002). Bankogk, Chicago, Nagoya, Oslo (D = 1.81); Mexico City and Quenzon City (D = 1.84); Tokyo and Doejean (D = 1.77) have the same fractal dimension values even though they have different population numbers (Figure 4.5). This indicates that the Fractal dimension is an indicator for urbanized areas, but it is not a good measure for urban density [23]. Within this framework, it was aimed to explain the fractal dimensions of the cities and their demographic, socio-economic and physical characteristics using the regression model. At the next stage of the research, the relationship between the fractal dimension value and these indicators was questioned by establishing a set of 70 independent variables, indicators, which are thought to affect the spatial development of the urban macroform, taking into account the hypothesis that population size is not a sufficient explanatory value alone for fractal dimension values.

The database of 70 independent variables created in the related literature consists of these: (1) total country area, (2) altitude, (3) city population rank in the world, (4) the age of the city, (5) the population of the city, (6) the area of the city, (7) the population density of the city, (8) population change, (9) human development level index, (10) quality of life index, (11) total forest area in the country, (12) 2009 gross national product purchasing parity, (13) 2009 gross national product, (14) 2011 urban population, (15) CO2 emissions, (16) country population, (17) United Nations data for number of cars per 1000 people, (18) World Bank data for number of vehicles per 1000 people, (19) United Nations data for number of vehicles per 1000 people, (20) price of gasoline, (21) gross national product per working person, (22) total workforce, (23) the ratio of total population to total workforce, (24) the ratio of the central government's total debt to the gross national product, (25) urban population accumulation (the ratio of the population living in cities with more than 1 million inhabitants to total population of the country), (26) gasoline consumption of the transportation sector (except trucks, aircrafts and ships), (27) land unit prices and the squares and logarithms of these datas. It is important that the independent variables used in the study are comparable and same database is being used in terms of reliability and universality in collecting the data, and to ensure that the database used has data from all of the countries. Data sources:

1. Altitude, age of city, population of city, information of urban area, are obtained from official websites of cities,
2. The population ranking of the city in the world, population change, index of quality of life, total forest area in the country, 2009 gross national product, 2009 gross national product purchasing parity, 2011 urban population, CO2 emissions, World Bank data for number of vehicles per 1000 people (Excluding trucks, airplanes, ships), gasoline pump price, gross national product per employee, total labor force, rate of total population to total labor force, total government debt, urban population accumulation, transportation sector gasoline consumption (Excluding trucks, aircraft, ships) are obtained from World Bank data,
3. United Nations data for number of cars per 1000 people, United Nations data for number of vehicles per 1000 people, are obtained from United Nations data,
4. The human development level index was obtained from the data of the human development report,
5. The country population is obtained from the citypopulation.de website and the total country area is from the worldatlas.com website,
6. M<sup>2</sup> land unit prices are obtained from different sources for each city,

The logarithm, ln's and squares of the data are calculated from the main data.

In order to explain the spatial efficiency of the research subjects, 70 independent variables forming the data set were used in different combinations. The model that best explains the data observed from the obtained results is chosen as the model to explain the spatial efficiency. Fractal Exponential Linear, which is obtained by dependent variable box counting method according to the selected final model, taking into account the results of multiple linear regression obtained in the study. The independent variables are the country area (km<sup>2</sup>), altitude (in ln form), age of the city (years), GNP (\$), number of vehicles (in ln form) and m<sup>2</sup> land price (square form) (\$). In other words, the selected model contains six independent variables.

### 5. Results

As a result of the study, 11 cities out of the 29 cities in which the fractal value cannot be calculated for the model are left out of the sample because there are no independent variable data and the model is completed with 18 cities (Table 3).

**Table 3.** The cities in the sample of the selected model(n=18)

<b>Cities</b>	
1	MEXICO-CITY
2	BANGKOK
3	ISTANBUL
4	CHICAGO
5	TIENTSIN
6	NAGOYA
7	KUALA LUMPUR
8	SANTIAGO
9	SNT PETERSBURG
10	BARCELONA
11	TOKYO
13	KOBE
14	DOEJEON
15	QUENZON CITY
16	SEUL
17	TUNISIA
18	OSLO

The parameter estimates of the final model obtained are presented in terms of statistical significance and statistical significance (Table 4). As it is understood from the model expressed by the dependent variables, it is possible to explain 91,6% of the variance of the independent variables and the dependent variables (R<sup>2</sup>=0,916, Adj. R<sup>2</sup>= 0,870). R<sup>2</sup> = 0.916 is a good level of description when it is considered that there is no previous study that establishes a relationship between fractal dimension and socio-economic data. All of the variables except one were statistically significant at the 0,050 level.

The number of vehicles per 1,000 people is significant at the level of 0.10.

**Table 4.** Parameter estimates of the independent variables used in the model

Variable	Estimated Coefficients (Not Standardized)	Estimated Coefficients (Standardized)	Standard Error	t	p statistic (Pr >  t )	VIF
Constant	1,878		0,069	27,225	0,000	-
Total Area of the Country	$-8,632 * 10^{-9}$	-0,439	0,000	-4,842	0,001	1,076
GNP 2009	$1,965 * 10^{-6}$	0,504	0,000	3,822	0,003	2,271
Number of Vehicles (ln)	$-2,608 * 10^{-2}$	-0,252	0,014	-1,804	0,099	2,552
Age of the city	$-3,654 * 10^{-5}$	-0,775	0,000	-8,455	0,000	1,097
m <sup>2</sup> land price	$-8,108 * 10^{-11}$	-0,270	0,000	-2,682	0,021	1,322
Altitude (ln)	$1,696 * 10^{-2}$	0,311	0,006	3,030	0,011	1,374

According to the regression model obtained, the year 2009 gross national product and altitude are found to be directly proportional to the fractal dimension. In other words, the increase in these values increases the fractal dimension value, which indicates that the city is more compact. The total country area, the number of cars per 1000 people, the age of the city, the unit price of the land per square meter is inversely proportional to the fractal dimension. The increase in these values means that the value of the fractal is decreasing, and that the city has a sprawled structure.

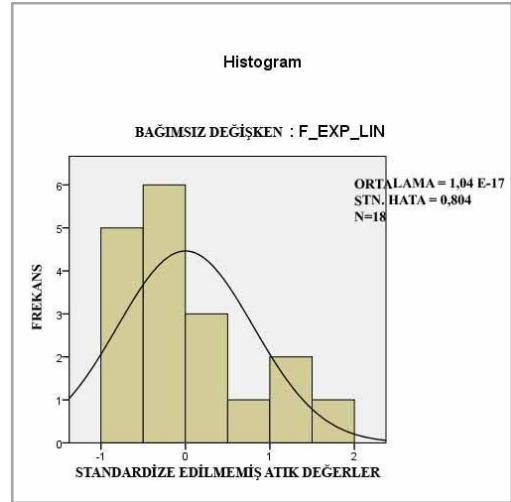
The regression equation for model describing spatial efficiency within the scope of the study is,

$$\begin{aligned} \text{Fractal Dimension Value (Exponential Linear)} &= 1,878 + (1,965 * 10^{-6}) \text{ Gross national product 2009} \\ &- (8,632 * 10^{-9}) \text{ Total Country Area} - 0,026 * \ln \\ &\text{Number of Cars Per 1000 people} + 0,017 * \ln \text{Altitude} - \\ &(3,654 * 10^{-5}) * \text{The Age of the City} - (8,108 * 10^{-11}) \\ &\text{Price per square meter} \end{aligned} \quad (1)$$

One dollar increase in the gross national product increases the fractal value of the city by  $1,965 * 10^{-6}$  units, decreases the fractal value of the urban city by  $3,654 * 10^{-5}$  units and the decreases number of vehicles by 0,026 units. The increase of one square kilometer in the area of the city where the city belongs to reduces the size of the city by  $8,632 * 10^{-9}$  units, while the increase of square meter of land price by 1 dollar reduces the size of the city by  $8,108 * 10^{-11}$  units. One meter of increase of the height of the city from the sea level increases the fractal value of the city by 0.017 units.

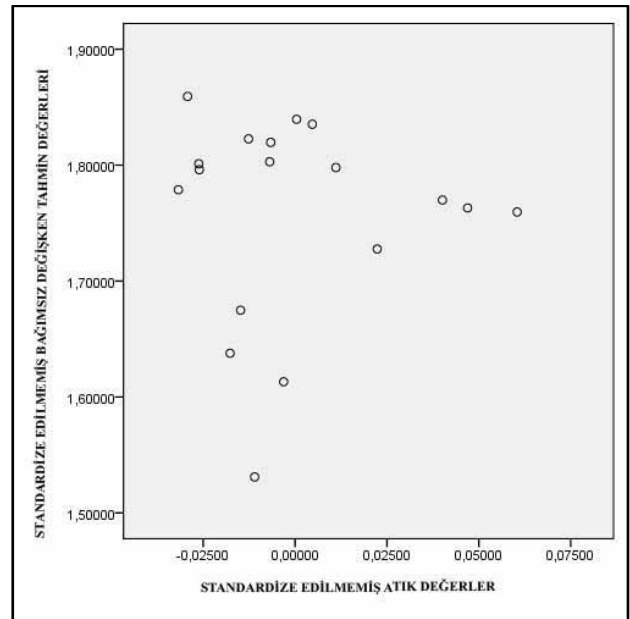
The results of the final multivariate linear regression model obtained were evaluated for regression assumptions. When the histogram graphs of the distribution of the nonstandardized residuals obtained in the model that are evaluated (Figure 6), average of the residual values are  $-1,04 * 10^{-17}$  and

the distribution is very close to the normal distribution.



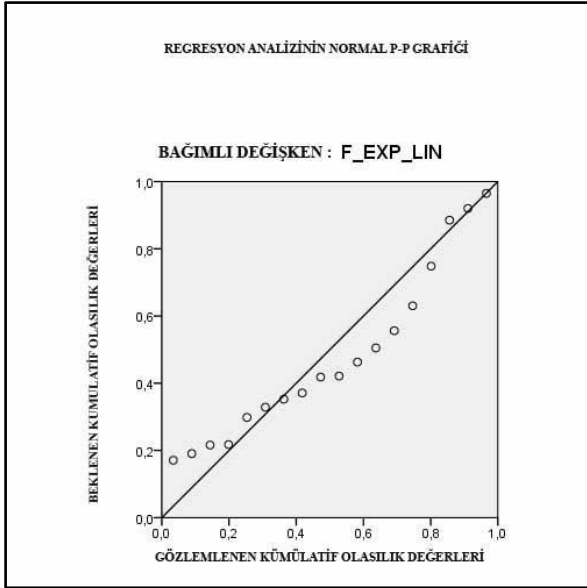
**Figure 6.** Normal Distribution Curve of Dependent Variable

Non-standardized residuals and non-standardized independent variables do not show a certain pattern according to the spreading graph of the estimated values (Figure 7 and Figure 9). The absence of patterns in the scatter plot shows that there is no significant relationship between the estimated values and the residual values, and in summary, and indicates that there are no variables that affect each other and the model is meaningful.



**Figure 7.** Residual fit plot

The expected cumulative probability values for the obtained multivariate regression results and the observed cumulative probability values are acceptable when the graph is analyzed (Figure 8).



**Figure 8.** Normal P-P graph of regression analysis

Point graphs were created to determine whether there is a relationship between the residual values used in the model and the independent variables. It is observed that there is no relation between the independent variables of the residual values obtained. As a result, the resulting final multivariate regression model proved to be inconsistent with the basic assumptions of the regression technique. With this reason, regression analysis was not required to be re-scaled by standardizing (normalizing) the data.

The hypothesis is accepted that the standard error values of the independent variables are small at 0.05% at 95% confidence interval. According to the model; The gross national product, height of the city from sea level, total area of the country, number of vehicles per capita, age of the city and m<sup>2</sup> land unit price have a significant effect on the fractal dimension. Multiple Collinearity tests were performed for independent variables in the study and the independent values were below the value of 5, which indicates that the VIF values are significant in the literature [26]. This means that the independent variables used have no linear relationship with each other.

## 6. Discussion and Conclusion

It can be said that cities are shaped as dynamic organisms by a variety of factors such as natural disasters, wars, economic inadequacies, social development inequalities, deprivation, migration, overpopulation, wrong location choices. This situation has brought the aim of shaping cities in favor of the living in the agenda of urban planners, adhering to contemporary urban planning principles.

Rapidly increasing world population, developing technology and vehicle-based approaches in recent years have led to rapid urbanization processes. Urban planning approaches continue to be important in this

context as spatial expansion of urban areas can be sustainable and ecological in the context of conservation of natural resources and values. Spatial growth affects the urban macroform, land use, urban systems and their interrelationships. The compact and fuzzy growth that arises as a result of this interaction is a frequent problem among the researchers with its positive and negative aspects in the urban planning discipline. Understanding the causes, effects and consequences of the spatial growth process, good management of the growth process, sustainable and efficient use of spatial space is necessary. In the current urban expansion process as a spatial reflection of the urban population growth, pressure has been created on farming areas, forest and pasture areas, water sources and semi-rural living areas surrounding urban areas. At this point, the loss of fertile land by transforming into an urban structure reduces the ability of cities to feed themselves. This causes the natural resources in the areas of outsourced urban interaction to become difficult to find.

Urban expansion is often described by High-cost infrastructure with urban area spreading to the waterside, Increase in energy consumption, Social separation, Fragmented structure in land use and the tendency to travel with personal vehicles that they reinforce in areas with low urban population [27,28,29,30,31,32,33,34]. As a result, they are faced with a weary process that is accompanied by increasing traffic congestion, energy consumption and pollution emissions [35,36,37]. The physical consequence of urban expansion is to use space inefficiently and to push governments to produce new policies. Expressing urban sprawl only by how much land is used compared to the population is weak in terms of understanding the city. Many studies have attempted to link urban sprawl to population, but noted that the population alone can not make meaningful evaluation [37,38,34,33].

The aim of this study is to discuss the urban growth phenomenon based on sustainability principle and urban macroforms shaped as spatial reflection of this phenomenon through fractal dimension and through regression analysis and to interpret in terms of spatial productivity. The aim of the study was to develop a methodology for the analysis of urban space within the framework of the assumptions and limitations that are required to achieve these goals. For this reason, twenty nine (29) cities with different dynamics from the first five hundred (500) cities with the most densely populated urban areas in the world were randomly selected and fractal dimensions of urban settlement sizes were measured. So, this study is looking for a model that will reveal the factors affecting the efficiency of using space efficiently through sampling cities.

In the study, according to the regression model, urban altitude is the determined variable to reduce

urban sprawling. As the height above sea level increased in the regression model, the fractal dimension of the city increased and the city showed more compact spatial development. This is remarkable in terms of research findings on urban areas in the United States that have population over 50,000. In the survey, it is seen that consumption of urban land is higher in coastal cities than in terrestrial cities, and this phenomenon is attributed to more intensive use of coastal cities [37]. It has been determined that the old historical cities which have developed in a definite and defined spatial evolution process and have the traditional settlement roots spatially show a more sprawled settlement pattern than the cities which are newly established or have not a rooted settlement tradition. In other words, although it is stated in the literature that the old cities whose spatial frame defined by the transportation means of the period and distances that are focused on human focused traffic show a more compact spatial development than cities shaped according to today's needs, the model obtained in the study yielded the opposite result of this hypothesis. With the introduction of automobiles into urban life, cities have transcended their spatial boundaries, thus leading to the emergence of new low-density residential areas and the decentralization of urban functions [39]. It is possible to say that this situation led to the development of the cities towards the walls and formation of a more sprawled (fringed) settlement pattern. The model shows that younger towns has more compact settlement texture. It is possible to link this to prioritizing the principles of sustainability of younger cities, a planned settlement development instead of a spontaneous one and urban services that can include a combination of different land uses that are characteristic of compact cities originating from urban centers. Similarly; It is possible to say that automobile dependency is high and spatial development takes place intermittently in cities which are subject to urban expansion phenomenon [29,33,34,40]. Parallel to the regression model in operation, as the number of vehicles increases, the city shows a sprawled structure and as the city grows its vehicle ownership increases. In planning studies, designs and decisions that reduce the use of special vehicles may be used as an important factor to reduce the level of urban fringing. According to the regression model, another variable that have a negative effect on urban expansion is the per capita gross national income. The gross national product per capita is positively correlated with the fractal dimension, which is the efficient use of space. As the gross national product per capita increased, it came into light that the city had a compact structure. Sprawling is also based on housing development [41]. Urban sprawls are encountered in countries with low gross national income per capita (especially in poor countries with high population density) [37]. There is a meaningful relationship between land value and urban sprawl, and land prices are higher in compact

cities [42]. Land values also change the use of land. [42,43,44,45]. Using a linear regression analysis, a meaningful relationship between urban land value and population and household income was obtained [44]. Empirical studies have shown that there is a positive and meaningful relationship between urban growth and housing values [46]. Similarly, an empirical study of Los Angeles revealed a meaningful relationship between housing land values and urban area [47]. According to another empirical study of Istanbul, it is concluded that there is a significant trend between urban growth and land values [45]. In parallel with the studies mentioned in this study, there is a meaningful relationship between land value and urban sprawl, but the result is that cities with high land square meter prices show a fringed structure and use the place inefficiently. In parallel with the studies mentioned in this study, there is a meaningful relationship between land value and urban sprawl, but cities with a high land price per square meter showed a fringed structure and that they used the place inefficiently. It can be said that the reason for this is the fact that the new settlement areas resulting from the excessive increase of the land prices in the city center have shifted to semi-rural, semi-urban and low cost agricultural lands in the urban area. As the area of the country to which the city is affiliated grows, it can be seen in the regression model that the city is fringing (sprawling). As the area of the country where the city is located grows, it is seen in the regression model that it is studying that there is fringing in the city. However, no empirical work has been found in the literature to support this.

Urban change and urban growth methods and related urban analysis techniques are used to understand the urban structure. A better understanding of the urban growth dynamics is the basis for an effective planning of the city's possible future. Sprawl is seen as a widespread infrastructure and a costly form of urban development [41]. This research is seen as a prototype for fractal dimension analysis applications. Urban planning is a process involving many different constraints and development criteria. In order to make the measurements about the cities which are subject to this research more reliable, the urbanized areas of the cities have not been determined by the remote sensing method although they take a shorter time and the urbanization spots of selected cities have been spotted manually for more precise measurement. The fact that this approach takes more time and that very few cities have been worked on due to limited budget is one of the constraints of this work. Another constraint is the lack of comparable data for all cities and therefore the use of country data.

The proposition presented at the beginning of the work is that the indicators including altitude, per capita gross national product, the origin and age of



the cities, the total area of the countries, the number of cars per capita and the unit price of the land in cities affects the development, thus this has an effect on the spatial productivity. It has been determined that variables such as altitude from the sea, historical background, land value, area of the country, gross national product, vehicle ownership influence the spatial productivity of the city, but other variables do not have a significant effect on the spatial productivity of the city.

Within this context;

1. The assumption that the city has different scales and the systems it contains, and that it contains continuity features and has a fractal structure has been verified. The structural properties of the city can be measured by fractal dimension.
2. The assumption that urban macroforms show a compact spatial pattern and increases spatial productivity when the results of fractal dimension analysis are high is confirmed. In this context, in line with Shen's 2002 approach, cities with fractal dimension values approaching 2 can be defined as high spatial efficient and compact.
3. It has been shown that the parameters affecting the development of urban texture can be modeled by interactivity features and mathematical approaches and their influence directions and influence magnitudes. For the 29 cities, the effect sizes and directions of the independent variables affecting the regression model were determined and 92% of the variance could be represented.

Even though the urban planning discipline includes social, economic and cultural development studies, spatial design and planning-implementation studies at the focal point. It is thought that this research will contribute to the organization and development of the urban space in accordance with the information obtained through the examination of the physical texture. Also, the result of the study is thought to be a good guide for policy-makers and city managers of high-populated cities. Fractal parameters are thought to help developing countries in terms of urban theories and planning. At the same time, with this new method approach, future researchers will be able to obtain more realistic models through detailed data sets with the help of technology and budget support, and other topics will be discussed and it may be the subject of other investigations that researchers will come up with new methods.

### Conflict of Interest

No conflict of interest was declared by the authors.

### References

- [1] United Nations Population Fund (UNFPA), <http://www.unfpa.org>, (20.03.2015)
- [2] Burton E., Jenks M., Williams K. 2004. *The Compact City: A Sustainable Urban Form?*, Taylor & Francis.
- [3] Gordon, P., & Richardson, H. W. 1997. Are compact cities a desirable planning goal?, *Journal of the American planning association*, (1997), 63(1), 95-106.
- [4] Newman, P.W.G., Kenworthy, J. 1989. Gasoline consumption and cities: comparison US cities with a global survey Q. *Journal of the American Planning Association*, 55 (1989), 24– 37.
- [5] Newman, P. W.G., Kenworthy, J. 1989. *Cities and automobile dependence: an international sourcebook*. Aldershot, UK: Gower.
- [6] Banister, D., Wood, C., Watson, S. Sustainable cities-transport, energy and urban form. 1997 *Environment and Planning*, B24 (1) (1997), 125–143.
- [7] Alonso, W. 1964. *Location and land use*. Cambridge: Harvard University Press.
- [8] Mills, E.S. 1973. *Studies in the structure of the urban economy*, London: Johns Hopkins Press.
- [9] Gordon, P., Kumar, A. & Richardson, H.W. 1989. Congestion, changing metropolitan structure and city size in the United States. *International Regional Science Review* 12 (1) (1989), 45-66.
- [10] Camagni, R., Gibelli, M.C. & Rigamonti, P. 2002. Urban mobility and urban form: the social and environmental costs of different patterns of urban expansion. *Ecological Economics*, 40(2) (2002), 199–216.
- [11] Muñiz, I., & Galindo, A. Urban form and the ecological footprint of commuting. 2005. The case of Barcelona. *Ecological Economics*, 55(4) (2005), 499-514.
- [12] Breheny, M.J., Gordon, I.R. & Archer, S. 1996. Can planning for a more compact city secure sustainable levels of urban travel in the London Region? *ESRD papers on London Seminar*.
- [13] Cervero, R. 1989. Jobs-housing balance and regional mobility. *Journal of the American Planning Association*, 55 (2) (1989), 136– 150.
- [14] Ewing, R., De Anna, M. & Li, S.-C. 1996. Land use impacts on trip generation rates. *Transportation Research Record*, 1518 (1996), 1-6.

- [15] Van den Dobbelsteen, A., De Wilde, S. 2004. Space use optimisation and sustainability—environmental assessment of space use concepts. *Journal of environmental management*, 73(2) (2004), 81-89.
- [16] Barbosa, J. A., Bragança, L., & Mateus, R. 2014. Assessment of land use efficiency using BSA tools: Development of a new index. *Journal of Urban Planning and Development*, 141(2) (2014), 04014020.
- [17] Ball, P. 2004. *Critical Mass: How One Thing Leads to Another*, Arrow Books, London.
- [18] Batty, M. 1995. New ways of looking at cities. *Nature*, (1995), 377, 574.
- [19] Benguigui, L., & Daoud, M. 1991. Is The Suburban Railway System a Fractal? *Geographical Analysis*, 23 (1991), 362-368.
- [20] Chen Y. 2012. Fractal Dimension Evolution and Spatial Replcement Dynamic of Urban Growth, *Chaos, Solution & Fractal*,45 (2012),115-124.
- [21] De Keersmaecker M.-L., Frankhauser P., Thomas I. 2003. Using Fractal Dimensions For Characterizing Intra-Urban Diversity: The example of Brussels, Paper presented at the ERSA 2003 Congres September 2003 in Jyvaskyla, Finland.
- [22] Thomas, I., Frankhauser, P. & Biernacki, C. 2008. The Morphology of built-up landscapes in Wallonia (Belgium): A classification using fractal indices, *Science Direct, Landscape And Urban Planning*, 84 (2008), 99-115.
- [23] Shen, G. 2002. Fractal Dimention and Fractal Growth of Urbanised Areas, *International Journal of Geographical Information Science*, 16 (5) (2002), 419-437.
- [24] Chen Y. 2013. Fractal Analytical Approach of Urban Form Based on Spatial Correlation Function, *Chaos, Solitions & Fractals*, 49 (2013), 47-60.
- [25] Şıklar E., 2000. Regresyon Analizine Giriş, T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları, no. 1255, Fen Fakültesi Yayınları np. 16, Eskişehir.
- [26] Kayacan Y. E. 2015. İstatistik II, <http://kisi.deu.edu.tr/eda.yalcin/>, (20.11.2015).
- [27] Clawson, M. 1962. Urban Sprawl and Speculation in Suburban Land, *Land Economics*, Vol. 38, No. 2, May, 1962, 99-111.
- [28] Ewing, R. 1997. Is Los Angeles-style sprawl desirable?. *Journal of the American planning association*, 63(1) (1997), 107-126.
- [29] Newman, P., & Kenworthy, J. 2000. Sustainable urban form: the big picture. *Achieving sustainable urban form*, 109-120.
- [30] Galster , G., Hanson, R., Ratcliffe, M. R., Wolman, H., Coleman, S. & Freihage, J. 2001. Wrestling sprawl to the ground: Defining and measuring an elusive concept, *Housing Policy Debate*, 12 (2001), 681-717.
- [31] Dieleman, F., Wegener, M. 2004. Compact city and urban sprawl. *Built Environment*, 30 (4) (2004), 308-323.
- [32] Karataş, N. 2007. İzmir'deki Şehirselsaçaklanma Eğilimlerinin Torbalı-Ayrancılar'da Arazi Sahipliği El Değişim Süreçlerine Etkileri (1968-2000), *Planlama Dergisi*, 40(2) (2007), 3-12.
- [33] Downs, A., 2010. *Neighborhoods and urban development*. Brookings Institution Press.
- [34] Eryılmaz, S.S., Cengiz, H., Eryılmaz, Y. 2008. The Urban Sprawl Model for an Affected Metropolis: Bursa - Istanbul Example, 44th ISoCaRP Congress.
- [35] OECD, 2000. *Managing Urban Growth*. DT/Tdpc, Paris.
- [36] CEC, Commission of the European Communities (2004), *Towards a Thematic Strategy on the Urban Environment*, COM (2004)60 Final, Bruxell.
- [37] Sutton, P. C. 2003. A scale-adjusted measure of "urban sprawl" using nighttime satellite imagery, *Remote Sensing of Environment*, 86 (2003), 353-369.
- [38] Torrens P. M., Alberti M. 2000. *Measuring Sprawl*, Working Paper Series, CASA- Center for Advanced Spatial Analysis, University College London, London.
- [39] Arbury, J., (2000). *From Urban Sprawl to Compact City An Analysis of Urban Growth Management in Auckland*. <http://portal.jarbury.net/thesis.pdf>. (23.04.2015)
- [40] Glaeser, E. L., Kahn, M. E. 2003. Sprawl and urban growth. *Harvard Institute of Economic Research* (No. 2004). Discussion paper.
- [41] Batty, M., Besussi, E; Chin, N. 2003. *Traffic, Urban Growth and Suburban Sprawl*. (CASA Working Papers), Centre for Advanced Spatial Analysis (UCL): London, UK.
- [42] Topçu, M., Kubat, A. S. 2009. Konut bölgelerinde mekânsal yapı-arazi değer ilişkisi. *İTÜDERGİSİ/a*, 8(2) (2009).
- [43] Chapin Jr, F. S. 1965. *Urban Land Use Planning*.

[44] Ottensmann, J. R. 1977. Urban sprawl, land values and the density of development. *Land economics*, 53(4) (1977), 389-400.

[45] Akbulut, M. R. & Başlık, S. 2012. İstanbul: Growth in the Fast Lane Land Values and Urban Growth of İstanbul, 48th ISOCARP Congress 2012, [http://www.isocarp.net/Data/case\\_studies/2087.pdf](http://www.isocarp.net/Data/case_studies/2087.pdf)

[46] Capozza D. R., Helsley R. W. 1989. "The Fundamentals Of Land Prices And Urban Growth", *Journal of Urban Economics*, Volume 26 (1989), Issue 3, 295-306.

[47] Brigham, E. F. 1965. The determinants of residential land values. *Land Economics*, 41(4) (1965), 325-334.

## En Fazla İki Adet Komşuluk Özdeğeri -1,0 ya da 1,0'dan Farklı Olan Graflar

Hatice TOPCU\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 50300, Nevşehir

(Alınış / Received: 15.12.2018, Kabul / Accepted: 30.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Kospektral graflar,  
Spektral karakterizasyon,  
Çok parçalı tam graf

**Özet:** Bir grafın komşuluk matrisinin özdeğerleri, komşuluk spektrumunu oluşturur. Bu çalışmada, en fazla iki adet komşuluk özdeğeri -1,0 ya da 1,0'dan farklı olan tüm grafların oluşturduğu kümeler ile ilgili bazı sonuçlar sınıflandırma yapılmak suretiyle bir araya getirilmiştir. Bir grafta izole bir nokta, bu grafın komşuluk spektrumunda sadece bir adet sıfır özdeğerin yer almasına yol açacaktır. Bu sebepten dolayı, öncelikle izole nokta içermeyen grafların oluşturduğu kümeler incelenerek belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra ise izole noktalar da bu kümelere dâhil edilerek, incelenen kümeler genişletilmiştir. Bu sınıflandırma, genel olarak çok parçalı tam grafları ve izole noktaları içermektedir. Dolayısıyla burada verilen grafların komşuluk spektrumlarına göre belirlenebilir olup olmadıklarına da yine bu çalışmada değinilmiştir.

## Graphs with All but Two Eigenvalues Equal to -1,0 or 1,0

### Keywords

Cospectral graphs,  
Spectral characterization,  
Complete multipartite graphs

**Abstract:** Adjacency spectrum of a graph, consists of the eigenvalues of its adjacency matrix. In this note, we compile some results (by making a classification) about the sets of all graphs that contain at most two adjacency eigenvalues different from -1,0 or 1,0. For a given graph, an isolated vertex makes a zero eigenvalue in its adjacency spectrum. Thus, firstly the sets which contains graphs without isolated vertices are investigated. Then, these sets are extended with isolated vertices. This classification includes disjoint unions of complete multipartite graphs and isolated vertices. Hence, we also mention that graphs given in here are determined by their adjacency spectrum (shortly DAS) or non-DAS.

### 1. Giriş ve Önbilgiler

Bir  $G$  grafi, boştan farklı ve sonlu  $V(G)$  noktalar kümesi ile  $E(G)$  kenarlar kümesi tarafından teşkil edilir ve  $G=(V(G),E(G))$  biçiminde gösterilir. Eğer bir grafta *katlı kenar* (aynı iki nokta arasında yer alan birden fazla kenar, *multiple edge*) ve *ilmek* (bir noktayı yine kendine bağlayan kenar, *loop*) bulunmuyorsa, bu grafa *basit graf* (simple graph) denir. Bu çalışmada yer alan tüm graflar basittir ve kenarları yönlendirilmemiştir. Bir  $v \in V(G)$  noktasının *derecesi* (degree of a vertex) kendisine komşu olan noktaların sayısıdır. Eğer bir noktanın derecesi sıfıra eşit ise yani  $V(G)$  kümesindeki noktaların hiçbirine komşu değilse bu noktaya *izole nokta* (isolated vertex) denir.  $V' \subseteq V(G)$  ve  $E' \subseteq E(G)$  olacak şekilde  $V'$  ve  $E'$  kümeleri için  $G' = (V', E')$  grafinin bir *alt grafi* (subgraph) denir. Bir grafta bazı noktaların ve bu noktalara değen tüm kenarların silinmesiyle oluşan bir alt grafa ise *indirgenmiş alt graf* (induced subgraph) denir. Bir  $G$

grafı tarafından indirgenmiş alt graf olarak içerilmesi mümkün olmayan bir grafa ise  $G$  grafi için *yasaklanmış alt graf* (forbidden subgraph) denir. Herhangi iki noktası arasında daima en az bir yol bulunabilen bir grafa *bağlantılı graf* (connected graph) denir. Bağlantılı olmayan bir grafa ise *bağlantısız graf* (disconnected graph) denir. Bir  $G$  grafının maksimal bağlantılı her bir alt grafinin  $G$  grafının bir *bileşeni* (component) denir. Verilen iki  $G$  ve  $H$  grafının *ayrık birleşimi* (disjoint union)  $G \cup H$  ile  $G$  grafının  $m$  adet kopyasının ayrık birleşimi ise  $mG$  ile gösterilir.  $n$  adet noktaya sahip *tam graf* (complete graph)  $K_n$  ile, *yol graf* (path graph) ise  $P_n$  ile gösterilir.  $V(G)$  noktalar kümesinin bir parçalanışı  $p_1, \dots, p_k$  olsun. Eğer aynı parçada yer alan noktalar arasında kesinlikle bir kenar bulunmuyor ve farklı parçalarda yer alan noktalar arasında daima bir kenar bulunuyor ise bu grafa *çok parçalı tam graf* (complete multipartite graph) denir ve  $K_{p_1, \dots, p_k}$  ile gösterilir.  $k=2$  ise bu grafa özel olarak *iki parçalı tam graf* (complete bipartite graph) denir.

\*İlgili yazar: haticekamitopcu@gmail.com

Graflar matrisler yardımıyla temsil edilebilir.  $G=(V(G),E(G))$  grafi  $n$  adet noktaya sahip bir graf ve  $i, j \in V(G)$  olsun.  $i$  ve  $j$  noktaları arasında bir kenar var ise  $a_{ij}=1$ ; yok ise  $a_{ij}=0$  biçiminde tanımlanan  $A(G)=[a_{ij}]_{n \times n}$  matrisine  $G$  grafinin *komşuluk matrisi* (adjacency matrix) denir. Bu matrisin özdeğerlerine  $G$  grafinin *komşuluk özdeğerleri* (adjacency eigenvalues), ya da kısaca özdeğerleri denir. Komşuluk özdeğerlerinin cebirsel katları ile birlikte oluşturduğu kümeye ise  $G$  grafinin *komşuluk spektrumu* (adjacency spectrum) ya da kısaca spektrumu denir.  $A(G)$  tamsayı bileşenli ve simetrik bir matris olduğundan,  $G$  grafinin komşuluk özdeğerleri  $\lambda_1(G) \geq \lambda_2(G) \geq \dots \geq \lambda_n(G)$  biçiminde gösterilebilir. Herhangi iki graf aynı komşuluk özdeğerlerine sahip ise, bu graflara komşuluk özdeğerlerine göre *kospektral graflar* (cospectral graphs) denir. Aynı sayıda noktaya ve aynı sayıda kenara sahip  $G$  ve  $H$  grafları verilsin.  $V(G)$  ve  $V(H)$  nokta kümeleri arasında noktaların birbirine komşuluğunu koruyan, birebir ve örten bir  $f$  dönüşümü bulunabiliyorsa,  $G$  ve  $H$  graflarına *izomorf graflar* (isomorphic graphs) denir. Bu durum  $G \cong H$  biçiminde gösterilir. İzomorf grafların komşuluk spektrumlarının aynı olduğu açıktır. Fakat bu durumun tersi her zaman doğru değildir [1]. Eğer bir  $G$  grafi ile aynı komşuluk spektrumuna sahip olan herhangi bir graf kesinlikle  $G$  grafına izomorf oluyorsa,  $G$  ye komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir bir graf (kısaca DAS; determined by adjacency spectrum) denir. Bu çok iyi bilinen problem hakkında daha detaylı bilgi için [1-3] kaynaklarına bakılabilir.

Wang, Belardo, Huang ve Borovicainin,  $F_k$  friendship grafinin komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir bir graf olduğunu iddia etmişlerdir [5]. Bu konjektürden alınan motivasyon ve daha farklı bir bakış açısı ile Cioaba, Haemers, Vermette ve Wong en fazla iki adet komşuluk özdeğeri  $\mp 1$  den farklı olan tüm grafları sınıflandırmışlardır [10]. Daha sonrasında aynı yazarlar tarafından en fazla iki adet komşuluk özdeğeri -2 ve 0 dan farklı olan tüm graflar sınıflandırılmıştır [9]. Yakın zamanda ise Lima, Mohammedian ve Oliveira en fazla iki adet komşuluk özdeğeri  $[-1,1]$  aralığına düşen iki parçalı olmayan tüm grafları belirlemişlerdir [7]. Bu çalışmada ise, en fazla iki adet komşuluk özdeğeri -1,0 ya da 1,0 dan farklı olan tüm graflar ile ilgili sonuçlar verilmiştir. En fazla iki adet özdeğeri (cebirsel katları da dâhil edilerek)  $\{-1,0\}$  ya da  $\{1,0\}$  dan farklı olan tüm grafların sınıflandırmaları yapılmıştır. Bu sınıflandırmalarda yer alan grafların komşuluk spektrumlarına göre belirlenebilir olup olmadıklarına da değinilmiştir.

Sonraki bölümlerde kullanılacak bazı bilgilere de bu kısımda yer verilmiştir.

**Lemma 1.1.** [1]  $n$  adet noktaya sahip bir  $G$  grafinin komşuluk özdeğerleri  $\lambda_1(G) \geq \lambda_2(G) \geq \dots \geq \lambda_n(G)$

ve  $G$  nin indirgenmiş  $m$  noktalı bir  $H$  altgrafının komşuluk özdeğerleri  $\lambda_1(H) \geq \lambda_2(H) \geq \dots \geq \lambda_m(H)$  olsun. Buna göre aşağıdaki eşitsizlik  $i = 1, \dots, m$  için daima sağlanır.

$$\lambda_i(G) \geq \lambda_i(H) \geq \lambda_{n-m+i}(G) \quad (1)$$

**Lemma 1.2.** [2,4] Bir  $G$  grafinin negatif komşuluk özdeğerlerinin sayısı  $\rho_-$  ve  $k = 1 + \rho_-$  olsun.  $G$  grafinin kesin olarak yalnızca bir adet pozitif komşuluk özdeğerine sahip olması için gerek ve yeter koşul izole olmayan tüm noktalarının  $k$ -parçalı tam graf oluşturmasıdır.

**Lemma 1.3.** [8] Sadece 1 adet nokta içeren parçaların sayısı  $k$  ve  $k \geq 2$  olmak üzere;  $K_{1, \dots, 1, m}$  grafi komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir bir graftır.

**Lemma 1.4.** [1,2]  $n \times n$  tipindeki  $A$  ve  $B$  matrisleri için aşağıdaki ifadeler denktir.

- (i)  $A$  ve  $B$  aynı spektruma sahiptir.
- (ii)  $A$  ve  $B$  aynı karakteristik polinoma sahiptir.
- (iii)  $i = 1, \dots, n$  olmak üzere  $iz(A^i) = iz(B^i)$  dir.

**Lemma 1.5.** [4]  $s$  ve  $t$  pozitif tamsayılar olsun. İki parçalı tam  $K_{s,t}$  grafinin komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir olması için gerek ve yeter koşul  $s + t$  toplamının en küçük değeri alması koşuluyla  $n = st$  olacak biçimde  $s$  ve  $t$  çarpanlarına ayrılabilmesidir.

## 2. En Fazla İki Adet Özdeğeri -1 ve 0 dan Farklı Olan Graflar

En fazla iki adet özdeğeri (cebirsel katları da dahil olmak üzere) -1 ve 0 dan farklı olan tüm grafların kümesini  $S$  ile gösterelim. İzole bir nokta, bir grafın komşuluk spektrumunda sadece bir adet sıfır özdeğerin yer almasına yol açacağından, aşağıdaki lemmada izole nokta içermeyen  $S' \subseteq S$  kümesi incelenecektir.

**Lemma 2.1.** Eğer  $G \in S'$  ise  $G$  grafi aşağıdaki graflardan birine kesinlikle izomorftur.  $p, q, k, l, m, n$  pozitif tamsayıları için,

(i)  $K_p \dot{\cup} K_q$  öyle ki komşuluk spektrumu  $\{p-1, q-1, -1^{p+q-2}\}$

(ii)  $K_{l,n}$  öyle ki komşuluk spektrumu  $\{\mp\sqrt{ln}, 0^{l+n-2}\}$

(iii) Bir adet nokta içeren parçaların sayısı  $k$  olmak üzere;  $K_{1, \dots, 1, m}$  öyle ki komşuluk spektrumu  $\{\frac{k-1 \pm \sqrt{(k-1)^2 - 4km}}{2}, -1^{k-1}, 0^{m-1}\}$

**İspat:** Eğer  $G \in S'$  ise  $a, b \in \mathbb{R} - \{-1, 0\}$  olmak üzere  $spec(G) = \{-1^f, 0^g, a, b\}$  biçimindedir. Burada  $f$  ve  $g$  sırasıyla -1 ve 0 özdeğerlerinin cebirsel katlarıdır.  $G$  en az bir pozitif komşuluk özdeğerine sahip olmak zorunda olduğundan,  $a \geq b > 0$  ya da  $a > 0 > b$  olmalıdır.

$a \geq b > 0$  iken inceleyelim. Bu durumda  $G$  grafinin en küçük komşuluk özdeğeri -1 e eşit olacaktır. 3 noktalı yol graf için  $\lambda_3(P_3) \cong -1.42$  olduğu için, Lemma 1.1'den  $G$  grafinin herhangi bir bileşeni için  $P_3$  grafi yasaklanmış bir alt graf olur. Dolayısıyla  $G$  grafinin herhangi bir bileşenindeki herhangi 3 adet nokta birbirine komşu olmak zorundadır. Bu da  $G$  nin tüm bileşenlerinin birer tam graf olmasını gerektirir. Aynı zamanda  $G$  de sadece 2 adet pozitif özdeğer bulunduğundan,  $p = a + 1$ ,  $q = b + 1$ ,  $f = p + q - 2$  ve  $g = 0$  olmak üzere  $G \cong K_p \dot{\cup} K_q$  dir. Böylece  $spec(G) = \{p - 1, q - 1, -1^{p+q-2}\}$  olur.

Şimdi de  $a > 0 > b$  iken inceleyelim. Lemma 2.2'den,  $G$  çok parçalı tam graftır. Eğer  $G$  iki parçalı tam graf ise  $-b = a = \sqrt{ln}$ ,  $f = 0$  ve  $g = l + n - 2$  olmak üzere  $spec(G) = \{\mp\sqrt{ln}, 0^{l+n-2}\}$  olur.  $c \geq 3$  için,  $G$   $c$ -parçalı tam graf olsun.  $K_{1,2,2}$  grafinin negatif özdeğerleri  $\{-2, -1.23607\}$  olduğundan bu graf  $G$  grafinin Lemma 1.1'e göre yasaklanmış bir alt grafidir. Böylece  $G$  grafinin 1den fazla noktaya sahip en fazla 1 adet parça içerebileceğini söyleriz. Buradan, bir adet nokta içeren parçaların sayısı  $k$  olmak üzere,  $G \cong K_{1,\dots,1,m}$  olur. Bu durumda  $spec(G) = \left\{ \frac{k-1 \pm \sqrt{(k-1)^2 - 4km}}{2}, -1^{k-1}, 0^{m-1} \right\}$  elde edilir öyle ki burada  $a = \frac{k-1 + \sqrt{(k-1)^2 - 4km}}{2}$ ,  $b = \frac{k-1 - \sqrt{(k-1)^2 - 4km}}{2}$ ,  $c = k + 1$ ,  $f = k - 1$  ve  $g = m - 1$  dir.

Aşağıdaki sonuç yardımıyla  $S$  kümesi artık belirlenebilir.

**Sonuç 2.2.**  $\alpha \in \mathbb{Z}^+ \cup \{0\}$  olsun.  $O$  zaman  $S = \{G \dot{\cup} \alpha K_1 : G \in S'\}$  olur.

Lemma 1.3 ve Lemma 1.5 yardımıyla aşağıdaki sonuçta açıktır.

**Sonuç 2.3.**  $G \in S$  olsun.

(i) Eğer  $G$  grafi iki parçalı tam bir grafi bileşen olarak içermiyorsa o zaman komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir bir graftır.

(ii)  $G$  grafinin bir bileşeni  $K_{l,n}$  olsun.  $O$  zaman  $G$  grafinin komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir bir graf olması için gerek ve yeter koşul  $l + n$  toplamının en küçük değeri alması koşuluyla  $x = ln$  olacak biçimde  $l$  ve  $n$  çarpanlarına ayrılabilmesidir.

### 3. En Fazla İki Adet Özdeğeri 1 ve 0 dan Farklı Olan Graflar

En fazla iki adet özdeğeri (cebirsal katları da dahil olmak üzere) 1 ve 0 dan farklı olan tüm grafların kümesini  $H$  ile gösterelim. İzole bir nokta, bir grafin komşuluk spektrumunda sadece bir adet sıfır özdeğerin yer almasına yol açacağından, aşağıdaki lemmada izole nokta içermeyen  $H' \subseteq H$  kümesi incelenecektir.

**Lemma 3.1.** Eğer  $G \in H'$  ise  $G$  grafi aşağıdaki graflardan birine kesinlikle izomorftur.  $l, n$  pozitif tamsayıları için,

(i)  $\alpha \in \{1, 2\}$  olmak üzere  $\alpha K_2$  öyle ki komşuluk spektrumu  $\{-1^\alpha, 1^\alpha\}$

(ii)  $K_{l,n}$  öyle ki komşuluk spektrumu  $\{\mp\sqrt{ln}, 0^{l+n-2}\}$

**İspat:**  $G \in H'$  olsun.  $O$  zaman  $spec(G) = \{1^f, 0^g, a, b\}$  olacak biçimde  $a, b \in \mathbb{R} - \{1, 0\}$  vardır öyle ki burada  $f$  ve  $g$  sırasıyla 1 ve 0 özdeğerlerinin cebirsel katlarıdır. Buna göre,  $a$  ve  $b$  sayıları için üç durum söz konusudur;  $0 < b \leq a$ ,  $b \leq a < 0$  ya da  $b < 0 < a$ . Lemma 1.4'ten,

$$iz(A) = \sum_{i=1}^n \lambda_i(G) = 0 \quad (2)$$

elde edilir. Buradan,

$$a + b + f = 0 \quad (3)$$

olur. Dolayısıyla  $a$  ve  $b$  sayılarının aynı anda pozitif olması mümkün değildir.

$b \leq a < 0$  iken inceleyelim. Bu durumda,  $G$  grafini pozitif özdeğerlerinin hepsi 1dir. Bu da  $G$  nin tüm bileşenlerinin  $K_2$  grafına izomorf olması demektir. En fazla iki adet özdeğeri 1 ve 0 dan farklı olduğundan,  $G$  grafi  $K_2 (= K_{1,1})$  ya da  $K_2 \dot{\cup} K_2 (= 2K_2)$  grafına izomorf olur.

$b < 0 < a$  iken inceleyelim. Bu durumda  $G$  grafinin yalnızca bir adet negatif özdeğeri vardır.  $K_3$  tam grafi ve  $P_4$  yol grafi iki adet negatif özdeğere sahip olduklarından Lemma 1.1'e göre  $G$  grafi için yasaklanmış alt graf olurlar. Böylece çizilebilecek izole nokta içermeyen graf yalnızca çok parçalı tam graf olduğundan,  $G$  grafi çok parçalı bir tam graftır. Lemma 1.2'ye göre çok parçalı bir tam graf yalnızca bir adet pozitif özdeğer içerebileceğinden  $f=0$  elde edilir ve aynı zamanda  $G$  grafinin yalnızca bir adet negatif özdeğeri bulunduğundan  $G$  iki parçalı bir tam graf olacaktır.

Aşağıdaki sonuç yardımıyla  $H$  kümesi artık belirlenebilir.

**Sonuç 3.2.**  $\beta \in \mathbb{Z}^+ \cup \{0\}$  olsun.  $O$  zaman  $H = \{G \dot{\cup} \beta K_1 : G \in H'\}$  olur.

Sonuç 2.3 e benzer şekilde  $H$  kümesi için de aşağıdaki sonuç elde edilir.

**Sonuç 3.3.**  $G \in H$  olsun.

(i) Eğer  $G$  grafi iki parçalı tam bir grafi bileşen olarak içermiyorsa o zaman komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir bir graftır.

(ii)  $G$  grafinin bir bileşeni  $K_{l,n}$  olsun.  $O$  zaman  $G$  grafinin komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir

bir graf olması için gerek ve yeter koşul  $l + n$  toplamının en küçük değeri alması koşuluyla  $x = ln$  olacak biçimde  $l$  ve  $n$  çarpanlarına ayrılabilmesidir.

#### 4. En Fazla İki Adet Özdeğeri $\pm 1$ ve 0 dan Farklı Olan Graflar

En fazla iki adet özdeğeri (cebirsel katları da dahil olmak üzere)  $\pm 1$  ve 0 dan farklı olan ve izole nokta içermeyen tüm grafların kümesini  $W$  ile gösterelim.  $W' \subseteq W$  ile de  $\pm 1$  ve 0 dan farklı olan özdeğerleri aynı işarete sahip olan grafların kümesini gösterelim. Buna göre aşağıdaki lemmada  $W'$  kümesi incelenecektir.

**Lemma 4.1.** Eğer  $G \in W'$  ise  $G$  grafi aşağıdaki graflardan birine kesinlikle izomorftur.  $l, n$  pozitif tamsayıları için,

- (i)  $\alpha K_2$  öyle ki komşuluk spektrumu  $\{-1^\alpha, 1^\alpha\}$
- (ii)  $K_p \dot{\cup} K_q$  öyle ki komşuluk spektrumu  $\{p-1, q-1, -1^{p+q-2}\}$

**İspat:**  $G$  grafının spektrumunu  $\{-1^f, 1^g, 0^h, a, b\}$  biçiminde gösterelim. Burada  $G \in W'$  olduğundan,  $a$  ve  $b$  aynı anda pozitif ya da aynı anda negatiftir. Her ikisi de pozitif ise  $G$  nin en küçük özdeğeri -1 olacaktır. Bu da  $G$  nin herhangi bir 3 noktalı alt grafının tam graf olduğunu dolayısıyla da  $G$  nin olası bileşenlerinin birer tam graf olduğunu gösterir. Eğer  $a$  ve  $b$  nin her ikisi de negatif ise  $G$  grafının en büyük özdeğeri 1 olacaktır. Bu da  $G$  grafının bileşenlerinin yalnızca  $K_2$  lerden oluştuğunu gösterir.

**Sonuç 4.1.**  $G \in W'$  olsun. Buna göre  $G$  grafi komşuluk spektrumuna göre belirlenebilir bir graftır.

#### 5. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada en fazla iki adet özdeğeri -1,0 ya da 1,0'dan farklı olan grafların sınıflandırılması ve komşuluk spektrumlarına göre belirlenebilir olup olmadıkları üzerinde durulmuştur. Literatürde de en fazla iki adet özdeğer baz alınarak yapılmış çalışmalar mevcuttur [7,9,10]. Bu çalışmaların üç ya da daha fazla sayıda özdeğer baz alınarak yapılması, mevcut sınıflandırmaların daha geniş bir bakış açısıyla yapılabilmesine imkan tanıyacaktır. Aynı zamanda da daha geniş kümeler elde edilebileceği açıktır. Bu kümelerin spektrumlarına göre belirlenebilir olup olmadıklarının incelenmesi ise literatüre büyük katkı sağlayacaktır. Dolayısıyla, "En fazla 3 adet özdeğeri 1,0'dan farklı olan grafların sınıflandırılıp spektrumlarına göre belirlenebilir olup olmadıklarının incelenmesi" ve "En fazla 3 adet

özdeğeri -1,0'dan farklı olan grafların sınıflandırılıp spektrumlarına göre belirlenebilir olup olmadıklarının incelenmesi" öncelikle incelenebilecek birer açık problemidir.

#### Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK-ARDEB 117F489 no'lu proje kapsamında desteklenmiş ve üretilmiştir.

#### Kaynakça

- [1] van Dam, E.R., Haemers, W.H. 2003. Which graphs are determined by their spectrum?. Linear Algebra and its Applications, 373, 241-272.
- [2] Cvetkovic, D., Doob, M., Sachs, H. 1982. Spectra of graphs. Academic Press, 22s, 156s, New York.
- [3] van Dam, E.R., Haemers, W.H. 2009. Developments on spectral characterizations of graphs. Discrete Mathematics, 309(3), 576-586.
- [4] Ma, H., Ren, H. 2010. On the spectral characterization of the union of complete multipartite graph and some isolated vertices. Discrete Mathematics, 310, 3648-3652.
- [5] Wang, J.F., Belardo, F., Huang, Q.X., Borovicinan, B. 2010. On the two largest Q-eigenvalues of graphs. Discrete Mathematics, 310, 2858-2866.
- [6] Smith, J.H. 1970. Some properties of the spectrum of a graph. Combinatorial structures and their applications, Gordon and Breach, New York, 403-406.
- [7] de Lima, L.S., Mohammedian, A., Oliveira, C.S. 2017. The non-bipartite graphs with all but two eigenvalues in  $[-1,1]$ . Linear and Multilinear Algebra, 65(3), 526-544.
- [8] Camara, M., Haemers, W.H. 2014. Spectral characterization of almost complete graphs. Discrete Applied Mathematics, 176, 19-23.
- [9] Cioaba, S.M., Haemers, W.H., Vermette, J.D. 2017. The graphs with all but two eigenvalues equal to -2 or 0. Designs, Codes and Cryptography, 84, 153-163.
- [10] Cioaba, S.M., Haemers, W.H., Vermette, J.D., Wong, W. 2015. The graphs with all but two eigenvalues equal to  $\pm 1$ . Journal of Algebraic Combinatorics, 41, 887-897.
- [11] Haemers, W.H., Liu X., Zhang, Y. 2008. Spectral characterizations of lolipop graphs. Linear Algebra and its Applications, 428(11-12), 2415-2423.

## Biomass and Bio-butanol Production from *Borodinellopsis texensis* CCALA 892 in Synthetic Wastewater: Determination of Biochemical Composition

Melih ONAY\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 65080, Van, Turkey

(Alınış / Received: 02.06.2019, Kabul / Accepted: 16.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Keywords

Bio-butanol production,  
Microalgae,  
Wastewater,  
Antioxidant enzymes

**Abstract:** Microalgae can generally maintain the high amounts of biomass in the wastewater and they can be converted from biomass to bio-butanol. Bio-butanol is a liquid biofuel and it has significant physical and chemical properties. In this study, we carried out bio-butanol production from *Borodinellopsis texensis* CCALA 892 grown in various concentrations of the municipal wastewater. Also, we determined biochemical composition ratios of microalgae samples and studied the some antioxidant enzymes such as catalase, superoxide dismutase and ascorbate peroxidase. In the current study, bio-butanol was produced by the acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation method. The microalgae sample grown in 25% of wastewater had the highest biomass productivity among five wastewater samples with  $0.114 \pm 0.002 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ . The carbohydrate and protein concentrations of control group increased day by day and their values reached stationary phases at seven days. The sample grown in 25% of wastewater had the highest carbohydrate concentration with  $0.30 \text{ g L}^{-1}$  and protein concentration with  $0.35 \text{ g L}^{-1}$  at the stationary phase. The maximum enzyme activities for catalase, superoxide dismutase and ascorbate peroxidase were  $15.33 \pm 0.88$ ,  $8.67 \pm 0.67$  and  $33 \pm 1.53 \text{ } \mu\text{mole/mg}$ , respectively at 25% of wastewater. In addition, bio-butanol content of *B. texensis* CCALA 892 was  $3.63 \pm 0.21 \text{ g L}^{-1}$  and its bio-butanol yield was found as  $0.18 \pm 0.011 \text{ g/g}$  sugar. In the next study, we can examine large scale butanol production.

## Sentetik Atıksu İçerisindeki *Borodinellopsis texensis* CCALA 892'den Biyokütle ve Biyo-bütanol Üretimi: Biyokimyasal Kompozisyonun Belirlenmesi

### Anahtar Kelimeler

Biyo-bütanol üretimi,  
Mikroalgler,  
Atıksu,  
Antioksidan enzimler

**Özet:** Mikroalgler genelde biyokütlenin yüksek miktarlarını üretebilirler ve biyokütleden biyo-bütanole dönüştürülebilirler. Biyo-bütanol sıvı bir yakıttır ve önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu çalışmada, belediye atık suyunun çeşitli konsantrasyonunda büyütülen *Borodinellopsis texensis* CCALA 892'den biyo-bütanol üretimini inceledik. Birde, mikroalg örneklerinin biyokimyasal içeriğinin oranlarını belirleyerek katalaz, süperoksit dismutaz ve askorbat peroksidaz gibi bazı antioksidan enzimleri çalıştık. Yaygın çalışmada, biyo-bütanol aseton-bütanol-etanol (ABE) fermantasyon metodu ile üretildi. Beş atık su örneği içerisinde %25 atıksu içerisinde büyütülen mikroalg örneği  $0,114 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}\text{g}^{-1}$  ile en yüksek biyokütle verimine sahipti. Kontrol grubunun karbonhidrat ve protein konsantrasyonları gün ve gün arttı ve değerleri yedi günde durağan faza ulaştı. Durağan fazda, %25 atık su içerisinde büyütülen mikroalg örneği  $0,30 \text{ g L}^{-1}$  ile en yüksek karbonhidrat konsantrasyonu ve  $0,35 \text{ g L}^{-1}$  ile de en yüksek protein konsantrasyonuna sahipti. %25 atık su içerisindeki mikroalg örneğinde katalaz, süperoksit dismutaz ve askorbat peroksidaz'ın maksimum enzim aktiviteleri sırası ile  $15,33 \pm 0,88$ ,  $8,67 \pm 0,67$  and  $33 \pm 1,53 \text{ } \mu\text{mole/mg}$  idi. Buna ek olarak, *B. texensis* CCALA 892'nin biyo-bütanol içeriği  $3,63 \pm 0,21 \text{ g L}^{-1}$  ve biyo-bütanol verimi  $0,18 \pm 0,011 \text{ g/g}$  şeker olarak bulundu. Bir sonraki çalışmada, geniş yelpazede bütanol üretimini inceleyebiliriz.



## 1. Introduction

Nowadays, energy demand has been increased because of unpredictable growth of the world's population and technological advances [1]. Fossil fuels are still the most important energy sources in the world. But, the greenhouse effects such as carbon dioxide, methane and nitrous oxide and the environmental pollutants (sulfur, carbon monoxide and chlorofluorocarbons) have contributed to the negative effects of fossil fuels. So, scientists have researched new energy sources. Bio-fuels are one of the renewable energy resources and they can diminish the effects of these gaseous [2, 3].

Bio-fuels can be separated to two groups according to states of matter as liquid and gaseous. Bio-butanol is a liquid biofuel and has unique chemical and physical properties for the fuel industry. It is called as "drop-in" biofuel due to mixed with gasoline up to 85% [4]. Bio-butanol can be produced from plants and crops. These resources have advantages and disadvantages for bio-fuel production. One of their most significant disadvantages is their low growth rates. As a result of this, a smaller amount of bio-fuel is obtained. Unlike, microalgae have fast growth rates and they can be used for the renewable energy resources [5].

Algae can be classified into two groups, macro and microalgae. Microalgae are prokaryotic or eukaryotic microorganisms. They can use the elements such as carbon, nitrogen and phosphorus and metabolize these elements. With this way, microalgae can convert light energy to chemical energy. Then, this energy turns into bio-fuel [6]. Bio-fuel production can be affected by biomass content. It can be used for animal feed, biofuel, food, fertilizer and by-product production. Biomass production depends on environmental factors such as light, pH, the availability of macro and micro components and various types of wastewater [7]. The biomass can be obtained in the various media and microalgae can be cultivated in different wastewaters such as domestic, municipal, swine and industrial wastewater and they can remove some toxic compounds from wastewater [8, 9].

Microalgae have the metabolic compounds like other living cells. They include lipid, carbohydrate and protein. A ratio of them can change from a strain to another one [10]. Generally, lipid and carbohydrate contents of microalgae can increase with the limitation of cultivated microalgae biomass [11]. Lipid, carbohydrate contents and the growth rates of microalgae increase when carbon, nitrogen and phosphorus concentrations decrease [12]. Also, lipid and carbohydrate concentrations of microalgae can fluctuate according to the cultivation conditions [13].

We carried out the changes of antioxidant enzymes in microalgal samples. The main enzymes involved in

antioxidant systems of the living cells have been studied and their functions have been explained in the literature [14, 15]. Under the stress conditions, all living cells produce reactive oxygen species (ROS). ROS lead to the cellular damages and change the functions of cells. ROS formation can be followed by antioxidant enzymes [16]. Catalase (CAT) is an antioxidant enzyme. It is responsible for converting  $H_2O_2$  into  $H_2O$  and  $O_2$ . Superoxide dismutase (SOD) is another antioxidant enzyme and it converts  $O_2^-$  to hydrogen peroxide and water [17]. Ascorbate is an antioxidant compounds and it functions as the protective agent in immune system [18]. Ascorbate peroxidase (APX) is an antioxidant enzyme too. In this reaction, ascorbate reacts with hydrogen peroxide and the last products are water and monodehydroascorbate. Actually, the aim of all antioxidant enzymes is to reduce the damage of reactive oxygen species [19].

*Borodinellopsis texensis* is one of the most important microalgae. It belongs to Chlorococcaceae family and *Borodinellopsis* genus [20]. In this study, we carried out bio-butanol efficiency of *Borodinellopsis texensis* CCALA 892, which was grown in various concentrations of municipal wastewater and the carbohydrate, protein concentrations and the antioxidant enzyme activities of the microalgal samples were determined.

## 2. Material and Method

### 2.1. Cultivation of *Borodinellopsis texensis* CCALA 892

We used *Borodinellopsis texensis* CCALA 892 and it was gotten from microalgae collection of Czech Republic. *Borodinellopsis texensis* was grown in TAP (Tris-Acetate-Phosphate) medium with some modifications according to Andersen for the cultivation of microalgae [21]. The culture medium was adjusted to pH 7.2 after the optimization studies related with the investigation of suitable pH value and these media were used for the control experiments.

### 2.2. Preparation of wastewater and medium

Municipal wastewater was prepared synthetically [22, 23]. It included 400 mg of peptone, 275 mg of meat extract, 70 mg of dipotassium phosphate, 17.5 mg of sodium chloride, 10 mg of calcium chloride and 5 mg of magnesium sulfate. Wastewater samples were sterilized by autoclave at 121 °C in 15 min before using. Then, various concentrations of wastewater (0%, 25%, 50%, 75% and 100%) were mixed with TAP medium. To ignore bacterial and fungi contaminations, the wastewater samples continuously were checked with cell counter and adjusted to less to 3% of contamination.

### 2.3. Parameters of photo-bioreactor (PBR)

Microalgae were grown at batch cultures. Microalgae samples were adjusted to 250 mL in 500 mL of flask with constant shaking at 150 rpm at the room temperature under 16:8 ratio of light/dark. We prepared continuous cultures to obtain the high amounts of biomass.

Properties of flat photobioreactor (FPBR) (1 L) were given in previous study in the detail [24]. Air was adjusted to 0.25 L.min<sup>-1</sup>. Light intensity was 160 μmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. In our experiments, FPBR was cleaned with 5 mM peroxyacetic acid at 30 min and rinsed twice with distilled water.

### 2.4. Harvesting of *Borodinelopsis texensis* CCALA 892

Microalgae cells were grown until they reached the late logarithmic growth phase and centrifuged at 3600 g for 10 min at 4 °C [24]. The pellets were frozen at overnight by freeze-dried. Then, they were used for the further experiments.

### 2.5. Determination of specific growth rate

Microalgae were monitored at 680nm for the growth of microalgae. Specific growth rates were calculated below.

$$SGR (\mu): (Y_1 - Y_2) / (t_2 - t_1) \quad (1)$$

Y1: The last biomass concentration;

Y2: The first biomass concentration;

t<sub>2</sub> - t<sub>1</sub>: The last time - The first time (d). The doubling time equation was used according to Onay and given below [25];

$$T_d = 0.693/\mu.$$

### 2.6. Chemical break up of microalgae

We used acid hydrolysis procedure. Firstly, biomass was reacted with 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and heated at 121 °C at 20 min. Then, they were left to cooling at 25 °C and carbohydrate content was determined.

### 2.7. Calculation of macronutrients

Total protein was carried out to Weis and Bradford method [26, 27]. Carbohydrate concentrations were examined according to anthrone method [28]. Glucose and bovine serum albumin were used as the standards for the determination of protein and carbohydrate concentrations.

### 2.8. Determination of CAT, SOD and APX activities

20 mL of samples was centrifuged at 6000 rpm for 20 min. Then, pellet was taken and dissolved in 0.05 M phosphate buffer. The sample was centrifuged again and CAT, SOD and APX activities were measured. CAT

and SOD activities were determined according to nitroblue tetrazolium and thiobarbituric acid methods [29-31]. APX activity was measured according to Nakano and Asada [32].

### 2.9. Fermentation of *Borodinelopsis texensis* CCALA 892 and bio-butanol production

We used *C. acetobutylicum* for the fermentation of microalgae. The medium consisted of sugar (up to 10g) or microalgal samples as the carbon source. Biotin (0.01g) as the vitamin source was used in the media. Monopotassium phosphate arranged the media for the suitable pH (4.75).

Fermented microalgae were used for bio-butanol production. Bio-butanol concentrations were calculated according to Maiti method [33, 34].

## 3. Results

### 3.1. Determination of growth curves of *B. texensis* CCALA 892 grown in wastewater

We firstly characterized the content of the municipal wastewater (MWW). The results of parameters such as total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and, and total phosphorous (TP) were given in Table 1. Microalgae can show different growth curves at various environmental factors such as stress factors (light, pH, temperature and macronutrient).

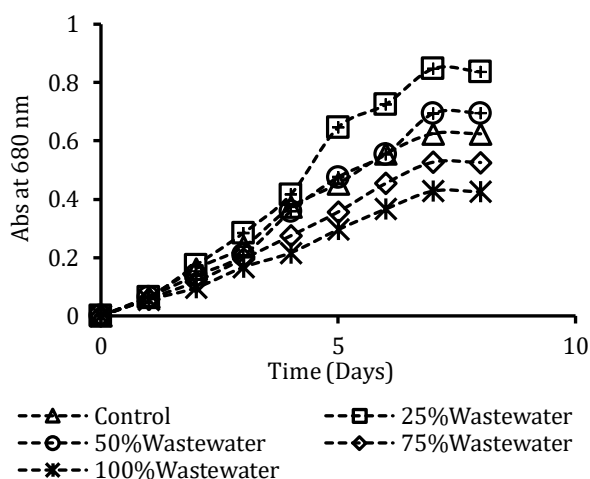
In our study, various proportions (0-25-50-75-100%) of MWW were mixed with TAP medium for the cultivation of *B. texensis* CCALA 892. The medium including entirely municipal wastewater was named as 100% MWW. On the other hand, control group completely consisted of TAP medium and this medium was named as 0% MWW.

**Table 1.** Municipal wastewater characterization

Parameters	Units	Values
TOC	mg/L	178
TN	mg/L	51
TP	mg/L	16
Turbidity	NTU	4

We plotted the curves of *B. texensis* CCALA 892 according to absorbance values or biomass concentrations versus time (days). The absorbance values versus time were shown for *B. texensis* CCALA 892 in Figure 1.

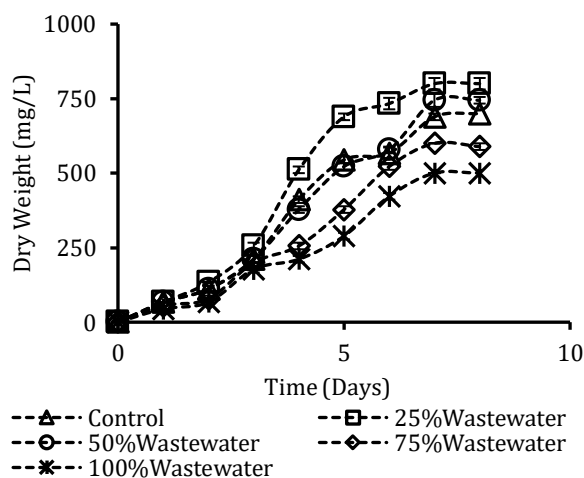
The medium with 25% MWW showed the biggest absorbance value (0.85 ± 0.001), reaching the late logarithmic phase at seven days. The media with control, 50% MWW and 100% MWW reached the late logarithmic phase at seven days with OD 0.62 ± 0.001, 0.69 ± 0.001, 0.53 ± 0.001 and 0.43 ± 0.001, respectively.



**Figure 1.** Absorbance values of *B. texensis* CCALA 892 grown in wastewater.

Similar to absorbance measurements, biomass concentrations showed the linearity with the cell numbers of *B. texensis* CCALA 892.

The medium with 25% MWW had the maximum biomass with 800 mg L<sup>-1</sup> among five wastewater samples. In addition to this, 50% MWW displayed higher biomass (744 mg L<sup>-1</sup>) than that of control group (689 mg L<sup>-1</sup>) and 75% (600 mg L<sup>-1</sup>). In contrast, 100% MWW showed the lowest biomass (500 mg L<sup>-1</sup>). The growth curves of *B. texensis* CCALA 892 associated with these results were given in Figure 2.



**Figure 2.** Dry weight concentrations of *B. texensis* CCALA 892 grown in wastewater.

### 3.2. Growth parameters of *B. Texensis* CCALA 892

The biomass concentrations of the samples were determined according to concentrations of *B. texensis* CCALA 892 at stationary phases. The medium with 25% had the maximum biomass concentration with 0.80 g L<sup>-1</sup>. The media with control, 50%, 75% and 100% MWW had values of 0.69 ± 0.01 g L<sup>-1</sup>, 0.75 ± 0.02 g L<sup>-1</sup>, 0.60 ± 0.01 g L<sup>-1</sup> and 0.50 g L<sup>-1</sup>, respectively.

Biomass productivities of *B. texensis* CCALA 892 were examined to their biomass weights at stationary phases. The maximum productivity (25% MWW) was 0.114 ± 0.002 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. The medium with 50% MWW had the value of 0.107 ± 0.003 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Biomass productivity of the medium with 75% MWW (0.085 ± 0.001 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) was higher than that of 100% MWW (0.071 ± 0.001 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). On the other hand, control had productivity with 0.098 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>.

We also determined the specific growth rates of *B. texensis* CCALA 892. They were calculated according to linear regions of plots. Specific growth rate was 5.11 ± 0.03 d<sup>-1</sup> for the medium with 25% MWW. The value of control was 4.79 ± 0.02 d<sup>-1</sup>. In addition, while wastewater concentrations increased, specific growth rates decreased. The medium with 100% MWW showed the lowest specific growth rate with 4.11 ± 0.04 d<sup>-1</sup> and 75% MWW (4.40 ± 0.02 d<sup>-1</sup>) had lower value than that of 50% MWW (4.73 ± 0.02 d<sup>-1</sup>).

Also, we calculated the doubling times of *B. texensis* CCALA 892. The medium with 100% had the highest doubling time (0.169 d). In contrast, the doubling time value of 25% MWW was 0.135 d. Doubling times of 50% MWW, 75% MWW and control were 0.147 d, 0.157 d and 0.145 d, respectively. The specific growth rates were inversely proportional to the rates of doubling times of *B. texensis* CCALA 892. The growth parameters of *B. texensis* CCALA 892 were displayed in Table 2.

### 3.3. Concentrations of macronutrients

The carbohydrate and protein concentrations of *B. texensis* CCALA 892 were determined according to dried weight percent (dwt %). The highest carbohydrate concentrations were found in the media with 25% and 50% of MWW. Both of them had similar results. The carbohydrate concentrations of the medium with 25% of MWW and 50% of MWW were 37.1 ± 0.4% and 38.5 ± 0.5% respectively. Carbohydrate concentration almost remained stable when MWW concentration much more increased. The media with 75% (33.4 ± 1.9%) and 100% (33.9 ± 1.5%) of MWW could not change their carbohydrate concentrations remarkably compared to that of the control group (32.4 ± 0.6%).

Likewise, protein concentrations of *B. texensis* CCALA 892 could not change with more addition of wastewater and they had similar results. Protein concentrations of control, the media with 25%, 50%, 75% and 100% of MWW were 43.6 ± 1.2%, 43.3 ± 0.9%, 43.4 ± 0.6%, 42.5 ± 1.8% and 42.7 ± 1.8% respectively. The lipid concentrations of *B. texensis* CCALA 892 were not studied and the protein and carbohydrate concentrations of *B. texensis* CCALA 892 were given in Table 3.

**Table 2.** Growth parameters of *B. texensis* CCALA 892

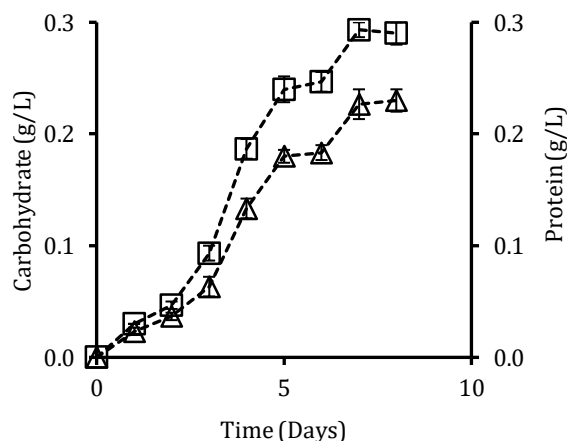
Samples (wastewater)	Biomass concentrations (g L <sup>-1</sup> )	Biomass productivity (g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	Specific growth rate (μ (d <sup>-1</sup> ))	Doubling time (d)
Control	0.69 ± 0.01	0.098 ± 0.001	4.79 ± 0.02	0.145
25%	0.80 ± 0.02	0.114 ± 0.002	5.11 ± 0.03	0.135
50%	0.75 ± 0.02	0.107 ± 0.003	4.73 ± 0.02	0.147
75%	0.60 ± 0.01	0.085 ± 0.001	4.40 ± 0.02	0.157
100%	0.50 ± 0.01	0.071 ± 0.001	4.11 ± 0.04	0.169

**Table 3.** Percentages of metabolic substances of *B. texensis* CCALA 892

Samples (wastewater)	Carbohydrate (dwt %)	Protein (dwt %)
Control	32.4 ± 0.6	43.6 ± 1.2
25%	37.1 ± 0.4	43.3 ± 0.9
50%	38.5 ± 0.5	43.4 ± 0.6
75%	33.4 ± 1.9	42.5 ± 1.8
100%	33.9 ± 1.5	42.7 ± 1.8

### 3.4. Time course calculation of metabolic substances of *B. texensis* CCALA 892

We plotted the metabolic substance concentrations of *B. texensis* CCALA 892 in the time course. The carbohydrate and protein concentrations of control group increased day by day. Control group reached the maximum concentration at seven days at the stationary phase. While the carbohydrate and protein concentrations of control group were 0.02 g L<sup>-1</sup> and 0.03 g L<sup>-1</sup> at first day, these values reached 0.23 g L<sup>-1</sup> and 0.29 g L<sup>-1</sup> at the stationary phase, respectively. The results related with metabolic substances of control group were given in Figure 3.

**Figure 3.** Carbohydrate and protein concentrations of *B. texensis* CCALA 892 grown in control groups.

The medium with 25% of MWW showed similar results (0.02 g L<sup>-1</sup> and 0.03 g L<sup>-1</sup>) at first day but at the stationary phase, its carbohydrate and protein concentrations (0.30 and 0.35 g L<sup>-1</sup>) increased notably. The medium with 50% of MWW had nearly same results (0.29 g L<sup>-1</sup> and 0.32 g L<sup>-1</sup>) for the carbohydrate and protein concentrations. In

contrast, the carbohydrate and protein concentrations of 75% of MWW decreased drastically with 0.20 g L<sup>-1</sup> and 0.25 g L<sup>-1</sup>, respectively. The medium with 100% of MWW displayed the lowest carbohydrate (0.15 g L<sup>-1</sup>) and protein (0.21 g L<sup>-1</sup>) concentrations. The results were given in Figure 4.

### 3.5. CAT, SOD and APX enzyme activities of *B. texensis* CCALA 892

We also studied the antioxidant enzymes for the explanation of the stress effects on microalgae in the wastewater.

The microalgae samples grown at 25% of MWW and Control had the lowest CAT activities with about 10 μmole/mg. In contrast, the highest CAT activity was 15.33 μmole/mg at the medium with 100% of MWW. The CAT activities of the microalgae samples grown at the medium with 50% and 75% of MWW were 12.33 μmole/mg and 14.67 μmole/mg, respectively. In addition, SOD activities of microalgae samples were carried out.

*Borodinelopsis texensis* which was cultured in 100% of MWW sample gave the highest SOD activity with 8.67 μmole/mg. While wastewater concentrations decreased, SOD activities declined. Control and the medium with 25% of MWW had the lowest SOD activities with about 5 μmole/mg. The microalgae samples grown at 75% of MWW showed higher SOD activity with 8.33 μmole/mg than that of 50% of MWW with 6.67 μmole/mg.

Similarly, the medium with 100% of MWW had the maximum APX activity with 33 μmole/mg. The minimum APX activity was 14.67 μmole/mg and this value belonged to Control samples. The APX activities of the media with 25%, 50% and 75% of MWW were 15.67 μmole/mg, 22 μmole/mg and 27.67 μmole/mg, respectively.

The enzyme activities of CAT, SOD and APX were illustrated in Figure 5. In conclusion, low concentrations of wastewater caused negative effects on antioxidant enzymes. By contrast, high concentrations of wastewater enhanced the activities of antioxidant enzymes.

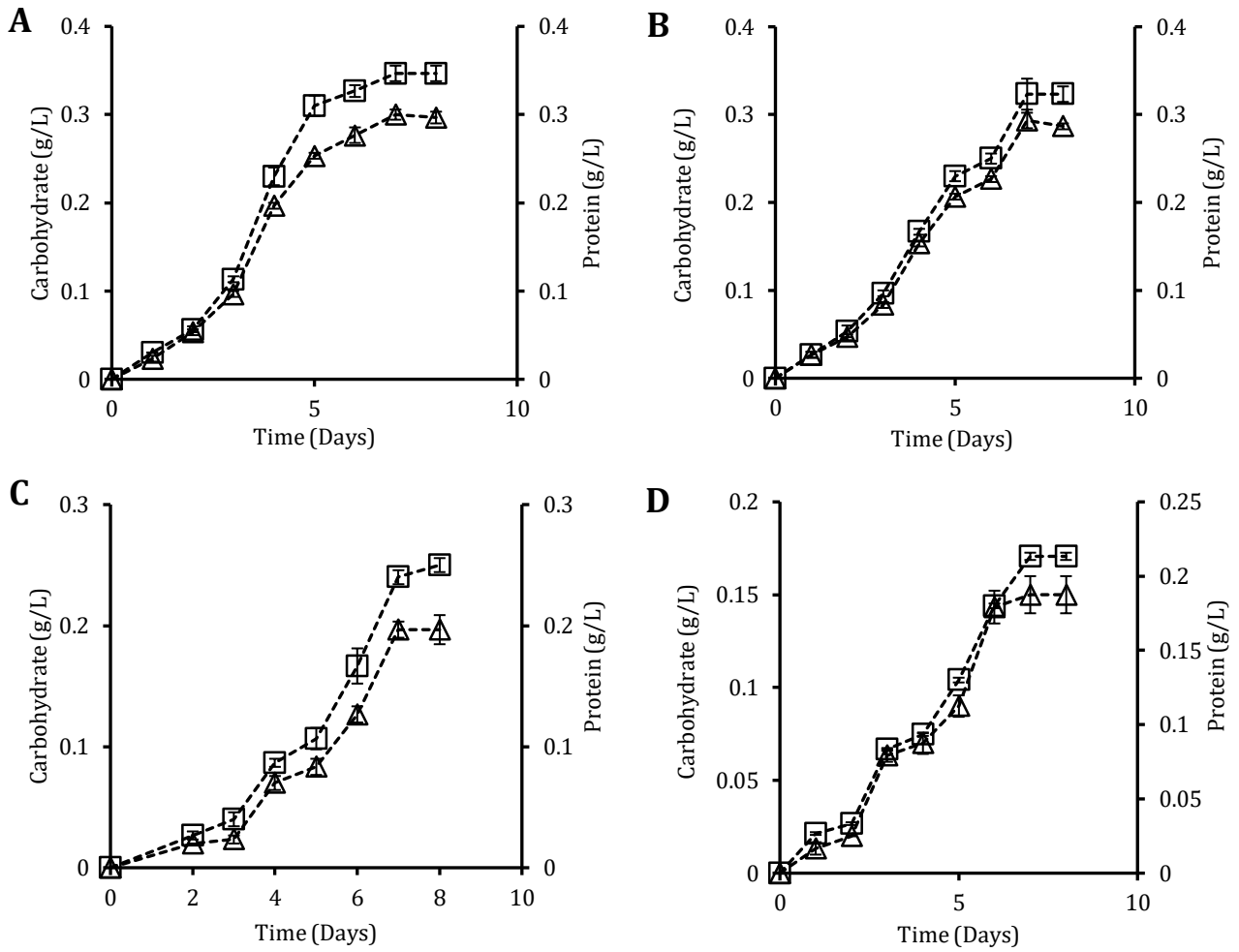


Figure 4. Carbohydrate and protein concentrations of *B. texensis* CCALA A) 25% B) 50% C) 75 % D) % 100.

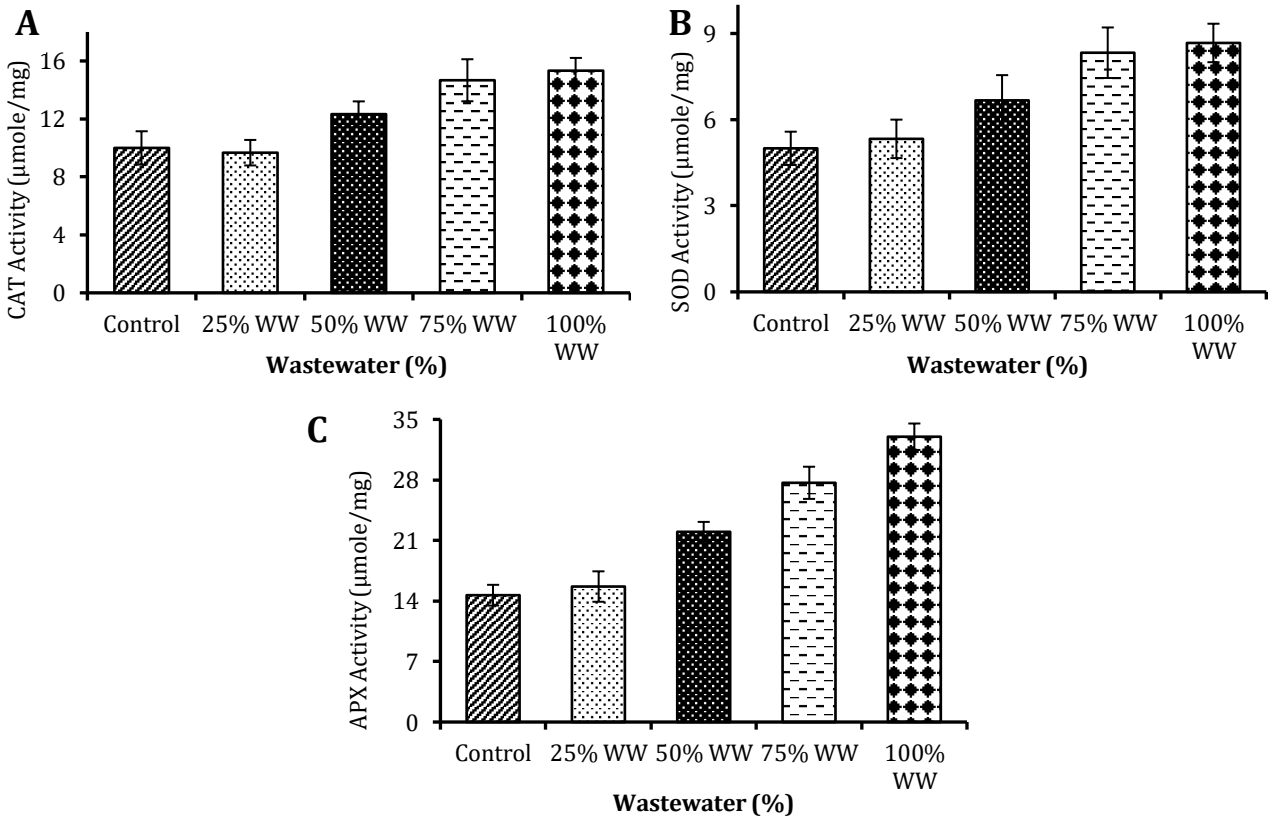


Figure 5. CAT, SOD and APX activities of *B. texensis* CCALA.

### 3.6. Bio-butanol content and yield of *B. texensis* CCALA 892

*C. acetobutylicum* was used for bio-butanol fermentation. Microalgal biomass was reacted with 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and heated at 121 °C. Then, biomass was left to cooling at 25 °C and centrifuged at 3600 g. After hydrolysis, initial sugar concentrations (1, 5, 10 and 20g) were adjusted and glucose was used as the standard for this study.

The medium with 25% of MWW was used bio-butanol production because it had the maximum carbohydrate productivity and carbohydrate content with 0.114 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> and 37.1 ± 0.4%.

Bio-butanol content of *B. texensis* CCALA 892 at the medium with 25% of MWW was 3.63 ± 0.21 g L<sup>-1</sup> and bio-butanol yield was found as 0.18 ± 0.011 g/g of sugar. Bio-butanol parameters of *B. texensis* CCALA 892 were displayed in Table 4.

**Table 4.** Biobutanol parameters of *B. texensis* CCALA 892 grown in 25% wastewater

Wastewater Content (%)	Initial sugar concentration (g/L)	Biobutanol content (g/L)	Biobutanol yield(g/g sugar)
25	20	3.63	0.18

## 4. Discussion and Conclusion

*B. texensis* CCALA 892 was selected for this study, because, Neofotis et al. investigated this species in detail. In their study, *B. texensis* was isolated from roadside saline soil and it included high amounts of carotenoid content [35]. This situation showed that *B. texensis* can grow fast in the extreme conditions such as wastewater because of the availability of *B. texensis* in soil. Also, we carried out *B. texensis* CCALA 892 in our previous study. It was grown in Bold basal medium (BBM) in the various wavelength lights in column photobioreactor. The highest biomass concentration was near 284 mg L<sup>-1</sup> in blue light. This value was suitable compared to other microalgae taxon such as *Coelastrella*, *Desmodesmus* and *Ankistrodesmus* for the cultivation of *B. texensis* [36]. One of the reasons we chose this strain is that there are very few articles related to it in the literature and this issue needs to be investigated in wastewater.

In the current study, the wastewater was sterilized and mixed with various concentrations of Tris-Acetate-Phosphate (TAP) medium.

The contamination ratio in the medium was less than 3%. This situation provided a suitable environment for the cultivation of *B. texensis* CCALA 892. 0-25-50-75 and 100% of MWW led to the changes related with the growth of *B. texensis* CCALA 892. These changes in light, pH, temperature

and macronutrient can affect the growth of microalgae positively or negatively [37].

The medium with 25% of MWW had the maximum biomass and productivity with 0.80 g L<sup>-1</sup> and 0.114 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, respectively. These results had parallel with the literature. We observed that microalgae used the macronutrients such as carbon, phosphorus, nitrogen and sulphur in wastewater and macronutrients completely depleted at the late logarithmic phase. As a result of this, the biochemical behaviors of microalgae positively caused the increase of biomass content. [33,38]. The medium with 100% of MWW displayed the lowest biomass and productivity with 0.50 g L<sup>-1</sup> and 0.071 g L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>, respectively.

The growth parameters of microalgae change significantly in the various wastewaters [39, 40]. Studies showed that the municipal and agricultural wastewaters could lead to changes the growth parameters of microalgae [41-46]. Fan et al. studied *Spirulina platensis* and *Scenedesmus obliquus* in the domestic wastewater. They carried out the light effects on biomass and lipid yields of microalgae. *Scenedesmus obliquus* had higher biomass concentration with 356 mg L<sup>-1</sup> than that of *Spirulina platensis* at 8000 lux. In addition, *Scenedesmus obliquus* had higher lipid percentage with 36.8% mg L<sup>-1</sup> [7]. Aketo et al. investigated lipid contents of *P. kessleri* NKG021201 and *C. saccharophilum* NKH13 in municipal wastewater. *P. kessleri* was grown enough in municipal wastewater and *P. kessleri* NKG021201 had high lipid content with 56 mg L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> [47]. In another study, *Coelastrella sp.* was grown in swine wastewater. It was cultivated at different concentrations of zinc. Zinc concentration affected biomass concentration and reduced biomass concentration of *Coelastrella sp.* It led to the decrease of nitrogen volatilization [48]. *Chlorella sorokiniana* was grown in the mixture of municipal and piggery wastewater. Biomass concentration of *Chlorella sorokiniana* increased in the mixture of municipal and piggery wastewater [49]. As described in the literature, stress factors can change biomass concentrations like our study.

In addition to kinetic parameters, we studied the protein and carbohydrate concentrations of *B. texensis* CCALA 892. The media with 25% and 50% of MWW had the maximum carbohydrate concentrations with nearly 38% (dwt %). This result was logical because 25% and 50% of MWW brought about the stress effect for *B. texensis* CCALA 892. This resulted in the accumulation of much more carbohydrate concentration in microalgae. The media with 75%, 100% of MWW and control showed approximately similar results with 33% (dwt %). This situation occurred because of higher amounts of MWW concentrations. High amounts of wastewater led to depletion or the limitation of

macronutrients. Unavailability of macronutrients resulted in lower carbohydrate concentrations [50, 51, 52]. We did not carry out the lipid content for *B. texensis* CCALA 892 in this study. However, the lipid content of *B. texensis* CCALA 892 probably increased at high amounts of wastewater. Metabolic parameters such as lipid and protein can reach 80% under stress conditions for microalgae [53, 54]. In further study, it can be researched. To prove the formation of stress factors, we carried out antioxidant enzyme activities.

CAT, SOD and APX activities can explain the nature of microalgae. These enzymes are antioxidant enzymes and the concentrations of them can change under the stress conditions. In the literature, *Coelastrrella sp.* was studied for superoxide dismutase activity under the zinc stress conditions in swine wastewater. When zinc concentration increased, superoxide dismutase activity enhanced and its maximum SOD activity was 63.4 U/mg at 8 mg L<sup>-1</sup> of zinc [48]. High amounts of zinc caused the formation of stress and this situation resulted in the increased activity of SOD. Yang et al. carried out the toxicities of polyethylene, polyamide and polystyrene on *Chlorella pyrenoidosa*. Polyethylene, polyamide and polystyrene are micro plastics. Micro plastics lead to reduce the growth of *Chlorella pyrenoidosa*. CAT and SOD activities increased when the concentrations of polyethylene, polyamide and polystyrene reached 50 mg L<sup>-1</sup>. CAT and SOD activities had the maximum values at 100 mg L<sup>-1</sup> of three micro plastics [55]. In their study, high concentrations of micro plastics caused swelling of microalgal cells and stress factor occurred. This condition led to the increase of CAT and SOD activity. In another study, *Skeletonema costatum* was searched for the toxicities of triclosan and polyvinyl chloride 800. Triclosan and polyvinyl chloride 800 had significant effects on the reduced growth of *Skeletonema costatum*. The maximum SOD activities of triclosan and polyvinyl chloride 800 were around 20 and 80 U/mg at 0.1 g L<sup>-1</sup> of triclosan and polyvinyl chloride 800, respectively [56]. Similarly, *Chlorella vulgaris* YH703 was studied for the effect of salinity stress. They added 30mM of sodium chloride in the BG-11 medium. Salt concentration was then increased in the BG-11 medium and 500 mM of sodium chloride was added in the medium. Thus, a salt stress was created in the medium. High concentration of sodium chloride caused the enhanced APX activity. APX activity was 174.69 activity % at 500 mM of sodium chloride [57]. In our study, the highest CAT, SOD and APX activities were 15.33 μmole/mg, 8.67 μmole/mg and 33 μmole/mg at the medium with 100% of MWW. In parallel with the literature, when the concentration of MWW increased, the formation of stress factor occurred. As a result of this, CAT, SOD and APX activities increased.

We also carried out bio-butanol efficiency of *B. texensis* CCALA 892. Bio-butanol content of *B. texensis* CCALA 892 was 3.63 ± 0.21 g L<sup>-1</sup> and bio-butanol yield was 0.18 ± 0.011 g/g of sugar. There are not enough studies related with bio-butanol in the literature. In our previous study, we researched *Chlorella zofingiensis* CCALA 944 in the municipal wastewater. Bio-butanol content was 0.084 g bio-butanol/ g of biomass at 80 μM of indol-3-acetic acid [31].

In another study, *Chlorella vulgaris* JSC-6 was grown in basal medium and they researched for the bio-butanol efficiency of *Chlorella vulgaris* JSC-6. The maximum bio-butanol content was 1.36 g L<sup>-1</sup> at 20 g of total sugar concentration [58]. This result was half of our result. *Chlamydomonas reinhardtii* CCAP 11/32C was examined for bio-butanol production in TAP medium. Bio-butanol content was 12.67 g L<sup>-1</sup> [59]. *Neochloris aquatica* CL-M1 was grown in swine wastewater and bio-butanol content was 12 g L<sup>-1</sup>. Cheng et al. indicated that the maximum butanol yield was 0.2 g/g sugar for *Chlorella sorokiniana* CY1 [60]. This result was parallel to our result.

We showed that *B. texensis* CCALA 892 had similar bio-butanol efficiency and it can be used for genetic modification studies and large scale butanol production after handling contamination problems.

#### Acknowledgment

Author thanks Van-YYU-Faculty of Engineering for this study.

#### References

- [1] Harun, R., Danquah, M. K., Forde, G. M. 2010. Microalgal biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(2), 199-203.
- [2] Sivakumar, G., Vail, D.R., Xu, J., Burner, D.M., Jr, J.O.L., Ge, X., Weathers, P.J. 2010. Bioethanol and biodiesel: Alternative liquid fuels for future generations. *Engineering in Life Science*, 10(1), 8-18.
- [3] Iakovou, E., Karagiannidis, A., Vlachos, D., Toka, A., Malamakis, A. 2010. Waste biomass-to-energy supply chain management: A critical synthesis. *Waste Management*, 30, 1860-1870.
- [4] Keasling, J. D., Chou, H. 2008. Metabolic engineering delivers next-generation biofuels. *Nature Biotechnology*, 26(3), 298-299.
- [5] Yin, Z., Zhu, L., Li, S., Hu, T., Chu, R., Mo, F., Hu, D., Liu, C., Li, B. 2020. A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution

- control and future directions. *Bioresource Technology*, 301, 122804.
- [6] Kumar, M., Enamala, S., Chavali, M., Donepudi, J. 2018. Production of biofuels from microalgae-A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 94, 49-68.
- [7] Fan, H., Wang, K., Wang, C., Yu, F., He, X. 2020. A comparative study on growth characters and nutrients removal from wastewater by two microalgae under optimized light regimes. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100849.
- [8] Bakonyi, P., Kumar, G., Béla, K., Kim, S., Koter, S., Kujawski, W., Nemestóthy, N., Peter, J., Pientka, Z. 2018. A review of the innovative gas separation membrane bioreactor with mechanisms for integrated production and purification of biohydrogen. *Bioresource Technology*, 270, 643-655.
- [9] Zhuang, L., Li, M., Hao, H. 2020. Non-suspended microalgae cultivation for wastewater refinery and biomass production. *Bioresource Technology*, 308, 123320.
- [10] Ometto, F., Quiroga, G., Pavel, P., Jefferson, B., Villa, R. 2014. Impacts of microalgae pre-treatments for improved anaerobic digestion: Thermal treatment, thermal hydrolysis, ultrasound and enzymatic hydrolysis. *Water Research*, 65, 350-361.
- [11] Lerc, Z., Nadiyah, W., Kadir, A., Kee, M., Uemura, Y., Suparmaniam, U., Wei, J., Loke, P. 2020. The effect of stress environment towards lipid accumulation in microalgae after harvesting. *Renewable Energy*, 154, 1083-1091.
- [12] Minhas, A. K., Hodgson, P., Barrow, C. J., Adholeya, A. 2016. A review on the assessment of stress conditions for simultaneous production of microalgal lipids and carotenoids, *Frontiers in Microbiology*, 7, 546.
- [13] Park, S., Ha, T., Nguyen, T., Jin, E. 2019. Improving lipid production by strain development in microalgae: Strategies, challenges and perspectives. *Bioresource Technology*, 292, 121953.
- [14] Shahkolaie, S. S., Baranimotlagh, M., Dordipour, E., Khormali, F. 2020. Effects of inorganic and organic amendments on physiological parameters and antioxidant enzymes activities in *Zea mays L.* from a cadmium-contaminated calcareous soil. *South African Journal of Botany*, 128, 132-140.
- [15] Yu, Y., Zhou, W., Liang, X., Zhou, K., Lin, X. 2019. Increased bound putrescine accumulation contributes to the maintenance of antioxidant enzymes and higher aluminum tolerance. *Environmental Pollution*, 252, 941-949.
- [16] Abeyrathne, E. D. N. S., Huang, X., Ahn, D. U. Antioxidant, angiotensin-converting enzyme inhibitory activity and other functional properties of egg white proteins and their derived peptides-A review. *Poultry Science*, 97, 1462-1468.
- [17] Meyer, A. S., Isaksen, A. 1995. Application of enzymes as food antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*, 6, 300-304.
- [18] Ntagkas, N., Woltering, E. J., Marcelis, L. F. M. 2018. Light regulates ascorbate in plants: An integrated view on physiology and biochemistry. *Environmental and Experimental Botany*, 147, 271-280.
- [19] Van Doorn, W.G., Ketsa, S. 2014. Postharvest biology and technology cross reactivity between ascorbate peroxidase and phenol (guaiacol) peroxidase. *Postharvest Biology and Technology*, 95, 64-69.
- [20] Guiry, M. D. in Guiry, M. D. & Guiry, G. M. 2020. *AlgaeBase*. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway. <http://www.algaebase.org> (Access Date: 05.05.2020).
- [21] Andersen, R. A. 2005. *Algal Culturing Techniques*. 1st Edition. Elsevier Academic press, USA, 429s.
- [22] OECD, 2010. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals (Technical Report 209). Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation). Guideline 16. <https://www.oecdilibrary.org/content/publication/9789264070080-en> (Access Date: 05.05.2020).
- [23] Zouboulis, A. I., Gkotsis, P. K., Zamboulis, D. X., Mitrakas, M. G. 2017. Application of powdered activated carbon (PAC) for membrane fouling control in a pilot-scale MBR system. *Water Science and Technology*, 75(10), 2350-2357.
- [24] Onay, M. 2018. Bioethanol production via different saccharification strategies from *H. tetrachotoma ME03* grown at various concentrations of municipal wastewater in a flat-photobioreactor. *Fuel*, 239, 1315-1323.
- [25] Onay, M. 2018. Bioethanol production from *Nannochloropsis gaditana* in municipal wastewater. *Energy Procedia*, 153, 253-257.
- [26] Weis, V. M., Verde, E. A., Reynolds, W. S. 2002. Characterization of a Short Form Perdinin Chlorophyll Protein (PCP) cDNA and Protein from the Symbiotic Dinoflagellate *Symbiodinium muscatinei* (Dinophyceae) from the Sea Anemone *Anthopleura elegantissima*. *Journal of Phycology*, 38, 157-163.



- [27] Bradford, M. M. 1976. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein Dye Binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254.
- [28] Zhao, G., Chen, X., Wang, L., Zhou, S., Feng, H., Chen, W.N., Lau, R. 2013. Ultrasound Assisted Extraction of Carbohydrates from Microalgae as Feedstock for Yeast Fermentation. *Bioresource Technology*, 128, 337-344.
- [29] Goth, L. 1991. A simple method for determination of serum catalase activity and revision of reference range. *Clinica Chimica Acta*, 196, 143-151.
- [30] Beauchamp, C., Fridovich, I. 1971. Superoxide dismutase: improved assays and an assay applicable to acrylamide gels, *Analytical Biochemistry*, 44, 276-287.
- [31] Onay, M. 2020. The effects of indole-3-acetic acid and hydrogen peroxide on *Chlorella zofingiensis* CCALA 944 for bio-butanol production. *Fuel*, 273, 117795.
- [32] Nakano, Y., Asada, K. 1981. Hydrogen peroxide is scavenged by ascorbate specific peroxidase in spinach chloroplasts, *Plant Cell Physiology*, 22, 867-880.
- [33] Maiti, S., Sarma, S. J., Brar, S. K., Le Bihan, Y., Drogui, P., Buelna, G., Verma, M., Soccol, C. R. 2015. Novel spectrophotometric method for detection and estimation of butanol in acetone-butanol-ethanol Fermenter. *Talanta*, 141, 116-121.
- [34] Onay, M. 2018. Investigation of biobutanol efficiency of *Chlorella sp.* cultivated in municipal wastewater. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 06, 40-50.
- [35] Neofotis, P., Huang, A., Sury, K., Chang, W., Joseph, F., Gabr, A., Twary, S., Qiu, W., Holguin, O., Polle, J. E. W. 2016. Characterization and classification of highly productive microalgae strains discovered for biofuel and bioproduct generation. *Algal Research*, 15, 164-178.
- [36] Gazioglu, S. N. 2020. Mikroalglerden biyokütle üretimi için 1'lik kabarcıklı kolon fotobiyoreaktörün tasarımı. *Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 63s, Van.
- [37] Chiu, S. Y., Kao, C., Chen, T., Chang, Y., Kuo, C., Lin, C. 2015. Cultivation of microalgal chlorella for biomass and lipid production using wastewater as nutrient resource. *Bioresource Technology*, 184, 179-189.
- [38] Martin, C., De la Noüe, J., Picard, G. 1985. Intensive Culture of Freshwater Microalgae on Aerated Pig Manure. *Biomass*, 7, 245-259.
- [39] Cai, T., Park, S. Y., Li, Y. 2013. Nutrient Recovery from Wastewater Streams by Microalgae: Status and Prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 360-369.
- [40] Cho, S., Lee, N., Park, S., Yu, J., Luong, T.T., Oh, Y.K., Lee, T. 2013. Microalgae Cultivation for Bioenergy Production Using Wastewaters from a Municipal WWTP as Nutritional Sources. *Bioresource Technology*, 131, 515-520.
- [41] De la Noüe, J., Laliberté, G., Proulx, D. 1992. Algae and waste water. *Journal of Applied Phycology*, 4, 247-254.
- [42] Green, F. B., Lundquist, T., Oswald, W. 1995. Energetics of advanced integrated wastewater pond systems. *Water Science & Technology*, 31, 9-20.
- [43] De-Bashan, L. E., Bashan, Y. 2010. Immobilized microalgae for removing pollutants: review of practical aspects. *Bioresource Technology*, 101, 1611-1627.
- [44] Hoffmann, J. P. 1998. Wastewater treatment with suspended and nonsuspended algae. *Journal of Phycology*, 34, 757-763.
- [45] Mallick, N. 2002. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: a review. *Biometals*, 15, 377-90.
- [46] Salama, E. S., Kurade, M. B., Abou-Shanab, R. A., El-Dalatony, M. M., Yang, I. S., Min, B. 2017. Recent progress in microalgal biomass production coupled with wastewater treatment for biofuel generation. *Renewable Sustainable Energy Review*, 79, 1189-1211.
- [47] Aketo, T., Hoshikawa, Y., Nojima, D., Yabu, Y., Maeda, Y., Yoshino, T., Takano, H., Tanaka, T. 2020. Selection and characterization of microalgae with potential for nutrient removal from municipal wastewater and simultaneous lipid production. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 129, 565-572.
- [48] Li, X., Yang, C., Zeng, G., Wu, S., Lin, Y., Zhou, Q., Lou, W., Du, C., Nie, L., Zhong, Y. 2020. Nutrient removal from swine wastewater with growing microalgae at various zinc concentrations. *Algal Research*, 46, 101804.
- [49] Leite, L. D. S., Teresa, M., Daniel, L. A. 2019. Microalgae cultivation for municipal and piggy wastewater treatment in Brazil. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 1-7.
- [50] Chen, C. Y., Zhao, X. Q., Yen, H. W., Ho, S. H., Cheng, C. L., Lee, D. J., Bai, F. W., Chang, J. S. 2013. Microalgae-based carbohydrates for biofuel production. *Biochemical Engineering Journal*, 78, 1-10.

- [51] Wang, J., Yin, Y. 2018. Fermentative hydrogen production using pretreated microalgal biomass as feedstock. *Microbial Cell Factories*, 17(1), 22-37.
- [52] Ferreira, A., Marques, P., Ribeiro, B., Assemany, P., de Mendonça, H. V., Barata, A., Oliveira, A. C., Reis, A., Pinheiro, H. M., Gouveia, L. 2018. Combining biotechnology with circular bioeconomy: from poultry, swine, cattle, brewery, dairy and urban wastewaters to biohydrogen. *Environmental Research*, 164, 32-38.
- [53] Dasgupta, C. N., Suseela, M., Mandotra, S., Kumar, P., Pandey, M. K., Toppo, K. 2015. Dual uses of microalgal biomass: an integrative approach for biohydrogen and biodiesel production. *Applied Energy*, 146, 202-208.
- [54] Cheng, D.L., Ngo, H. H., Guo, W.S. 2019. Microalgae biomass from swine wastewater and its conversion to bioenergy. *Bioresource Technology*, 275, 109-122.
- [55] Yang, W., Gao, X., Wu, Y., Wan, L., Tan, L., Yuan, S. 2020. Ecotoxicology and Environmental Safety The combined toxicity influence of microplastics and nonylphenol on microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 195, 110484.
- [56] Zhu, Z., Wang, Suchun, Zhao, F., Wang, Shuguang, Liu, F., Liu, G. 2019. Joint toxicity of microplastics with triclosan to marine microalgae. *Environmental Pollution*, 246, 509-517.
- [57] Yun, C., Hwang, K., Han, S., Ri, H. 2019. The effect of salinity stress on the biofuel production potential of freshwater microalgae *Chlorella vulgaris* YH703. *Biomass and Bioenergy*, 127, 105277.
- [58] Wang, Y., Guo, W., Lo, Y., Chang, J., Ren, N. 2014. Characterization and kinetics of bio-butanol production with *Clostridium acetobutylicum* ATCC824 using mixed sugar medium simulating microalgae-based carbohydrates. *Biochemical Engineering Journal*, 9, 220-230.
- [59] Figueroa-torres, G. M., Asyraf, W. M., Mahmood, W., Pittman, J. K., Theodoropoulos, C. 2020. Microalgal biomass as a biorefinery platform for biobutanol and biodiesel production. *Biochemical Engineering Journal*, 153, 107396.
- [60] Cheng, H., Whang, L., Chan, K., Chung, M., Wu, S. 2015. Biological butanol production from microalgae-based biodiesel residues by *Clostridium acetobutylicum*. *Bioresource Technology*, 184, 379-385.

## ***Hyoscyamus reticulatus* L. Tohum Ekstraktının Antimikrobiyal ve Apoptotik Etkinliğinin Araştırılması**

Perihan AKBAŞ<sup>1</sup>, Hamit USLU<sup>2</sup>, Gözde ATİLA USLU<sup>3</sup>, Hicran ALKAN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, Atatürk Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Teknik Hizmetler Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi, Atatürk Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Sağlık Bakım Hizmetleri Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>3</sup>Kafkas Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Veteriner Hekimliği Temel Bilimleri Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>4</sup>Kafkas Üniversitesi, Sosyal Bilimler Meslek Yüksekokulu, Çocuk Gelişimi Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

(Alınış / Received: 08.10.2019, Kabul / Accepted: 29.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### **Anahtar Kelimeler**

Antimikrobiyal,  
Bcl-2,  
*Hyoscyamus reticulatus*  
tohum ekstraktı,  
TP53

**Özet:** *Hyoscyamus reticulatus* Solanacea ailesindedir ve ülkemizde altı türü bulunmaktadır. *Hyoscyamus* türleri özellikle halk arasında yaygın olarak kullanılan skopolamin ve hiyosiyamin gibi tropan alkaloidleri kaynağıdır. *H. reticulatus* tohumundan soxhlet yöntemi ile elde edilen etil alkol ekstresinin bazı Gram (-) ve Gram (+) bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyal aktivitesinin tespit edilmesi ve *H. reticulatus* tohumunun plazma ve beyin numunelerinde TP53 ve Bcl-2 seviyeleri ölçülerek apoptotik etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada 40 adet *Wistar albino* cinsi dişi sıçan her grupta 10 adet olacak şekilde 4 gruba ayrıldı; Kontrol (K), 125, 250, 500 mg/kg *H. reticulatus* ekstrakt grupları. *H. reticulatus* tohumu ekstraktının *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pasteurella multocoda*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enteridis*, *Staphylococcus aureus*, *Yersinia enterocolitica* bakterileri ve *Candida albicans* mayasına karşı antimikrobiyal etkinliğinin bulunmadığı tespit edilmiştir. HR250 ve HR500 gruplarının plazma örneklerinde TP53 seviyelerinin K grubuna göre önemli düzeyde arttığı tespit edildi (sırasıyla p<0,01, p<0,001). Ekstrakt uygulanan tüm gruplarla K grubu karşılaştırıldığında; ekstrakt uygulanan gruplarda plazma Bcl-2 seviyelerinin önemli düzeyde azaldığı belirlendi (p<0,001). Sonuç olarak; *H. reticulatus* tohum ekstraktının antimikrobiyal etkisi olmadığı ve in vivo olarak farklı dozlarda uygulanan ekstraktın beyin dokusunda olmasa da diğer organ ve/veya organlarda apoptozisi uyurabileceğini düşünmekteyiz.

## **Investigation of the Antimicrobial and Apoptotic Efficacy of *Hyoscyamus reticulatus* L. Seed Extract**

### **Keywords**

Antimicrobial,  
Bcl-2,  
*Hyoscyamus reticulatus* seed  
extract,  
TP53

**Abstract:** *Hyoscyamus reticulatus* is from Solanacea famil and has six species in our country. *Hyoscyamus* species are the source of tropan alkaloids, such as scopolamine and hyoctiamine, which are commonly used in public. The aim of this study was to determine the antimicrobial activity of ethyl alcohol extract obtained from *H. reticulatus* seed by soxhlet method against some Gram (+) and Gram (-) bacteria and yeasts and to determine apoptotic effect of *H. reticulatus* seed by measuring TP53 and Bcl-2 levels in plasma and brain samples. 40 Wistar albino female rats were divided into 4 groups in each group with 10 of them; Control (C), 125, 250, 500 mg / kg *H. reticulatus* extract groups. It was found that *H. reticulatus* seed extract have no antimicrobial activity against *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pasteurella multocoda*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enteridis*, *Staphylococcus aureus*, *Yersinia enterocolitica* bacteria and *Candida albicans* yeast. Plasma samples of HR250 and HR500 groups showed significant increase in TP53 levels compared to group C (p <0.01, p <0.001, respectively). Compared to all extract applied groups and group C; Plasma Bcl-2 levels significantly decreased in extract groups (p <0.001). As a result; we suggest that *H. reticulatus* seed extract does not have an antimicrobial effect and extracts applied in different doses in vivo may stimulate apoptosis in other organ and / or organs, although not in brain tissue.

## 1. Giriş

*Hyoscyamus* cinsi Solanacea ailesindedir ve ülkemizde Dağdağan, Gavur haşhaşı, Banotu, Bengildek, Deli bat bat, Berç, Benk, gibi isimlerle tanınır. *Hyoscyamus* cinsinin 6 türü mevcuttur (*H. albus* L., *H. aureus* L., *H. leptocalyx* Stapf., *H. niger* L., *H. pusillus* L. ve *H. reticulatus* L.). *H. reticulatus* bitkisinin tadı acı olup kötü kokar, tüylü yaprakları vardır ve kenarları derin dişli mor çiçeklere sahiptir [1].

*Hyoscyamus reticulatus* L. Güneybatı Asya, Mısır, İran ve Türkiye'deki en önemli şifalı bitkilerden biridir [2]. *Hyoscyamus* türleri özellikle halk arasında yaygın olarak kullanılan skopolamin ve hiyosiyamin gibi tropan alkaloidleri kaynağıdır, Hiyosiyamin ve skopolaminin karmaşık kimyasal formülasyonu nedeniyle, sentetik üretimi çok pahalıdır ve bu yüzden Solanaceae bitkilerinden elde edilir [3]. Tropane alkaloidleri, Solanaceae'nin sekonder metabolitlerinin ayırt edici gruplarından birini oluşturur ve bunları içeren birçok bitki, tıbbi, halüsinojenik ve zehirli özellikleri için uzun süredir kullanılmaktadır [4].

İran'da yapılan bir araştırmada *Hyoscyamus reticulatus* tohumlarının diğer bitki kısımlarından daha yüksek miktarlarda hiyosiyamin içerdiği tespit edilmiştir [5]. *Hyoscyamus reticulatus* atropin, hiyosiyamin, skopolamin gibi tropan alkaloidleri bulundurmaktadır ve bu alkaloidlerin antikolinergik etkisi vardır. Ayrıca flavonoidler, fenolikler, gliseridler, glikozitler, kumarinolignanlar, lignanlar, saponinler, ve vitanolidler gibi alkaloid olmayan sekonder metabolitler de içerir. İçerdikleri bu alkaloidlerin analjezik, antikolinergik, antispazmodik, midriyatik, ve sedatif özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanıldığı ileri sürülmektedir [4].

Son yıllarda sağlığı destekleyici ve bütünleştirici alternatif bitkisel ürünler ve bunlardan elde edilen etken maddelerine karşı insanların ilgileri gün geçtikçe artmaktadır. Bu ilgi hızlı artmasına rağmen, alternatif/geleneksel tıbbın etkinliği, toksisitesi ve mekanizmaları hakkında sınırlı sayıda çalışma vardır. İnsanlarda zaman zaman bitkilerle zehirlenme vakaları görülmektedir. Kırsal kesimde insanlar bazen taze sebze bulma açısından zorluk çektiklerinden çoğu zaman doğadan topladıkları bitkileri yerler.

Banotunun kök ve yapraklarının tadı salatalığa benzemektedir ve bu çocukları cezbeder. Van ve Erzincan'da banotunun taze sürgünlerini marula benzettiği için yiyen iki kişinin zehirlenmesi buna bir örnektir. Ayrıca Doğu Anadolu bölgesinde banotu zehirlenmelerine sık rastlanmaktadır [6, 7]. Başka bir türü olan *Hyoscyamus niger*'in taze sürgünlerinin, kök ve tohumlarının yenilmesi sonucu halisülasyon görme, bulanık görme, kalp ritminde artış gibi belirtiler görülmekte olup ölümler de sonuçlanabildiği

bildirilmektedir [5, 8-10]. Yine aynı şekilde, 71 yaşında bronşiyal astım hastası bir kişi, banotu yapraklarının astıma iyi geldiğini duyduğundan banotu yaprağı çayı içmiş; iki saat sonra ağız kuruluğu, çarpıntı, görme ve konuşma bozukluğu gibi belirtiler ortaya çıktığından hastaneye başvurmuştur [11]. *Hyoscyamus* bitkileri hiyosiyamin (atropin) ve skopolamin için doğal bir kaynaktır. Her iki alkaloid de parasempatik sinir sistemi üzerindeki baskılayıcı aktiviteleri nedeniyle tıbbi öneme sahiptir [12].

Ayrıca Anadolu köylerinde bazı köy gençleri tarafından *H. niger* ve *H. reticulatus* tohum ve yapraklarının halüsinojik etkileri nedeniyle kullanıldığı; bu nedenle özellikle tohumlarının, zehirlenmelere neden olduğunu bildirilmiştir [13, 14]. Zehirlenmeler çoğu doku ve organda apoptozu tetiklemekte olup, apoptozis intrinsik mekanizmalarında karışımıza Bcl-2 ve TP53 parametreleri çıkmaktadır. Bcl-2 ailesinin proapoptotik (Bax, Bak, Bid, BclXs, Bim, Puma, Noxa) ve antiapoptotik (Bcl-XL, Bcl-w, Bcl-2, BFL-1/A1, Mcl-1) üyelerden oluştuğu belirtilmektedir [15, 16]. Proapoptotik üyelerin sitokrom-c ve apoptoz indükleyici faktör salınımını arttırarak apoptozu indüklediği, antiapoptotik üyelerin ise özellikle kalsiyum iyon transportunu düzenlediği ve sitokrom-c ile apoptoz indükleyici faktör salınımını inhibe ederek apoptozu engellediği ifade edilmektedir [17, 18]. P53'ün ya da diğer adıyla tümör protein 53'ün (TP53) ise transkripsiyonel bir faktör olduğu hücrel stres ve DNA'nın tamir edilemeyecek kadar zarar gördüğü durumlarda apoptozu uyardığı ileri sürülmektedir [19].

Günümüzde hem zehirlenmelere sebep olan hem de tedavi amacıyla kullanılan bu bitkinin yaprak ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal etkileri incelenmiştir, fakat etken maddelerinin daha yoğun olmasının beklendiği tohumların antimikrobiyal ve in vivo çalışmaları yeteri kadar mevcut değildir. Bu çalışma ile ülkemizde bol oranda yetişen ve toksik etkileri de olduğu belirtilen *H. reticulatus* tohumundan soxhlet yöntemi ile elde edilen etil alkol ekstresinin mikroorganizmalar üzerinde de bir etkisi olup olmadığını anlamak amacı ile; bazı Gram (+) ve Gram (-) bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyal aktivitesinin tespit edilmesi ve *H. reticulatus* bitkisinin sinir sistemi üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için plazma ve beyin numunelerinde TP53 ve Bcl-2 seviyeleri ölçülerek apoptotik etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal ve metot alt başlığı

Deneylerde kullanılan *H. reticulatus* tohumları Kars İlinde temin edilmiş olup, tohumlar gölgede kurutulduktan sonra öğütülerek analizde kullanılmak için ince toz haline getirilmiştir. 25 gram tohum 500

mL etanolde 2 saat boyunca Soxhlet cihazında ekstre edildi. Elde edilen ekstre 50°C'de indirgenmiş basınç altında etanol buharlaştırılarak 2,66 gr ekstrakt elde edildi.

## 2.2. Deney protokolü

Kafkas Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'nun 2017-64 revizyonu 2019-058 sayılı onayı ile Kafkas Üniversitesi Deney Hayvanları Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden temin edilen 40 adet Wistar albino cinsi dişi sıçan her grupta 10 adet olacak şekilde aşağıdaki gibi 4 gruba ayrıldı.

1. Kontrol Grubu-K (n:10): Oral olarak serum fizyolojik,
2. 125 mg/kg *H. reticulatus* ekstrakt grubu-HR125 (n:10): Oral olarak 125 mg/kg *H. reticulatus* tohum ekstraktı,
3. 250 mg/kg *H. reticulatus* ekstrakt grubu-HR250 (n:10): Oral olarak 250 mg/kg *H. reticulatus* tohum ekstraktı,
4. 500 mg/kg *H. reticulatus* ekstrakt grubu-HR500 (n:10): Oral olarak 500 mg/kg *H. reticulatus* tohum ekstraktı uygulandı.

Kontrol grubu ile ekstrakt uygulanan gruplar arasında oral uygulamaya bağlı oluşabilecek stresi minimize edebilmek için kontrol grubuna da oral yolla serum fizyolojik uygulandı. Yedi gün sonunda 0,4 ml/kg sodyum pentobarbital anestezisi altındaki hayvanlardan intrakardiyak olarak antikoagülanlı tüplere kan, servikal dislokasyonu takiben de beyin doku örnekleri alındı. Alınan doku örnekleri serum fizyolojikte yıkandıktan sonra analizlere kadar -20 °C'de saklandı. Beyin ve plazma numunelerinde ticari ELİZA kitleri kullanılarak Bcl-2 ve TP53 seviyeleri belirlendi (Elabscience, USA).

## 2.3. Antimikrobiyal analizler

*H. reticulatus* tohum ekstraktının antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi amacıyla *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Escherichia coli* (ATCC-25922), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC-4352), *Pasteurella multocida* (ATCC-12945), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC-27853), *Salmonella enteridis* (ATCC 13076), *Staphylococcus aureus* (ATCC-6538), *Yersinia enterocolitica* (ATCC-27729) bakterileri standart suşları *Candida albicans* (ATCC 10231) mayası kullanılmıştır.

## 2.4. Antimikrobiyal analizler

Antibakteriyel aktivite tayini için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır [20, 21]. Bakteri suşları stok kültürlerden ayrı ayrı 5 ml nutrient brothda süspansiyon edilerek, 2-5 saat etüvde inkübasyona bırakılmıştır.

Bu süre sonunda bakteri maya süspansiyonu 0,5 McFarland standardına göre ayarlandıktan sonra içinde Mueller Hinton agarlı ortama 100'er µL ekim yapılmıştır. Steril eküvyon, petri kabına 3 ayrı yönde sürülerek sık aralıklarla tarama şeklinde inoküle edilmiş ve tüm petri plakları bundan sonra 5-20 dakika süre ile oda ısısında kurumaya bırakılmıştır. Süre sonunda agar üzerine *H. reticulatus* tohum ekstraktından 50 µL emdirilmiş 5 mm çapındaki antibiyotik diskleri yerleştirilmiş ve bakteriler 36°C'de 24 saat, maya ise 30°C'de 48 saat inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda inhibisyon zon çapları değerlendirilmiştir. Aynı zamanda çözücümüz olan su ve alkol de aynı besiyerine ekim yapılarak inhibisyon olup olmadığına bakılmıştır.

## 2.5. Tüp dilüsyon yöntemi

*H. reticulatus* tohum ekstraktı sıvı besiyerinde iki kat azalan oranlarda (1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16) sulandırılmaları yapılmış ve mikroorganizmaların standart bir inokulumu ( $1 \times 10^6$  CFU / ml) hazırlanıp her bir tüpe 100'er µL ekim yapılmıştır. Üremenin kontrolü olarak ekstrakt içermeyen bir tüpe de mikroorganizmalar aynı miktarda inoküle edilmiştir. Besiyerleri 36°C'de 24 saatlik inkübasyon sonunda tüp besiyerleri bulanıklık yönünden incelenmiştir. Gözle görünür bir bulanıklığın olmadığı mikroorganizmaların üremesini önleyen en düşük ekstrakt konsantrasyonu araştırılmıştır [22].

## 2.6. Biyokimyasal Analizler İçin Numunelerin Hazırlanması

Beyin ve plazma numunelerinde ticari ELİZA kitlerindeki prosedüre uygun olarak Bcl-2 ve TP53 seviyeleri belirlendi. Kan numuneleri antikoagülanlı (EDTA'lı) tüplere alındıktan sonra 30 dakika içinde 1000 x g'de 4°C de 15 dakika boyunca santrifüj edilerek plazma numuneleri elde edildi. Beyin doku homojenizatları hazırlanırken öncelikle doku üzerinde kalabilen hemolize kan sonuçları etkileyebileceği için soğuk PBS (0.01 M, pH = 7.4) ile durulandı. Beyin dokusu çalışılırken spesifik bir bölge çalışılmamış olup bütün beyin dokuları tartılıp PBS ile 1:9 oranında sulandırılarak homojenize edildi. Homojenizatlar daha sonra süpernatantı elde etmek için 5000 x g'de 5 dakika santrifüj edildi. Daha sonra hem plazma numuneleri hem de süpernatantlarda kit prosedürüne uygun olarak analizler gerçekleştirildi.

## 2.7. İstatistiksel analizler

Antimikrobiyal aktivite denemeleri en az 3 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir ve her bir bulgu 2 tekrardan oluşmuştur. Tek-Yönlü Varyans Analizi (One Way ANOVA) ile veriler değerlendirilmiştir. İstatistiksel açıdan p < 0,05 olan değerler anlamlı kabul edilir. SPSS programı (standart versiyon 18) ile istatistiksel analizler gerçekleştirilmiştir.

### 3. Bulgular

*H. reticulatus* tohum ekstraktının disk difüzyon tekniği ile elde edilen antimikrobiyal test sonuçları Tablo 1'de ve tüp dilüsyon yöntemi ile farklı konsantrasyonlardaki antimikrobiyal etkinliği Tablo 2'de verilmiştir.

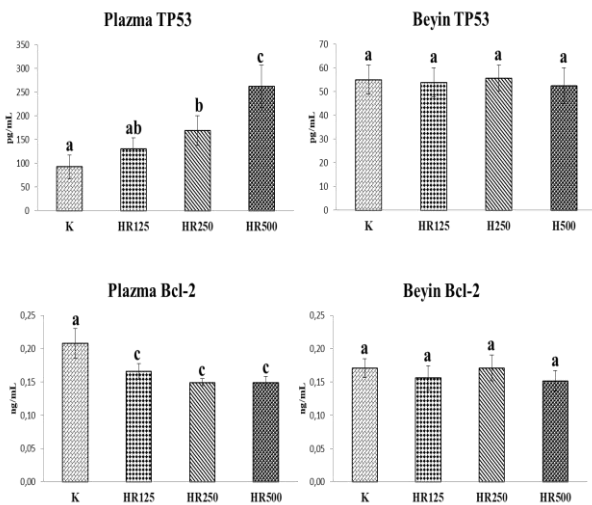
**Tablo 1.** *H. reticulatus* tohum ekstraktının katı besiyerinde test mikroorganizmaları çevresinde oluşturduğu zon çapları.

Test mikroorganizmaları	Katı besiyerinde İnhibisyon Zonları (mm)	
	Ekstrakt	Etanol
<i>Escherichia coli</i>	-	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	-
<i>Pasteurella multocida</i>	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-
<i>Yersinia enterocolitica</i>	-	-
<i>Salmonella enteridis</i>	-	-
<i>Bacillus subtilis</i>	-	-
<i>Candida albicans</i>	-	-

**Tablo 2.** *H. reticulatus* tohum ekstraktının tüp dilüsyon yöntemiyle antimikrobiyal etkinliği.

Test mikroorganizmaları	Tüp Dilüsyon Yöntemi (Konsantrasyon Oranları - Üreme Durumu)					
	1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Yersinia enterocolitica</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Salmonella enteridis</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Bacillus subtilis</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Candida albicans</i>	-	-	-	-	-	-

Plazma ve beyin dokularındaki TP53 ve Bcl-2 seviyelerindeki değişimler ise Şekil 1'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.** Farklı dozlarda uygulanan *H. reticulatus* etanol ekstraktının plazma ve beyin TP53 ve Bcl-2 düzeyleri üzerine etkileri, ortalama  $\pm$  SD, n:10, a-b, a-c, ab-c p<0,001, b-c p<0,01

Tablolardaki sonuçlar çalışmada kullanılan *Hyoscyamus reticulatus* tohumunun etanol ekstraktının tüp dilüsyon ve disk difüzyon tekniğine göre antimikrobiyal etkisinin bulunmadığını göstermektedir.

Plazma TP53 seviyelerinde HR250 ve HR500 gruplarında K grubuna göre önemli düzeyde artış olduğu belirlendi (sırasıyla p<0,01, p<0,001). Hem HR125 hem de HR250 grupları ile HR500 grubu kıyaslandığında ise bu parametre seviyelerinin HR500 grubunda istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde yükseldiği tespit edildi (sırasıyla p<0,001, p<0,01). Ayrıca HR125 grubunda plazma TP53 seviyelerinin hem K grubuna hem de HR250 grubuna benzer olduğu aralarında istatistiksel önemlilik olmadığı gözlemlendi. Plazma Bcl-2 seviyeleri değerlendirildiğinde ise ekstrakt uygulanan tüm gruplarda K grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı azalışların olduğu tespit edildi (p<0,001). K ve farklı dozlarda ekstrakt uygulanan grupların beyin dokusu homojenizatlarında TP53 ve Bcl-2 seviyelerindeki değişimler değerlendirildiğinde ise aralarında istatistiksel anlamlılığın olmadığı tespit edildi.

### 4. Tartışma ve Sonuç

Elde edilen sonuçlar, çalışmada kullanılan *H. reticulatus* tohumunun etanol ekstraktının antibakteriyel etkisinin bulunmadığını göstermektedir. Ancak Chalabian ve arkadaşları *H. reticulatus* ve *H. niger*'in çiçek gövde ve köklerinden elde ettikleri alkaloid ekstraktların güçlü antimikrobiyal etkisi olduğunu rapor etmişlerdir [23]. Bazzaz ve Haririzadeh yaptıkları çalışmada, *H. reticulatus* bitkisinin toprak üstü kısımlarının metanol ekstraktının antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu belirtmiştir [24]. Çalışmalar arasındaki bu değişkenliğin uygulanan ekstraksiyon yöntemlerinin farklı olması, çözücülerin hatta bitkinin yetiştiği ortamdaki toprağın yapısı, ısı, ışık, rakım ve topraktaki azot içeriği gibi dış etkenlerin farklı olmasından veya etil alkolün bu bitki için uygun bir çözücü olmamasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Yücel ve Yılmaz'da yaptıkları çalışmada; bir bölgedeki farklı arazilerde yetişen *Hyoscyamus* türlerindeki alkaloid düzeylerinin farklı olabileceğini belirtmişlerdir [25]. Toprağın yapısı, rakım, ışık, ısı, herbisit uygulamaları ve topraktaki azot içeriği gibi dış etkenlere bağlı olarak alkaloidlerin sentezi değişebilir. Tropan alkaloidlerinin sentezlenmesi ve toprağın pH'sı arasında negatif bir etkileşim olduğu, fosfor, azot, kalsiyum ve potasyum gibi elementlerin varlığında ise bu alkaloidlerin sentezin arttığı bildirilmiştir [26-28].

Yapılan çalışmada beyin dokusunda TP53 ve Bcl-2 seviyelerinde değişim meydana gelmemiş olup ancak plazma seviyelerinde ekstrakt gruplarında doza bağlı olarak TP53 seviyelerinde artış, Bcl-2 seviyelerinde

ise azalma olduğu tespit edildi. P53'ün iki ana apoptotik yoldan geniş bir sinyal ağını uyardığı bilinmekte olup, ekstrinsik yolda kaspaz kaskadının aktivasyonunu tetiklediği, intrinsik mitokondriyal yolda ise Bcl-2 ailesindeki proapoptotik üyelerin (Bax, Apaf-1, Fas) üretimini arttırdığı, antiapoptotik üyelerin üretimini (Bcl-2, Bcl-xL) ise baskılayarak ve apoptozun oluşumunu desteklediği ileri sürülmektedir [18, 29]. Yapılan çalışmada *H. reticulatus* tohum ekstraktının beyin dokusunu etkilememesinin sebepleri arasında verilen ekstraktın dozlarının ve uygulama sürenin etkili olabileceğini, plazma seviyelerinde meydana gelen bu değişimler değerlendirildiğinde ise diğer organ ve/veya organlarda apoptozisi uyardığını düşünmekteyiz.

Sonuç olarak yapılan çalışmada *H. reticulatus* tohumunun etanol ekstraktının antimikrobiyal etkinliğinin olmadığı çalışmanın in vivo basamağında ise farklı dozlarda uygulanan bitki ekstraktının beyin dokusunda olmasa da diğer organ ve/veya organlarda apoptozisi uyurabileceği plazma numunelerindeki değişimlerle belirlenmiştir. Ancak daha sonraki çalışmalarda bitki ekstraktının farklı organ ve/veya organlar üzerinde etkinliğinin daha detaylı araştırılması gerektiğini düşünmekteyiz.

### Teşekkür

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz (2018-TS-07).

### Kaynakça

- [1] Baytop, T. 1999. Türkiye'de Bitkilerle Tedavi. 2.baskı. Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul, 480s.
- [2] Madani, H., Hosseini, B., Dehghan, E., Rezaei-chiyaneh, E. 2015. Enhanced production of scopolamine in induced autotetraploid plants of *Hyoscyamus reticulatus* L. Acta Physiologiae Plantarum, 37(3), 55.
- [3] Ghorbanpour, M., Hatami, M., Hatami, M. 2015. Activating antioxidant enzymes, hyoscyamine and scopolamine biosynthesis of *Hyoscyamus niger* L. plants with nano-sized titanium dioxide and bulk application. Acta Agriculturae Slovenica, 105, 23-32.
- [4] Evans, W. C., Ramsey, K. P. A. 1983. Alkaloids of the Solanaceae tribe Anthocercideae. Phytochemistry, 22(10), 2219-2225.
- [5] Bahmanzadegan, A., Sefidkon, F., Sonboli, A. 2010. Determination of hyoscyamine and scopolamine in four *Hyoscyamus* species from Iran. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 65-70.
- [6] Karadaş, S., Güler, A., Şahin, M., Behçet, L. 2012. 32 haftalık gebede banotu zehirlenmesi. Van Tıp Dergisi, 19(1), 36-38.
- [7] Kürkcüoğlu, M. 1970. Henbane (*Hyoscyamus niger*) poisoning in the vicinity of Erzurum. The Turkish Journal of Pediatrics, 12(1), 48-56.
- [8] Güler, G. Ö. 2012. Studies on antioxidant properties of the different solvent extracts and fatty acid composition of *Hyoscyamus reticulatus* L. Journal Food Biochemistry, 36(5), 532-538.
- [9] Singh, S. K., Pandey, V. D., Evaluation of *Hyoscyamus niger* L. extracts for antibacterial activity. Plant Archives, 9(1), 97-100.
- [10] Dulger, B., Goncu, B. S., Gucin, F. 2010. Antibacterial activity of the seeds of *Hyoscyamus niger* L. (Henbane). Asian Journal of Chemistry, 22(9), 6879-6883.
- [11] Erkal, H., Özyurt, Y., Arkan, Z. 2006. Yaşlı hastada henbane (*Hyoscyamus niger*) sonrası antikolinergik sendrom. Turkish Journal of Geriatrics, 9(3), 188-191.
- [12] Straus, A. 1989. *Hyoscyamus* spp: In vitro culture and production of tropane alkaloids. ss 286-314. In Medicinal and Aromatic Plants II, Springer, Berlin Heidelberg New York, 538s.
- [13] Yılmaz, O. 1990. Bursa yöresinde yetişen önemli zehirli bitkilerin toksikolojik özellikleri. Uludağ Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 93s, Bursa.
- [14] Kartal, M., Kurucu, S., Altun, L., Ceyhan, T., Sayar, E., Cevheroğlu, S., Yetkin, Y. 2003. Quantitative analysis of l-hyoscyamine in *Hyoscyamus reticulatus* L. By GC-MS. Turkish Journal of Chemistry, 27(5), 565-569.
- [15] Gross, A., McDonnell, J. M., Korsmeyer, S. J. 1999. BCL-2 family members and the mitochondria in apoptosis. Genes & Development, 13(15), 1899-1911.
- [16] Certo, M., Moore, V. D. G., Nishino, M., Wei, G., Korsmeyer S., Armstrong S. A., Letai A. 2006. Mitochondria primed by death signals determine cellular addiction to antiapoptotic BCL-2 family members. Cancer Cell, 9(5), 351-365.
- [17] Martinou, J. C., Youle, R. J. 2011. Mitochondria in apoptosis: Bcl-2 family members and mitochondrial dynamics. Developmental Cell, 21(1), 92-101.
- [18] Coşkun, G., Özgür, H. 2014. Apoptoz ve nekrozun moleküler mekanizması. Arşiv Kaynak Tarama Dergisi, 20(3), 145-158.
- [19] Fridman, J. S., Lowe, S. W. 2003. Control of apoptosis by p53. Oncogene, 22(56), 9030-9040.





## Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacıklarının Sulardan Nitrat Gideriminde Kullanımı

Mehmet TÜRKYILMAZ<sup>1</sup>, Sezen KÜÇÜKÇONGAR<sup>2</sup>, İlkey ÖZAYTEKİN<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 42250, Konya

<sup>3</sup>Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 42250, Konya

(Alınış / Received: 01.11.2019, Kabul / Accepted: 06.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Hidrotermal yöntem,  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları,  
Adsorpsiyon,  
Nitrat giderimi

**Özet:** Bu çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlenmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının nitrat giderimindeki etkinliği, ortam şartlarının giderim verimine etkisi, kullanım sonrası geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Manyetik nanoparçacıkların yüzey morfolojisi, element içeriği, kristal yapısı, spesifik yüzey alanı ve fonksiyonel grupları, taramalı elektron mikroskopu (SEM), geçirimli elektron mikroskopu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleriyle aydınlatılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, optimum ortam şartlarında (30 dk temas süresi, pH 6,9 değeri, 1,2 g/L adsorban dozu ve 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu) %90,26 giderim verimi elde edilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları 0,1 M'lık NaCl, NaOH, HNO<sub>3</sub> ve HCl ile yapılmış ve NaCl ile tatminkar sonuçlar elde edilmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu belirlenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 86,96 mg/g olarak tespit edilmiştir.

## The Usage of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method for Nitrate Removal from Water

### Keywords

Hydrothermal method,  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle,  
Adsorption,  
Nitrate removal

**Abstract:** In this study, the efficiency of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle synthesized by hydrothermal method on nitrate removal, the effect of environmental conditions, recovery and reusability properties of nanoparticle were investigated. Surface morphology, element content, crystal structure, specific surface area and functional groups of the magnetic nanoparticle were elucidated by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis. Nitrate removal efficiency was achieved as 90.26% for optimum conditions (30 min contact time, pH 6.9 value, 1.2 g/L adsorbent dose and 100 mg/L initial nitrate concentration) as a result of batch adsorption studies. Desorption studies were performed with 0.1 M NaCl, NaOH, HNO<sub>3</sub> and HCl and favorable results were obtained with NaCl. Nitrate adsorption with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was found to be more compatible with Langmuir isotherm model and maximum adsorption capacity was determined as 86.96 mg/g.

### 1. Giriş

Dünya alanının %70'inden fazlası suyla kaplı olmasına rağmen, mevcut suyun kullanılabilirliği ile ilgili problem önemli bir sorundur. Yeryüzündeki toplam suyun yalnızca %3'ü içme suyu amaçlı kullanılabilir durumdadır ve bunun yaklaşık %70'i donmuş tatlı su, %29'u toprak nemi veya yer altı suyu olarak yeraltındaki akiferlerde bulunmaktadır. Dünya tatlı sularının yalnızca %1'inden azı göllerde ve

nehirlerde bulunur [1]. Hızlı nüfus artışı nedeniyle güvenli içme suyuna giderek artan talep ve tatlı su kaynaklarının kademeli olarak tükenmesi nedeniyle azalan tatlı su tedariki, dünyanın birçok bölgesinde su arz-talep dengesinin kritik seviyelere düşmesine neden olmuştur. Yer altı suyunun aşırı kullanımı, suni yüklemeler, noktasal ve yayılı kirletici kaynaklar ve deniz suyunun karışması tatlı su kalitesinin bozulmasına neden olan olumsuz faaliyetler olarak ifade edilebilir. Bunlar arasında insan faaliyetlerinden

\*İlgili yazar: skucukongar@ktun.edu.tr

kaynaklanan yayılı kirlilik, su kirliliğinin başlıca nedenlerinden biridir [2].

Nitrat, suda çözünürlüğünün yüksek olması ve düşük adsorpsiyon özelliği nedeniyle, yüzey ve yeraltı sularında kronik olarak bulunabildiğinden dünyadaki en yaygın yer altı suyu kirleticisi olup, ötrofikasyona sebep olması içme suyu kaynaklarına yönelik ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [3, 4]. Yoğun tarımsal faaliyetler başta olmak üzere atıksular, tarımsal ve kentsel drenajlar, artırılmamış kanalizasyon ve endüstriyel atıkların güvenli olmayan şekilde bertaraf edilmesi, septik sistemlerdeki sızıntı, katı atık depolama alanı sızıntı suyu, hayvan gübresi, sanayi ve otomobiller tarafından bırakılan havadaki azot bileşiklerinden kaynaklanan, yüzeysel sular ve özellikle yeraltı sularındaki nitrat kirliliği 1970'lerden bu yana önemli bir çevre sorunu haline gelmiş, son yıllarda küresel ölçekte çevresel kaygıyı arttırmıştır [5]. Yapılan araştırmalar, birçok yerde yeraltı suyunun nitratla kirlenmesinin yerel ölçekte sınırlı olmadığını ve geniş bölgelerde meydana geldiğini ortaya koymuştur [6-8]. Endişe verici olan husus, su kütlesinin kendi kendini temizleme kapasitesini aşan yüksek nitrat konsantrasyonunun, sıklıkla içme suyu kaynağı olarak kullanılan sığ yeraltı sularında bulunmasıdır [8].

İçme suyunda artan nitrat konsantrasyonu, bir yandan ötrofikasyon, biyolojik çeşitlilik ve su kalitesinde azalma gibi ciddi çevre sorunlarına neden olurken [9, 10], diğer yandan hipertansiyon [11], guatr [12], tiroid bozukluğu [13], kanser, sindirim sistemi hastalıklarının ve düşüklerin artması, çocuklarda methemoglobinemia sendromunun (mavi bebek) görülmesi gibi istenmeyen sağlık sorunlarına neden olur [14, 15]. İçme suyunda aşırı nitrat konsantrasyonu kaynaklı sağlıkla ilgili endişeler dikkate alındığında, ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) maksimum nitrat konsantrasyonunu 50 mg/L, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 10 mg/L değerini benimsemiştir [16-18]. Bununla birlikte, içme suyundaki nitrat konsantrasyonunun dünyanın birçok yerinde kabul edilebilir maksimum konsantrasyondan fazla olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, sudaki nitrit ve nitrat seviyelerinin belirlenmesi, izlenmesi ve hem çevre hem de insan sağlığı üzerindeki potansiyel tehlikeli etkileri nedeniyle güvenli içme suyu sağlamak için standart seviyenin altına düşürülmesi önemlidir [2].

Sulu ortamlarda nitratın sürekli artması ve insan sağlığı ve ekoloji üzerindeki olumsuz etkileri, düşük maliyetli ve verimli nitrat giderme teknikleri konusunda araştırmaların yapılmasına neden olmuştur. Sulardan nitratın uzaklaştırılması, yüksek stabilitesi ve çözünürlüğü nedeniyle problemlidir [2]. Ayrıca su arıtımında kullanılan koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, klorlama gibi geleneksel prosesler sudan nitrat iyonunun uzaklaştırılmasında

yeterli derecede etkili değildir [19]. Bu nedenle, çevreye olan riskleri azaltmak ve aşırı nitratı sudan uzaklaştırmak için iyon değiştirme reçineleri [20, 21], ters ozmos [22], elektrokimyasal giderim [23], mikro-elektrodiyaliz ve mikro-elektroliz [24], Donnan diyalizi [22], katalitik denitrifikasyon, sıfır değerlikli demir (Fe<sub>0</sub>) [25, 26] ve magnezyum (Mg<sub>0</sub>) kullanımı [27], nitratın biyolojik olarak uzaklaştırılması [28], nanofiltrasyon ve demir nanoparçacıkları vasıtasıyla kimyasal indirgeme [10, 29] ve adsorpsiyonu [30] içeren teknolojiler uygulanmıştır. Bunlar arasında, fiziksel adsorpsiyon yönteminin genellikle nitrit ve nitrat kirleticilerinin giderilmesinde etkili, düşük maliyetli ve en sık kullanılan yöntem olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, nitrat giderme için mevcut teknolojilerin pahalı, giderim verimlerinin az oluşu ve ayrıca zararlı yan ürünler üretmeleri bu teknolojilerin eksiklikleri ve kısıtlamaları olduğunu göstermektedir [31]. Bu nedenle, sudan nitrat giderimi için düşük maliyetli ve verimli teknolojiler geliştirmek için araştırmalar devam etmektedir.

Nitratın sudan uzaklaştırılmasında mikron büyüklüğünde parçacıkların kullanıldığı farklı adsorbanlar test edilmiştir [32, 33], ancak küçük boyutları pratik olarak matrislerden ayrılmasını zorlaştırmıştır. Nano veya mikroparçacıklar kullanan manyetik destekli kimyasal ayırma, ayırma zorluğunun üstesinden gelerek geleneksel adsorbanlardan daha hızlı, basit ve kesin sonuç alınmasını sağlamıştır [34]. Manyetik adsorban nanoparçacıklar son yıllarda, yüksek spesifik yüzeyleri, toksik olmayışları, mıknatısla kolay ayırma, hızlı tepki verme, yüksek verim ve kirleticileri sorblama kabiliyetlerinden dolayı giderim çalışmalarında kullanılmıştır [35, 36]. Bu yöntemin en büyük avantajı, işletim maliyetini optimize edebilen harici bir manyetik alanın kullanılmasıyla nanosorbentlerin geri kazanılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlamasıdır [37].

Bu çalışmada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkların hidrotermal yöntemle sentezlenmesi, geri kazanım ve yeniden kullanılabilirliği incelenmiş ve sentetik su numunelerinden nitrat giderimindeki etkinliği, ortam şartlarının verime etkisi araştırılarak adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Nanoparçacık sentez işlemi için FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve CTAB (Setil trimetil amonyum bromür: katyonik yüzey aktif madde), pH ayarlamaları için HCl ve NaOH, sentetik nitrat çözeltisi hazırlamak için KNO<sub>3</sub>, desorpsiyon çalışmaları için HNO<sub>3</sub>, HCl, NaOH ve NaCl kimyasalları kullanılmıştır. Kimyasal maddelerin tamamı Merck ve Hach-Lange firmalarından temin edilmiştir.

## 2.2. Adsorbanın sentezi

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının hidrotermal yöntemle sentezinde Yılmaz, E. (2015) tarafından geliştirilmiş metot kullanıldı [38]. Bu metoda göre nanoparçacıklar NaOH varlığındaki demir bileşiklerinden çöktürme reaksiyonuyla hazırlandı. İlk olarak, FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O [1:2 oranında] 50 mL deiyonize su içerisinde çözüldü ve bu çözelti 0,5 g CTAB içerisine damla damla eklendi. Çözelti 80°C'de ultrasonik su banyosunda karıştırıldı. Daha sonra demir solüsyonu 120°C'de 15 saat boyunca otoklav cihazında bekletildi ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarının manyetizmasının kalıcılığı için deiyonize su ile birkaç kez yıkandı.

## 2.3. Adsorbanın karakterizasyonu

Manyetik nanoparçacıkların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), kristal yapısı kantitatif X-ışını kırınımı (XRD), spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve fonksiyonel grupların tanımlanması Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizleriyle aydınlatıldı.

## 2.4. Kesikli adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri laboratuvar ortamında potasyum nitratın distile suda çözünmesiyle hazırlanan stok çözeltiler (1000 mg/L NO<sub>3</sub>) kullanılarak kesikli olarak çalışıldı. Başlangıç nitrat konsantrasyonu (40-500 mg NO<sub>3</sub>/L), pH (3-11), adsorban dozu (0,2 - 1,4 g/L) ve temas süresi (0-60 dk) değişkenlerinin nitrat giderim verimi üzerine etkileri araştırıldı. Deneyler 175 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. pH ayarlamalarında HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı.

Nitrat konsantrasyonları UV/Vis spektrofotometre (DR 2800, HACH) cihazı ile standart kadmiyum indirgeme metodu kullanılarak belirlendi. Giderim verimlerini belirlemek üzere denklem 1 kullanıldı. Bir sonraki adımda adsorpsiyon kapasitesi denklem 2'ye göre çözeltinin denge süresindeki veriler kullanılarak belirlendi.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (2)$$

C<sub>0</sub> ve C<sub>e</sub> sırasıyla başlangıç ve denge nitrat konsantrasyonlarını, q<sub>e</sub> adsorban kapasitesi, V numune hacmi ve m adsorban kütlelerini belirtmektedir.

## 2.5. İzoterm modelleri

Adsorpsiyon izotermi adsorbanın katı ve sıvı faz arasındaki dengesini açıklamaya yönelik denklemlerdir. İzoterm modellerini değerlendirmek

için sabit adsorban miktarında (1,4 g/L), orijinal numune pH'sında (6,9) ve farklı başlangıç nitrat konsantrasyonlarında (40-500 mg/L) deneyler yürütüldü. Manyetik nanoparçacıkların nitrat adsorplama kapasitesini belirlemek ve adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle değerlendirildi. Çalışılan izotermelerin lineer eşitlikleri sırasıyla denklem 3 ve 4'te verildi.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L * q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (4)$$

q<sub>e</sub> ve q<sub>m</sub> sırasıyla dengedeki adsorpsiyon kapasitesini ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini; C<sub>e</sub> çıkış nitrat konsantrasyonunu; b, n, k<sub>L</sub> ve k<sub>f</sub> ise eşitlik sabitlerini belirtmektedir.

## 2.6. Desorpsiyon

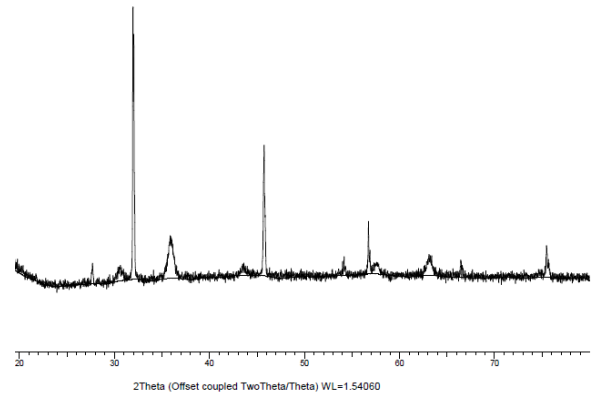
Malzemenin yeniden kullanımını incelemek için, nitrat adsorpsiyonu işleminden sonra mıknatıs yardımıyla geri kazanılan manyetik nanoparçacıklar 20 mL 0,1 M'lık HNO<sub>3</sub>, HCl, NaOH ve NaCl kullanılarak 1 saat reaksiyon süresinde 175 rpm karıştırma hızında desorpsiyona tabi tutuldu. Reaksiyon bitiminde nanoparçacıklar ayrılarak 10 mL saf su ile 5 kez yıkandı ve sonrasında tekrar adsorpsiyon işlemi uygulandı.

## 3. Bulgular

### 3.1. Malzemenin karakteristik özellikleri

#### 3.1.1. XRD analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının kristal yapısını belirlemek amacıyla yapılan XRD grafiği Şekil 1.'de verilmiştir.

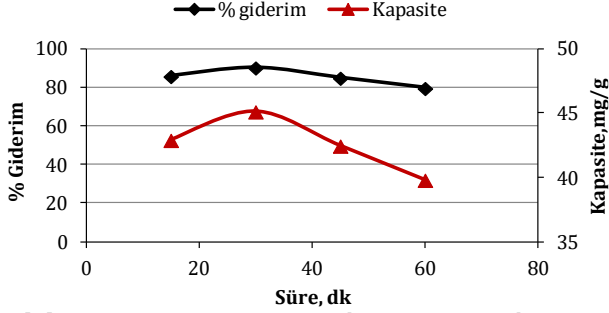


Şekil 1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının XRD grafiği.

Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş manyetik nanoparçacıklar için tipik bir XRD grafiği oluşmuştur. Geniş pikler, çok ince ve küçük kristalit boyutlarını gösterirken, keskin pikler, çok kristalli bir yapıya işaret eder [39, 40]. Keskin, güçlü tepeler, ürünlerin



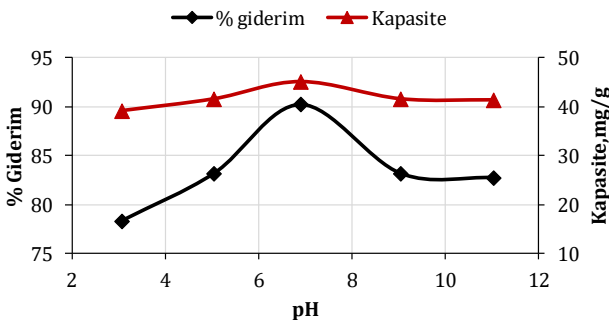
değişimi 60 dk boyunca izlendi. Deneyler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, temas süresinin manyetik parçacıklar ile nitrat giderimi üzerine etkisi Şekil 6.' da gösterilmektedir. İlk 30 dk artan temas süresi ile birlikte adsorpsiyon verimi artarak %90,26'ya ulaştı. Bu noktadan sonra temas süresinin artması nitrat giderim verimini azaltarak 60'ıncı dakikada %79,63'e kadar geriledi. Bu sonuç nitrat adsorpsiyonunun hızlı olduğunu ve dengenin 30 dk'lık temas süresi ile sağlandığını ortaya koymuştur.



Şekil 6. Temas süresinin nitrat giderimi üzerine etkisi.

### 3.2.2. pH etkisi

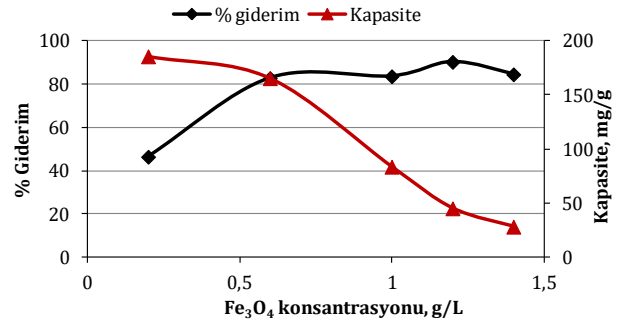
pH adsorban yüzey yükünü, iyonlaşmayı, adsorbe edici yapının özelliğini, aktif bölgelerdeki fonksiyonel grupların yanı sıra çözeltinin kimyasal özelliklerini (çözünürlük vb.) etkileyen bir faktör olduğundan adsorpsiyon sürecinde incelenmesi önem arz eden bir parametredir [48, 49]. Manyetik nanoparçacıklar ile nitrat giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi Şekil 7.'de görülmektedir. Şekilden nitrat gideriminin pH'ya bağlı olduğu, orijinal numune pH'sı 6,9'da %90,26 ile maksimum giderimin sağlandığı görüldü. pH 6,9'un üzerinde nitrat giderim verimi azalmaya başlamıştır. Yüksek pH'lardaki bu verim azalması, muhtemelen, manyetik nanoparçacıkların yüzeyini negatif yükleyen OH<sup>-</sup> iyonu ve negatif yük nedeniyle. Dolayısıyla adsorban ve nitrat arasında giderim veriminin azalmasına neden olan bir itme kuvveti oluşturulur [50]. Nitekim Xu ve diğ. (2014) çalışmalarında nitratın Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile gideriminde nötr ortam şartlarının çok daha uygun olduğunu belirtmişlerdir [51]. Sonraki aşamalar için maksimum giderimin elde edildiği orijinal numune pH değeri kullanılmıştır.



Şekil 7. Başlangıç pH değerinin nitrat giderimi üzerine etkisi.

### 3.2.3. Başlangıç adsorban dozunun etkisi

Adsorban miktarı adsorpsiyon kapasitesini ve kirletici konsantrasyonunu etkileyen önemli bir parametredir [52]. Adsorban madde miktarının nitrat giderimi üzerine etkisi Şekil 8.'de gösterilmektedir. Manyetik nanoparçacıkların miktarının etkisi 0,2-1,4 g/L arasında değiştirilerek orijinal numune pH'sında, 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunda ve 30 dk temas süresinde çalışıldı. Adsorban madde miktarının artmasıyla giderim veriminde meydana gelen artış daha yüksek dozlarda daha fazla aktif bölgelerin ve daha büyük yüzey alanlarının mevcudiyetine bağlandı [53]. Adsorban konsantrasyonu 0,2 g/L' den 1,2 g/L' ye artırıldığında nitrat giderim verimi %46,21'den %90,26'ya ulaştı. Bu noktadan sonra dozda meydana gelen artış adsorbanın efektif yüzey alanında değiştirilen nitrat partiküllerinin yığılmasından dolayı verimi artırmamıştır. Bu yüzden 1,2 g/L optimum doz olarak kabul edildi ve sonraki çalışmalarda kullanıldı. Sonuçta adsorban dozu artırılarak temas yüzeyi ve aktif adsorpsiyon bölgeleri artırıldı. Böylece daha fazla nitrat adsorpsiyonu meydana gelmiştir. Literatürde benzer bulgular diğer araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [54, 55]. Bununla birlikte daha yüksek giderim veriminde adsorban kapasitesi nitrat için önemli ölçüde azaldı. Bu da Hu ve diğ. (2015) yapmış oldukları çalışmanın sonuçları ile benzerlik göstermektedir [56].

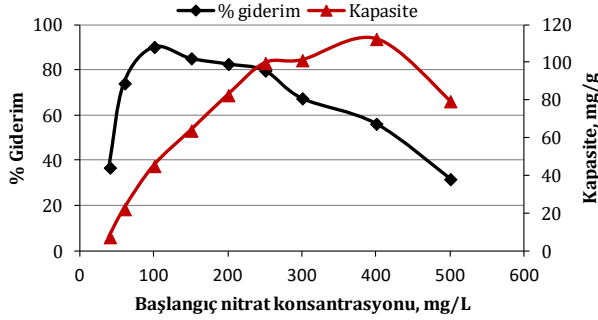


Şekil 8. Adsorban dozunun giderim verimi üzerine etkisi.

### 3.2.4. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi

Nitrat çözeltisinin başlangıçtaki konsantrasyonu optimum adsorban dozu (1,2 g/L), temas süresi (30 dk) ve pH (6,9) değerlerinde 40-500 mg/L nitrat arasında değişen değerlerde çalışıldı. Sonuçlara bakıldığında 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonunda %90,26 ile en yüksek giderim verimi elde edildi ve sonrasında artan başlangıç konsantrasyon değeriyle birlikte 500 mg/L nitrat konsantrasyonunda %31,8 giderim değerine geriledi. Çözeltideki kirletici konsantrasyonunun artırılması adsorbandaki aktif yüzey alanlarını azaltır ve yüzeyde daha aktif grupları nötralle ederek devre dışı bırakır. Bu nedenle giderim etkinliği azalır. Düşük konsantrasyonda daha yüksek nitrat alımı

daha az sayıda adsorban türü için adsorban yüzeyinde daha fazla alan bulunmasına bağlanabilir. Diğer araştırmacılarda benzer sonuçları elde ettiklerini belirtmiştir [57, 58].



Şekil 9. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun giderim verimine etkisi.

### 3.3. İzoterm çalışmaları

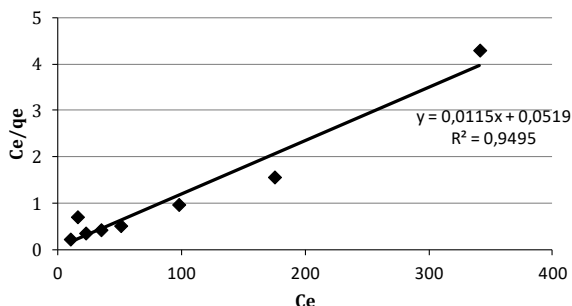
Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında en etkili faktörlerden biridir. Aslında, adsorpsiyon izotermi adsorban ve kirletici arasındaki etkileşimi açıklar. Bu nedenle, adsorban tüketimini optimize etmek ve adsorban kapasite miktarını belirlemek için önemli bir rol oynar [59]. Adsorban ve nitrat arasındaki ilişkiyi belirlemek ve manyetik nanoparçacıklar üzerinde nitrat iyon adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi incelendi.

#### 3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeli, sınırlı sayıda aynı sorpsiyon bölgesi içeren yüzeye tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Denge verileri, Langmuir adsorpsiyon izotermi denklem (3) doğrusallaştırılmış formu kullanılarak analiz edildi. Langmuir sabitleri,  $k_L$  ve tek tabakalı emme kapasitesi,  $q_m$ , eğimden ve  $C_e/q_e$  - $C_e$  arasındaki grafiğin kesişim noktasından hesaplandı (Şekil 10). Sonuçlar Tablo 1.'de gösterilmektedir. Langmuir izotermi temel özellikleri, boyutsuz sabit  $R_L$  ile ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (5)$$

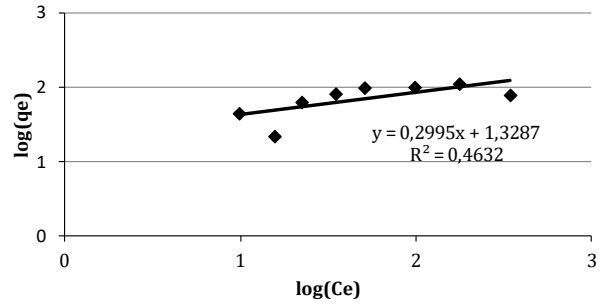
Burada  $R_L$  denge sabitidir, adsorpsiyon tipini belirtir, 0 ile 1 arasındaki  $R_L$  değerleri uygun adsorpsiyonu gösterir. Bu çalışmada  $R_L$  değeri 0,043 olarak elde edildi.



Şekil 10. Langmuir izoterm grafiği.

#### 3.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich modelinde heterojen ve çok katmanlı yüzeylere adsorpsiyon yapılır, geri dönüşümlüdür ve adsorpsiyon tabakası ile sınırlı değildir. Denge sabitleri ( $1/n$ ) ve  $k_f$ , deneysel verilere dayanarak log  $q_e$  ile log  $C_e$  arasındaki doğrusal çizginin sırasıyla eğiminden ve kesişim noktasında yararlanılarak bulundu. (Şekil 11). Sonuçlar Tablo 1.'de gösterilmektedir.  $1/n$  değerinin 1'den daha küçük olması nitratın manyetik nanoparçacıklar tarafından uygun şekilde adsorbe edildiğini ifade eder. Ancak, Freundlich izoterm modeli daha küçük korelasyon değerine sahip olduğundan bu adsorpsiyon işlemi için uygun değildir.



Şekil 11. Freundlich izoterm grafiği.

Tablo 1., model sabitlerini ve korelasyon katsayılarını ( $R^2$ ) özetlemektedir. Nitratın Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıklarına adsorpsiyonu, daha büyük  $R^2$ 'ye sahip Langmuir modeliyle daha iyi tarif edilir. Bu nedenle, nitrat adsorpsiyonu, homojen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüzeyine adsorpsiyonu tek tabakalı olarak meydana gelir. Tahmin edilebilir maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 86,96 mg/g nitratdır. Bu değer literatürde rapor edilen bazı adsorban maddelerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir; modifiye edilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları için 76,92 mg/g [35], manyetik bioçar için 15,53 mg/g [60], manyetik mezoporöz silika için 51,28 mg/g [61], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının ve Fe değişimli nano-bentonitin NO<sub>3</sub><sup>-</sup> adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 49,90 ve 64,76 mg/g [62], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonit nanokompozitinin kapasitesi ise 6,4391 mg/g [63] olarak elde edildiği bildirilmiştir.

Tablo 1. İzoterm denge sabitleri

Langmuir model				Freundlich model		
Qmaks (mg/g)	$k_L$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	$k_f$ (mg/g)	$1/n$ (L/mg)	$R^2$
86,96	0,223	0,9495	0,043	21,32	0,3	0,4632

#### 3.4. Desorpsiyon çalışmaları

Yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve iyi tekrar kullanılabilirlik, adsorpsiyon yönteminin ekonomik değerini önemli ölçüde artıracak herhangi bir adsorban için büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada, 0,1 M'lık NaCl, NaOH, HNO<sub>3</sub> ve HCl çözeltileriyle desorpsiyon işleminden sonraki nitrat giderim verimleri sırasıyla %57, %56, %32 ve %24 olarak

bulundu. Bu sonuçlar nitrat, hidroksit ve sülfat iyonlarının rejenerasyon sırasında geri dönüşsüz biçimde adsorpsiyon bölgelerini işgal etmesi ve dolayısıyla ilk yeniden kullanım için mevcut adsorpsiyon bölgelerinin önemli ölçüde azalmasıyla açıklanabilir [56]. Bununla birlikte, yüksek asit ve baz konsantrasyonlarının nanoparçacıkların mıknaatıslanma özelliğini doğrudan zayıflatabileceği, sorbent parçacıklarda manyetik çekirdeğin çözünmesine ve tahrip olmasına neden olabileceği ifade edilmiştir [64]. Bu yüzden, adsorbanların mıknaatıslanma özelliğini koruyabilen 0,1 M NaCl çözeltisi kullanılarak yerinde rejenerasyona tabi tutulması uygun bulundu.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmanın temel amacı nitrat iyonlarının sentetik numunelerden giderilmesinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının etkinliğini araştırmaktır. Hidrotermal yöntemle üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüksek adsorpsiyon verimine, üretilebilirliğe ve tekrarlanabilirliğe sahip basit, etkili, hızlı ve ucuz bir adsorbandır. Kesikli deney çalışmaları sonucunda, 30 dk temas süresi, 6,9 pH değeri, 1,2 g/L adsorban dozu ve 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu, %90,26 giderim verimi ile optimum giderim ortam şartları olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 0,1 M'lık NaCl, NaOH, HNO<sub>3</sub> ve HCl ile desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve NaCl ile tatminkar sonuçlar elde edilmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün mıknaatıslanma özelliği harici bir mıknaatısl ile kısa sürede artırılmış çözeltiden kolayca ayrılmasını sağlamıştır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, hidrotermal metotla üretilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının nitrat iyonlarının çevresel örneklerden giderilmesinde umut verici bir adsorbant olarak etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Özellikle malzemenin manyetik özelliği arıtım işleminden sonra nanoparçacıkların su ortamından ayrılmasını kolaylaştırarak, muhtemel işletme problemlerinin ve maliyetin azalmasına katkı sağlayacaktır.

#### Kaynakça

[1] Amin, Z.A. 2007. The water problem. Daily Star, October 8.

[2] Mohsenipour, M., Shahid, S., Ebrahimi, K. 2014. Removal Techniques of Nitrate from Water. Asian Journal of Chemistry, 26(23), 7881-7886.

[3] Liu, A., Ming, J., Ankumah, R.O. 2005. Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. Science of the Total Environment, 346(1-3), 112-120.

[4] Kapoor, A., Viraraghavan, T. 1997. Nitrate removal from drinking water. Journal of Environmental Engineering, 123(4), 371-380.

[5] Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., Kim, S., Lee, G., Suk, H., Kim, H., Min, B., Kim, S-H., Jeon, B., Kang, J. 2008. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. Separation Science and Technology, 43(4), 886-907.

[6] Kite-Powell, A.C., A.K. Harding. 2006. Nitrate Contamination in Oregon Well Water: Geologic Variability And The Public's Perception 1. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 42(4), 975-987.

[7] Hamlin, H. J., Moore, B. C., Edwards, T. M., Larkin, I. L., Boggs, A., High, W. J., Guillette Jr, L. J. 2008. Nitrate-induced elevations in circulating sex steroid concentrations in female Siberian sturgeon (*Acipenser baeri*) in commercial aquaculture. Aquaculture, 281(1-4), 118-125.

[8] Fenton, O., Richards, K. G., Kirwan, L., Khalil, M. I., Healy, M. G. 2009. Factors affecting nitrate distribution in shallow groundwater under a beef farm in South Eastern Ireland. Journal of Environmental Management, 90(10), 3135-3146.

[9] Hekmatzadeh, A. A., Karimi-Jashani, A., Talebbeydokhti, N., Kløve, B. 2012. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. Desalination, 284, 22-31.

[10] Hwang, Y.-H., Kim, D.-G., Shin, H.-S. 2011. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. Journal of Hazardous Materials, 185(2-3), 1513-1521.

[11] Malberg, J., Savage, E., Osteryoung, J. 1978. Nitrates in drinking water and the early onset of hypertension. Environmental Pollution, 15(2), 155-160.

[12] Seffner, W. 1995. Natural water contents and endemic goiter--a review. Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin= International Journal of Hygiene and Environmental Medicine, 196(5), 381-398.

[13] Van Maanen, J. M., van Dijk, A., Mulder, K., de Baets, M. H., Menheere, P. C., van der Heide, D., Kleinjans, J. C. 1994. Consumption of drinking water with high nitrate levels causes hypertrophy of the thyroid. Toxicology Letters, 72(1-3), 365-374.

[14] Rodríguez-Maroto, J. M., García-Herruzo, F., García-Rubio, A., Gómez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C. 2009. Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron. Chemosphere, 74(6), 804-809.

[15] Shah, P.M., Raghimi, M., Khademi, M. 2005. The environmental impact of urban development on nitrate contamination of groundwater resources in Gorgan district, NE Iran, 48-55.

- [16] World Health Organization. 2008. Guidelines for drinking-water quality: Third Edition Incorporating 1st and 2nd Addenda, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Geneva, Switzerland, 668s.
- [17] Titov, V.Y., Petrenko, Y.M. 2005. Proposed mechanism of nitrite-induced methemoglobinemia. *Biochemistry (Moscow)*, 70(4), 473-483.
- [18] United States Environmental Protection Agency. 2002. Edition of the drinking water standards and health advisories. EPA 822-R-02-038. Office of Water, Washington DC.
- [19] Shrimali, M., Singh, K. 2001. New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*, 112(3), 351-359.
- [20] Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W. G., Kandasamy, J., Naidu, G., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S. 2016. Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: Batch and fluidised-bed adsorption studies. *Separation and Purification Technology*, 158, 62-70.
- [21] Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M., Yüksel, M. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 66(11), 1206-1214.
- [22] Schoeman, J., Steyn, A. 2003. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination*, 155(1), 15-26.
- [23] Luo, J., Song, G., Liu, J., Qian, G., Xu, Z. P. 2014. Mechanism of enhanced nitrate reduction via micro-electrolysis at the powdered zero-valent iron/activated carbon interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 435, 21-25.
- [24] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Yang, S., Sugiura, N. 2010. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. *Bioresource Technology*, 101(16), 6553-6557.
- [25] Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N. 1997. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695.
- [26] Chen, Y.-M., Li, C.-W., Chen, S.-S. 2005. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*, 59(6), 753-759.
- [27] Kumar, M., Chakraborty, S. 2006. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 112-121.
- [28] Oh, S. Y., Seo, Y. D., Kim, B., Kim, I. Y., Cha, D. K. 2016. Microbial reduction of nitrate in the presence of zero-valent iron and biochar. *Bioresource Technology*, 200, 891-896.
- [29] Shi, J., Yi, S., He, H., Long, C., Li, A. 2013. Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb<sup>2+</sup> and NO<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 230, 166-171.
- [30] Mohammadi, A. A., Alinejad, A., Kamarehie, B., Javan, S., Ghaderpoury, A., Ahmadpour, M., Ghaderpoori, M. 2017. Metal-organic framework UiO-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(9), 1959-1968.
- [31] Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 317-323.
- [32] Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., Arslan, G. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 51(3), 374-378.
- [33] Islam, M., Mishra, P.C., Patel, R. 2010. Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Management*, 91(9), 1883-1891.
- [34] Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., Chen, G. 2009. As (V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1415-1420.
- [35] Poursaberi, T., Karimi, M., Hassanisadi, M., Sereshti, H. 2013. Magnetic removal of nitrate ions from aqueous solution using amino-silica coated magnetic nanoparticles modified by oxovanadium (IV) porphyrin. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17(05), 359-366.
- [36] Hadei, M., Aalipour, M., Mengli Zadeh, N., Pourzamani, H. 2016. Ethylbenzene removal from aqueous solutions by nano magnetic particles. *Archives of Hygiene Sciences*, 5(1), 22-32.
- [37] Feng, Y., Gong, J. L., Zeng, G. M., Niu, Q. Y., Zhang, H. Y., Niu, C. G., Yan, M. 2010. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 162(2), 487-494.
- [38] Yılmaz, E. 2015. Manyetik nanokompozitlerin sentezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Konya.
- [39] Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Gharayebi, Y., Shamel, K., Nadi, B. 2013. Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>/(3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles for lead (II) removal from aqueous solution. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(3), 599-607.



- [40] El Ghandoor, H., Zidan, H. M., Khalil, M. M., Ismail, M. I. M. 2012. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(6), 5734-5745.
- [41] Kumari, M., Pittman Jr, C.U., Mohan, D. 2015. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanospheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 120-132.
- [42] Yuwei, C., Jianlong, W. 2011. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 286-292.
- [43] Malkoc, E., Nuhoglu, Y. 2006. Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste. *Chemical Engineering Science*, 61(13), 4363-4372.
- [44] Banerjee, S.S., Chen, D.-H. 2007. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 792-799.
- [45] Panneerselvam, P., Morad, N., Tan, K.A. 2011. Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 160-168.
- [46] Chen, K., He, J., Li, Y., Cai, X., Zhang, K., Liu, T., Liu, J. 2017. Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 307-316.
- [47] Rudolph, M., Erler, J., Peuker, U.A. 2012. A TGA-FTIR perspective of fatty acid adsorbed on magnetite nanoparticles- Decomposition steps and magnetite reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 397, 16-23.
- [48] Ahmaruzzaman, M. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1-2), 48-67.
- [49] Kamarehie, B., Aghaali, E., Musavi, S. A., Hashemi, S. Y., Jafari, A. 2018. Nitrate removal from aqueous solutions using granular activated carbon modified with iron nanoparticles. *International Journal of Engineering (IJE), IJE TRANSACTIONS A: Basics*, 31(4), 554-563.
- [50] Ghasemi, E., Sillanpää, M. 2015. Magnetic hydroxyapatite nanoparticles: an efficient adsorbent for the separation and removal of nitrate and nitrite ions from environmental samples. *Journal of Separation Science*, 38(1), 164-169.
- [51] Xu, T., Cai, Y., O'Shea, K.E. 2007. Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environmental Science & Technology*, 41(15), 5471-5477.
- [52] Sari, A., Tuzen, M., Soylak, M. 2007. Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 41-46.
- [53] Rao, R.A., Rehman, F. 2010. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 405-412.
- [54] Öztürk, N., Bektaş, T.E.I. 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1-2), 155-162.
- [55] Demiral, H., Gündüzoğlu, G. 2010. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, 101(6), 1675-1680.
- [56] Hu, Q., Chen, N., Feng, C., Hu, W. 2015. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe<sup>3+</sup> complex. *Applied Surface Science*, 347, 1-9.
- [57] Heidari, S., Basiri, H., Nourmoradi, H., Kamareei, B. 2016. Hexadecyl trimethyl ammonium bromide-modified montmorillonite as a low-cost sorbent for the removal of methyl red from liquid-medium. *International Journal of Engineering*, 29(1), 60-67.
- [58] Dai, Y., Hu, Y., Jiang, B., Zou, J., Tian, G., Fu, H. 2016. Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 249-258.
- [59] Mohammadi, A. S., Sardar, M. 2013. The removal of penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Isotherm and kinetic study. *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(4), 497-508.
- [60] Dewage, N. B., Liyanage, A. S., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., Mlsna, T. 2018. Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersed on Douglas fir biochar. *Bioresource Technology*, 263, 258-265.
- [61] Kheshti, Z., Ghajar, K. A., Altaee, A., Kheshti, M. R. 2019. High-Gradient Magnetic Separator (HGMS) combined with adsorption for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 212, 650-659.
- [62] Mukhopadhyay, R., Adhikari, T., Sarkar, B., Barman, A., Paul, R., Patra, A. K., Kumar, P. 2019. Fe-exchanged nano-bentonite outperforms Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in removing nitrate and bicarbonate from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 376, 141-152.

- [63] Khatamian, M., Divband, B., Shahi, R. 2019. Ultrasound assisted co-precipitation synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite nanocomposite: Performance for nitrate, BOD and COD water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100870.
- [64] Song, W., Gao, B., Xu, X., Wang, F., Xue, N., Sun, S., Jia, R. 2016. Adsorption of nitrate from aqueous solution by magnetic amine-crosslinked biopolymer based corn stalk and its chemical regeneration property. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 280-290.

## Bazı Oksim Bileşiklerinin Bağlanma Özelliklerinin Moleküler Kenetlenme Yöntemiyle İncelenmesi

Ömer AYSAN<sup>1</sup>, Bülent DEDE<sup>\*2</sup>

<sup>1,2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 25.12.2019, Kabul / Accepted: 13.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Oksim,  
DFT,  
Protein,  
Ligand,  
Moleküler kenetlenme

**Özet:** Bu çalışmada, biyolojik aktivite gösterme potansiyeli yüksek olan bazı oksim bileşiklerinin, seçilmiş bazı proteinlerin aktif bölgesine bağlanma özellikleri moleküler kenetlenme (Doking) yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla çalışılan tüm oksim ligand molekülleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemiyle B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak Gaussian09 programında optimize edilmiştir. Optimize edilen tüm moleküllerin HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO enerji farkları hesaplanmıştır. Çalışılan ligandlar için belirlenen kuantum kimyasal parametreleri ve inhibisyon aktiviteleri arasındaki ilişki de araştırılmıştır. Ligand moleküllerinin seçilen proteinlerle moleküler kenetlenme yöntemiyle bağlantı çalışmaları, ligandların optimize edilmiş geometrileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Protein veri bankasından, seçilen proteinlerin kristal yapıları \*.pdb formatında temin edilmiş ve bu kristal yapıların optimize ligandlarla etkileşimi SwissDock web sunucusu kullanılarak incelenmiştir. Moleküler kenetlenme çalışmaları sonucu, ligand-protein bağlanma enerjileri, ligand-protein arasında oluşabilecek hidrojen bağ bölgeleri ve sayısı tespit edilerek değerlendirilmiştir.

## Investigation of Binding Properties of Some Oxime Compounds by Molecular Docking Method

### Keywords

Oxime,  
DFT,  
Protein,  
Ligand,  
Molecular docking

**Abstract:** In this study, the binding properties of some oxime compounds which have high biological activity potential to the active site of selected proteins were investigated by molecular docking method. All oxime ligand molecules studied for this purpose were optimized in Gaussian09 program using B3LYP function by Density Functional Theory (DFT) and 6-311G(d,p) basic set. HOMO, LUMO and HOMO-LUMO energy gaps of all optimized molecules were calculated. The relationship between quantum chemical parameters and inhibition activities for the ligands studied were also investigated. Binding studies of ligand molecules with molecular docking method by selected proteins were performed using optimized geometries of the ligands. The crystal structures of selected proteins from the Protein Data Bank were provided in \*.pdb format and their interaction with optimized ligands was investigated using the SwissDock web server. As a result of the molecular docking studies, ligand-protein binding energies were determined by determining the number of hydrogen bond regions that could occur between the ligand-protein.

### 1. Giriş

Yeni ilaçların keşfi, sağlık problemleri ile mücadelede ve insan yaşamının kalitesini artırmak için büyük önem taşımaktadır. Klasik ilaç etken madde sentezi ve ilaç üretimi oldukça maliyetli ve uzun laboratuvar çalışmaları gerektiren bir süreçtir [1, 2]. Teknoloji ile bileşiklerin 3D yapılarının elektronik ortama tanıtılması, yarı deneysel parametrelerin elektronik

ortamda hesaplanabilmesi, fizikokimyasal parametrelerin belirlenebilmesi, önder bileşiklerin biyolojik aktiviteleri hakkında yorum yapılabilmesini sağlamıştır. Bu teknolojiye farmakoloji, tıp ve kimya gibi alanların yönelimi ile bilgisayar destekli ilaç tasarımı literatürdeki yerini almaya başlamıştır. Bilgisayar destekli ilaç tasarımı, klasik ilaç üretim sürecinin başlangıç aşamasında bulunduğu katkılarla, düşük maliyet ile kısa bir sürede daha kaliteli bir ilaç

\*İlgili yazar: bulentdede@sdu.edu.tr

üretim süreci hedeflemektedir [3-5]. İlaç tasarımı konusunda, protein-ligand kenetlenme (Doking) yöntemleri oldukça önemlidir. Moleküler kenetlenme yeni bir konu olmakla beraber bu alanla ilgili çalışmalar oldukça ilgi çekmekte ve giderek artmaktadır [6-8]. Bu çalışmada, yapısında oksim grubu bulunduran farklı ligandların seçilen proteinleri inhibe etme potansiyelleri ilk defa incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Dört farklı oksim bileşiğinin, seçilmiş bazı proteinlerin aktif bölgesine bağlanma özellikleri, moleküler kenetlenme (Doking) yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla çalışılan L1, L2, L3 ve L4 ligand moleküllerinin optimize geometrileri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemiyle B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır [9, 10].

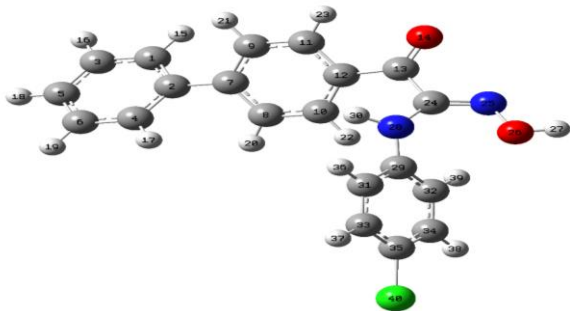
Tüm kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian09 programında yapılmış, optimize yapılar ve moleküler sınır orbitallere ait görüntüler ise GaussView5.0.9 programı kullanılarak alınmıştır [11, 12]. Moleküler kenetlenme çalışmaları EADock DSS algoritması kullanılarak SwissDock web sunucusunda gerçekleştirilmiştir [13].

Vasküler endotelial büyüme faktörü reseptörü-2 (PDB ID: 2XIR), siklooksijenaz-2 (PDB ID: 1CX2) ve epidermal büyüme faktörü reseptörünün (PDB ID: 1M17) yüksek çözünürlüklü kristal yapısı, protein veri bankasından (<https://www.rcsb.org>) elde edilmiştir. Moleküler kenetlenme çalışmalarına ait tüm görüntüleme işlemleri ise UCSF Chimera programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [14].

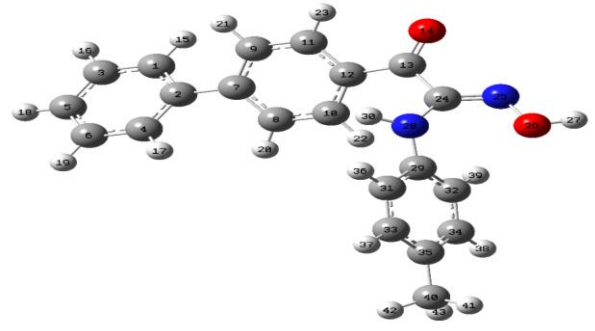
Moleküler kenetlenme çalışmaları sonucu, ligand-protein bağlanma enerjileri, ligand-protein arasında oluşabilecek hidrojen bağ bölgeleri ve sayısı tespit edilerek değerlendirilmiştir.

## 3. Bulgular

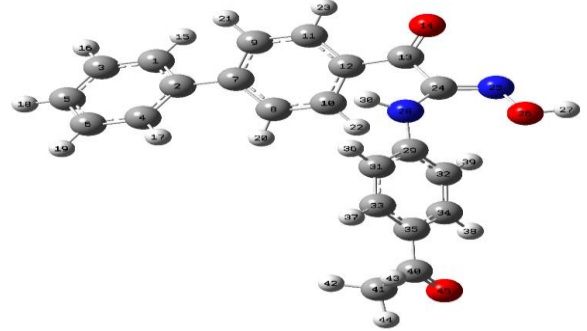
DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş oksim grubu içeren ligandların optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 1-4'de gösterilmektedir.



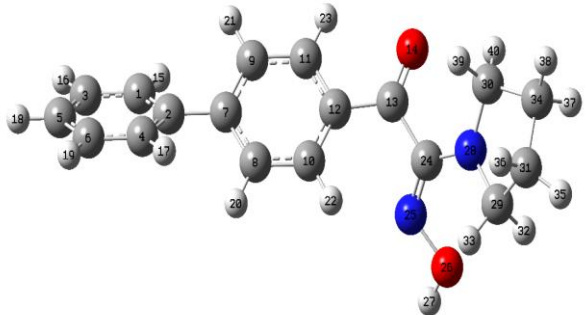
Şekil 1. Ligand L1'in DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize yapısı



Şekil 2. Ligand L2'in DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize yapısı

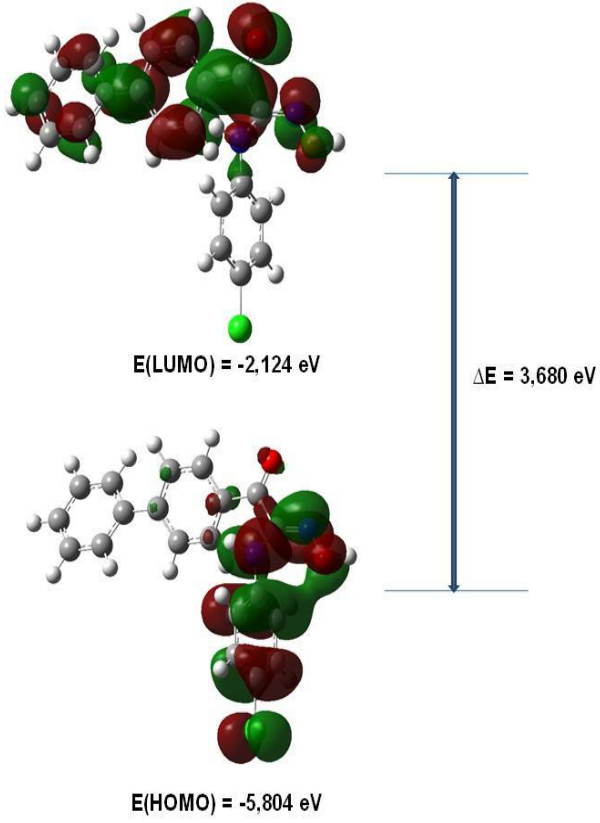


Şekil 3. Ligand L3'ün DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize yapısı

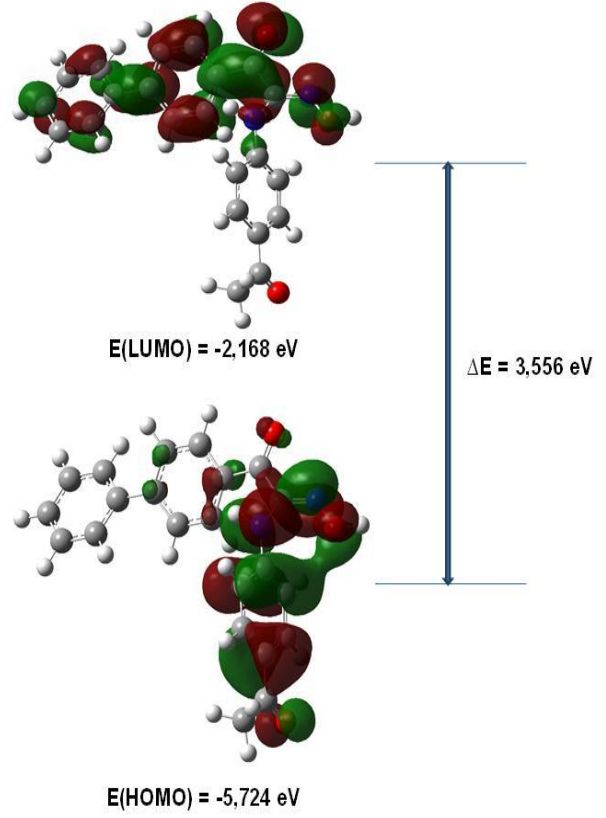


Şekil 4. Ligand L4'ün DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize yapısı

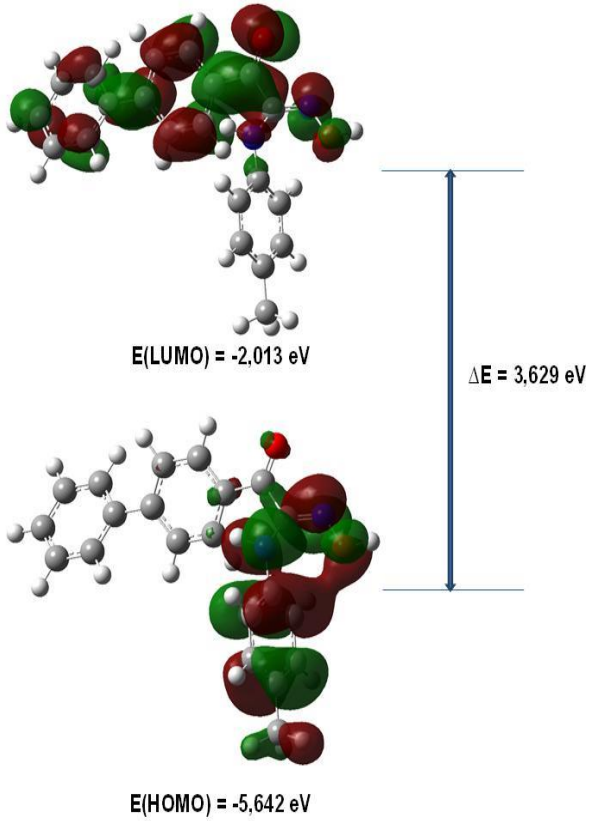
Temel olarak, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) bir molekülün elektron verme kabiliyetini, en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ise bir molekülün elektron alma kabiliyetini açıklamakta kullanılır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu ise, bir molekülün kimyasal kararlılık, elektronik vb. özelliklerinin açıklanmasında oldukça yararlıdır [15]. Herhangi bir molekülün HOMO-LUMO enerji farkının büyük olması durumunda elektron dağılımı daha az değişir, kutuplanma düşük olur ve bu moleküllere sert moleküller denir. HOMO-LUMO enerji farkının küçük olması durumunda ise elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir, kutuplanma büyük olur ve bu moleküllere yumuşak moleküller denir [16]. L1, L2, L3 ve L4 moleküllerinin HOMO ve LUMO orbitalleri TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış ve elde edilen üç boyutlu HOMO-LUMO orbitalleri, eV biriminden enerji değerleriyle beraber sırasıyla Şekil 5-8'de verilmiştir.



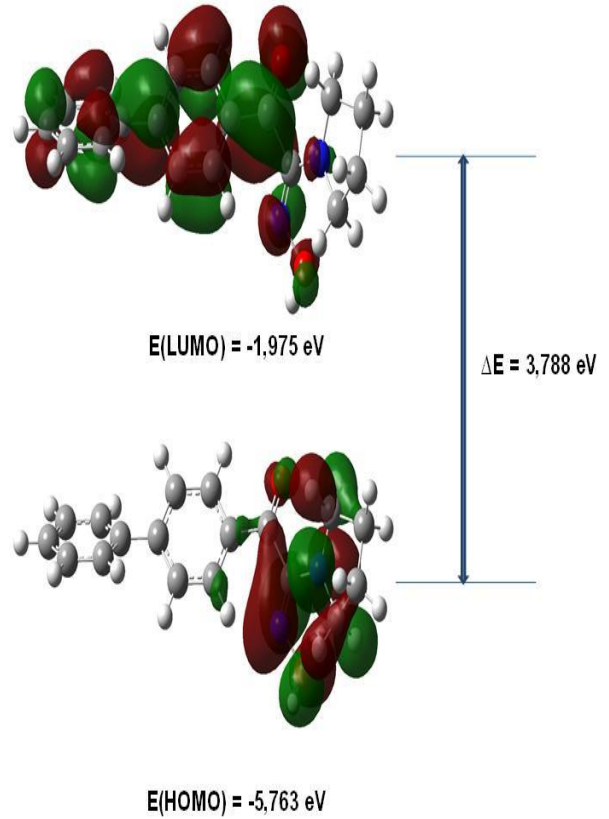
**Şekil 5.** Ligand L1'in TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



**Şekil 7.** Ligand L3'ün TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



**Şekil 6.** Ligand L2'nin TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri



**Şekil 8.** Ligand L4'ün TD-DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri

Çalışılan moleküllerin HOMO ve LUMO orbitallerinin yapılarına olan dağılımı incelendiğinde ortak bir nokta göze çarpmaktadır. Moleküllerin HOMO orbitalleri genellikle amin grubu üzerinde yoğunlaşmışken, LUMO orbitallerinin genellikle bifenil grubu üzerinde kümelenildiği belirlenmiştir. Moleküller uyarıldığında elektron geçişinin amin grubunun olduğu bölgeden bifenil grubunun olduğu bölgeye doğru olacağı düşünülmektedir.

Diğer taraftan L1, L2, L3 ve L4 moleküllerinin HOMO-LUMO enerji farkı sırasıyla 3,680, 3,629, 3,556 ve 3,788 eV olarak hesaplanmıştır. Bileşikler HOMO-LUMO enerji boşluğu açısından değerlendirildiğinde L4>L1>L2>L3 şeklinde bir sıralama elde edilmiştir.

Buna göre en sert ve kararlı molekülün L4 olduğu belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar en yumuşak ve reaktif molekülün ise L3 olduğunu göstermiştir.

L1, L2, L3 ve L4 ligandlarının *in silico* antitümör aktivitelerini inceleyebilmek amacıyla her bir ligandın moleküler kenetlenme çalışmaları üç farklı protein kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan proteinler vasküler endotelial büyüme faktörü reseptörü-2 (VEGFR-2) (PDB ID: 2XIR), siklooksijenaz-2 (COX-2) (PDB ID: 1CX2) ve epidermal büyüme faktörü reseptörüdür (EGFR) (PDB ID: 1M17). Çalışılan dört ligandın, proteinlerin aktif bölgelerine bağlanmalarından elde edilen parametreler Tablo 1-3'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Ligand-2XIR komplekslerine ait elde edilen parametreler

Ligand-Protein	$\Delta G$ (kkal/mol)	Tam Uyumluluk Skoru (kkal/mol)	Enerji (kkal/mol)	Hidrojen Bağının Konumu ve Uzunluğu
L1-2XIR	-8.17	-1545.78	42.83	L1 oksim H & GLU 102 O (1.837 Å) L1 oksim O & CYS 104 NH (2.576 Å) L1 karbonil O & CYS 104 NH (2.577 Å)
L2-2XIR	-7.64	-1543.15	47.76	L2 oksim O & İLE 153 NH (2.481 Å) L2 oksim H & İLE 153 O (2.377 Å)
L3-2XIR	-8.55	-1558.79	27.77	L3 oksim H & GLU 102 O (1.957 Å) L3 karbonil O & CYS 104 NH (2.384 Å) L3 asetil O & ASP 174 NH (2.381 Å)
L4-2XIR	-6.82	-1540.70	50.54	L4 oksim H & SER 69 O (2.665 Å) L4 oksim O & CYS 2 HG1 (2.219 Å)

**Tablo 2.** Ligand-1CX2 komplekslerine ait elde edilen parametreler

Ligand-Protein	$\Delta G$ (kkal/mol)	Tam Uyumluluk Skoru (kkal/mol)	Enerji (kkal/mol)	Hidrojen Bağının Konumu ve Uzunluğu
L1-1CX2	-8.10	-2362.01	39.76	L1 oksim H & ASN 34 OD1 (2.415 Å) L1 oksim O & ASN 34 HD22 (2.382 Å) L1 amin H & GLY 135 O (2.547 Å)
L2-1CX2	-9.30	-2383.63	18.05	L2 karbonil O & ARG 44 NH (2.145 Å)
L3-1CX2	-9.22	-2370.22	29.92	L3 asetil O & CYS 47 NH (2.061 Å)
L4-1CX2	-8.31	-2367.68	32.69	L4 oksim H & PHE 210 O (2.038 Å)

**Tablo 3.** Ligand-1M17 komplekslerine ait elde edilen parametreler

Ligand-Protein	$\Delta G$ (kkal/mol)	Tam Uyumluluk Skoru (kkal/mol)	Enerji (kkal/mol)	Hidrojen Bağının Konumu ve Uzunluğu
L1-1M17	-8.11	-2135.71	46.05	L1 karbonil O & MET 769 NH (2.293 Å) L1 amin H & GLU 57 N1 (1.409 Å)
L2-1M17	-7.40	-2133.07	47.18	L2 oksim O & MET 769 NH (2.345 Å) L2 oksim H & GLN 767 O (2.199 Å)
L3-1M17	-8.32	-2143.92	32.27	L3 oksim O & MET 769 NH (2.210 Å)
L4-1M17	-6.82	-2127.79	53.14	L4 oksim H & LEU 694 O (1.941 Å) L4 karbonil O & CYS 773 NH (2.233 Å)

#### 4. Tartışma ve Sonuç

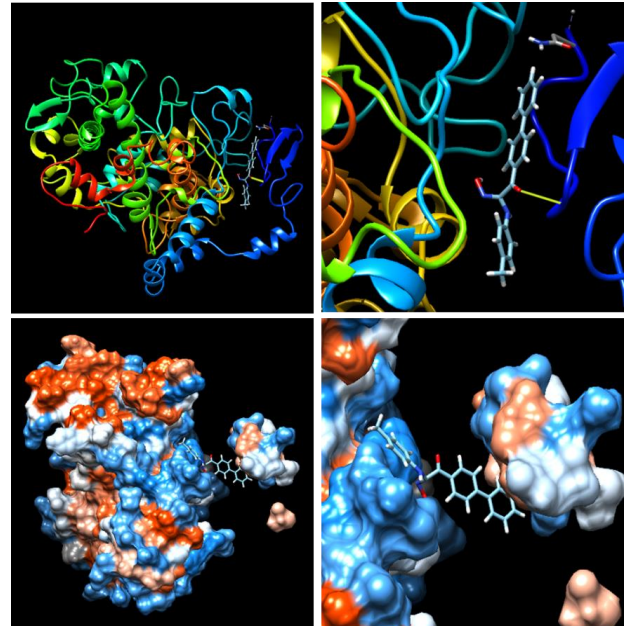
Ligandların proteinlerle etkileşime girmesi sonucunda elde edilen bağlanma enerjilerine (Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta G$ ) bakıldığında her bir etkileşimin ekzotermik olduğu ve istemli bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Ligand-protein etkileşim düzeyini belirlemede tam uyumluluk skoru (full fitness score) da önemli bir yer tutmaktadır. Ligandların üç farklı proteinle gerçekleştirdiği etkileşimlerin tam uyumluluk skorları incelendiğinde en düşük değerlere ligand-1CX2 komplekslerinde ulaşılmıştır. Bu sonuç ligandların, 1CX2 kodlu proteinin aktif bölgesine daha iyi yerleştiği anlamına gelmektedir.

Ligandların 2XIR ile etkileşimleri incelendiğinde, bağlanma enerjilerinin (-8,55)-(-6,82) kkal/mol arasında, tam uyumluluk skorlarının ise (-1558,79)-(-1540,70) kkal/mol arasında olduğu hesaplanmıştır. Ligand-2XIR arasındaki etkileşimlerden en güçlü olanı -8,55 kkal/mol'lük bağlanma enerjisi ve -1558,79 kkal/mol tam uyumluluk skoru ile L3-2XIR arasında gerçekleşmiştir. L3 ile 2XIR arasında üç hidrojen bağı meydana gelmiştir. Bunlardan ilki L3 ligandının oksim protonu ile GLU 102 oksijen atomu arasında (1,957 Å), ikincisi L3 ligandının karbonil oksijeni ile CYS 104 NH protonu arasında (2,384 Å), üçüncüsü ise L3 ligandının asetil oksijeni ile ASP 174 NH protonu arasında (2,381 Å) gerçekleşmiştir.

L1, L2, L3 ve L4 ligandları en iyi etkileşimi 1CX2 proteini ile meydana gelmiştir. Ligand-1CX2 çiftlerinin bağlanma enerjileri (-9,30)-(-8,10) kkal/mol arasında iken tam uyumluluk skorları (-2383,63)-(-2362,01) kkal/mol arasında bulunmuştur. 1CX2 ile en kuvvetli bir şekilde bağlanan ve en düşük kompleks enerjisine sahip olan ligand L2'dir. L2 ligandının karbonil oksijeni ile 1CX2 proteininin ARG 44 NH protonu arasında 2,145 Å uzunluğunda bir hidrojen bağı oluşmuş olup bu etkileşime ait bağlanma enerjisi -9,30 kkal/mol, tam

uyumluluk skoru ise -2383,63 kkal/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 9).

Ligandların son moleküler kenetlenme çalışması ise 1M17 kodlu protein kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en iyi bağlanma pozlarından hareketle ligand-1M17 komplekslerinin bağlanma enerjileri (-8,32)-(-6,82) kkal/mol arasında, bu bağlanmalara ait tam uyumluluk skorları ise (-2143,92)-(-2127,79) kkal/mol arasında hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre 1M17 ile en iyi etkileşime giren ligand 2XIR proteininde olduğu gibi L3'dür. L3 proteininin 1M17 proteinine en iyi bağlanma pozuna ait bağlanma enerjisi -8,32 kkal/mol, tam uyumluluk skoru ise -2143,92 kkal/mol olarak bulunmuştur ve L3 ligandının oksim oksijeni ile MET 769 NH protonu arasında 2,210 Å uzunluğunda hidrojen bağı meydana gelmiştir.



**Şekil 9.** L2 ligandının 1CX2 kodlu proteine bağlanma (yukarıda) ve aktif alanına yerleşme (aşağıda) pozunu

Sonuç olarak, bu çalışmada kimya ve farmakolojide önemli gruplardan bir tanesi olan oksim grubu içeren dört ligand seçilmiş ve bu moleküllerin geometrik yapılarının optimizasyonları DFT/B3LYP/6-311G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Ligandların proteinlerle etkileşimlerine katkı sağlayabilmesi amacıyla her bir ligandın HOMO-LUMO'ları da hesaplanmıştır.

Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farklarından en yumuşak ve reaktif ligandın 3,556 eV ile L3 olduğu, ikinci sırada ise 3.629 eV ile L2 ligandının yer aldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, moleküler kenetlenme çalışmalarından elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde oldukça yarar sağlamıştır. Moleküler kenetlenme sonuçları incelendiğinde 2XIR ve 1M17 kodlu proteinlerle en iyi L3 ligandının, 1CX2 kodlu protein ile en iyi L2 ligandının etkileşime girdiği tespit edilmiştir. Buradan hareketle HOMO-LUMO enerji boşluğu küçük olup yumuşak olarak nitelendirilen L3 ve L2 ligandlarının bu özelliklerinden dolayı proteinlerle daha iyi etkileşime girdiği söylenebilir.

Bu çalışmada moleküler kenetlenme özellikleri incelenen tüm ligandlar, seçilen proteinlerin reseptörlerine bağlanmasına rağmen L3 ve L2 ligandları VEGFR-2, COX-2 ve EGFR'yi daha iyi inhibe etmiştir. Bu sonuçların potansiyel antikanser ilaç geliştirme çalışmalarına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

### Teşekkür

Çalışmayı FYL-2018-6914 No'lu proje ile maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

### Kaynakça

[1] Snodin, D. J. 2002. An EU perspective on the use of in vitro methods in regulatory pharmaceutical toxicology. *Toxicology Letters*, 127(1-3), 161-168.

[2] Kraljevic, S., Stambrook, P. J., Pavelic, K. 2004. Accelerating drug discovery. *EMBO Reports*, 5(9), 837-842.

[3] Baig, M. H., Ahmad, K., Roy, S., Ashraf, J. M., Adil, M., Siddiqui, M. H., Khan, S., Kamal, M. A., Provazník, I., Choi, I. 2016. Computer aided drug design: success and limitations. *Current Pharmaceutical Design*, 22(5), 572-581.

[4] Baig, M. H., Ahmad, K., Rabbani, G., Danishuddin, M., Choi, I. 2018. Computer aided drug design and its application to the development of potential drugs for neurodegenerative disorders. *Current Neuropharmacology*, 16(6), 740-748.

[5] Scotti, L., Tullius Scotti, M. 2015. Computer aided drug design studies in the discovery of secondary metabolites targeted against age-related neurodegenerative diseases. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 15(21), 2239-2252.

[6] Rohs, R., Bloch, I., Sklenar, H., Shakked, Z. 2005. Molecular flexibility in ab initio drug docking to DNA: binding-site and binding-mode transitions in all-atom Monte Carlo simulations. *Nucleic Acids Research*, 33(22), 7048-7057.

[7] Guedes, I. A., de Magalhães, C. S., Dardenne, L. E. 2014. Receptor-ligand molecular docking. *Biophysical Reviews*, 6(1), 75-87.

[8] Agarwal, S., Chadha, D., Mehrotra, R. 2015. Molecular modeling and spectroscopic studies of semustine binding with DNA and its comparison with lomustine-DNA adduct formation. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 33(8), 1653-1668.

[9] Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100.

[10] 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(2), 785-789.

[11] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J. 2016. *Stratmann: Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT.

[12] Dennington, R., Keith, T. A., Millam, J. M. 2009. *GaussView, Revision 5.0.9*, Semichem. Inc., Shawnee Mission, KS.

[13] Grosdidier, A., Zoete, V., Michielin, O. 2011. SwissDock, a protein-small molecule docking web service based on EADock DSS. *Nucleic Acids Research*, 39(suppl\_2), W270-W277.



- [14] Pettersen, E. F., Goddard, T. D., Huang, C. C., Couch, G. S., Greenblatt, D. M., Meng, E. C., Ferrin, T. E. 2004. UCSF Chimera-a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 25(13), 1605-1612.
- [15] Fukui, K. 1982. Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218(4574), 747-754.
- [16] Pearson, R. G. 1986. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(22), 8440-8441.

## Önceden Kaymış Aşırı Konsolide Killi Şevlerin Kesme Mukavemetinin Hızlı Kesme Yöntemi ile Araştırılması

Gültekin KIRIM\*<sup>1</sup>, Alper CEBECİ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Boğaziçi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34342, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup> Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 006800, Ankara, Türkiye

(Alınış / Received: 13.10.2019, Kabul / Accepted: 26.03.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Önceden kaymış şev,  
Yüksek ve alçak plastisiteli  
killi toprak,  
Rezidüel ve kesme kuvveti,  
Aşırı konsolide,  
Şev kararlılığı,  
Hızlı kesme testi

**Özet:** Killi zeminler geoteknik biliminin başlangıcından beri incelenmekte olabilir, ancak kilin farklı yükleme durumlarında ve farklı şartlardaki davranışı halen incelenmektedir. Bu çalışma, yüksek ya da düşük plastitedeki killerden oluşmuş önceden kaymış şevlerle ilgilidir. Kaymadan sonra, “zeminin gücü rezidüel değere düşer” düşüncesi genel anlamda kabul görmüş ve önceden kaymış şevlerin kararlılık hesaplarında bu değer kullanılmıştır. Bu noktada, eğer şev kilden oluşuyorsa sorusu akıllara gelebilir; daha detaylı düşünürsek, eğer şev yüksek ya da düşük plastisiteli aşırı konsolide killerden oluşuyorsa kesme davranışında ne gibi farklılıklar olabilir? İşte bu çalışmanın ana noktası budur. Deneylerde, düşük plastisiteli örnekler için Kaolin, yüksek plastisiteli örnekler için ise ağırlıkça %50 Kaolin ve %50 Bentonit karışımı kullanılmıştır. Deney aşamaları olarak, önce örnekler aşırı konsolide edilir, daha sonra rezidüel değerlerine kadar kesme deneyi sürdürülür ve son olarak da hızlı kesme deneyi gerçekleştirilir. 30 (otuz) testin sonunda sonuçlar beklendiği gibi elde edilir. Yüksek plastik numuneler aynı normal stres altında daha düşük mukavemet değerleri vermektedir; asıl ilginç sonuç, rezidüel mukavemet ile daha yüksek bir kesme hızındaki kesme mukavemeti arasındaki değerler arasındaki farktır.

## Investigation of Shear Strength of Prefailed Overconsolidated Clayey Slopes by Fast Shearing

### Keywords

Pre-failed slope,  
High and low Plastic clayey  
soil,  
Residual and shear strength,  
Overconsolidation,  
Slope stability,  
Fast shearing test

**Abstract:** Clayey soils might be investigated since the days of the beginning of the geotechnical science. The behaviour of the clays under different loading and environmental conditions is still under investigation. This study is dealing with the pre-failed soil slopes consist of high and low plastic overconsolidated clays. After failure of a slope, the thought of “soil strength reduces its residual strength” has found general acceptance and residual strength is applied to the calculations of the stability of pre-failed slopes. At this point, the question comes to the minds; if the slope formed with clayey soil or more specifically, high or low plastic overconsolidated clays, what would be the difference in shear behaviour after failure? That is the main point of this study. In the tests, Kaolin clay is used for low plastic samples and 50% Kaolin + 50% Bentonite in weight are used for high plastic clay samples. As testing steps; first, samples are over-consolidated, then sheared until their residual strengths and finally tested after a certain time at the highest rate of shearing of the apparatus. At the end of the 30 (thirty) tests, the results are obtained as expected. High plastic samples could serve lower strength values under the same normal stress; however, the interesting result was about the difference in values between the residual strength and the shear strength at a higher rate of shearing.

\* Corresponding author: gultekinkirim@hotmail.com

## 1. Introduction

Earthquakes and their effects on environment are crucial issues that Turkey and many other countries must be prepared. Especially landslide prone areas require a special consideration. One of the most critical parameters for the design is the soil strength parameters. These parameters vary depending on the soil history.

Geotechnical literature reveals information about laboratory test methods to determine the dynamic properties and responses of clayey soils, residual strength, strength parameters of normally consolidated clays under seismic loading, and some experimental studies on progressive failure of a slope during earthquakes. The results of these studies have been of great importance for earthquakes science.

As a result of such research, it is known that at large strains, the shear strength falls below the peak value and the clay in a narrow zone adjacent to the failure plane will soften and reach the critical state. However, because of the non-uniform strain in the specimen the exact point on the curve corresponding to the critical state is uncertain. With continuing shear displacement, the shear strength continues to decrease, below the critical state value, and eventually reaches a residual value at a relatively large displacement.

If the clay contains a relatively high portion of plate-like particles, a reorientation of these particles parallel to the failure plane occurs as the strength decreases towards the residual value.

Several forces like earthquake forces produce shear stresses throughout the soil mass, and a movement will occur unless the shearing resistance on every possible failure surface throughout the mass is sufficiently larger than the shear strength. The solution for the failure model is highly sensitive to the shear strength. Moreover, the determination of appropriate shear strength is the most difficult part in the analysis.

Slopes in over-consolidated clays require special consideration. A number of cases are on record in which failures in this type of clay have occurred long after dissipation of excess pore water pressure had been completed. Analysis of those failures showed that the average shear strength at failure was below the peak value. It is probable that large strains occur locally due to the presence of fissures, resulting in the peak strength being reached, followed by a gradual decrease towards the critical state value. The development of large local strains can lead eventually to a progressive slope failure where one can observe a gradual reduction in strength to the residual value. When a local failure occurs, the strength reduces to residual with a load transfer to adjacent zones, which then fail, and result in a general potential slip surface. The study of progressive failure gives insight into the interdependence of the stability of adjacent elements

or sections of a soil mass. Progressive failure does not require the entire mass to be simultaneously in a state of failure. A local point of failure may result in sufficient load transfer to an adjacent point that the soil is overstressed, resulting in a mass failure.

It is also possible that there could be a pre-existing slip surface in that type of clay and it is reactivated. In such cases, a considerable slip movement could have taken place previously, sufficiently large for the shear strength to fall below the critical state value and towards the residual value. Thus, for an initial failure in overconsolidated fissured clay the relevant strength for the analysis of long-term stability is the critical state value. However, for failure along a pre-existing surface the relevant strength shall be the residual value.

Our research direction is the effects of earthquakes on previously failed over-consolidated clayey soil slopes with high and low plasticity. The artificially pre-failed slopes would be expected to withstand earthquake loads with its residual strength value. In this research, tests have been conducted in order to investigate the behavior of pre-failed over-consolidated clayey slopes with high and low plasticity under fast impacts (i.e. earthquakes) simulated by fast shearing.

## 2. Material Properties and Methodology

Clay is used as a rock term and also as a particle-size term in the mechanical analysis of sedimentary rocks, soils, etc. As a rock term, it is difficult to define precisely, because of the wide variety of materials that have been called clays. In general, the term clay implies a natural, earthy, fine-grained material which develops plasticity when mixed with a limited amount of water. By plasticity is meant the property of the moistened material to be deformed under the application of pressure, with the deformed shape being retained when the deforming pressure is removed. Chemical analyses of clays show them to be essentially silica, alumina, and water, frequently with appreciable quantities of iron, alkalies, and alkaline earths.

As a particle-size term, the clay fraction is that size fraction composed of the smallest particles. The maximum size of the particles in the clay size grade is defined differently in different disciplines. In geology the tendency has been to follow the Wentworth 1922, scale and to define the clay grade as material finer than about 4 microns [1]. In soil investigations, the tendency is to use 2 microns as the upper limit of the clay size grade. Although there is no sharp universal boundary between the particle size of the clay minerals and nonclay minerals in argillaceous sediments, a large number of analyses have shown that there is a general tendency for the clay minerals to be concentrated in a size less than 2 microns, or that naturally occurring larger clay-mineral particles break down easily to the size when the clay is soaked in water. Also such analyses have shown that the nonclay minerals usually are not present in particles much smaller than 1 to 2

microns. A separation at 2 microns is frequently about the optimum size for the best split of the clay mineral and nonclay-mineral components of natural materials. There is, therefore, a fundamental reason for placing the upper limit of the clay size grade at 2 microns.

Clays contain varying percentages of clay-grade material and therefore, varying relative amounts of nonclay-mineral and clay-mineral components. Many materials are called clays in which the clay grade and clay-mineral component make up considerably less than half the total rock. In such materials the nonclay is frequently not much coarser than the maximum for the clay grade, and the clay-mineral fraction may be particularly potent in causing plasticity. In general, fine-grade materials have been called clay so long as they had distinct plasticity and insufficient amounts of coarser material to warrant the appellations silt or sand. If particle size analyses are made, the term clay would be reserved for a material in which the clay grade dominates. However, names have been and are applied most frequently solely on the basis of the appearance and bulk properties (e.g., plasticity) of the sample.

## **2.1. Factors controlling the properties of clay materials**

The factors which control the properties of clay materials or the attributes which must be known to characterize completely a clay material may be classified as follows:

### **2.1.1. Clay-mineral Composition**

This refers to the identity and relative abundance of all the clay-mineral components. Since certain clay minerals which may be present in very small amounts may exert a tremendous influence on the attributes of a clay material, it is not adequate to determine only the major clay-mineral components. Thus, a small amount (5%  $\pm$ ) of montmorillonite in a clay is likely to provide a material very different from another clay with the same composition in all ways except for the absence of montmorillonite. In order to make complete clay-mineral determinations, it is frequently necessary to fractionate the clay grade to concentrate minor constituents so that adequate analytical data can be obtained. Fortunately, such a concentration can often be attained because the various clay minerals frequently occur in particles of different sizes or break down easily in water to particles of different size. Also, the clay minerals must be determined in their natural state. For example, care must be taken that the analysis will reveal the natural hydration state of the mineral and their ion exchange composition.

### **2.1.2. Nonclay-mineral composition**

This refers to the identity of the nonclay minerals, their relative abundance, and the particle-size distribution of the individual species. Calcite, dolomite, large flakes of

mica, pyrite, feldspar, gibbsite, and other minerals are very abundant in some clay materials. The nonclay minerals in clay materials tend generally to be concentrated in particles coarser than about 2 microns. There are, however, materials in which they are much finer grained. Many clay materials contain fine iron oxide or hydroxide, which acts as a pigment.

### **2.1.3. Organic material**

This refers to the kind and amount of organic material contained in clay material. In general, the organic material occurs in clay materials in two ways: it may be present as discrete particles of wood, leaf matter, spores, etc., or it may be present as organic molecules adsorbed on the surface of the clay-mineral particles. The discrete particles may be present in any size from large chunks easily visible to the naked eye to particles of colloidal size which act as a pigment in the clay-mineral material.

The total amount of organic material can be determined simply by readily available standard analytical procedures. Values may be obtained from the difference between total loss on ignition and determination of loss of water, sulfur, and other inorganic volatiles. Such volatiles are not precise but are usually adequate. Differential thermal analyses provide a crude determination of amount of organic material gives a dark gray or black color and organic content. A very small amount of organic material may have a very large pigmentation effect.

### **2.1.4. Exchangeable ions and soluble salts**

Some clay materials contain water-soluble salts which may have been entrained in the clay at the time of accumulation or may have developed subsequently as a consequence of weathering or alteration processes, as in the oxidation of pyrite to produce sulfates. It is frequently necessary to wash out the soluble salts before other attributes of the material are studied. Some salts may act to flocculate the clay, so that it cannot be dispersed for particle-size analysis or for fractionation preliminary to clay-mineral analysis until the salts are washed out. Common water-soluble salts found in clay materials are chlorides, sulfates, and carbonates of alkalies, alkaline earths, aluminum, and iron.

The clay minerals and some of the organic material found in clay materials have significant ion-exchange capacity. The ion-exchange capacity of the clay minerals and the organic components, as well as the identity and relative abundance of the exchangeable ions which are present, are extremely important attributes of clay materials.

### **2.1.5. Texture**

The textural factor refers to the particle-size distribution of the constituent particles, the shape of

the particles, the orientation of the particles in space and with respect to each other and the forces tending to bind the particles together. Some knowledge of the particle-size distribution of the coarser grains can be obtained quickly by microscopic examinations, and detailed determinations can be made by sieving and/or wet sedimentation methods. Fine-grained particles require wet methods, and this applies to the clay-mineral fraction.

## 2.2. Overconsolidated clays

Many soils have been subject to high stresses at some stage in their depositional history. Such stresses cause the porosity of the soil to decrease. Later, these high stresses may be alleviated or entirely removed through the erosion of overlying later sediments.

This process is termed *overconsolidation*, and is an early stage in the lithification of sediment. The terms 'soil' and 'rock' are used here in quite a different manner from that in which they are used in the pure geological sciences. For an engineer, geological materials are soil until they become so hard that they must be excavated with special tools, wedges, picks, pneumatic and hydraulic drills, or blasted with explosives. The overconsolidated clays, silty clays and clay-shales, therefore count as soils, not rocks, in this classification. Yet, they are clearly different from the soft sediments of recent age. This kind of soils would be classified as *normally consolidated* if they had never experienced higher stresses than those to which they are presently subjected.

One major difference between the normally consolidated and overconsolidated soils, apart from consistency, or undrained strength, is the presence of *fissures* in overconsolidated soils. Terzaghi has suggested that clays may be divided into two categories, fissured clays and intact clays. Very stiff clays invariably contain fissures that are filled with small joints or cracks. These stiff clays have such high shearing strength that questions seldom arise regarding to adequacy of their strength to prevent failure. The real problems in such clays occur when water enters the cracks. They have been opened slightly by additional stresses imposed by a change of loading, and this leads to slaking and formation of a soft clay matrix within the joint system. Intact clays may be defined as clays which are free of joints and fissures [2]. The occurrence of fissures, which are after all only one category in a wide variety of different discontinuity surfaces in the soil mass, is related to the stress relief element of overconsolidation process. Their genesis is by no means understood, but is no doubt due in some way to differential strains during the initial consolidation, and the later swelling as stress is removed. Fissures have a bearing on the shear strength of the soil.

A second major difference is the presence of higher

lateral stresses in the ground, which are left 'locked in' as vertical stresses are released. These then give greater stress relief effects if excavations are opened up in the ground.

In addition, the overconsolidated soils inevitably have lower porosities than their normally consolidated counterparts. This leads to their having a stiffer behavior in respect of deformations under applied load, and more *dilatant behavior* under shear because of the denser packing of the particles.

Overconsolidation is normally caused by the removal of later sediments but can be caused in other ways, which are over consolidation by the weight of overlying ice and desiccation. Salt-marsh deposits, and river alluvium on the flood plain, can be overconsolidated by the strong suction of normal evaporation, and these may be supplemented by influence of plant roots. Rapidly accreting sediments may then have several lightly or even strongly overconsolidated horizons in an otherwise normally consolidated profile.

## 2.3. Slope stability

Slopes are either a natural consequence of geological and geomorphological evolution or the result of mankind's perceived need to modify the landscape by direct or indirect means. Careful consideration of the stability and instability of natural or manmade slopes is central to good engineering practice. There is a large body of knowledge concerning the various parameters, variables and models that are important to a clear understanding of the processes affecting the stability of slopes [3].

Landslides or soil slope failures are among the most common natural hazards. As with most natural hazards, they are often characterized by the catastrophic examples. Unlike most natural hazards, however, most damage is not caused by extreme events, but by uncounted (and often unreported) minor events.

The hazards associated with landslides are as diverse as the types of failure. Falls may damage roads, buildings at the base of a steep slope, injure climbers, or remain on a road as a hazard to drivers. Slumps usually damage utilities within or below the slide mass, but seldom cause a threat to life. Translational slides can be the most catastrophic of all. In addition to presenting a local hazard to structures and utilities, they can cause damage and death both far from and only slightly below the source. Flows, in addition to the above hazards, can flow around well-built structures, preserving them but causing damage from water and mud.

The reasons of slope failures could be grouped into three headings; geological, morphological and human causes.

- Geological causes
  - a. Weak or sensitive materials
  - b. Weathered materials
  - c. Sheared, jointed, or fissured materials
  - d. Adversely oriented discontinuity (bedding, schistosity, fault, unconformity, contact, and so forth)
  - e. Contrast in permeability and/or stiffness of materials
- Morphological causes
  - a. Tectonic or volcanic uplift
  - b. Glacial rebound
  - c. Fluvial, wave, or glacial erosion of slope toe or lateral margins
  - d. Subterranean erosion (solution, piping)
  - e. Deposition loading slope or its crest
  - f. Vegetation removal (by free drought)
  - g. Thawing
  - h. Freeze-and-thaw weathering
  - i. Shrink-and-swell weathering
- Human causes
  - a. Excavation of slope or its toe
  - b. Loading of slope or its crest
  - c. Drawdown (of reservoirs)
  - d. Deforestation
  - e. Irrigation
  - f. Mining
  - g. Artificial vibration
  - h. Water leakage from utilities

Although there are multiple types of causes of landslides, the three that cause most of the damaging landslides around the world are these:

- Landslides and Water
- Landslides and Seismic Activity
- Landslides and Volcanic Activity

#### 2.4. Slopes and overconsolidation

The softening of clay results in up to 80% loss of strength in some deposits after 30 to 70 years, and is probably responsible for the extreme variation of material strength observed at several landslide sites. In order to be able to account for such changes and variations in the engineering behaviour of clays, it is important to understand the mechanisms by which the material properties of clays are altered. There is very little understanding of the factors that control the amount and rate of softening in clay deposits.

Two primary mechanisms have been proposed as playing important roles in the softening of clay. These include the equilibration of negative pore pressures and the deterioration of fissures by means of chemical alteration or slaking. As discussed below, these two mechanisms are not entirely independent of one another, and it is probable that both act to some degree in all clay deposits. In addition, these mechanisms surely act in conjunction with the progressive failure mechanism in such a way that they are enhanced by

progressive failure. It may be difficult to uncouple the effects of one mechanism from the other.

Still, it is essential that is recognized which material and environmental factors control the extent and rate of softening at any given site. In addition, the engineer needs to know the effect that a given amount of deterioration will have on the strength and stress strain behaviour of the clay deposit.

There are three important effects of fissuration in controlling the behaviour of clay deposits. First, they provide inherent planes of weakness along which shear can occur. It is for this reason that clays must also be considered from a rock mechanics point of view. Second, the fissures greatly increase the permeability of clay deposits. Without the conduits provided by fissures, most clay would be virtually impervious. Third, fissures significantly increase the surface area exposed to weathering agents.

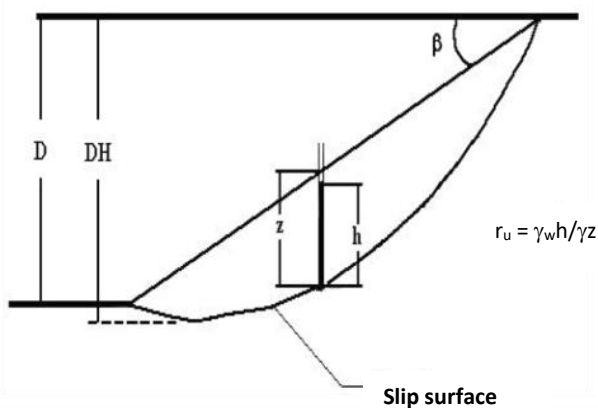
Thus, in addition to significantly weakening a clay mass, fissures greatly enhance the process of deterioration in clays, by allowing a greater influx of water and other weathering agents into the interior of the mass. The rate and extent of softening is highly dependent on the presence of fissures.

In addition, whether softening occurs in response to the equilibrium of negative pore pressures, or by chemical alteration or slaking, softening surely weakens fissure wall material first before progressing further into the clay mass.

As unloading occurs in response to excavation or natural erosion, negative pressures can be created within the pore fluid of a clayey deposit. If the permeability of the clayey material is low, these negative pore pressures may persist for extended periods of time, and may act to initially strengthen the deposit. However, as these negative pore pressures are equilibrated by the influx of fluid, the apparent strength resulting from the tensile pressures is destroyed.

Based on piezometric measurements within the blue and brown zones of the London clay proposed that long-term reduction in the strength of the London clay might be related to extremely slow dissipation of negative pore pressures, which had been generated in response to the cutting of the slope [4]. Previous measurements in the London clay had indicated that the value of Bishop's average pore pressure ratio,  $ru$ , as defined in Figure 1, was in the range between 0.25 and 0.35 for conditions of equilibrium. This value had been reached in slope of brown London clay that had been cut 125 years previously. However, in the facing slope that had been recut 19 years before the piezometric measurements were taken the pore pressures were only one-half of the equilibrium value. Skempton thus concluded that the equilibration of negative pore pressures in the London clay required about 40 to 50

years, and could thus account for the loss of strength in slopes of London clay.



**Figure 1.** Definition of Bishop's average pore pressure ratio,  $r_u$  [4].

$h$  = piezometric height

$\gamma_w$  = unit weight of water

$\gamma$  = unit weight of clay

$r_u$  = average value of  $r_u$  around slip surface

$D$  = depth factor

As been determined previously by several researchers, Skempton confirmed that the strength mobilized at failure was equal to the "fully-softened" strength. The very slow equilibrium of negative pore pressure was therefore, not proposed as a mechanism by which peak strength was exceeded or by-passed. The proposed mechanism does; however, suggest that the delays in slope failures of the London clay might be controlled by the time required dissipating negative pore pressures, rather than the time necessary for deterioration to occur. It is important to note that the slides evaluated by Skempton in his 1964 report, deliberately excluded shallow slips and slips in zones of seasonal variation [4]. Unlike the slides evaluated, these slips typically occur after exceptionally heavy rainfall, especially following prolonged dry periods. For these cases, as well as for the slides investigated by Skempton, the mechanism of softening must still be assessed.

That negative pore pressures still exist in the London clay 20 to 40 years after excavations are both surprising and significant. It had been assumed that the presence of fissures would allow rapid dissipation of negative pore pressures. However, it is not necessary to implicate extremely low permeability to account for the presence of negative pore pressures many years after excavation.

It is important to assess whether the negative pore pressures result entirely from the initial slope cutting, or whether they might in addition result from soil suction associated with material deterioration and swelling. Furthermore, it should be determined whether failure of the London clay occurs primarily along fissures. If this is the case, one must be concerned about measuring the equilibrium of pore pressure

along fissures, and not the equilibrium within the clay mass itself. Finally, equilibration of negative pore pressure is certainly associated with the influx of more water into the material. It is important to consider how the generation and dissipation of the pressures might occur in conjunction with the deterioration and swelling.

As early as 1844, an engineer, Gregory and a geologist, Sir Henry Delabache observed the softening of fissures within the London clay and suggested that progressive softening might account for slips that occurred several years after construction [5]. Soon after, it was suggested that clay slopes along canals would eventually be reduced to inclinations similar to those exhibited in the natural terrain. These observations were not expounded on further until Skempton stated that one of the reasons for the long delay in the development of soil mechanics could be found in the apparently 'treacherous' and unpredictable behaviour of stiff-fissured clays: especially since they are widespread in south east England and in France [6].

Terzaghi reintroduced the idea that the strength of the stiff, fissured clays, such as the London clay, depended on the spacing of the fissures and on the degree of softening adjacent to the fissures. He also emphasized the behavioural difference between the relatively stable non-fissured clays and the troublesome, fissured clays [7]. Terzaghi and Peck described the process by the following; "almost every stiff clay is weakened by a network of hair cracks or slickensides. If the surfaces of weakness subdivide the clay into small fragments 1 in. or less in size, a slope may become unstable during construction or shortly thereafter. If the spacing of the joints in the clay is greater than several inches, slopes may remain stable for many years or even decades after the cut is made. The lapse of time between the excavation of the cut and the failure of the slope indicates a gradual loss of the strength of the soil. Before excavation, the clay is very rigid, and the fissures are completely closed. The reduction of stress during excavation causes an expansion of the clay, and some of the fissures open. Water then enters and softens the clay adjoining these fissures. Unequal swelling produces new fissures until the larger chunks disintegrate, and the mass is transformed into a soft matrix containing hard cores. The water seems to cause only deterioration of the clay structure; seepage pressures appear to be of no consequence [8].

Since Terzaghi's statements, numerous researchers have observed softening and increased water content of the London clay along failure zones and within unfailed fissures. It is of course important in future studies to distinguish between softening that occurs prior to failure and that occurring as a result of failure. Further evidence for the deterioration of fissures prior to slope failure, comes from Hutchinson who noted that mudflows in the London clay often consisted of a mud matrix surrounding hard clay fragments [9].

Many slides have been occurred within the upper partially weathered layers of the layers of North America and Italy. In addition, numerous authors have reported localized softening occurring along failure planes and irregularly into fissures in lower zones. Scully discussed in detail the very localized existence of “seeps” consisting of highly weathered Pierre with water contents greater than 130%. Even at depths of over 30.5 m, softened zones were found such that the undrained compressive strength varied from the softened strength of 320 kPa to 9.1 MPa within a 0.61 m distance. Certainly, the occurrence of these softened zones must be joint controlled.

Deterioration of the strength along fissures can result from either (1) chemical alteration, or from (2) increasing the amount of water adsorbed by the clay material. Chemical alteration of a clay deposit can involve either the precipitation or deposition of new minerals, or the chemical transformation of existing minerals. Furthermore, chemical alteration can act to either decrease strength by breaking bonds, by increasing porosity, or it can actually increase strength by creating new bonds, particularly in the presence of cementing agents. The mineralogy can be altered such that properties such as the swelling potential, or the residual strength, are either more favourable, or less favourable to stability of the slope or foundation.

Although the effects of chemical alteration are probably of extreme importance in controlling the long-term strength of clay deposits, this dissertation will not discuss this process or its effects in any detail. Unfortunately, extensive investigations regarding chemical alteration and its potentially important effects in clays are surprisingly few.

In the natural environment, clays are typically jointed. The highest strength mobilized by clays in the field is never greater than the strength of jointed or slickensided samples. In addition, much evidence has been presented which indicates that the softening of clay deposits is initiated along fissures, thereby further concentrating the zones of weakness along fissure planes. Therefore, it is generally important to consider the jointed nature of clays, and not treat these materials strictly as classical soils.

Since the first suggestions by Gregory and Delabeche that the strength of the London clay was being reduced by a softening of the clay material adjacent to fissures, several other researchers have alluded to this possible mechanism to account for the deterioration of strength in many clays [5].

Stark and Eid presented a study about “Slope Stability Analysis in Stiff Fissured Clays” [10]. Results of torsional ring shear direct shear, and triaxial compression tests on cohesive soils reveal that the fully softened shear strength is stress-dependent and related to the type of clay mineral and quantity of clay-size particles. An empirical relationship for the fully

softened friction angle is presented that is a function of liquid limit, clay-size fraction, and effective normal stress. Studies of first-time slides, i.e., slopes that have not undergone previous sliding, in stiff fissured clay with a liquid limit between 41 and 130%, suggest that the mobilized shear strength along the failure surface can be lower than the fully softened shear strength. Recommendations are presented for estimating the mobilised shear strength in first-time slides based on soil plasticity. Soils with a liquid limit greater than 30% exhibit a large difference between the fully softened and residual friction angles. In these soils, the presence or absence of a pre-existing shear surface should be clarified. The following conclusions are based on results of torsional ring shear, direct shear, and triaxial compression tests on clays, mudstones, and shales and studies of first-time slides in stiff fissured clays.

The mobilized shear strength along the failure surface in first-time slides through stiff fissured clay with a liquid limit between 50 and 130% can be lower than the fully softened shear strength. A study of 14 first-time slides through stiff fissured clay suggests that the mobilized shear strength can be as low as the average between the fully softened and residual shear strengths. Additional case histories should be located and the effect of other geological factors, such as fissure spacing and bedding existence, should be studied to verify this conclusion.

The peak shear strength of the soil mass should be used to locate the critical slip surface in slopes that have not undergone previous sliding. In high-plasticity stiff fissured clays (liquid limit > 50%), the fully softened shear strength is approximately equal to the peak shear strength of the soil mass and can be used to locate the critical failure surface. The nonlinearity of the fully softened failure envelope should be incorporated into this analysis. In slopes that have undergone previous sliding, the critical slip surface is usually well defined, and thus does not need to be located.

The numerical difference between the fully softened and the residual friction angles is a function of clay mineralogy and effective normal stress. Natural soils with a liquid limit greater than 30% exhibit the largest difference in these friction angles (up to 160). In these soils, the presence or absence of a preexisting shear surface should be clarified during the subsurface investigation.

## 2.5. Pre-failed slopes

Slopes of clay and weak mudstone often contain shear surfaces at residual strength, which were created by previous landslides or tectonic movements. Different soils in distinct conditions have also different response to failure and strength reduction after failure.

When designing a cutting in clay it is at the outset necessary to investigate whether instability could be caused by reactivating failure along pre-existing shear



surfaces. If that is the case, the residual strength should be used. Where no pre-existing shear surfaces are present, the design must guard against a 'first-time' slide. In first-time slides, two limiting conditions can be recognized. The first is the 'short-term' or 'end of construction' case, in which no overall water content changes occur and the pore-pressures are controlled by changes in stress consequent upon making the excavation. They are difficult to predict with accuracy. At present, the relevant effective stress shear strength parameters are not known with certainty. For short-term design the  $\phi_u = 0$  analysis is therefore used, in saturated clays, making proper allowance for the effects of discontinuities such as joints and fissures, anisotropy, and rate of testing. The second is the 'long-term' case, corresponding to steady seepage pore-pressures. Here, the analysis is carried out in terms of effective stress. There is abundant evidence that in over-consolidated fissured clays the cohesion intercept  $c'$  operating at the time of failure is far less than the value measured in conventional laboratory tests on small specimens. Indeed, it appears that the relevant field value of  $c'$  in such clays is almost zero [11].

The need for strain softening to occur as the soil weakens from peak strength to critical state makes it very likely that localization of deformation in thin rupture zones will occur. This will tend to obscure overall observation of attainment of critical states. The critical state represents in many ways a lower bound to the strength of soils, but a lower, residual strength may be seen if it is possible for orientation of particles parallel to a failure plane to develop. It is, however, very important to distinguish between the drop of strength which arises because of particle reorientation and the drop of strength which occurs in overconsolidated soils as they suck in water and soften on shearing. That softening emerges naturally in an elastic-plastic model of soil behavior. Once a localized plane or thin zone of failure has developed, then such continuum models of soil behavior lose their attraction; subsequent response must be described in terms of stresses on and displacements across that thin zone.

Loose sand, normally consolidated clay and lightly overconsolidated clay ( $OCR < 4$ ) show a gradual increase in shear strength as the shear strain increases, until an approximately constant shear stress called Critical Shear Stress  $\tau_{cs}$ . The soil becomes compressed with shearing, i.e. it becomes denser, and hence the void ratio reduces until a constant value called critical void ratio  $e_{cs}$  is reached (Figure 2).

In dense sand and heavily overconsolidated clay ( $OCR > 4$ ), shearing causes a rapid increase in shear stress until a peak value is reached. A drop in shear stress then follows with continuing increase in shear strain. This feature is referred to as strain softening and is attributed to the appearance of localized failure zones called shear bands that have a thickness of no more than 15 grains. The soil within the shear band

undergoes intense shearing, while the rest of the soil masses behave as rigid bodies. When a shear band develops in some types of overconsolidated clays, the particles become oriented parallel to the direction of the shear band, causing the final shear stress of these clays to decrease below the critical state shear stress. This behavior is represented as in Figure 3.

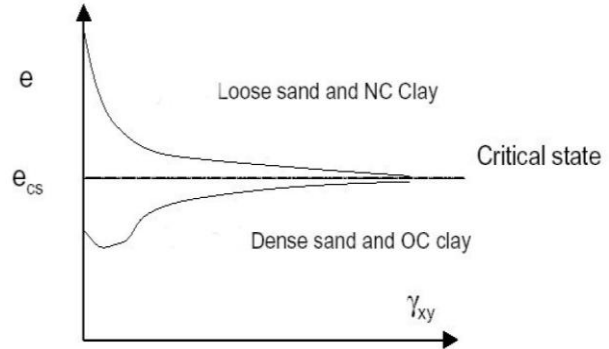


Figure 2. Approach to critical state [12].

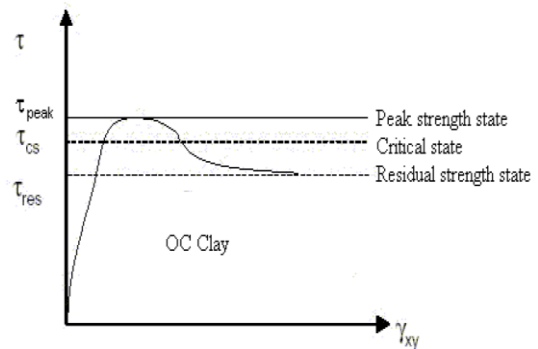


Figure 3. Behavior of overconsolidated clay [12].

Residual strength is the lowest strength of a soil in the residual state, where flat particles have become aligned with the slip plane and the flow is laminar. Residual strength state occurs after a large amount of strain has taken place. For evaluating the stability of such slopes during earthquakes, dynamic properties of materials with preexisting shear surfaces at or close to residual strength should be known e.g. as developed along natural landslip surfaces. This type of soil compresses initially due to particle adjustments and then expands (i.e. it becomes looser), until a critical void ratio  $e_{cs}$  is reached. (The critical state in soil mechanics is defined as the state at which no further volume change occurs under continuing shearing).

Kuwano et al. (1991) observed in the experiments, which were conducted on cohesive soils from landslide sites that the peak strength of the presheared sample increased with the increase in the displacement rate [13]. However, the residual strength did not show a clear tendency with the shear rate. In the dynamic loading tests, the sample with high plasticity index showed ductile stress versus residual displacement relationship (Figure 4).

The dynamic strength of presheared sample was higher than the static strength of presheared sample, i. e. the

static residual strength (Figure 5). The ratio of two strengths increased as the plasticity index increased (Figure 6). The ratio of the dynamic strength to the static strength was about 1.3 to 2.0. The value was almost the same whether the specimen was unsheared or presheared.

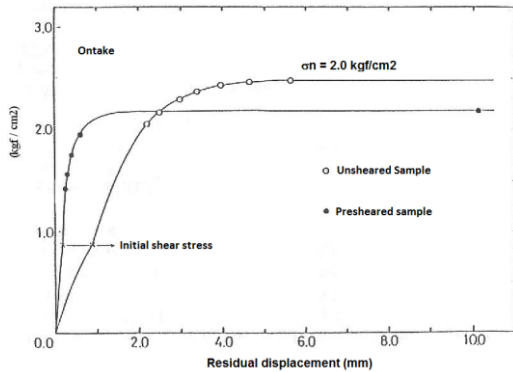


Figure 4. Stress versus residual displacement [13].

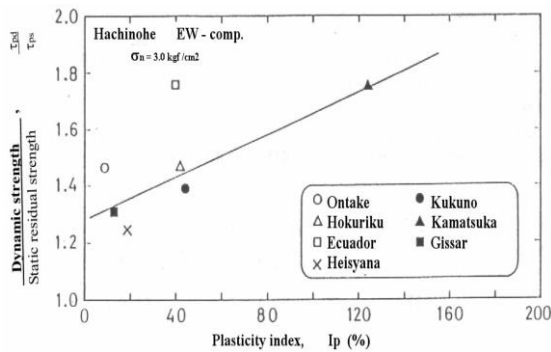


Figure 5. Static and dynamic strength of on take silt [13].

where,

- $\tau_{ud}$  = Unsheared dynamic shear strength
- $\tau_{pd}$  = Presheared dynamic shear strength
- $\tau_{us}$  = Unsheared static shear strength
- $\tau_{ps}$  = Presheared static shear strength

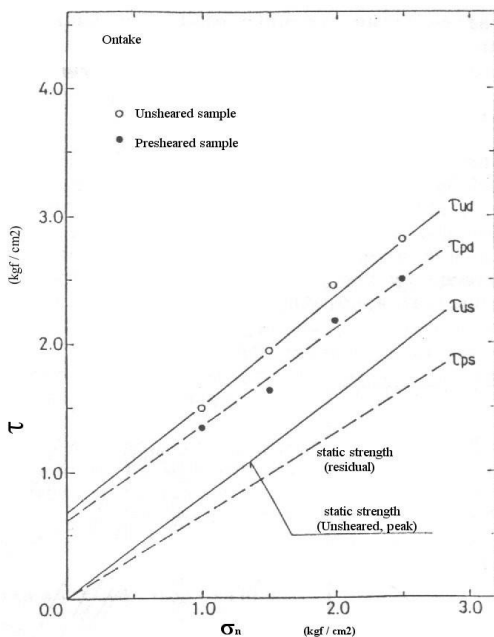


Figure 6. Strength increase due to dynamic loading versus plasticity index [13].

## 2.6. Earthquake effects simulation with fast shearing of pre-existing shear zones

Pre-existing shear zones at or close to residual strength are frequently present in soil due to previous movement caused by landsliding or tectonic forces. The influence of fast shearing on the strength of such zones must be considered in the study of stability of soil masses sliding on pre-existing shears under various disturbing events, such as the alteration of external loading of sliding mass, seasonal groundwater changes, and dynamic events such as earthquakes and blasts.

The residual strength of soil, measured at slow drained rates of shearing, has been studied extensively in laboratories over the past 30 years. Various correlations between the slow residual strength and index properties have been proposed in the literature. Lupini, Skinner and Vaughan found that the residual strength, measured at slow drained rates of shearing, resulted from three modes of shearing [14]. These reflect the quantity of plate-like particles present in the soil.

A turbulent mode (TU) is in soils with a high proportion of rotund particles, or possibly in soils dominated by plate-like particles when the coefficient of inter-particle friction between these particles is high. Shearing involves rotation of the rotund particles and a particle orientation has a negligible effect. The residual friction angle is high and depends primarily on the shape and the packing of rotund particles and not on the coefficient of inter-particle friction. A shear zone, once formed, is a zone of different porosity only and it is considerably modified by subsequent stress history.

A sliding mode (S) is in soils with a high proportion of plate-like particles, low friction particles. These particles orientate in the direction of shearing and deform predominantly by sliding on a thin polished continuous shear surface. The residual friction angle is high and depends primarily on mineralogy, pore water chemistry and the coefficient of inter-particle friction. A shear zone, once formed, is a permanent feature of the soil and is not significantly affected by subsequent stress history.

A transitional mode (TR) is in soils with no dominant particle shape. Shearing involves both turbulent and sliding behavior in different parts of a shear zone in which orientated shear surfaces can partly be formed but are continuously disrupted by the rotund particles. In this mode, the residual friction angle is sensitive to small changes in grading of the soil.

Most of the early investigations on the residual strength of soil were concerned with the measurement of the residual strength of cohesive soils at relatively slow rates of displacement. They found that the residual strength of cohesive soils is not significantly rate-dependent. The existence of a significant rate effect on the residual strength of cohesive soils was

first identified in the work of Lupini and Martins [14,15]. Further research has been carried out since then to investigate and assess these rate effects [16].

Lemos, Skempton and Vaughan showed that if a shear zone is formed at residual strength by slow drained shearing and then tested at a fast rate, the following features are typically observed [17,18]:

(a) There is initial threshold strength on the shear surface, mobilized at a negligibly small displacement. The threshold strength is a function of the rate of displacement and is considerably in excess of the slow drained residual strength.

(b) There is often a further increase in strength on the shear surface with fast displacement up to a maximum value, the fast peak strength, which is again a function of the rate of displacement.

(c) If, after fast shearing of a soil that shows transitional and sliding shear mode, the shear surface is tested slowly, an initial slow peak strength greater than the slow drained residual strength is measured, indicating that fast shearing causes disordering of the shear surface.

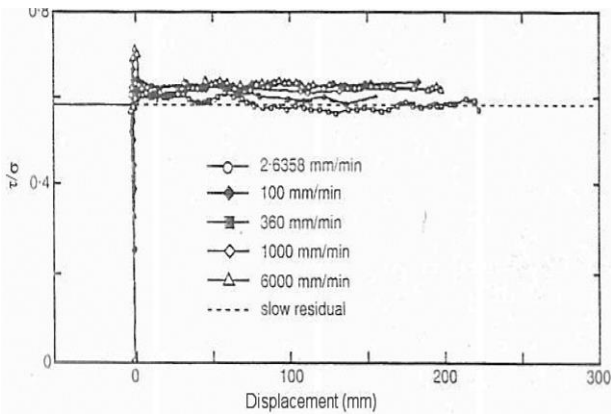


Figure 7. Fast stages of ring shear test that shows neutral rate effect [19].

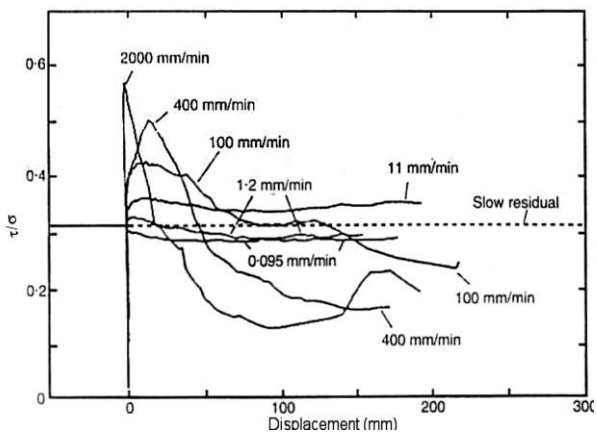


Figure 8. Fast stages of ring shear test that shows negative rate effect [19].

In the light of the study conducted by Tika et al. (1996), it is obvious that the fast shearing of the pre-existing shear zones of the soil generally have a tendency of

higher shear strength values than the slow shearings, but also some other tendencies are observable (Figures 7 - 9) [19]. The soil history may be another effective point in shear strength. The overconsolidation is related with the soil history and the study did not include its effects on shear strength of the pre-sheared soils.

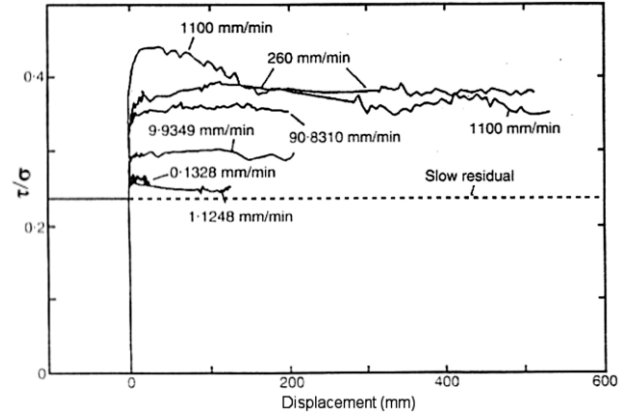


Figure 9. Fast stages of ring shear test that shows positive rate effect [19].

### 2.7. Shear strength concept

In the majority of troublesome stability problems, the soils involved are cohesive materials. Therefore, it may be stated that the importance of an understanding of the fundamentals of shearing strength will apply in greatest degree to cohesive soils. There probably is no phase of soil mechanics which has greater need of logical treatment and of freedom from blind use of rule-of-thumb methods. In fact, no physical property of cohesive soil is more complex than the shearing strength. This property depends on many factors, and the individual factors are themselves complicated but, in addition, they are interrelated to such a degree that it is extremely difficult to understand their combined action [2].

Generally, in the pseudo-static methods of analysis, the shear strength parameters used are those measured in conventional shear strength tests. This assumption appears to be justified by the relatively few examples where problems have arisen.

However, in cases where seismic loading may cause movement along an existing discontinuity (such as a fault or old slip surface), significant decreases in the value of  $\phi'$ , have been reported by Skempton.

In the Fourth Rankine Lecture the following points were made relating to long-term slope stability in overconsolidated clays [4]:

(a) After a slide has taken place the strength on the slip surface is equal to the residual value. The residual strength is associated with strong reorientation of the clay particles and is represented by an angle of shearing resistance  $\phi'$  at peak strength (Figure 10).

(b) First-time slides in slopes in non-fissured clays correspond to the strengths only slightly less than the peak.

(c) First-time slides in fissured clays correspond to strengths well below the peak.

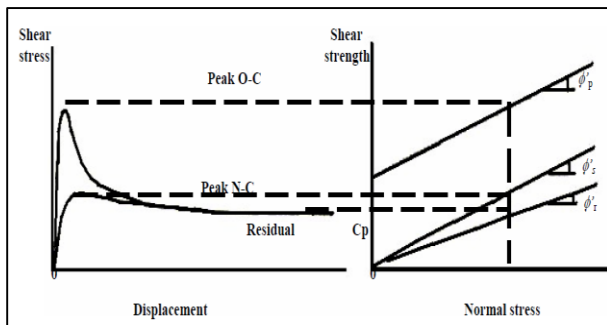


Figure 10. Shear characteristics of clays [20].

(d) Some form of progressive failure must be operative to take the clay past the peak. This could be simply the result of a non-uniform ratio of stress to strength along the potential slip surface; but probably the fissures play an important role as stress concentrators and in leading to softening of the clay mass.

(e) Granted a progressive failure mechanism, the limiting strength would be residual, and it is therefore reasonable to express the actual strength at the time of failure as a function of the upper (peak) and lower (residual) limits, i.e. by the residual factor.

(f) In natural slopes of London Clay, the strength has fallen approximately to the residual value.

(g) The residual strength obtains on pre-existing shear surfaces, whether these are the result of tectonic shearing or old landslides.

All these points except 5<sup>th</sup> are still believed to be valid. In 5<sup>th</sup> point the argument short-circuits the critical state, and it fails to take into account the comparatively small magnitude of the displacements which typically precede a first-time slide in overconsolidated clays [21].

### 2.7.1. Peak and residual shear strengths

When a soil is subjected to shear, an increasing resistance is built up. For any given applied effective pressure, there is a limit to the resistance that the soil can offer, which is known as the peak shear strength  $\tau_p$ . Frequently the test is stopped immediately after the peak strength has been clearly defined. The value  $\tau_p$  has been referred to, in the past, as simply the shear strength of the clay, under the given effective pressure and under drained conditions.

If the shearing is continued beyond the point where the maximum value of the shear strength has been mobilized, it is found that the resistance of the clay

decreases, until ultimately a steady value is reached. This constant minimum value is known as the residual strength  $\tau_r$  of the soil. The soil maintains this steady value even when subjected to very large displacements.

The residual shear strength condition is of considerable practical importance since, if the soil in situ already contains slip planes or shear surfaces, then the strength operable on these surfaces will be less than the peak strength, and if sufficient displacement has taken place, the strength may be as low as the residual strength.

There are a number of circumstances, as a result of which shearing of the soil may already have taken place, and the principal processes, summarized by Morgenstern et al., are [21]:

- landsliding,
- tectonic folding,
- valley rebound,
- glacial shove,
- periglacial phenomena and
- non-uniform swelling.

The identification of the existence of shear surfaces is a problem of great importance during any site investigation, particularly where mass movements are involved. It is generally accepted that the residual shear strength of a soil is independent of stress history effects, not influenced by specimen size and rate-dependent to only a small extent unless very rapid rates of shearing are used. The major difficulty in determining the residual shear strength lies in the fact that large displacements may be necessary to achieve the required degree of orientation of the particles.

The most satisfactory methods for measuring residual shear strength in the laboratory, in many ways, are to obtain undisturbed samples that contain a natural slip surface and then test them in the shear box apparatus so that failure occurs by sliding along the existing slip plane. Alternatively, an artificial slip plane can be produced by cutting the specimen with a thin wire-saw. Much of the early work on determining the residual shear strength of soils in the laboratory was performed using multi-reversal type tests in the shear box on previously un-sheared material.

The results of tests to measure residual shear strength in the shear box and triaxial apparatus have been reported by Skempton [4]. There are practical difficulties with each of these tests, and they also have the major disadvantage that none of them permits the complete shear-stress-displacement relationship to be obtained.

In all clays the residual strength will be reached after a continuous principal shear surface has developed and, in the field this state appears to be attained typically after mass movements of the order of several feet.

Methods for measuring residual shear strength are as following:

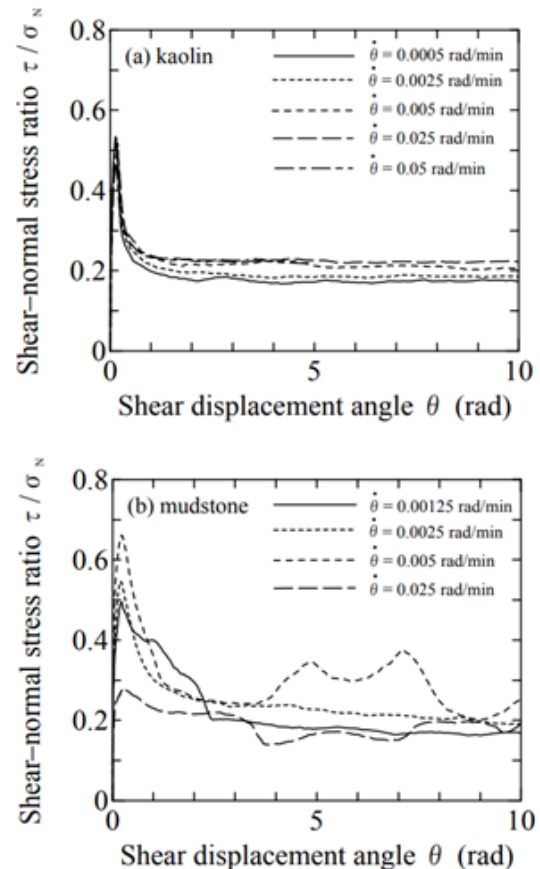
- Shear box :
  - a. Tests on natural shear surfaces
  - b. Reversal-type tests
  - c. Cut-plane tests
- Triaxial :
  - a. Tests on natural shear surfaces
  - b. Cut-plane tests
- Ring shear: The large displacements required to define the complete shear-stress displacement relationship can be obtained by using the ring-shear (or torsional shear) apparatus. The apparatus, shown diagrammatically, consists of two pairs of metal rings, which hold an annular sample. The sample is subjected to a normal stress and then one pair of rings (normally the lower pair) is subjected to rotation. It is therefore a form of direct shear test, and failure occurs along a predetermined plane, as with the shear box. This type of apparatus was probably first used by Hvorslev and Tiedemann [22,23].
- Effect of shearing speed on residual strength of clay: In general, the activated landslides show a displacement rate from 5 cm/year to 50 cm/day. A strength parameter mobilized on a slip surface changes, accompanying a change of displacement rate in an objective landslide block. Therefore, this factor should be taken into account while carrying out a slope stability analysis with a great accuracy.

The residual strength of a soil is one of the most important strength parameters to evaluate the stability of a reactivated landslide slope [4]. The relationship between the residual strength and the shear displacement rate of various soils has been examined using reversal box shear test apparatus [24-26] or ring shear test apparatus [18,27,28]. Skempton emphasized that the change in residual strength can be neglected when the shear displacement rate is between 0.002-0.01 mm/min generally adopted in the laboratory tests [26]. Yatabe et al. reported that the residual strengths of clays in fractured-zone landslide areas hardly increase with increasing the shear displacement rate [27]. In contrast, Lemos et al. pointed out that the residual strength of soils with a high clay content increases with the increasing shear displacement rate, whereas the residual strength of soils with a low clay content decreases with the increasing shear displacement rate [18]. Suzuki et al. have clarified that the residual strength of a clay increases linearly with an increase in the logarithm of shear displacement rate under the fully drained conditions [28].

To clarify the effect of shear displacement rate on the residual strength of soil, consolidated constant pressure ring shear tests with different shear displacement rates (0.02-2.0 mm/min) were performed. Based on the test results, the variation of the residual strength with the shear displacement rate

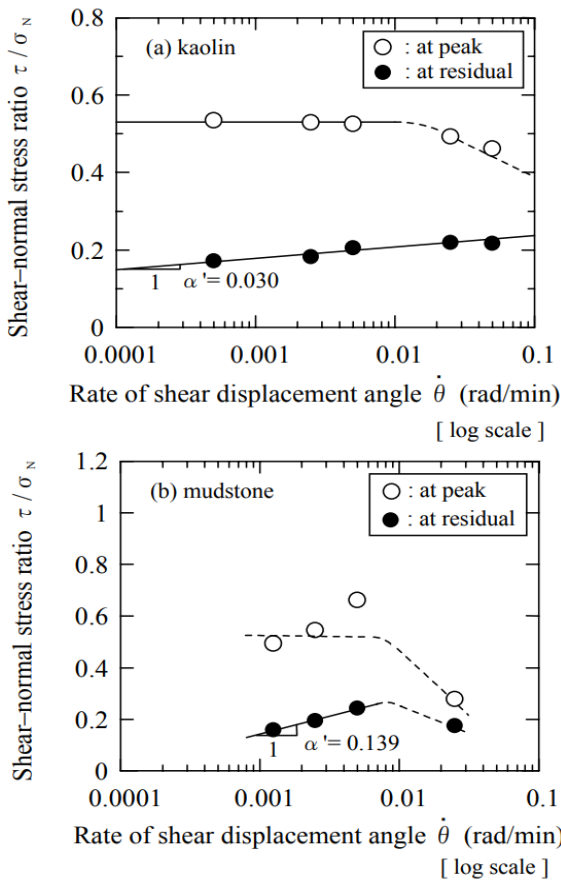
is discussed from the viewpoints of the clay fraction, the plasticity index, and the activity with respect to a new parameter,  $\alpha'$ , proposed.

According to the results of the tests, Suzuki et al. pointed out that the residual strength of a soil is notably changed by the shear displacement rate, and this tendency seems to be dependent on the physical properties of the soil [28]. Figures 11a and 11b show the relationships between the shear-normal stress ratio,  $\tau / \sigma_N$  and the shear displacement,  $\theta$  for kaolin and mudstone, respectively. For example,  $\theta = 10$  rad is equivalent to  $D = 400$  mm. The shear-normal stress ratio of all specimens clearly shows a strain-softening characteristic. Also,  $\tau / \sigma_N - \theta$  curves are influenced by the rate of shear displacement angle. The residual strength of a soil is generally defined as a constant minimum shear stress during a drained shear test. However, it is difficult to exactly judge whether the relationship between the shear stress (or the shear-normal stress ratio) and the shear displacement obtained by the ring shear test becomes a constant value after a large shear displacement. So, a hyperbolic curve is applied to approximate the post-peak relation between the shear-normal stress ratio and the shear displacement angle, and the shear-normal stress ratio at the residual state is defined as an asymptotic value of the hyperbola. The applicability of this method was sufficiently supported by the test results of kaolin and natural clays under various test conditions.



**Figure 11.** Relationship between shear-normal stress ratio and shear displacement angle for (a) kaolin and (b) mudstone.

Relationships of shear displacement rate to peak strength and residual strength:



**Figure 12.** Relationship between shear-normal stress ratio and shear displacement angle rate for (a) kaolin and (b) mudstone.

Figures 12(a) and 12(b) show the relationships between the shear-normal stress ratios at peak and residual states, i.e.  $\tau_p / \sigma_N$ ,  $\tau_r / \sigma_N$  and the shear displacement angle rate,  $\dot{\theta}$  for kaolin and mudstone, respectively. In the case of kaolin,  $\tau_p / \sigma_N$  decreases with increasing the shear displacement angle rate above  $\dot{\theta} = 0.025$  rad/min ( $D = 1.0$  mm/min), whereas  $\tau_r / \sigma_N$  becomes constant in a range of 0.0005 to 0.025 rad/min. In the case of mudstone,  $\tau_p / \sigma_N$  decreases with increasing the shear displacement angle rate above  $\dot{\theta} = 0.005$  rad/min ( $D = 0.2$  mm/min). These results agree with the previous results [28]. These phenomena may be induced by the generation of excess pore water pressure near the shear surface. In contrast,  $\tau_r / \sigma_N$  for kaolin and mudstone increases linearly with an increase in the logarithm of the shear displacement angle rate below  $\dot{\theta} = 0.025$  and 0.005 rad/min, respectively.  $\tau_r / \sigma_N$  becomes almost constant in the same range of shear displacement angle rate. It should be allowed to achieve a fully drained condition, so that the excess pore water pressure generated inside the specimen does not cause a substantial change in effective normal stress on the shear surface. To quantitatively evaluate these experimental data, a rate effect coefficient, denoted as  $\alpha'$ , is proposed in the following equation:

$$\alpha' = d(\tau_r / \sigma_N) / d(\log \dot{\theta}), \text{ which gives } \alpha' = 0.030 \text{ and } 0.139 \text{ for kaolin and mudstone, respectively.}$$

From this study, conclusions may be summed up as;

- (a) The residual strengths of kaolin and mudstone were significantly influenced by the shear displacement rate
- (b) The proposed parameter,  $\alpha'$  is an important index for evaluating the effects of the shear displacement rate on the residual strength.
- (c) There exist linear relationships between  $\alpha'$  and the clay fraction and the plasticity index. Variation in the residual strength with the shear displacement rate seems to be relevant to the type and content of the clay minerals.

### 3. Test

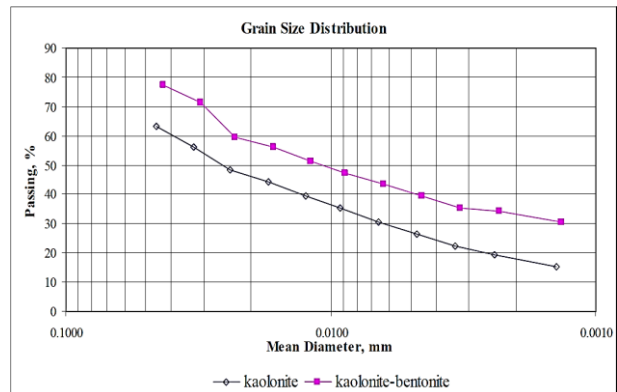
In geotechnical engineering, laboratory simulations have been utilized to simulate geotechnical problems such as the interaction between substructure and soil or the interaction within water flow, soil, and external static or dynamic loads.

Stress history parameters like pre-consolidation pressure, OCR and material parameters, clay fraction, the size of specimens, and the rate of shearing, are very important, influencing the effective shear strength of a clay mass.

In this section, the methods involved in the preparation of the laboratory specimens for both direct shear and consolidation tests are discussed.

#### 3.1. Test material

For the laboratory experiments, for low plastic clay Kaolinite and for high plastic clay 50% Kaolinite + 50% Bentonite mixture in weight were used.



**Figure 13.** Grain size distribution of kaolinite and kaolinite + bentonite mixture.

To determine the characteristics of the soil, according to standard classification of soils for engineering purposes, USCS, (ASTM D 2487 - 00), Moisture Content Test (ASTM D 2216), Particle-Size Analysis (ASTM D 421, 422), Hydrometer (ASTM E100 - 95), Atterberg

Limit Tests (ASTM 4318) tests were conducted. To reach average values for plastic limit, liquid limit and organic content, more than one set of experiments were performed.

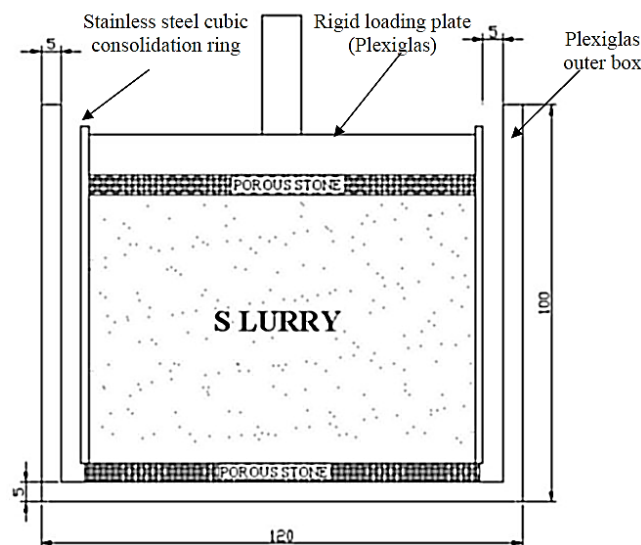
The collected Kilyos soil was classified by the basic soil classification tests. Grain size distribution is given in Figure 13. The results of the classification tests are summarized in Table 1. The table shows the average values of Liquid Limit, Plastic Limit, and Organic Content.

**Table 1.** Results of laboratory tests conducted on kaolinite and kaolinite + bentonite mixture

Geotechnical Property	Kaolinite	50% Kaolinite + 50% Bentonite
Pass No. 200 sieve, per cent	100	100
Liquid Limit, per cent	27	60
Plastic Limit, per cent	19	23
Specific Gravity (Gs)	8	37
Activity	0.29	0.86
Classification, (ASTM)	CL	CH

**3.2. Test progress**

The behavior of the previously failed, over-consolidated clayey soils under earthquake like fast loading can be determined by a series of experiments. Specimens' plasticity and their characteristics should be known first. For that purpose, standard classification tests were employed, which are, Hydrometer test, and Atterberg Limits analyses. Specimens were initially consolidated to create an over-consolidation history on the samples. To determine the shear strengths of the prepared specimens, direct shear tests were conducted.



**Figure 14.** Cross-section of consolidation cell.

In preparation of the slurry that was used for consolidation, clays mixed with water equal to their liquid limit. After consolidation of the slurry, samples were put into 100 mm x 100 mm standard shear test

cells. In order to obtain consolidated samples, EL25-0402 series oedometer and for the direct shear tests, EL26-2112 series Digital Direct/Residual Shear Apparatus were utilized. However, especially for this research, a set of new consolidation cells were developed. The rings were not standard circular rings. They were 100 mm x 100 mm square stainless-steel profile with a Plexiglas rigid loading plate above, and it was assembled in a Plexiglas outer shell to hold drained water (Figure 14).

**Specimen preparation for consolidation:**

First, clays were selected for the purpose of the study; for low plastic samples Kaolinite, for high plastic samples 50% Kaolinite + 50% Bentonit by weight were employed.

To determine plasticity values of the samples Atterberg Limits analyses were conducted. Obtained plasticity values were in the desired limits for low and high plastic clays.

During the preparation of the samples, provision of special test rings suitable for this study becomes important. First, a 100 mm x 100 mm square shear cell was selected. The largest standard consolidation cell is circular with the diameter of 7.5 cm, which was too small to trim samples for the shear cells chosen for this work. In order to work with numerous and undisturbed samples simultaneously, special consolidation cells would be required. That choice was driven by the need to carry out several tests at the same time. The ring produced used to obtain over-consolidated samples. The rings were 80 mm tall and obtained by cutting 100 mm by 100 mm square stainless steel box profile.

For the consolidation of the slurry a model EL25-0402 oedometer from ELE International was employed. The liquid limits of Kaolinite and the mixture are 27% and 60% respectively. For the slurry preparation, the amount of water content equal to the liquid limits was chosen. Water clay mixture was held for half an hour before pouring it into the square consolidation ring. During that time, water and clay formed a homogeneous structure by hand blending.

Before the slurry (with water content equals to liquid limit) was poured into the consolidation cell, a layer of filtration paper was placed on the porous stone to keep it from clogging. Then the slurry was poured in. The slurry was then covered, first with a two-layered filtration paper, and finally with a rigid loading plate. The weight of the loading plate was ignored because it was Plexiglas, which is very light in weight.

**Over-consolidation:**

The "over-consolidation ratio" (OCR) is defined as the highest stress experienced divided by the current stress.

At the beginning gradually, and then, with an increasing rate, loads were applied for the consolidation progress. The duration between each weight increment was minimally eight hours. The

procedure was initiated with a 0.5 kg load and reached 37.6 kg (4.08 kgf/cm<sup>2</sup>, ~400 kPa), which was the chosen pre-consolidation pressure for this research. The whole procedure lasted two days.

For consolidation, the apparatus consisted of the following:

(a) Consolidometer consisted of a rigid base, a consolidation ring, porous stones, a rigid loading plate, and a support for a dial indicator. The various metal parts of the consolidometer were noncorrosive material.

(b) Consolidation ring completely and rigidly confined and supported the specimen laterally. The inner dimensions of the square ring were 100 mm x 100 mm x 80 mm. According to ASTM D 2435, the minimum specimen diameter is 50 mm and the minimum specimen height is 12 mm or shall not be less than ten times the maximum particle size and minimum specimen diameter-to-height ratio shall be 2.5; therefore, the prepared square consolidation ring dimensions satisfied the ASTM standards. The consolidation ring was made of a material that is noncorrosive (here stainless steel) in relation to the soil tested. The inner surface was highly polished.

(c) Porous stones under the specimen of soil were used to permit effective drainage. For routine testing, stones of medium porosity were satisfactory. The dimensions of the porous stones prevented any squeezing out of soil through the clearance spaces between the ring and stone. It permitted free compression of the specimen without binding. To minimize the possibility of binding, the sides of the upper porous stone of the fixed-ring consolidometer were slightly tapered away from the specimen, while both porous stones of the floating-ring consolidometer were tapered. The porous stones were cleaned after every test by boiling and flushing.

(d) Loading device was the beam-and-weight mechanism. The loading device was capable of transmitting axial load to the specimen quickly and gently. Also, the equipment was capable of maintaining a constant load for at least 24 hr. The equipment was calibrated to ensure that the loads indicated were those actually applied to the soil specimen.

(e) Dial Indicator reading counterclockwise, with a range of 20 mm and graduated to 0.010 mm was used.

- (f) Other items used are:
- a. Balances, sensitive to 0.1 g.
  - b. Timing device, a watch or clock with second hand.
  - c. Distilled or dematerialized water.
  - d. Filter papers and a piece of sponge.

Direct shear tests and reaching residual strength: Upon the consolidation procedure was completed, the square samples were taken out of the consolidation cells, wrapped with plastic film, and placed into glass

desiccators for resting. The desiccators contained water at the bottom to maintain humidity. The samples and the water, of course, were kept separate. Similar to the humidity room, those desiccators helped to preserve the original water content of the samples for the shear tests. The wrapped samples were carefully removed from the desiccators and trimmed for 100 mm x 100 mm shear ring with the height ~50 mm. Trimmed samples were also stored in the desiccators until their turns came.

After trimming, each specimen in turn, was placed into the shear ring. Similar to the consolidation apparatus, for the shear test apparatus, a couple of porous stones and filtration papers were used. Samples in the shear test apparatus were kept in the distilled water under the pre-consolidation pressure that was 400 kPa. Under that loading  $t_{50}$  values for each kind of the samples were determined by the help of the ADU. Then the samples were kept under corresponding normal load until its vertical displacement became stable. Here again, weights and pressure calculations were done according to desired normal stress values appropriate for the 100 mm x 100 mm specimens. The shear box can be seen in Figure 15.

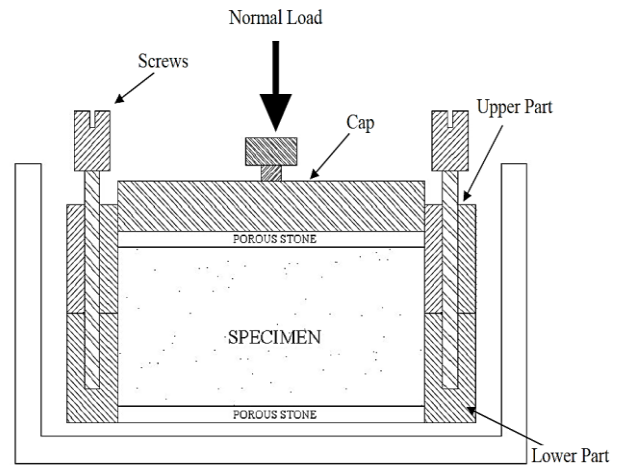


Figure 15. Shear test box with dimensions 100 mm x 100 mm.

The apparatus consisted of the following:

- *Shear box* of stainless steel was open at the top and divided horizontally into two frames that fitted together accurately with alignment pins and elevating screws. The lower frame of the shear box contained a reservoir for water, with the bottom grooved or provided with a grooved area to permit drainage. The upper frame of the shear box contained an accurately machined piston, the bottom of which was also grooved to permit drainage. The upper frame provided horizontal locking screws to lock it to the piston within the upper frame of the box. The various metal parts of the shear box were also noncorrosive material.

A digital Direct/Residual Shear Apparatus, EL26-2112 from ELE International was used for the research. According to ASTM D 3080, the minimum specimen width for a square specimen should be 50 mm or not



less than ten times the maximum particle size diameter, the minimum initial specimen thickness should be 12 mm, but not less than six times the maximum particle diameter, and minimum specimen width to thickness ratio should be 2:1. Therefore, according to the standards, a specimen with the thickness of about 50 mm for 100 mm by 100 mm square shear box was adequate.

(a) Porous stones were porous metal plates. It was very important that the permeability of porous stones were not reduced by the collection of soil particles in the pores of the stones; hence, frequent checking and cleaning were required to ensure the necessary permeability by flushing and boiling.

(b) Loading devices were employed for applying the normal load and horizontal shear force to the specimen. The type of loading device used, met the following requirements:

- a. The equipment for applying the normal load shall be capable of transmitting the load to the specimen quickly, without impact, and maintaining the load constant for the duration of the test. The equipment should be calibrated to ensure that the loads indicated are those actually applied to the soil specimen.
- b. The horizontal shear force may be applied by either controlled-stress or controlled-strain methods, though the controlled-strain method is preferred in that the ultimate, as well as the maximum, stress can be determined. Controlled-strain equipment should be capable of shearing the specimen at a uniform rate of strain and should permit adjustment of the rate of strain over a relatively wide range. The controlled straining of the specimen is usually done with a motor and gear box arrangement, and the shear force is determined by a load-indicating device such as a proving ring or frame.

(c) Dial indicators for measuring (1) vertical deformation of the specimen, had a range of 1 cm. and an accuracy of 0.01 mm; and (2) horizontal displacement of the specimen, had a range of 2 cm and an accuracy of 0.01 mm.

(d) Other items used were:

- a. Balances, sensitive to 0.1 and 0.01 g.
- b. Timing device, a watch or clock with second hand.
- c. Distilled or dematerialized water.
- d. Equipment for preparing specimen (EM 110-2-1906).

After the requirements for the direct shear test were satisfied, the direct shear tests were conducted to model the over-consolidated previously sheared (or failed) clayey soil slopes and also they were used to simulate earthquake loading by fast shearing with the same sample after a certain time. In the tests, a

relatively thin, square specimen of soil was placed in the rigid box of EL26-2112 Series Digital Direct/Residual Shear Apparatus that has fully variable speed between 0.00001 to 10 mm/min. Its speed range is appropriate to simulate earthquake effect by fast shearing and it also provided acceptable slow strains to determine slow strain-rated residual shear strengths of the specimens. Minimum of three specimens, each under a different normal stress, were required to establish the relation between shear strength and normal stress, therefore, five specimens for each of the three loading conditions. Thus, peak and residual effective cohesion and internal friction angle values for each sample with duration times of, at least, 21 days were found. The magnitudes of the vertical pressures were 50 kPa, 75 kPa and 100 kPa. Because of the difficulties involved in controlling drainage of the soil specimen during the direct shear tests, the drained test method was employed.

Before starting the shear test, according to desired OCR values, required loads were applied to the specimen in the 100 mm x 100 mm shear ring. It was kept in water for swelling while it was still in the shear rings. Then, loaded specimen was prepared for the test with the desired OCR value and then ADU was set up to start the test. The experiment consisted of three steps; determining the shear strength, then residual strength and after, at least, 21 days, fast shearing response of the specimen. For the first two steps, for Kaolinite 0.1 mm/min and for Kaolinite + Bentonit mixture 0.0667 mm/min strain rates were employed.

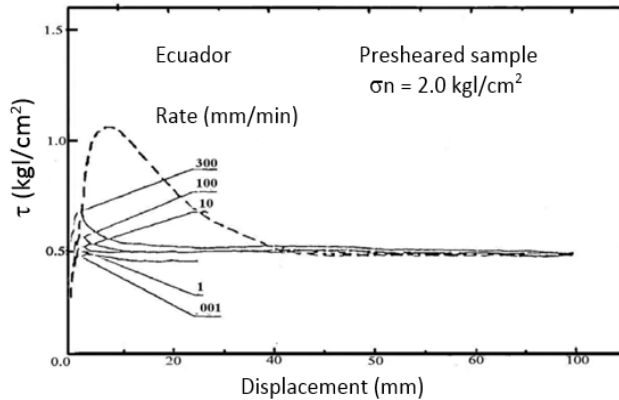
All tests were done five times for three different normal loading to obtain the shear strength - normal stress relationship. Applied loads (5 kg, 7.5 kg, and 10 kg) were chosen according to desired normal stress values that were ~50 kPa, ~75 kPa, and ~100 kPa. Shear stresses were measured with a three kN capacity load ring.

The dynamic (fast) shear strength tests, in the same manner, were conducted at least 21 days after the residual shear strength tests, with the strain rate of 10 mm/min which was the maximum strain rate of the shear test apparatus EL26 - 2112.

A total 30 clay specimens and approximately 30 kg of clay were used for 210 shear tests. For all shear stress measurements, a three kN capacity load ring was utilized. For horizontal deformation measurement a dial gage of maximum 20 mm deformation length and for vertical deformation measurement another gage with maximum 10 mm deformation capacity were employed. Parallel to those gages, an ADU was connected with three analog inputs to measure horizontal, vertical strains and shear stress.

In the constant rate shear tests made by Kuwano et al. (1991), shear stress versus shear displacement relationships for the soil procured from the slope failure site in Ecuador are shown in Figure 16 [14]. The

solid lines denote the results of pre-sheared samples, whereas, the broken line indicates the test results of unsheared sample. As shown in the Figure 16, the peak strength of the pre-sheared sample was higher for the higher shearing rate. On the other hand, the residual strength did not show a clear variation with the displacement rate. Though the residual strength was almost constant at displacement rates less than 1.0 mm/min, it increased or decreased with the shear rate depending on circumstances.



**Figure 16.** Shear stress versus shear displacement of constant rate shear tests [13].

Before shearing, specimens were rested in distilled water to swell under the appropriate load related to the normal stress value. During the tests, specimens were kept in distilled water for two reasons; first, because the tests were drained shear strength tests and second to prevent it from drying. Since the duration of the test was around ten hours, the specimen could lose water when squeezed.

To accomplish the over-consolidation, each sample was kept under desired loading according to its normal stress value until the vertical displacement ended. Before loading the sample, it was assured that the sample totally submerged in the distilled water and water level kept constant during the whole test time. For each sample, at least three forward shear tests were conducted one after another with the corresponding shear rates.

Due to the capability of the measurement devices, only forward movement data was collected. In other words, four forward and four backward shear tests were conducted but only the forward data could be collected. For each forward and backward movement of the shear box, at least 12 mm displacement was achieved, which is equal to 12 percent strain. Thus, after forward and backward shearing a minimum of 72 mm displacement was recorded.

Throughout the tests, data was recorded by the ADU at every 120 seconds for horizontal and vertical displacements and horizontal shear stress. Then, the automatic readings were collected and the most reasonable graphics for the shear tests were obtained. After three sets of shearing, water was discharged from the shear box, then the upper and lower shear rings

were detached carefully before removing the samples. Wet samples were wrapped with stretch film and labeled with shearing direction, sample type and number, normal stress value and the date of the test.

Each sample was stored in special glass desiccators that contained water in its base to keep it humid. Samples, after shear tests, were stored in those desiccators for the fast shear tests. When the samples were placed into the desiccators, special care was taken not to disturb them and to prevent them from touching each other.

After 21 days, the pre-sheared samples were taken from the desiccators and again placed into the shear rings keeping in mind the shearing direction. Then, the samples were loaded with the related normal stress value and sheared with a 10 mm/min strain rate, which is the maximum rate of the shear test apparatus. This time there was no water in the shear box, because it was an undrained fast shearing test.

All samples were kept in desiccators during the resting periods. Thus, the normal load did not exist while the samples were resting. This resulted in the swelling of the clayey samples and of the widening of fissures. In another words, the samples lost strength. Thus, at the time the samples were removed from the desiccators and placed into the direct shear device, they were at their weakest state. Then, the normal load was once again applied to the samples. Just after that, without waiting, the fast shear tests were initiated. Even under these circumstances, the samples demonstrated much stronger resistance to fast shearing in comparison to their residual strength. For this reason, keeping the samples in the desiccators without normal load was not considered problematic.

In contrast to the shear tests to find the peak and residual shear strengths of the samples, in fast shear strength tests, samples in the shear test apparatus were not loaded before testing, until its vertical displacement became stable.

Microsoft Excel was used to record the ADU readings in order to perform the calculations, and to create graphs and charts. From those graphs, the maximum and residual shear stresses, the corresponding deformations and the internal friction angles were calculated. Furthermore, the strength changes during the tests were observed.

Strength gaining (thixotropy) of the pre-sheared clays with time is believed to result mainly from a change in yield stress [29]. This can be explained if it is accepted that shear breaks interparticle bonds causing a disruption of the stable fabric. In this interpretation, the strength recovery on ageing implies that conditions in the system favor re-establishment of bonds broken during shear and a fabric similar to that in the undisturbed material reconstructed. The alternative proposition is that the changes in yield stress which

accompany shear or lack of disturbance following shear result from reversible changes in the thickness of the layers of oriented water molecules associated with the clay minerals.

After strength gaining, fast shear tests give higher strength values than the residual strength because of the speed of the shearing. Depending on the shearing speed the fabric of the clay, shearing surface resists more or less against the movement. With increasing the speed the resistance increases.

Texture, plasticity or water absorption capacities of the clay make the resistance level change. More plastic clays show less resistance to the fast shearing due to greater number of weak water bonding. Clay particles make ionic bonds with water and water separates the clay particles and provides water pillows between particles. Therefore, friction and bonding between particles are prevented and more plastic clay show less resistance against shearing.

**4. Test Results and Discussion**

Artificially prepared clay specimens were consolidated in EL25-0402 model oedometers. Those specimens were, then, sheared in a 100 mm by 100 mm direct shear box in subsequent sets of loadings related with the desired normal stress values until they reached their residual shear strength values. After resting periods that were at least 21 days, specimens were fast sheared to simulate the effects of an earthquake on previously failed over-consolidated clayey soil slopes.

**4.1. Direct shear test result**

Each of consolidated specimens was put into the direct shear test ring and the box was filled with distilled water. Here 400 kPa pre-consolidation pressure was applied and consolidation response was monitored by

ADU. ADU gave the consolidation graphics and then t50 values for both kinds of samples determined. Then, corresponding normal pressure (50 kPa, 75 kPa or 100 kPa) was applied. The shear test strain rates were calculated with the formulas below.

$$t_f = 50 \times t_{50} \tag{1}$$

Then, from

$$\varepsilon \text{ (mm/min)} = \Delta / t_f \tag{2}$$

Where

t50 = the time required to complete 50% consolidation

t<sub>f</sub> = failure time

ε = strain rate

t50 for Kaolinite is ≈ 2 minutes and for the mixture it is ≈ 3 minutes. Therefore, t<sub>f</sub> values are 100 minutes and 150 minutes respectively. Then ε values become 0.1 mm/min and 0.0667 mm/min respectively.

After determination of the shear strains, the samples sheared under the corresponding normal loads. The shear tests were repeated at least three times in forward and backward directions. The peak and residual values and related graphics are shown below.

In the Table 2 and 3, the peak and residual values can be seen. The average values of the shear strengths of the samples were used to determine the internal friction angle and cohesion intercept.

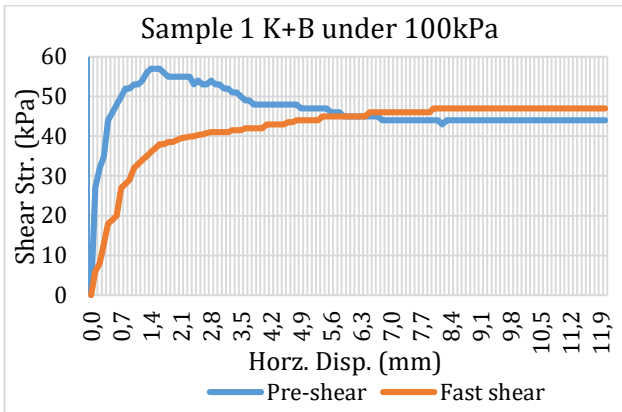
Figures 17 – 19 show the peak, residual and fast shear graphics of Kaolinite + Bentonite mixture samples under three different normal stresses and Figures 20 – 22 illustrate the peak, residual and fast shear strength of the Kaolinite samples under again three different normal loadings.

**Table 2.** Shear test results

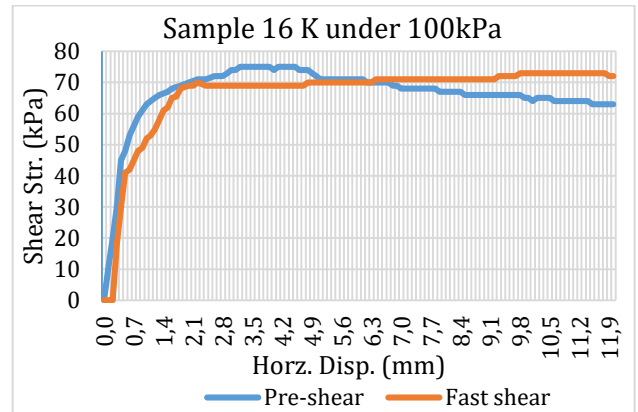
Type of Spec.	No.	σ (kpa)	Peak τ (kPa)	Avg. Peak τ (kPa)	Res. τ (kPa)	Avg. Res. τ (kPa)	Fast τ (kPa)	Avg. Fast τ (kPa)
K+B	1	100	57.0	60.5	44.0	48.0	47.0	50.0
	2		62.0		48.0		50.0	
	3		64.0		51.0		48.0	
	4		61.0		52.0		53.0	
	5		58.5		45.0		52.0	
	6	75	51.0	53.0	43.0	46.0	48.0	52.0
	7		53.0		45.5		51.0	
	8		55.0		49.0		56.0	
	9		52.0		47.0		52.0	
	10		54.0		45.5		53.0	
	11	50	40.0	40.0	30.0	30.5	36.0	37.0
	12		41.0		30.5		36.5	
	13		40.5		31.0		37.0	
	14		40.0		31.0		38.0	
	15		38.5		30.0		37.5	

**Table 3.** Shear test results

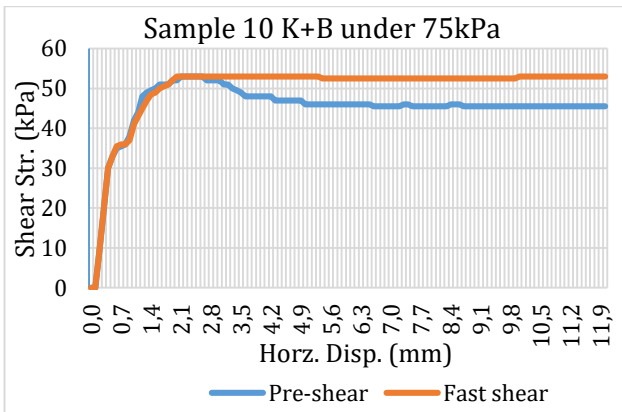
Type of Spec.	No.	$\sigma$ (kPa)	Peak $\tau$ (kPa)	Avg. Peak $\tau$ (kPa)	Res. $\tau$ (kPa)	Avg. Res. $\tau$ (kPa)	Fast $\tau$ (kPa)	Avg. Fast $\tau$ (kPa)
K	16	100	75.0	72.5	63.0	65.0	73.0	76.5
	17		74.0		64.0		76.0	
	18		70.0		67.0		80.0	
	19		72.5		68.0		76.5	
	20		71.0		63.0		77.0	
	21	75	56.0	56.0	52.0	53.5	60.0	58.0
	22		55.5		52.0		56.5	
	23		55.5		53.0		57.0	
	24		56.0		54.0		56.0	
	25		57.0		55.5		60.5	
	26	50	46.0	47.5	40.0	41.0	57.0	53.5
	27		47.0		40.5		55.0	
	28		49.0		42.0		50.0	
	29		48.0		41.0		53.0	
	30		47.5		41.5		52.5	



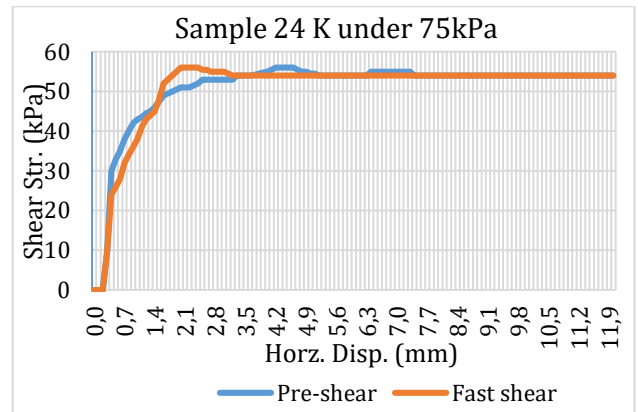
**Figure 17.** Shear test graph for Sample 1 under 100 kPa.



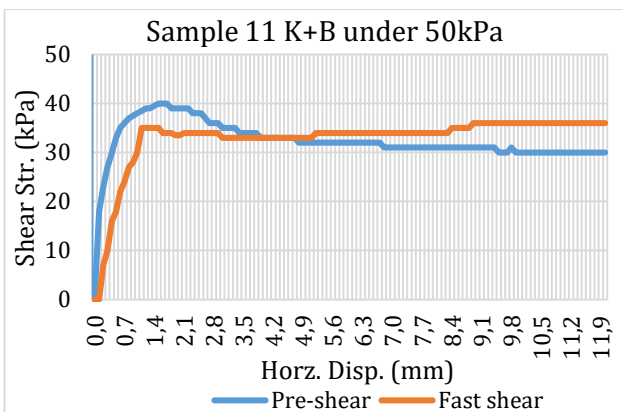
**Figure 20.** Shear test graph for Sample 16 under 100 kPa.



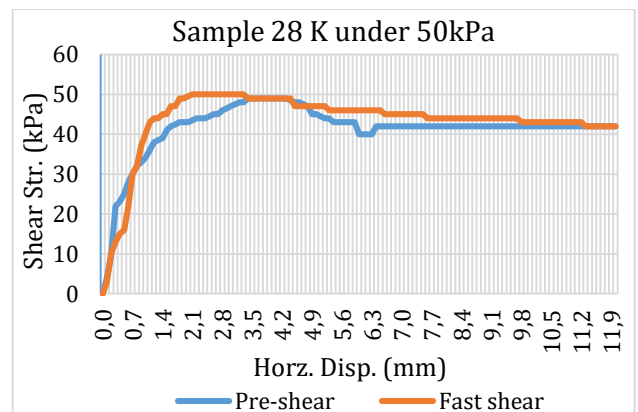
**Figure 18.** Shear test graph for Sample 10 under 75 kPa.



**Figure 21.** Shear test graph for Sample 24 under 75 kPa.



**Figure 19.** Shear test graph for Sample 11 under 50 kPa.



**Figure 22.** Shear test graph for Sample 28 under 50 kPa.

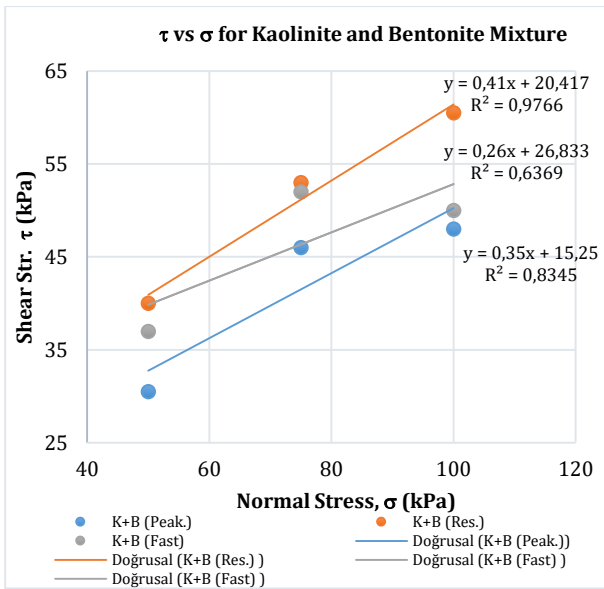


Figure 23.  $\tau$  versus  $\sigma$  graphics for Kaolinite and Bentonite mixture.

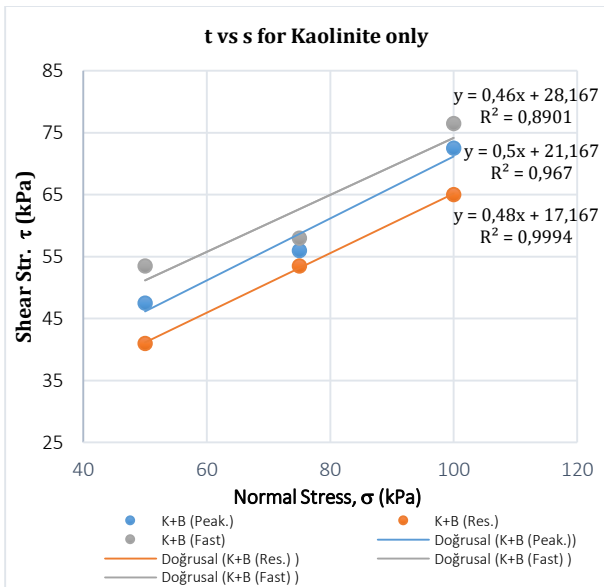


Figure 24.  $\tau$  versus  $\sigma$  graphics for Kaolinite only samples.

Table 4 gives the peak, residual and fast shear cohesion and internal friction angle values according to  $\tau$  vs  $\sigma$  graphics. For the mixture and for Kaolinite only sample,  $\tau$  vs  $\sigma$  graphics can be seen in Figure 23 and Figure 24 respectively.

Table 4. Peak, residual and fast shear cohesion and internal friction angle values

Sample Type	Peak		Residual		Fast	
	c (kPa)	$\phi$ (°)	$c_r$ (kPa)	$\phi_r$ (°)	$c_f$ (kPa)	$\phi_f$ (°)
K+B	20.4	22.3	15.2	19.3	26.8	14.6
K	21.2	26.6	17.2	25.6	28.2	24.7

Table 5. Peak, residual and fast shear cohesion and internal friction angle values for parallel lines model

Sample Type	$\phi$ (°)	c (kPa)		
		Peak	Residual	Fast
K+B	18.18	26.34	17.33	20.79
K	28.01	18.42	12.34	21.74

In Table 5, the results of a different approach from the same graphs seen as in Figure 25 and Figure 26. Here general tendency is determined by a line and the other two lines have the same slopes. Here the slope is same for all lines but the cohesions are different.

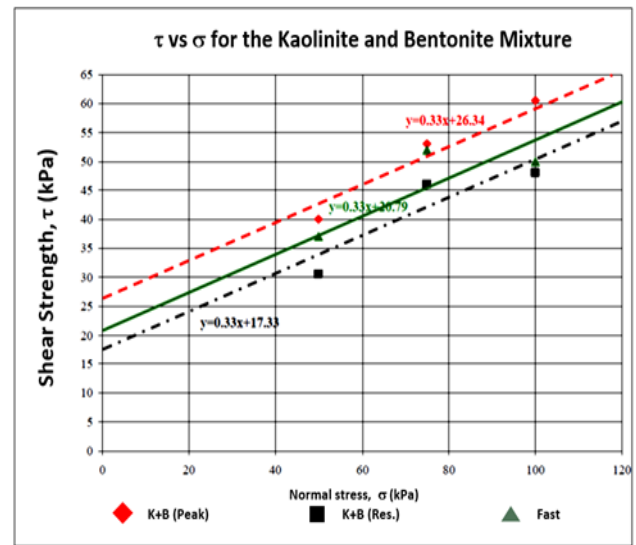


Figure 25. Parallel line representation of  $\tau$  versus  $\sigma$  graphics for Kaolinite and Bentonite mixture.

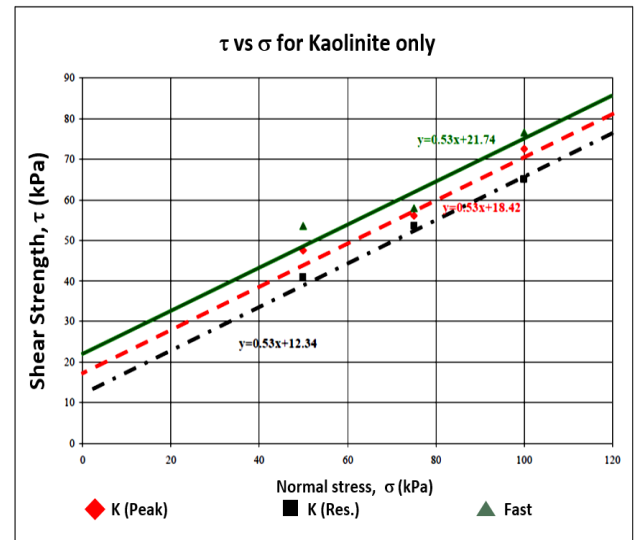


Figure 26. Parallel line representation of  $\tau$  versus  $\sigma$  graphics for Kaolinite only samples.

The strength changes from the first shear test to residual strengths and from residual to fast shear strength are shown in the Table 6.

Table 6. Shear strength changes

Type	Normal Stress (kPa)	Avg. Peak	Avg. Res.	Avg. Fast	% change btw. Res. & Fast Shr. Str.
		Shr. Str. (kPa)	Shr. Str. (kPa)	Shr. Str. (kPa)	
K+B	100	60.5	48.0	50.0	4.17
	75	53.0	46.0	52.0	13.04
	50	40.0	30.5	37.0	21.31
K	100	72.5	65.0	76.5	17.69
	75	56.0	53.5	58.0	8.41
	50	47.5	41.0	53.5	30.49

## 5. Concluding Remarks

The main purpose of this research was to determine the effects of fast loadings like earthquakes on previously failed over-consolidated low and high plastic clayey soil slopes. For this purpose, artificially over-consolidated clayey specimens were prepared and tested in a direct shear test apparatus to observe the strain softening behavior until their residual strengths were reached. After the specimens reached their residual strengths, they rested at least 21 days in desiccators, then re-tested with fastest speed the shear apparatus can provide to determine their fast impact (dynamic) strengths.

To achieve these objects, a comprehensive series of direct shear tests were carried out on artificially prepared specimens. For these experiments, clayey samples with two different plasticities were prepared in the laboratory from slurry. These samples were used to simulate the strain softening behavior of over-consolidated clayey soils as well as to simulate the effects of fast loading, i.e. earthquakes.

The results of the tests showed that the peak shear strength parameters were reduced to residual strength values when excessive deformation was applied. The cohesion of the high plastic clay samples reduced from  $c' = 20.4$  kPa to  $c'_r = 15.2$  kPa, the low plastic ones have  $c' = 21.2$  kPa and  $c'_r = 17.2$  kPa and the internal friction angle of the high plastic clay samples reduced from  $\phi' = 22.3^\circ$  to  $\phi'_r = 19.3^\circ$  and the low plastic ones have  $\phi' = 26.6^\circ$  and  $\phi'_r = 25.6^\circ$ .

The samples that failed and reached their residual strength were subjected to approximately same resting periods to gain strength. The effects of fast shear load that was parallel to the shear plane observed. To evaluate the effect of normal stress on the fast shear strength of over-consolidated pre-failed clayey soil slopes, specimens were tested under different normal stresses after shearing and waiting for some period. During the resting period, specimens showed increase in their fast shear strengths with increasing vertical stress.

The cohesion and internal friction angle values obtained from the fast shear tests showed that whereas the cohesion increased significantly, the internal friction angle decreased slightly for Kaolinite samples but decreased significantly for Kaolinite + Bentonite mixture. For Kaolinite + Bentonite mixture  $c'_r = 15.2$  kPa and  $c_F(K+B) = 26.8$  kPa, for Kaolinite only samples  $c'_r(K) = 17.2$  kPa and  $c_F(K) = 28.2$  kPa, and the internal friction angles reduced as; from  $\phi'_r(K+B) = 19.3^\circ$  to  $\phi_F(K+B) = 14.6^\circ$  and from  $\phi'_r(K) = 25.6^\circ$  to  $\phi_F(K) = 24.7^\circ$ . Here, also it can be seen that the cohesion values for fast shearing are higher than the first shearing tests for both K + B and Kaolinite samples,  $c_{Fast} > c_{Peak} > c_{Residual}$ .

The other approach about the same graphs of results is parallel lines. Here general tendency is represented by a line and the other two lines with the same slope represent the other data. From this approach it can be seen that Kaolinite only samples show significant increase in cohesion values. General tendency, when slope is kept constant, is  $c_{Peak} > c_{Residual} < c_{Fast}$ .

According to the results of the parallel lines approach, again samples have another interesting response to fast shearing. The cohesion value for fast shearing is higher than the first shearing for only Kaolinite samples but this time K + B samples have lower cohesion value than the first time shearing cohesion.

Even after a short period, like 21 days, fast shear test results indicated that shear strength parameters for Kaolinite + Bentonite mixed samples were very close to the peak strengths, but Kaolinite samples have higher values than former states. Therefore, based on the experimental results obtained for the Kaolinite clay and Kaolinite + Bentonite mixture, it can be argued that using residual values for a pre-failed over-consolidated slope while analyzing fast loading like earthquake conditions, is very conservative and low plastic clays has higher strength gaining capacity than the high plastic clays in the same period.

Another interesting result is recognized from the strength changes and normal stress relations as seen in Table 6. Especially in K + B mixture, results of percent changes show that with increasing OCR, strength gaining gets higher values. This means that the OCR value is important when the shear strength values taken into account.

## References

- [1] Wentworth, C. K., 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. J. Geol., Vol. 30, pp. 377-392.
- [2] Taylor, D. W., 1948. Fundamentals of Soil Mechanics. John Wiley and Sons Inc., London, pp. 362-381.
- [3] Bromhead, E. N., 1992. The Stability of Slopes. Blackie Academic & Professional, Glasgow, Chapman & Hall, New York, pp. 414.
- [4] Skempton, A.W., 1964. Long-term Stability of Clay Slopes. Geotechnique, Vol. 14, pp. 75-102.
- [5] Gregory, C.H. and Delabeche, H., 1844. On railway cuttings and embankments; with an account of some slips in the London clay, on the line of the London and Croydon Railway. Min. Proc. Inst. C.E., Vol. 3, pp. 135-145.
- [6] Skempton, A.W., and Golder, H. Q., 1948. Practical Examples of the  $\phi = 0$  Analysis of the Stability of Clays. Proceedings of the Second International Conference of Soil Mechanics, Rotterdam, Vol. 2, pp. 63-70.

- [7] Terzaghi, K., 1936. Stability of Slopes in Natural Clay. Proceedings of the First International Conference of Soil Mechanics, Harvard, Vol. 1, pp. 161-165.
- [8] Terzaghi, K., and Peck, Ralph B., 1948. Soil Mechanics in Engineering Practice. John Wiley and Sons, New York, pp. 566.
- [9] Hutchinson, J. N. and Bhardari, R. K., 1971. Undrained Loading; a Fundamental Mechanism of Mudflows and other Mass Movements. Geotechnique, Vol. 21, pp. 353-358.
- [10] Stark, T. D., and Eid, H. T., 1997. Slope Stability Analyses in Stiff Fissured Clays. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 123, No. 4, pp.335-343.
- [11] Chandler, R. J. and Skempton, A. W., 1974. The Design of Permanent Cutting Slopes in Fissured Clays. Geotechnique, Vol. 24, No. 4, pp. 457-466.
- [12] Imperial College, University of London. A. W. Skempton. Slope Stability of Cuttings in Brown London Clay. [https://www.issmge.org/uploads/publications/1/36/1977\\_03\\_0003.pdf](https://www.issmge.org/uploads/publications/1/36/1977_03_0003.pdf). (Access Date: 14.04.2020)
- [13] Kuwano, J., Ishihara, K., Kuwano, R., and Yoshimine, M., 1991. Dynamic Strength of Cohesive Soils from Landslide Sites. Proceedings of the First Young Asian Geotechnical Engineers Conference, pp. 207-216.
- [14] Lupini, J. F., Skinner, A. E., and Vaughan, P. R., 1981. The Drained Residual Strength of Cohesive Soils. Geotechnique, Vol. 31, No. 2, pp. 181 – 213.
- [15] Martins, J. P., 1983. Shaft resistance of axially loaded piles in clay. Ph.D. Thesis, University of London, pp. 63.
- [16] Lemos, L. J., 1986. The Effects of Rate on the Residual Strength of Soil. Ph.D. Thesis, University of London, pp. 83.
- [17] Tika, T. E., 1989. The Effect of Rate of Shear on the Residual Strength of Soil. Ph. D. Thesis, University of London, pp. 494.
- [18] Lemos, L. J. L., Skempton, A. W., and Vaughan, P. R., 1985. Earthquake loading of shear surfaces in slopes. Proc. XI. Int. Conf Soil Mech. & Foundn. Engng., San Francisco. Vol. 4, pp. 1955-1958.
- [19] Tika, T. E., Vaughan, P. R., and Lemos, L. J., 1996. Fast Shearing of Pre-existing Zones in Soils. Geotechnique, Vol. 46, No. 2, pp. 197 – 233.
- [20] Skempton, A.W., 1970. First time slides in overconsolidated clays. Geotechnique, Vol. 20, No. 3, pp. 320-324.
- [21] Morgenstern, N. R., Blight, G. R., Janbu, N., and Resendiz, D., 1977. Slopes and Excavations. Proceedings of the Ninth International Conference of Soil Mechanics and Foundation Engineering, Vol. 12, pp. 547-604.
- [22] Hvorslev, M. J., 1937. Über die Festigkeitseigenschaften gestörter bindiger Böden. Ingenior Skrifter A, No. 45 Copenhagen, pp. 159.
- [23] Tiedemann, B., 1937. Über die Schubfestigkeit bindiger Böden. Bautechnik, Vol. 15., pp. 400-403, 433-435.
- [24] Skempton, A. W. and Petley, D. J., 1967. The strength along structural discontinuities in stiff clays. Proc. Geotechnical Conference, Oslo, Vol. 2, pp. 29-46.
- [25] Ramiah, B. K. and Purushothama Raj. P., 1971. Influence of strain rate on the residual strength of a kaolinitic clay. Proc. Geotechnical Engineering, J.S.E.A.S.S.E., Vol. 2, pp. 151-158.
- [26] Skempton, A.W., 1985. Residual strength of clays in landslides, folded strata and the laboratory. Geotechnique, Vol. 35, No.1, pp. 3-18.
- [27] Yatabe, R., N. Yagi, and Enoki, M., 1991. Ring shear characteristics of clays in fractured zone-landslide. Journal of Geotechnical Engineering, Japan Society of Civil Engineers, No.436/III-16, pp. 93-101.
- [28] Suzuki, M., Umezaki, T., Kawakami, H., and Yamamoto, T., 2000. Residual strength of soil by direct shear test. Journal of Geotechnical Engineering, Japan Society of Civil Engineers, No.645/III-50, pp.37-50.
- [29] Van Olphen, H., 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Interscience Publication, New York, pp. 301.

## Determination the Fatty Acid Composition of the *Rumex patientia* L. Leaves and in vitro Antimicrobial Activity of their Different Extracts

Elife KAYA<sup>\*1</sup>, Perihan AKBAŞ<sup>2</sup>, Gökhan CEYHAN<sup>3</sup>, Tuğba KARABEKMEZ ERDEM<sup>4</sup>, Hiçran Alkan<sup>5</sup>

<sup>1,3,4</sup>Kahramanmaraş Sütcü Imam University, Technical Sciences Vocational School, Department of Food Processing, 46100, Kahramanmaraş, Turkey

<sup>2</sup>Kafkas University, Atatürk Health Services Vocational School, Department of Medical Technical Services, 36100, Kars, Turkey

<sup>5</sup>Kafkas University, Vocational School of Social Sciences, Department of Child Development, 36100, Kars, Turkey

(Alınış / Received: 05.11.2019, Kabul / Accepted: 01.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Keywords

Antimicrobial,  
Fatty acid composition,  
*Rumex patientia* L.

**Abstract:** *Rumex patientia* L. is from Polygonaceae family and there are 25 species of it in Turkey. *Rumex patientia* L. has antifebrile, laxative, diuretic, and pain killer properties. In this study, the extraction of the *Rumex patientia* L. leaf were done and determination the fat content and fatty acid composition by using GC device and to determinate in vitro antimicrobial activity of their different extracts were aimed. On the purpose of detection of antimicrobial activity; *Rumex patientia* L. leaf was extracted with ethanol, methanol, acetone, petroleum ether and water. *Rumex patientia* L. leaves was tested their different extracts using *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pasteurella multocida*, *Yersinia enterocolitica*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* bacteria and *Candida albicans* yeast by agar-well diffusion technique. As a result of the study, 26 fatty acid components were detected on *Rumex patientia* L. leaf. In addition, among obtained extracts the highest antimicrobial activity was formed by methyl alcohol extract on *K. pneumoniae* bacteria (32mm).

## *Rumex patientia* L. Yapraklarının Yağ Asitleri Kompozisyonunun ve Farklı Ekstraktlarının in vitro Antimikrobiyal Aktivitesinin Belirlenmesi

### Anahtar Kelimeler

Antimikrobiyal,  
Yağ asit kompozisyonu,  
*Rumex patientia* L.

**Özet:** *Rumex patientia* L. (efelek) Polygonaceae familyasından olup, Türkiye'de 25 türü bulunmaktadır. *Rumex patientia* L. ateş düşürücü, kabızlığı giderici, idrar söktürücü, yara iyileştirici ve ağrı kesici özelliklere sahiptir. Yapılan çalışmada, *Rumex patientia* L. yaprağının ekstraksiyonu yapılarak yağ oranı ve yağ asidi kompozisyonu GC cihazı kullanılarak belirlenmesi ve farklı ekstraktlarının in vitro antimikrobiyal aktivitesinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Antimikrobiyal aktivite tayini için; *Rumex patientia* L. (efelek) yaprağının etanol, metanol, aseton, petrol eteri ve su ile ekstraktı çıkarılmıştır. *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pasteurella multocida*, *Yersinia enterocolitica*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* bakterileri ve *Candida albicans* mayası kullanılarak agar kuyucuk difüzyon tekniği ile *Rumex patientia* L. (efelek) yaprağının farklı ekstraktları test edilmiştir. Çalışma sonucunda, *Rumex patientia* L. yaprağında toplam 26 adet yağ asit bileşenleri tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen ekstraktlardan antimikrobiyal olarak en yüksek aktivitenin; *K. pneumoniae* (32mm) bakterisi üzerine metil alkol ekstraktı tarafından oluşturulduğu görülmüştür.

### 1. Introduction

*Rumex patientia* L. is from Polygonaceae family and there are 25 species of it in Turkey. It is a plant that grows in Anatolia and has green leaves between 25 and 50 cm [1, 2]. The most common species are *R.*

*patientia* L., *R. crispus* L., *R. acetosa* L. *R. caucasicus* RECH., and *R. alpinus* L. [3].

*Rumex* species belonging to the Poligonaceae family are known to produce numerous biologically important secondary metabolites such as



anthraquinones, naphthalenes, stilbenoids, steroids, flavonoid glycosides, leucoanthocyanidins and phenolic acids [4]. Besides, one of the main component of *R. patientia* plant is catechin [5]. Several studies on catechins have shown that they have anti-diabetic potentials [6-8]. *R. patientia* L. is also known to have anti-oxidant properties by easing lipid peroxidation caused by various free radicals [9]. It has been reported that *R. patientia* can reduce abnormal changes in blood glucose levels when used in the subchronic treatment of diabetic rats and partly due to decreased lipid peroxidation in liver tissue may enhance lipid profile related HDL- and LDL-cholesterol [10]. The chemical components of *R. patientia* were investigated and the nepodine and 1,3,5-trihydroxy-7-methylanthraquinone compounds were isolated from this plant for the first time. The leaves and roots of plants are used in the treatment of various disorders such as infections, diarrhea, constipation, mild diabetes, edema, hepatitis antihypertensive, diuretic and analgesic and also in conventional medicine [11]. Because of the medicinal properties of the genus *Rumex* has been the center of the interest for many researchers. In several studies, the extracts of these plants and the compounds isolated from them have various pharmacological activities in vitro and in vivo, including anti-inflammatory, antioxidant, antitumor, antibacterial, antiviral and antifungal properties have shown [12]. *R. patientia* subsp. which is used to treat inflammatory disorders, pains, fever and infections in the Pamir Mountains in North-East Afghanistan has a weak inhibitory effect on *S. aureus*, *E. coli*, *B. subtilis* and *P. aeruginosa* was indicated [13].

Fatty acid, a straight hydrocarbon chain carrying a carboxyl group in its structure, is the most important element of the oil. They are classified as saturated and unsaturated fatty acids. Saturated fatty acids are less reactive than unsaturated fatty acids since they don't contain double bonds in their chain and no other functional group than the carboxyl group. This reactivity varies according to the number of double bonds in the fatty acid [14].

A great majority of unsaturated fats are of vegetable origin and are in liquid form. These oils contain essential fatty acids which are necessary for the body. The aim of this study is to determine the fatty acid composition of *Rumex patientia* L. leaf and to compare the antimicrobial effect of different extracts. It is thought that since there is not enough study about the fatty acid composition of *Rumex patientia* L. leaf this study will shed light on the literature.

## 2. Material and Method

### 2.1. Material

*Rumex patientia* L. plant used in the experiments was obtained from Kars province and the leaves of the plant were dried and ground for use in the analysis.

### 2.1.1. Microorganisms

The standard strains which are *Bacillus cereus* (ATCC 14579), *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 13883), *Pasteurella multocida* (ATCC 12945), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25213), *Yersinia enterocolitica* (ATCC 9610) and *Candida albicans* (ATCC 10231) were used to determine the antimicrobial effects of *Rumex patientia* L. leaf extract.

### 2.2. Method

#### 2.2.1. Determination of fat content and fatty acid compounds

The crude oil, total fat in the leaves was determined by Soxhlet device (Foss Soxtec 2055). Fatty acid analysis was carried out by Flame Ionizer Detector (FID), Shimadzu Gas Chromatography (Model 2025) after the fatty acids were methylated.

Approximately 2-4 grams of homogeneously milled leaf samples were passed through a 1 mm micropellet and placed in soxhlet cartridges. It was then dried at 105 °C for 1 hour in an oven, cooled in a desiccator, and 80-100 ml of hexane were added to the weighed extraction vessels. Samples were analyzed by inserting them into the Soxhlet device. After approximately 1.5 hours of analysis, the oil accumulated in containers was dried for 30 minutes in the oven and then cooled in the desiccator and weighed. Finally, % of fat was calculated from the weight difference (1).

$$\% \text{ fat} = \frac{(\text{tare} + \text{sample}) - (\text{tare})}{* 100 / \text{sample amount}(\text{gr})} \quad (1)$$

0.1 g of oil were taken into a 15 ml capped plastic centrifuge tube and 10 ml of n-hexane was added. Cover closed and then the tube vigorously shaken and 1 ml of 2N methanolic KOH solution was added. The cover was closed and again vigorously stirred and esterification occurred. Until the upper phase was clarified the sample were left for 1-2 hours and 1 microliter was taken from the supernatant by centrifugation. After the fatty acids were methylated, injection was applied to the Shimadzu Gas Chromatography (Model 2025) with Flame Ionizer Detector (FID). Supelco 37 Component Mix certified STD from Supelco was used in the analysis process. TR-CN100 column which is Teknocroma brand was used. The length is 60m, the film thickness is 0.25 micron and the inner diameter is 0.20 mm. The column oven was heated at 80°C for 2 minutes. Then, after reaching to 140°C by increasing 5°C per minute, it was kept at this temperature for 2 minutes. This was followed by increasing of 3°C /min to reach 240 °C and it was kept at this temperature for 5 minutes.

Total analysis time was 61 minutes. The injector temperature was 240°C and the detector temperature was 250°C. Helium was used as the carrier gas and the flow rate was set to 30 ml/min. The gas flows used were determined as H<sub>2</sub> = 40 ml/min and dry air = 400 ml/min.

### 2.2.2. Preparation of *Rumex patientia* L. leaves extracts

*Rumex patientia* L. leaves were finely pulverized, the sample and distilled water, ethyl alcohol, methyl alcohol, acetone and petroleum ether was kept at 40°C for 48 hours in the rinsing water bath by maceration method for making plant: solvent ratio 1:20. After that, the solution was filtered through the Whatman type filter paper and the extracts were prepared by extracting the solvents at 50°C

### 2.2.3. Preparation of microorganism cultures and agar well diffusion Technique

Bacteria strains taken from stock cultures were suspended in 5 ml broth separately an incubated in incubator for 2-5 hours [15]. At the end of this period, after the bacterial suspension was adjusted to 10<sup>8</sup> cfu/ml for bacteria and 10<sup>6</sup> cfu/ml for yeasts, 100 µL of them was inoculated to petri dishes. A sterile swab was inoculated by drawing it in three different directions across the petri dish at frequent intervals. All petri dishes were then allowed to dry at room temperature for 5-15 minutes.

At the end of the period, 50 µL of the different *R. patientia* leaf extracts (distilled water, ethyl alcohol, methyl alcohol, acetone and petroleum ether) was transferred to the agar wells having 5 mm diameter. Plates in which bacteria were inoculated were incubated at 36 °C for 24 hours. After 24 and 48 hours, the diameters of the inhibition zones formed around the wells were measured. The antimicrobial activity experiments against all test microorganisms were done with three repetitions.

For control purposes; water, ethanol, methanol, acetone and petroleum ether, which are our solvents, were inoculated on the same medium to see if there was inhibition.

## 3. Results

### 3.1. Results of fatty acid components

The fat rate of *R. patientia* L. leaf was found as 2.3%. 26 fatty acid components were totally detected on *R. patientia* L. leaf. These are shown in Table 1.

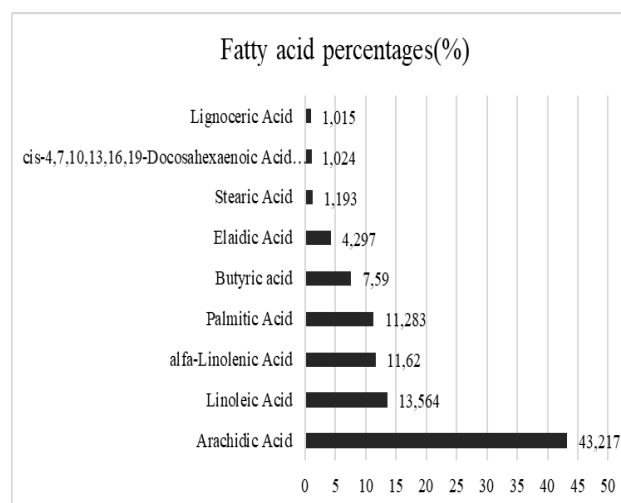
As shown in Table 1, arachidic acid (%43.217) was found the highest one among the fatty acids determined by gas chromatography. Other fatty acids, 13.564% of linoleic acid, 11.620% of alpha-linolenic

acid, 11.283% of Palmitic acid, 7.590% of Butyric acid and 4,297% of Elaidic acid were determined.

**Table 1.** Gas chromatographic analysis results of total fatty acids in *Rumex patientia* L.

Common and Systematic Name	Fatty acid percentages (%)
<b>Butyric acid</b>	<b>7.590</b>
Capric Acid	0.072
Tridecanoic Acid	0.185
Myristic Acid	0.305
Pentadecanoic Acid	0.236
<b>Palmitic Acid</b>	<b>11.283</b>
Palmiteloic Acid	0.662
Heptadecanoic Acid	0.142
Cis-10-Heptadecanoic Acid	0.549
Stearic Acid	1.193
<b>Elaidic Acid</b>	<b>4.297</b>
Oleic Acid	0.265
<b>Linoleic Acid</b>	<b>13.564</b>
gama-Linolenic Acid	0.364
<b>alfa-Linolenic Acid</b>	<b>11.620</b>
<b>Arachidic Acid</b>	<b>43.217</b>
Heneicosanoic Acid	0.129
Cis-11,14-Eicosadienoic Acid	0.327
Cis-8,11,14-Eicosatrienoic Acid	0.315
Behenic Acid	0.129
Erucic Acid	0.330
cis-13.16-Docosadienoic Acid	0.283
cis-5.8.11.14.17-Eicosapentaenoic Acid (EPA)	0.405
Lignoceric Acid	1.015
Nervonic Acid	0.498
cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic Acid (DHA)	1.024

The saturated fatty acids were found most in the fatty acids composition of *R. patientia* L. leaves. As shown in Figure 1, among these saturated fatty acids, arachidic acid was detected in highest level. Arachidic acid is a saturated fatty acid with twenty-carbon, used as meaning of eicosanoic acid. They are found in adipocytes and milk fat of some animals and also breast milk fat in small quantities.



**Figure 1.** Most common fatty acid varieties in *Rumex patientia* L.

### 3.2. Results of antimicrobial activity

The results of the study are given in Table 2. As seen in table, it has been observed that different extracts prepared from *R. patientia* L. leaf have high antimicrobial effect against test bacteria and yeasts. There is no difference between zone diameters after 24 and 48 hours.

**Table 2.** The inhibition diameters on the test bacteria and yeasts made by different extracts prepared from *R. patientia* L. leaf (mm).

Test microorganism	Inhibition zones (mm) Extracts				
	Ethyl Alcohol	Methyl Alcohol	Acetone	Petroleum Ether	Distilled Water
<i>Bacillus cereus</i>	R	R	R	12	R
<i>Bacillus subtilis</i>	30	20	20	20	R
<i>Escherichia coli</i>	10	8	10	14	R
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	24	32	26	28	R
<i>Pasteurella multocida</i>	16	16	20	16	R
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	20	24	30	22	R
<i>Staphylococcus aureus</i>	24	20	20	18	8
<i>Yersinia enterocolitica</i>	18	16	20	22	R
<i>Candida albicans</i>	10	R	R	10	R

\* R: Resistant

Among the extracts obtained, the highest activity belonged to methyl alcohol extract which formed it on *K. pneumoniae* (32mm). Water extract had no effect on any bacteria other than *S. aureus* (8 mm). According to the results obtained, it was determined that the extracts had low antimicrobial activity. It was found that the extract of ethyl alcohol and methyl alcohol had effect on *B. subtilis* (30 mm) and *K. pneumoniae* (32 mm), respectively and also the extract of acetone was the most effective on *P. aeruginosa* (30 mm).

### 4. Discussion and Conclusion

In several studies, the antimicrobial properties of the genus *Rumex* were determined [16]. The methanol and ether extracts of the different parts of *R. vesicarius* (collected in different vegetative stages) were found to be effective on *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *S. pneumoniae* and *S. pyogenes*. [17]. Methanol extract of *R. nepalensis* leaves have been reported to have moderate antimicrobial activity against *Bacillus cereus*, *B. subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa* [18]. It was indicated that the water extract of *R. nepalensis* leaves produced the highest inhibition diameter against *E. coli* [19]. Benzene and extracts prepared from the roots of the same plant showed significant antibacterial activity against *S. aureus*, *S. mutans*, *E. coli* and *P. aeruginosa* [20]. In another antimicrobial study on the genus *Rumex*, ether extract of *Rumex crispus* L. leaves and seeds and ethanol extract of the leaves have been shown to exhibit antimicrobial activity on the *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis* however none of the

water extracts showed antimicrobial activity [21]. Orbán-Gyapai et al. [22] reported that hexane, chloroform and water extracts obtained from *R. patientia* leaves did not have any antibacterial activity. Our study supports these findings; among *R. patientia* L. extracts obtained from different solvent extracts, water extract almost did not show the antimicrobial activity and the highest antimicrobial activity was detected in alcohol and acetone extracts.

Omarova et al. [23] declared that in the leaves and roots of hybrid *Rumex* K-1 produced by *Rumex patientia* L. and *Rumex tianschanicus* A. hybridization and used as a feed additive has oleic acid, linolenic acid and palmitic acid and also the ratio of unsaturated fat was higher.

In our study, it has been seen that the saturated fat content ratio of total fatty acids in *R. patientia* L. leaves is higher than the unsaturated fat content ratio.

As seen in Table 1, the alpha-linolenic acid, linoleic, eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids were found in *R. patientia* L. leaves, which are the most important polyunsaturated fatty acids. Since they aren't synthesized in the body, they must be taken through nutrients and are therefore called as essential fatty acids. They must exist at certain levels in fats and various fat products [14]. Omega fatty acids consisting of Omega 3 (alpha-linoleic acid), Omega 6 (linoleic acid) and Omega 9 (oleic acid) have many features such as brain development, prevention of coronary heart diseases, strengthening the immune system. Alpha-linolenic acid also participate in synthesizing of EPA and DHA [24]. Linoleic and alpha-linolenic acid exist abundantly in plant and fish fats. The essential fatty acids are used in the formation of hormones like prostaglandins and these compounds have involved in inflammation-related reactions [25]. In our study, the ratio of linoleic and alpha-linolenic acid in *R. patientia* L. leaves was determined as 25.184% (Figure 1).

It is clear that patience dock which uses for making soup, sarma and roast and consumed willingly in Kars province of Turkey in daily life, is rich in these essential fatty acids of the fish and this therefore will contribute to the healthy nutrition of people living in this shoreless city. Furthermore, these essential fatty acids found in *R. patientia* L. plants also vary according to soil, climate and applied planting conditions. The ratio of higher quality unsaturated fatty acids can be increased by means of making investigations on the location of the plant, and thus can be made much more beneficial to human health.

Since comprehensive datas about the fatty acid composition of *R. patientia* in Turkey were not observed in the literature, our study as a first one will shed light on the studies in terms of elaboration the fatty acid profile of *R. patientia*.

## Acknowledgment

The study was presented as abstracts in 2017 and 2018 International Conference on Research in Education and Science (ICRES).

## References

- [1] Davis, P. H. 1967. Flora of Turkey and East Aegean Islands. University press, Edinburgh, 2, 281-293.
- [2] Davis, P. H. 1988. Flora of Turkey and East Aegean Islands. University press, Edinburgh, 10, 86-87.
- [3] Baytop, T. 1996. Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi. I.U. Yayinlari No. 3255, Eczacilik Fak. No. 40, Istanbul Universitesi Basimevi, Istanbul, 444s.
- [4] Demirezer, L. Ö., Kuruüzüm-Uz, A., Bergere, I., Schiewe, H. J., Zeeck, A. 2001. The structures of antioxidant and cytotoxic agents from natural source: Anthraquinones and tannins from roots of *Rumex patientia*. *Phytochemistry* 58, 1213-1217
- [5] Yuan, Y., Chen, W. S., Zheng, S. Q., Yang, G. J., Zhang, W. D., Zhang, H. M. 2001. Studies on chemical constituents in root of *Rumex patientia* L. *Zhongguo Zhong yao za zhi= Zhongguo zhongyao zazhi= China journal of Chinese materia medica*, 26(4), 256-258.
- [6] Song, E. K., Hur, H., Han, M. K. 2003. Epigallocatechin gallate prevents autoimmune diabetes induced by multiple low doses of streptozotocin in mice. *Archives of pharmacal research*, 26(7), 559-563.
- [7] Roghani, M., Baluchnejadmojarad, T. 2010. Hypoglycemic and hypolipidemic effect and antioxidant activity of chronic epigallocatechin-gallate in streptozotocin-diabetic rats. *Pathophysiology*, 17(1), 55-59.
- [8] Anton, S., Melville, L., Rena, G. 2007. Epigallocatechin gallate (EGCG) mimics insulin action on the transcription factor FOXO1a and elicits cellular responses in the presence and absence of insulin. *Cellular signalling*, 19(2), 378-383.
- [9] Lone, I. A., Kaur, G., Athar, M., Alam, M. S. 2007. Protective effect of *Rumex patientia* (English Spinach) roots on ferric nitrilotriacetate (Fe-NTA) induced hepatic oxidative stress and tumor promotion response. *Food and chemical toxicology*, 45(10), 1821-1829.
- [10] Sedaghat, R., Roghani, M., Ahmadi, M., Ahmadi, F. 2011. Antihyperglycemic and antihyperlipidemic effect of *Rumex patientia* seed preparation in streptozotocin-diabetic rats. *Pathophysiology*, 18(2), 111-115.
- [11] Liu, J., Xia, Z. T., Zhou, G. R., Zhang, L. L., Kong, L. Y. 2011. Study on the chemical constituents of *Rumex Patientia*. *Zhong yao cai= Zhongyao cai= Journal of Chinese medicinal materials*, 34(6), 893-895.
- [12] Vasas, A., Orbán-Gyapai, O., Hohmann, J. 2015. The genus rumex: review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology, *Journal of Ethnopharmacology*, 175, 198-228.
- [13] Jeppesen, A. S., Soelberg, J., Jäger, A. K. 2012. Antibacterial and COX-1 inhibitory effect of medicinal plants from the Pamir Mountains. *Afghanistan, Plants*, 1(2), 74-81.
- [14] Nas, S., Gökalp, H. Y., Ünsal, M. 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayın No: 5, Denizli, 329s.
- [15] Submuth, R., Eberspaecher, J., Haag, R., Springer, W. 1987. *Biochemisch Mikrobiologisches Prakticum*, Thieme Verlag, Stuttgart, 409s.
- [16] Getie, M., Gebre-Mariam, T., Rietz, R., Höhne, C., Huschka, C., Schmidtke, M., Neubert, R. H. H. 2003. Evaluation of the anti-microbial and anti-inflammatory activities of the medicinal plants *Dodonaea viscosa*, *Rumex nervosus* and *Rumex abyssinicus*. *Fitoterapia*, 74(1-2), 139-143.
- [17] Mostafa, H. A. M., El-Bakry, A. A., Alam, E. A. 2012. Evaluation of antibacterial activity of different plant parts of *Rumex vesicarius* L. at early and late vegetative stages of growth. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4, 426-435.
- [18] Kumar, S. U. R. J. E. E. T., Lincy Joseph, L., George, M. A. T. H. E. W., Bharti, V. I. V. E. K. 2011. Antimicrobial activity of methanolic extracts of *Rumex nepalensis* leaves. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3(4), 240-242.
- [19] Mungole, A., Chaturvedi, A. 2011. Determination of antibacterial activity of two medicinally important Indian Taxa. *Der Pharma Chemica*, 3, 83-89.
- [20] Yadav, S., Kumar, S., Jain, P., Pundir, R. K., Jadon, S., Sharma, A., Khetwal, K. S., Gupta, K. C. 2011. Antimicrobial activity of different extracts of roots of *Rumex nepalensis* Spreng. *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 2(1), 65-69.
- [21] Yildirim, A., Mavi, A., Kara, A. A. 2001. Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49(8) 4083-4089.
- [22] Orbán-Gyapai, O., Liktör-Busa, E., Kúsz, N., Stefkó, D., Urbán, E., Hohmann, J., Vasas, A. 2017. Antibacterial screening of *Rumex* species native to the Carpathian Basin and bioactivity-guided isolation of compounds from *Rumex aquaticus*. *Fitoterapia*, 118, 101-106.

- [23] Omarova, M. A., Artamonova, N. A., Chasovitina, G. M. 1998. Chemical composition of the hybrid *Rumex* K-1. Chemistry of natural compounds, 34(4), 426-428.
- [24] Gogus, U., Smith, C. 2010. n-3 Omega fatty acids: a review of current knowledge. International Journal of Food Science and Technology, 45, 417-436.
- [25] Champe, P. C., Harvey, R. A. 1997. Lippincott's illustrated reviews serisinden: Biyokimya. Çeviri. Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı. Nobel Tıp Kitapevleri, İstanbul, 173 s.

## Vakum Fermantasyon Uygulamasının Glutensiz Ekmeğin Kalite Kriterleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Sezin TUTA ŞİMŞEK\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 18100, Çankırı, Türkiye

(Alınış / Received: 31.12.2019, Kabul / Accepted: 08.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Glutensiz ekmeğin  
Fermantasyon  
Vakum

**Özet:** Bu çalışmada vakum (düşük basınçta) fermantasyonun glutensiz ekmeğin kalite kriterleri üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Vakum fermantasyon parametrelerinin (vakum basıncı ve fermantasyon süresi) optimizasyonu için tam faktöriyel deney tasarımı tabanlı istenirlik fonksiyonu yaklaşımı kullanılmıştır. Faktörler üzerine etki eden yanıtlar hamurun reolojik özellikleri (konsistens, sıklık, viskozite indeksi, kohesiflik) olarak belirlenmiştir. Optimizasyon işlemi ile optimum vakum basıncı ve fermantasyon süresi 30 kPa ve 40 dk olarak belirlenmiştir. Konvansiyonel yöntemle ve düşük basınçta fermante edilen glutensiz ekmeğin örneklerinin toplam su kaybı, renk ve tekstür özellikleri karşılaştırılmıştır. Her iki yöntemle üretilen glutensiz ekmeğin örneklerinin kalite özellikleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı ( $P>0,05$ ) gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile glutensiz ekmeğin üretiminde vakum fermantasyon uygulamasının önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

## Investigation of Vacuum Fermentation on Quality Criteria of Gluten-Free Bread

### Keywords

Gluten-free bread  
Fermentation  
Vacuum

**Abstract:** In this study, effect of vacuum (low-pressure) fermentation on quality attributes of gluten-free bread was evaluated. A full-factorial experimental design based desirability function approach was used in order to determine optimum vacuum fermentation parameters (vacuum pressure and fermentation time). Responses were identified as rheological properties (consistency, firmness, index of viscosity and cohesiveness) of gluten-free dough. As a result of optimization 30 kPa and 40 min were determined as optimum vacuum pressure and fermentation time, respectively. Total water loss, color and texture properties of gluten-free bread samples fermented by conventional method and optimum vacuum conditions were compared and statistically insignificant differences ( $P > 0,05$ ) were found between two groups. This study showed that vacuum fermentation has an important potential in gluten-free bread production.

### 1. Giriş

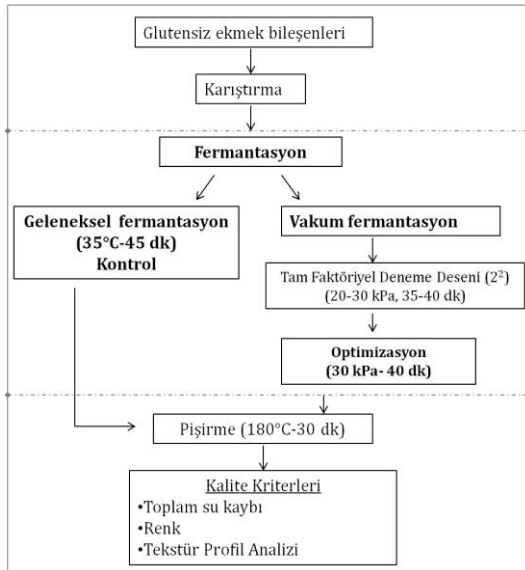
Fermantasyon, ekmeğin üretiminde uygulanan önemli aşamalardan biridir. Karıştırma ve fermantasyon ekmeğin hava kabarcıkları içeren yapı ve aroma bileşenlerinin oluşmasını sağlamaktadır. [1]. Ekmeğin mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) ekmeğin üretiminde birincil olarak kullanılan kabartma ajanıdır. Maya hücreleri hamurda bulunan fermante olabilen şekerleri kullanarak fermantasyon sırasında karbondioksit ve etanol oluşumuna bu da fırınlama esnasında ekmeğin kabarmasına neden olmaktadır. Fermantasyon metabolitlerinin oluşması, hamur bileşenleri (şekerin kullanılabilirliği, tuz, mineral, vitamin, nitrojen kaynağı), hamur fermantasyon koşulları

(fermantasyon sıcaklığı ve süresi), maya ön-büyütme koşulları ve maya türünün genetik yapısı gibi farklı faktörlerden etkilenmektedir [2,3]. Yoğurma ile hava (oksijen ve nitrojen) hamur içerisine hapsolmakta ve böylece hava kabarcıkları oluşmaktadır. Maya aktivitesi yoğurma ile başlar ve fermantasyon sırasında devam eder. Karbondioksitin yüksek çözünürlükte olması ve gaz kabarcıklarının oluşumunda yetersiz olması ve oksijenin mayalar tarafından kullanılması nedeni ile gaz çekirdeği oluşumunda nitrojen etkilidir [1]. Fermantasyon sertlik, esneklik, hacim ve kohesiflik gibi ekmeğin son kalitesini etkileyen önemli bir ara aşamadır [4]. Ekmeğin hamuru hacminin üç katına çıkması için bir saatten fazla süre gerekebilmektedir bu nedenle fermantasyon ekmeğin üretiminde en

\*İlgili yazar: sezintuta@karatekin.edu.tr

fazla zaman harcanan süreçtir. Ekmek üretiminde kullanılan enerjinin %10-15'ini fermantasyon kabinlerinde harcanan enerji oluşturmaktadır. Bu nedenle fermantasyon süresini kısaltmak ve optimize etmek önem arz etmektedir [1]. Glutensiz ürünlerin gluten içeren ürünlere nazaran daha yüksek fiyatlara satılmaları bu durumu daha önemli hale getirmektedir. Yapılan bir araştırmada glutensiz ürünlerin gluten içerenlere göre % 22-334 arasında daha yüksek fiyata sahip olduğunu rapor edilmiştir [5]. Literatürde fermantasyon süresini kısaltmak amacıyla ohmik ısıtma [1], ultrases [4], ve mikrodalga [6] gibi alternatif teknolojilerden yararlanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada fermantasyon işlemi vakumda (düşük basınç ortamında) gerçekleştirilmiştir. Gıda alanında vakum uygulamaları kızartma [7, 8], soğutma [9, 10], pişirme [11], fırınlama [12-14] ve kurutma [15] proseslerinde kullanılmaktadır. Bu işlemlerde ortam basıncının düşüşü suyun kaynama noktasında düşüşe neden olmaktadır bu da proseslerde avantaj sağlamaktadır. Ekmek üretiminin karıştırma aşamasında vakum uygulanarak ekmek hacmine ve gözenek yapısına etkisi ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur [16]. Ancak vakum uygulamasının fermantasyon aşamasında kullanılması ile ilgili çalışmaya literatürde rastlanmamaktadır. Bu bilgiler ışığında bu çalışmada,

- Glutensiz ekmek üretiminde vakum fermantasyonunun uygulanabilirliği araştırılmış ve bu amaçla çok yanıtli optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş,
- Optimum vakum basıncı ve sürede fermente edilen glutensiz ekmek hamuru ile elde edilen glutensiz ekmek örneklerinin kalite kriterleri (toplam su kaybı, renk, tekstür) incelenmiş ve konvansiyonel yöntemle fermente edilen glutensiz ekmek örnekleriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. Deney yapım aşamaları.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Glutensiz Ekmek Hazırlanması

Glutensiz ekmek üretimi için Tuta Şimşek (2020) 'de kullanılan formülasyon ve hamur yapım aşamaları uygulanmıştır [12]. Geleneksel fermantasyon işleminde optimum fermantasyon sıcaklığı olan 35°C'dir [1]. Bu nedenle glutensiz ekmek hamurları 35°C'de 45 dk süreyle fermente edilmiştir (kontrol). Vakum fermantasyonu için uygulanan parametreler için tam faktöriyel tasarım tabanlı deneme deseni uygulanmış ve optimum işletim parametreleri belirlenmiştir. Deney yapım aşamaları Şekil 1'de gösterilmektedir.

### 2.2. Vakum Fermantasyon Koşullarının Belirlenmesi

#### 2.2.1. Faktörlerin ve Seviyelerinin Belirlenmesi

Optimum vakum basıncı ve fermantasyon süresinin belirlenmesi için iki faktör ve iki seviyeli (2<sup>2</sup>) tam faktöriyel deney tasarımı uygulanmıştır.

Tablo 1. Faktör ve seviyeler

Faktörler	Seviyeler	
Vakum basıncı	20	30
Fermantasyon Süresi (dk)	35	40

Vakum fermantasyon için vakum pompası (Model MVP6, Woosun, Kore) ile birlikte vakum fırın (Model OV-11, Jeitech, Güney Kore) kullanılmıştır. Faktör seviyelerinin belirlenmesi amacıyla öncelikle ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Fermantasyon sıcaklığı kontrolle benzer olarak 35°C'de gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde düşük basınçta (20 kPa ve 30 kPa) kontrolle benzer sürede (45 dk) fermantasyon uygulandığında hamur yapısının olumsuz etkilendiği; fermantasyon 30 dk uygulandığında ise fermantasyonun neredeyse gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle fermantasyon süresi 35 ve 40 dk olarak belirlenmiştir. Ortam basıncı ile gazların hacmi ters orantılıdır bu nedenle fermantasyon sırasında hamurda oluşan gaz kabarcıklarının patlamasını engellemek için vakum basıncı 20 kPa ve 30 kPa (mutlak basınç değerleri sırasıyla 81,3 kPa ve 71,3 kPa) olarak seçilmiştir. Bu parametreler göze alınarak belirlenen faktör ve seviyeleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Bu faktörlerin hamurun reolojik özellikleri (yanıtlar) üzerine etkisi değerlendirilerek optimum faktör seviyeleri belirlenmiştir.

#### 2.2.2. Hamurun Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

Glutensiz ekmek hamurunun reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Back Extrusion Rig ile birlikte tekstür analiz cihazı (Model TA-XT2i, Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK, 30 N load cell) kullanılmıştır. Fermantasyon sonrasında ekmek

**Tablo 2.** Deney tasarımı ve glutensiz ekmek hamurunun reolojik özellikleri

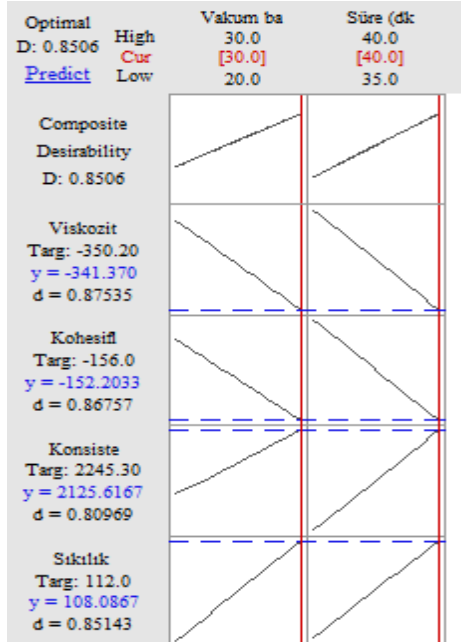
Vakum basıncı (kPa)	Fermantasyon süresi (dk)	Sıklık (g)	Konsistens (g.sec)	Kohesiflik (g)	Viskozite indeksi (g.sec)
20	35	104,1±15,2	2187,3±352,5	-148,2±12,3	-346,5±46,7
30	35	93,7±7,6	1717,4±111,8	-135,1±9,0	-293,2±17,2
20	40	93,2±3,9	1865,3±148,3	-138,4±7,5	-298,3±13,1
30	40	108,1±10,5	2125,6±279,2	-152,2±4,4	-341,7±39,2

**Tablo 3.** Kontrol ve optimum koşullarda fermente edilen hamurların reolojik özellikleri

	Vakum basıncı (kPa)	Fermantasyon süresi (dk)	Sıklık (g)	Konsistens (g.sec)	Kohesiflik (g)	Viskozite indeksi (g.sec)
Kontrol	0	45	112,0±7,4	2245,3±74,5	-156,0±1,2	-350,2±15,4
Opt-VF	30	40	108,1±10,5	2125,6±279,2	-152,2±4,4	-341,7±39,2
		<b>P (P=0,95)</b>	<b>0,729</b>	<b>0,617</b>	<b>0,291</b>	<b>0,805</b>

hamurları 50 mm çaplı örnek kabına aktarılmış, disk (35 mm çaplı ve 1 mm/s hızda ) ile hamurun % 30 derinliğine nüfuz edecek şekilde sıkıştırma gerçekleştirilmiştir [17]. Analizler 3 tekrar gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen kuvvet-zaman grafiğinden yararlanılarak hamurun sıklık, konsistens, kohesiflik ve viskozite indeksi değerleri belirlenmiştir. Sıklık, hamurun ekstrüzyonu sırasında kuvvet-zaman eğrisinde görülen en yüksek kuvvet değeri; konsistens, ekstrüzyon sırasında elde edilen eğrinin altında kalan alan; kohesiflik, probun geri çekilmesi sırasında negatif bölgede elde edilen en yüksek kuvvet değeri ve viskozite indeksi negatif bölgede elde edilen eğrinin altında kalan alan olarak tanımlanmıştır [18].

### 2.2.3. İstenirlik Fonksiyonu Yaklaşımı ile Çok Yanıtlı Optimizasyon

**Şekil 2.** İstenirlik fonksiyonu yaklaşımı ile çok yanıtlı optimizasyon.

Optimizasyon işlemi için tam faktöriyel deney tasarımı tabanlı istenirlik fonksiyonu yaklaşımı uygulanmış bu amaçla MINITAB® programı kullanılmıştır. Buna göre düşük basınçta

fermantasyon prosesi için 2<sup>2</sup> tam faktöriyel deney tasarımı ve bu koşullarda fermente edilen hamurun reolojik özellikleri (konsistens, sıklık, kohesiflik, viskozite indeksi) Tablo 2'de gösterilmektedir. Vakum fermantasyon koşullarının optimizasyonu için hedef uygulanan vakum basıncı ve fermantasyon süresinde kontrolle benzer hamur özelliklerinin elde edilmesidir. Buna göre optimizasyon işleminde hamur reolojik özelliklerinin kontrolle benzer olduğu 30 kPa vakum basıncı ve 40 dk fermantasyon süresi optimum vakum fermantasyon koşulları olarak belirlenmiştir (Şekil 2). Kontrol ve optimal seviyelerde fermente edilen hamur örneklerinin reolojik özellikleri arasındaki fark eşleşmiş t-testi (P=0,95, Microsoft Excel 2010) ile belirlenmiştir. Optimal seviyede vakumda fermente edilen ve kontrol hamur örneklerinin reolojik özellikleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı (P>0,05) gözlemlenmiştir (Tablo 3).

### 2.3. Glutensiz Ekmek Kalite Kriterlerinin Belirlenmesi

Optimal vakum basınç-süre kombinasyonunda ve tamamen atmosferik basınçta fermente edilen hamurların pişirilmesi ile elde edilen glutensiz ekmek örneklerinin kalite özellikleri karşılaştırılmıştır. Kontrol ve optimal vakum fermantasyon koşullarında fermente edilen glutensiz ekmek hamurları 180°C'de 30 dk süreyle pişirilmiştir. Bu amaçla fanlı etüv (Model MST 55, Teklab, Türkiye) kullanılmıştır. Pişirme sonlandıktan bir saat sonra tekstür profil analizi (sertlik, çiğnenebilirlik, esneklik, kohesiflik, yapışkanlık, resilience) renk, ağırlık kaybı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Tuta Şimşek (2020)'de kullanılan yöntemler uygulanmıştır [12]. Analizler iki tekrar iki paralel gerçekleştirilmiştir.

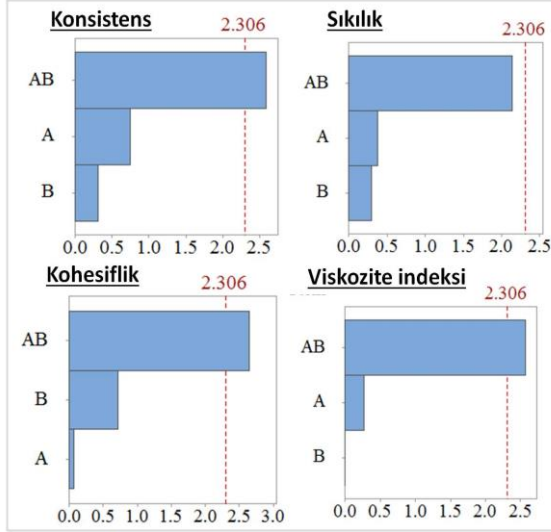
### 2.4. İstatistiksel Analiz

Konvansiyonel ve optimal vakum fermantasyon koşullarında fermente edilen hamurlardan elde edilen glutensiz ekmek örneklerinin kalite özellikleri arasındaki farkın istatistiksel analizi için eşleşmiş t-testi (P=0,95) uygulanmıştır. Bu amaçla Microsoft Excel 2010 programı kullanılmıştır.



### 3. Bulgular

#### 3.1. Vakum Fermantasyonda Faktörlerin Yanıtlar Üzerine Etkisi



Şekil 3. Pareto etki grafikleri (A: vakum basıncı, B: fermantasyon süresi).

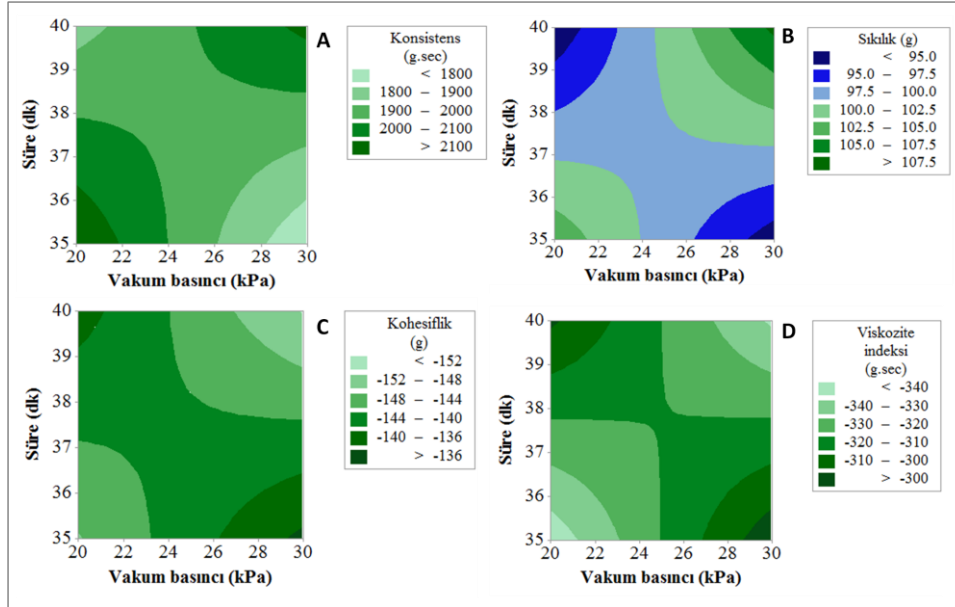
Vakum fermantasyon parametrelerinin (vakum basıncı (A) ve fermantasyon süresi (B)) hamurun konsistens, sıklık, kohesiflik ve viskozite indeksi

değerleri üzerine etkisi pareto etki grafikleri ile değerlendirilmiştir (Şekil 3). Hamurun reolojik özelliklerini vakum basıncı ve fermantasyon süresinin ayrı ayrı etkilemediği gözlemlenmiştir. Ancak vakum basıncı ve fermantasyon süresinin birlikte etkisinin (AB) konsistens, kohesiflik ve viskozite indeksi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu, sıklık değeri üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür.

Vakum basıncı ve fermantasyon süresinin hamur reolojik özellikleri üzerine etkisi Şekil 4'te gösterilmektedir. Vakum basıncı ve fermantasyon süresindeki artış daha yüksek konsistens, sıklık, viskozite indeksi ve kohesiflik değerlerine sahip hamur yapısı elde edilmesine neden olmaktadır.

#### 3.2. Glutensiz Ekmek Kalite Kriterlerinin Değerlendirilmesi

Konvansiyonel yöntemle ve düşük basınçta fermente edilen glutensiz ekmek hamurlarının pişirilmesi ile elde edilen ekmek örneklerinin kalite özellikleri Tablo 4'te gösterilmektedir. Ağırlık kaybı, tekstür profil analizi ve renk değerlerindeki değişimin istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür ( $P > 0,05$ ).



Şekil 4. Faktörlerin yanıtlar üzerine etkileri (A: konsistens, B: sıklık, C: kohesiflik, D: viskozite indeksi).

Tablo 4. Kontrol ve vakum fermantasyon ile üretilen glutensiz ekmeklerin kalite kriterleri

Parametreler	Kontrol	OPT-VF	P (P=0,95)	
Toplam su kaybı	17,97±0,81	18,18±0,56	<b>0,772</b>	
Sertlik (g)	3710,66±321,94	3546,00±793,99	<b>0,617</b>	
Çiğnenebilirlik	1159,20±120,28	947,55±177,41	<b>0,928</b>	
Tekstür Profil Analizi	Esneklik	0,62±0,02	0,58±0,03	<b>0,067</b>
	Kohesiflik	0,50±0,03	0,46±0,02	<b>0,070</b>
	Yapışkanlık (g.sec)	-5,82±2,67	-10,05±5,74	<b>0,346</b>
	Resilience	0,22±0,02	0,20±0,01	<b>0,129</b>
	Renk			
<i>L</i>	75,2±1,86	75,49±1,20	<b>0,864</b>	
<i>a*</i>	0,92±1,02	0,38±0,13	<b>0,380</b>	
<i>b*</i>	18,48±1,67	17,99±1,57	<b>0,662</b>	

## 4. Tartışma ve Sonuç

### 4.1. Vakum Fermantasyonunda Faktörlerin Yanıtlar Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi

Gazların hacmi basınç ile ters orantılı olarak değişmektedir. Vakum basıncındaki azalma mutlak basıncın düşmesine ( $P_{mutlak}=P_{atm}-P_{vakum}$ ) ve buna bağlı olarak ekmek hamuru içerisinde oluşan gaz kabarcıklarının hacminin artmasına neden olmaktadır [14]. Vakum basıncının artışı ile mutlak basıncın düşmesi ve fermantasyon süresinin artışı daha fazla sayıda daha yüksek hacimli hava kabarcıklarının oluşmasına neden olmuş olabilir. Böylece daha fazla sayıda ve daha hacimli hava kabarcıkları hamur içerisine hapsolmüştür. Bu nedenle vakum basıncı ve fermantasyon süresi birlikte hamurun reolojik özelliklerini etkilemektedir. Pareto etki grafiklerinde görüldüğü gibi bu ikili etki (AB) hamurun konsistens, kohesiflik, viskozite indeksi değerlerini istatistiksel olarak önemli derecede etkilemektedir (Şekil 2). Gao vd. (2017), ekmek hamur bileşenlerinin vakumda karıştırılması ile daha kıvamlı hamur elde edildiğini rapor etmişlerdir ve bunun nedeni büyük gaz kabarcıklarının dağılması ile küçük gaz kabarcıklarının oluşması daha yoğun (konsistensi yüksek) hamur oluşması olarak belirtmişlerdir [16].

Hamurun kıvamı konsistens, akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü viskozite indeksi ve kohesiflik ise hamurdaki iç bağların gücü ile ilgili bilgi vermektedir [18]. Vakum basıncı ve fermantasyon süresindeki artış bu değerleri artırıcı etkiye sahiptir (Şekil 4). Bu değerler içerisinden kohesiflik değeri ekmek kalitesi ile ilgili bilgi veren iyi bir indikatördür. Yapıda gluten olmaması nedeniyle glutensiz hamurların kohesifliği düşük olmakta bu nedenle kohesifliği artırmak önem kazanmaktadır. Yüksek kohesifliğe sahip hamur ile daha yüksek özgül hacme sahip ve daha yumuşak ekmek elde edilebilmektedir [19]. Kontrolle benzer özelliklerde hamur elde etmek için yapılan optimizasyon işleminde optimum işlem parametrelerinin (OPT-VF) (Tablo 3) sıklık, konsistens, kohesiflik ve viskozite indeksi değerlerinin Tablo 2'de görülen en yüksek değerler olduğu gözlemlenmektedir. Bu son üründe ekmek özelliklerinin kontrolle benzer olması açısından önemlidir.

### 4.2. Glutensiz Ekmek Kalite Kriterlerinin Değerlendirilmesi

Fırınlama aşamasında fermante hamur ısı ve kütle transferinin etkisiyle yapısal değişikliğe uğramaktadır. İlk aşamada ısı transferinin etkisiyle mayanın CO<sub>2</sub> üretimi artar (50-60°C'de maya inaktive olana kadar), gaz genişler, CO<sub>2</sub> buharlaşır, etanol çözünebilir hale geçer ve su buharlaşır. Hamur yeterli sıcaklığı ulaştıktan sonra nişasta

jelatinizasyonu ve protein denaturasyonu ile ekmek yapısı oluşur [3]. Toplam su kaybı, tekstür ve renk ekmek ürünlerinin başlıca kalite özelliklerindedir. Glutensiz ekmeğin kalite özelliklerini fermante hamurun reolojik özellikleri etkilemektedir [20].

Kontrol ve vakum fermantasyon ile üretilen glutensiz ekmeklerin kalite kriterleri Tablo 4'de gösterilmektedir. İstenirlik fonksiyonu yaklaşımı ile yapılan çok yanıtli optimizasyon işlemi ile amaç konvansiyonel ve vakumda fermante edilen hamur özelliklerinin birbirine benzer olmasıdır. Bu nedenle beklenildiği gibi son üründe belirlenen kalite özellikleri birbiri ile benzerdir. Kontrol ve vakum fermantasyon ile üretilen glutensiz ekmek örneklerinin toplam su kaybı, tekstür profil analizi, renk parametreleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli değildir ( $P > 0,05$ ).

Vakum fermantasyonla üretilen ekmeklerin kontrole göre daha yapışkan, daha yumuşak, daha az çiğnenebilir, esnek ve kohesif olduğu görülmüştür (Tablo 4). En belirgin farklılık vakum fermantasyon ile üretilen ekmeklerin yapışkanlık değerinde gözlemlenmiş, bu örneklerin daha yapışkan olduğu görülmüştür. HPMC, hidrofilik ve hidrofobik özellikleri ile fermantasyon sırasında hamurda ara yüzey aktivitesi ve ısıtma sırasında jel ağ yapısı oluşumuna neden olmaktadır [19]. Ortam basıncının düşmesiyle gaz kabarcıklarının hacmi artmış ve bu durumun HPMC ara yüzey özelliklerini zayıflatarak jel ağ yapısını etkileyebileceği düşünülmüştür. Böylece daha yapışkan ekmek iç yapısı oluşmuş olabilir ancak bu farklılık istatistiksel olarak önemli değildir ( $P > 0,05$ ). Hamurun reolojik özellikleri ile ilişkilendirildiğinde sıklık, konsistens, kohesiflik ve viskozite indeksi değeri daha düşük olan vakumda fermante edilen hamur (Tablo 3) ile elde edilen ekmek örneklerinin daha yumuşak ve daha düşük kohesiflik değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek konsistense sahip hamurlar, hamur yapısının sert olması nedeniyle gazların genleşmemesine ve daha sert ekmek elde edilmesine neden olmaktadır. Düşük konsistensli hamurlarda ise gevşek hamur yapısı gazların yapıda kalmayarak ekmek yapısının daha yumuşak olmasına neden olmaktadır [21]. Renk parametrelerinden a\* değeri ekmek kabuğunun esmerleşmesi ve kırmızılık değeri hakkında bilgi vermektedir [22]. İstatistiksel olarak anlamlı olmamasına rağmen vakum fermantasyonla üretilen ekmeklerin a\* değerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Glutensiz ekmek örneklerinin açık renkli olması tüketici beğenisini etkileyen önemli unsurlardandır. Bu nedenle daha esmer yani kırmızılık değeri daha yüksek kabuk rengi arzu edilmektedir. Vakum fermantasyon ile daha açık renkli glutensiz ekmek üretilmesi dezavantaj olarak değerlendirilebilir.

Yapılan bu çalışma ile,

- Ekmek üretiminde fermantasyon işlemi sırasında vakum fermantasyon koşulları istenirlik fonksiyonu yaklaşımı ile çok yanıtli olarak optimize edilmiştir. Optimum vakum basıncı (30 kPa) ve fermantasyon süresi (40 dk) parametrelerinde fermante edilen hamurun konvansiyonel yöntemle (atmosferik basınçta 45 dk süreyle gerçekleştirilmiştir) fermante edilmiş hamur ile benzer reolojik özelliklere sahip olduğu görülmüştür ( $P > 0,05$ ).
- Bu yöntemle fermantasyon işlemi daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Enerji sarfiyatının önemli bir kısmının gerçekleştirildiği fermantasyon aşamasında süre kısaltılması enerji tasarrufu açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ancak pompa kullanımının neden olduğu enerji sarfiyatı da dikkate alınarak maliyet analizi yapılmalıdır.
- Konvansiyonel yöntemle karşılaştırıldığında vakum fermantasyonla üretilen ekmek örneklerinin benzer kalite özelliklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma, glutensiz ekmek üretiminde vakum fermantasyonun uygulanabilirliğinin önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

#### Kaynakça

- [1] Gally, T., Rouaud, O., Jury, V., Havet, M., Ogé, A., Le-Bail, A. 2017. Proofing of bread dough assisted by ohmic heating. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 39, 55-62.
- [2] Struyf, N., Van der Maelen, E., Hemdane, S., Verspreet, J., Verstrepen, K. J., Courtin, C. M. 2017. Bread dough and baker's yeast: An uplifting synergy. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 850-867.
- [3] Martínez, M. M., Gómez, M. 2017. Rheological and microstructural evolution of the most common gluten-free flours and starches during bread fermentation and baking. *Journal of Food Engineering*, 197, 78-86.
- [4] Luo, D., Wu, R., Zhang, J., Zhang, K., Xu, B., Li, P., Li, X. 2018. Effects of ultrasound assisted dough fermentation on the quality of steamed bread. *Journal of Cereal Science*, 83, 147-152.
- [5] Panagiotou, S., Kontogianni, M. D. 2017. The economic burden of gluten-free products and gluten-free diet: a cost estimation analysis in Greece. *Journal Of Human Nutrition And Dietetics*, 30(6), 746-752.
- [6] Ozmutlu, O., Sumnu, G., Sahin, S. 2001. Assessment of proofing of bread dough in the microwave oven. *European Food Research and Technology*, 212(4), 487-490.
- [7] Mariscal, M., Bouchon, P. 2008. Comparison between atmospheric and vacuum frying of apple slices. *Food Chemistry*, 107(4), 1561-1569.
- [8] Belkova, B., Hradecky, J., Hurkova, K., Forstova, V., Vaclavik, L., Hajslova, J. 2018. Impact of vacuum frying on quality of potato crisps and frying oil. *Food Chemistry*, 241, 51-59.
- [9] Novotni, D., Špoljarić, I. V., Drakula, S., Čukelj, N., Voučko, B., Ščetar, M., Ćurić, D. 2017. Influence of barley sourdough and vacuum cooling on shelf life quality of partially baked bread. *Food Technology and Biotechnology*, 55(4), 464.
- [10] Ozturk, H. M., Ozturk, H. K., Koçar, G. 2017. Microbial analysis of meatballs cooled with vacuum and conventional cooling. *Journal of Food Science and Technology*, 54(9), 2825-2832.
- [11] da Silva, F. L., de Lima, J. P., Melo, L. S., da Silva, Y. S., Gouveia, S. T., Lopes, G. S., Matos, W. O. 2017. Comparison between boiling and vacuum cooking (sous-vide) in the bioaccessibility of minerals in bovine liver samples. *Food Research International*, 100, 566-571.
- [12] Tuta Şimşek, S. 2020. Evaluation of Partial-Vacuum Baking for Gluten-Free Bread: Effects on Quality Attributes and Storage Properties. *Journal of Cereal Science*, 91, 1-7.
- [13] Palazoğlu, T. K., Coşkun, Y., Tuta, S., Mogol, B. A., Gökmen, V. 2015. Effect of vacuum-combined baking of cookies on acrylamide content, texture and color. *European Food Research and Technology*, 240(1), 243-249.
- [14] Şimşek, S. T. 2019. Vacuum-combined baking to enhance quality properties of gluten-free cake: Multi-response optimization study. *LWT*, 116, 1-7.
- [15] Wang, J., Law, C. L., Nema, P. K., Zhao, J. H., Liu, Z. L., Deng, L. Z., Xiao, H. W. 2018. Pulsed vacuum drying enhances drying kinetics and quality of lemon slices. *Journal of Food Engineering*, 224, 129-138.
- [16] Gao, J., Tay, S. L., Koh, A. H. S., Zhou, W. 2017. Dough and bread made from high-and low-protein flours by vacuum mixing: Part 2. Yeast activity, dough proofing and bread quality. *Journal of Cereal Science*, 77, 275-283.
- [17] Korus, J., Witczak, M., Ziobro, R., Juszczak, L. 2009. The impact of resistant starch on characteristics of gluten-free dough and bread. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 988-995.
- [18] Ronda, F., Pérez-Quirce, S., Villanueva, M. 2017. Rheological properties of gluten-free bread doughs: relationship with bread quality. ss 297-334 Ahmed, J. ed. 2016. In *Advances in*

- food rheology and its applications, Woodhead Publishing, United Kingdom, 528s.
- [19] Lazaridou, A., Biliaderis, C. G. Gluten-Free Doughs: Rheological Properties, Testing Procedures, Methods and Potential Problems. Gallagher, E. Ed. 2009. Gluten-free food science and technology. John Wiley & Sons, United Kingdom, s. 246.
- [20] Jha, P. K., Chevallier, S., Cheio, J., Rawson, A., Le-Bail, A. 2017. Impact of resting time between mixing and shaping on the dough porosity and final cell distribution in sandwich bread. *Journal of Food Engineering*, 194, 15-23.
- [21] Martínez, M. M., Díaz, Á., Gómez, M. 2014. Effect of different microstructural features of soluble and insoluble fibres on gluten-free dough rheology and bread-making. *Journal of Food Engineering*, 142, 49-56.
- [22] Vouris, D. G., Lazaridou, A., Mandala, I. G., Biliaderis, C. G. 2018. Wheat bread quality attributes using jet milling flour fractions. *LWT*, 92, 540-547.

## Aerobik Ardışık Kesikli Reaktörde Nitrifikasyon İnhibisyonunun Reaktör Performansı ve Çıkış Suyu Kalitesi Üzerine Etkisi

Hüseyin YAZICI\*<sup>1</sup>, İrem USLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Aksu Mehmet Süreyya Demiraslan Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, 32510, Isparta, Türkiye

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

(Alınış / Received: 16.01.2020, Kabul / Accepted: 05.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Ardışık kesikli reaktör,  
Aktif çamur,  
Nitrifikasyon,  
İnhibisyon,  
Çıkış suyu kalitesi

**Özet:** Bu çalışmada aerobik ortam şartında işletilen laboratuvar ölçekli bir ardışık kesikli reaktörde (AKR) uygulanan nitrifikasyon inhibisyonunun reaktör performansına ve çıkış suyu kalitesine etkisi incelenmiştir. Başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonunun reaktör işletiminin 42. gününe kadar 250 mg/L ve sonrasında 500 mg/L olarak ayarlandığı sentetik atıksuyun beslendiği reaktörde 52 gün boyunca reaktörden çamur çekilmeden ve reaktördeki pH ayarlanmadan işletme yapılmıştır. Reaktör işletiminde ilk 42 günlük periyodun sonunda KOİ giderim verimi %93 ve çamur hacim indeksi (ÇHI) değeri 35,0 mL/g olarak hesaplanmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonunun 500 mg/L değerine artırılması ile birlikte reaktörde döngü sonlarında ölçülen pH değerlerinde ani bir düşüş yaşanmıştır. Bunun sonucunda arıtma veriminin ve reaktör performansının azalması nedeni ile reaktör işletimi 52. günde sonlandırılmıştır. Çıkış suyunun amonyum (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ve nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) konsantrasyonlarına ait sonuçlar AKR sisteminin çıkış sularından nütrient geri kazanım potansiyelini artırmak üzere nitrifikasyon inhibisyonunun alternatif bir yaklaşım olarak potansiyelinin bulunduğunu ortaya koymuştur.

## The Effect of Nitrification Inhibition on Reactor Performance and Effluent Quality in an Aerobic Sequencing Batch Reactor

### Keywords

Sequencing batch reactor,  
Activated sludge,  
Nitrification,  
Inhibition,  
Effluent quality

**Abstract:** In this study, the effect of the nitrification inhibition applied in a lab-scale aerobic sequencing batch reactor (SBR) on the reactor performance and effluent quality was investigated. Reactor operation was carried out during 52 days without wasting any reactor sludge and adjusting pH in the reactor, where a synthetic wastewater solution with an initial chemical oxygen demand (COD) concentration of 250 mg/L until the 42<sup>nd</sup> day of reactor operation and then adjusted to 500 mg/L was fed. According to the results, COD removal efficiency and sludge volume index (SVI) value was calculated as 93% and 35.0 mL/g, respectively, at the end of the day 42<sup>nd</sup> of the reactor operation. As the initial COD concentration was increased to 500 mg/L, there was a sudden drop in pH values measured at the end of each cycle in the reactor. As a result of this, the reactor operation was terminated on the day 52<sup>nd</sup> due to the decrease in the treatment efficiency and the reactor performance. The obtained results of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) concentration in the effluent of the SBR system showed that nitrification inhibition had a potential as an alternative approach to increase the potential of nutrient recovery.

\*İlgili yazar: huseyinyazici@isparta.edu.tr

## 1. Giriş

Atık akımlarında mevcut bulunan nütrientler ağırlıklı olarak karbon (C), azot (N) ve fosfor (P) bileşikleridir. Her üçü de çeşitli yaşam formlarının temel dayanağı olmaları bakımından önemlidir. N ve P hücredeki DNA'nın, aminoasitlerin ve klorofillerin önemli bileşenleridir. P ökaryotik hücrelerde adenozin trifosfat (ATP) formunda bulunarak hücrelerin enerji sirkülasyonu üzerinde önemli rol oynar [1]. N ise küresel N döngüsü yoluyla bitki gelişiminde ve besin kaynağı sağlanmasında önemli roller oynayarak canlılar için gerekli olan besinin sağlanması işinde rol oynar [2].

Birçok atıksu yüksek miktarda nütrientleri içermektedir ve bu nütrientler sucul ortamda yaşayan mikroorganizmaların gelişimini ve aynı zamanda suların çözünmüş oksijen ihtiyacını da artırmaktadır. Atıksuların doğru arıtma yöntemleri uygulanmadan deşarj edildiğı alıcı ortamlarda zamanla septik şartlar meydana gelirken atıksuların içerisinde bulunan çözünmüş ya da askıda organik maddelerin parçalanması sonucunda da kötü koku oluşmaktadır. [3].

Nütrientlerin yüzeysel sulara deşarjı ile oluşan tehlikelere karşı artan toplumsal farkındalık N ve P'nin atıksulardan gideriminin sağlanması veya iyileştirilmesi için yerel yönetimler üzerinde baskı oluşturmaktadır. Nütrient giderimi konusunda řu anki amaç nütrientlerin giderimini en hafif sosyal ve çevresel etkiye sebep olacak şekilde en düşük maliyetle tamamlamaktır. Bu üç alanda (sosyal, çevresel ve ekonomik etki) meydana gelecek olumsuz durumları hafifletmek, yerel yönetimlere atıksu arıtımında sürdürülebilirlik yaklaşımı sergilemeyi sağlar. Son 20 yılda tüm dünyada araştırmacılar ve uygulayıcılar konvansiyonel prosesler üzerinde birçok iyileştirme yapmıştır ve mevcut arıtma seviyesinin üstüne çıkan ve düşük işletme maliyeti potansiyeli olan birçok yeni teknoloji geliştirmiştir. Bu prosesler enerji ihtiyacını önemli düzeyde azaltan N giderimini ve atıksudan enerji üretimini sağlayan proseslerin yanı sıra suyun ve nütrientlerin geri kazanımını ve tekrar kullanımını sağlayan prosesleri içermektedir [4].

Kanada'daki atıksu arıtma tesislerinin arıtma seviyesinin oldukça çeşitli olduğu ve her bölge için farklı nütrient deşarj mevzuatlarına ve değışken seviyelerde alıcı su ortamı hassasiyetine sebep olduğu tespit edilmiştir [4]. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki tesislerin birçoğunun ise yalnızca organik madde giderimi yaptığı ve N ve P gibi nütrientlerin giderimi hususundaki artan baskıların optimizasyon ve kontrol teşkil eden karmaşık prosesler gerektirdiğı belirtilmiştir [5]. Anlaşıldığı üzere nütrientlerin sosyal, çevresel ve ekonomik anlamda en hafif etkilere sebep olacak şekilde atıksulardan giderimini sağlayabilecek teknolojiler bulunmasına rağmen arıtma tesisleri açısından deşarj

standartlarının farklılık göstermesinin en önemli nedenlerinin başında yasal mevzuatların bağılayıcılık durumu gelmektedir.

Evsel atıksuların arıtılması ile ilgili olarak ülkemizdeki durum ise Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından yayımlanan Belediye Atıksu Göstergelerinde belirtilen rakamlar ile açıklanabilir [6]. Buna göre geçmiş 20 yılda ülkemizde hem arıtma tesislerinde arıtılan atıksu miktarının hem de ileri arıtma sistemlerinde arıtılan atıksu miktarının arttığı görülmüştür. Bu gelişmelerle birlikte geçmiş 20 yıldan bu yana hiç arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilen veya arıtılan atıksuların ileri arıtma tesisleri haricindeki tesislerden alıcı ortama deşarj edilen miktarlarından dolayı özellikle N ve P kaynaklı kirliliğin alıcı ortamlarda meydana getirdiğı ekolojik problemler de ayrıca göz önüne alınabilir.

Ülkemizde evsel nitelikli atıksuların arıtılması ile ilgili deşarj standartlarının yer aldığı mevzuatlar [7-10] incelendiğinde ise arıtma tesislerinden yapılacak deşarjelerde alıcı ortamın ötrofikasyon yönünden hassas olup olmadığı değerlendirilmekle birlikte hassas olmayan alanlar kapsamına giren alıcı ortamlara yapılacak deşarjlar için arıtma tesislerinin N ve P giderimi açısından herhangi bir standarda tabi olmadığı anlaşılmaktadır. Hassas alanlara deşarj yapan tesisler için ise N ve P giderimi açısından kısıtlayıcı hükümlerin bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu kapsamda mevcut tesis tasarımları ile N ve P giderimi açısından deşarj standartlarını sağlamakla meşgul olan tesislerde çıkış suyunun bu parametreler açısından nasıl daha kaliteli hale getirilmesi gerektiğı hususu ön plana çıkmaktadır.

Tüm dünya genelinde su kalitesi mevzuatları alıcı su ortamlarındaki ötrofikasyon problemlerinin üstesinden gelmek üzere nütrient giderimi ile ilgili standartları artırmıştır [11]. Nütrientlerin çevreye deşarjını kısıtlamak üzere artan yasal baskılar hem çıkış suyu deşarjları hem de arıtma çamurlarının arazi uygulamaları açısından izin verilebilir limitlerin daha da sıkılaşmasına yol açmıştır. Bu durum nihayetinde özellikle kısıtlı P kaynaklarının korunması gerektiğı hususundaki ihtiyaç için farkındalık artışı ile birlikte birçok ülkenin nütrient geri kazanımı konusuna karşı ilgisinde artışa sebep olmuştur [12]. Nüfus artışı, azalan doğal kaynaklar ve iklim değışikliğı konuları atıksu arıtımı endüstrisinde bir paradigma değışimine gitmeyi gerektirmiştir. Bu gereksinimler özellikle arıtma tesisi çamurlarının yalnızca bertaraf edilmesi gereken bir atık olarak değıl, önemli bir kaynak olarak düşünülmesini sağlamaktadır. Nütrient geri kazanımı řu an kaynakların geri kazanımı açısından düşük maliyetli ve çevre açısından sürdürülebilir stratejilerden biri olarak araştırılmaktadır [13].

Bu çalışmaya konu olan ilgili literatürün incelenmesi sonucunda nütrient geri kazanımı çalışmaları açısından temel yaklaşımın ağırlıklı olarak nütrient

gideriminin yapıldığı tesislerde çamurdan (biyokütleden) geri kazanım ya da arıtılmamış atıksulardan kaynağında geri kazanım şeklinde olduğu ve çalışmaların ağırlıklı olarak yalnızca P geri kazanımı üzerine yoğunlaştığı gözlenmiştir. Ancak nütrient gideriminin yapılmadığı karbon giderimi üzerine odaklanmış proseslerin çıkış sularından nütrient geri kazanımını temsil edecek çalışmaların yok denecek kadar az sayıda olduğu gözlenmiştir. Bu tespitlerden hareketle çalışmada nütrient gideriminin yapılmadığı bir evsel atıksu arıtma tesisinin çıkış sularından P ile birlikte N geri kazanım potansiyeli laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR) sisteminde araştırılmıştır. Öte yandan çıkış sularında amonyum (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) konsantrasyonunda artış sağlanması amacı ile karbon giderimi sürecinde gerçekte nitrikasyonun inhibe edilmesinin çıkış sularından nütrient geri kazanımı potansiyeline olan etkisi literatürde yapılan çalışmalarda araştırılmamıştır. Bu yaklaşım, gerçekteştirilen çalışmanın özgünlüğünü oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında aerobik ortam şartında doldur-boşalt şeklinde işletilen laboratuvar ölçekli bir AKR'de nitrikasyon inhibisyonunun reaktör performansı ve çıkış suyu kalitesi üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada reaktör işletimi aşamaları, sentetik atıksu ile beslenen ve aerobik şartlar altında işletilen bir AKR'de nitrikasyon inhibisyonu uygulanmasının reaktör performansı ve çıkış suyu kalitesi üzerine etkisini incelemek üzere farklı işletme stratejilerini kapsamaktadır. Bu stratejiler, hızlı çökebilir ve arıtma performansı yüksek olan bir aktif çamur elde etmek üzere on beş günlük alıştırma aşaması boyunca beş günlük aşamalar halinde uygulanmıştır. Reaktör işletimi, ilk 15 günü alıştırma aşaması olmak üzere toplam 52 gün yürütölmüştür. Reaktör işletiminin ilk 44 gününde sentetik atıksudaki başlangıç KOİ konsantrasyonu 250 mg/L ve 44. günden itibaren 500 mg/L olarak ayarlanmıştır. Çalışma süresince reaktörde uygulanan işletme stratejilerinin, CHİ değerinin ve çıkış suyunun askıda katı madde (AKM) ve KOİ konsantrasyonunun oldukça düşük olmasına sebep olacağı tahmin edildiğinden biyokütlenin mümkün olduğu kadar reaktörde alıkonması (yüksek çamur yaşı (SRT) şartlarında işletim) hedeflenmiştir. Bu nedenle tüm işletme süresi boyunca döngü sonlarında reaktörden çamur atılmadan işletme yapılmıştır. Ayrıca döngü başlarında karışık sıvıda başlangıç pH değerini ayarlanmamıştır.

### 2.1. Reaktör işletimi

Reaktör işletiminde kullanılan aşı çamuru Antalya Lara İleri Atıksu Arıtma Tesisi'nin havalandırma havuzundan temin edilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar boyunca 5,0 L çalışma hacmine sahip aerobik modda işletilen bir AKR kullanılmıştır.

Reaktörün 15 günlük alıştırma aşamasında ve sonrasındaki işletme aşamasında döngü süreleri, sentetik atıksu hacmi ve hesaplanan hidrolik bekleme süreleri (HRT) Çizelge 1'de görölmektedir. Alıştırma aşaması boyunca ve sonrasındaki işletme aşaması boyunca günde 12 saatlik bir döngü uzun döngü olarak sabit şekilde uygulanmıştır. Alıştırma aşamasının altıncı gününden itibaren diğer 12 saatlik döngü ise beş gün boyunca günde 6 saatlik iki döngü halinde ve on birinci günden itibaren beş gün boyunca günde 4 saatlik üç döngü halinde kısa döngü olarak uygulanmıştır. Reaktöre sentetik atıksu beslemesi alıştırma aşamasının ilk 5 gününde 2,5 L/döngü ve 6. günden itibaren tüm işletme aşamaları boyunca 3 L/döngü hacminde yapılmıştır. Alıştırma aşaması boyunca kademeli olarak hem döngü sürelerinin kısaltılması ile hem de sentetik atıksu hacminin artırılması ile HRT kısaltılarak aktif çamurun çökme performansının iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Her bir döngüyü oluşturan aşamalar Çizelge 1'de görölmektedir. Tüm reaktör işletimi boyunca doldurma işlemi, havalandırma işleminin ilk 10 dakikası boyunca havalandırma başlatıldığı anda reaktörde karıştırma yapılmadan yürütölmüştür. Alıştırma aşamasında aktif çamurun çöktürölmesi işlemi 1. günde 19 dk. olmak üzere ilk 10 gün boyunca birer dakikalık azalmalarla 10. gün sonunda 10 dk. olacak şekilde yürütölmüştür. Devam eden günlerde çöktürme süresi reaktör işletimi sonlandırılana kadar 10 dk. olarak uygulanmıştır. Havalandırma işlemi ise alıştırma aşamasında çöktürme süresinin ilk 5 günde birer dakika kısaltılmasına bağlı olarak 691-695 dk., 6-10 günlük aşamada 12 saatlik döngülerde 696-700 dk ve 6 saatlik döngülerde 336-340 dk ve sonraki tüm işletme aşaması boyunca reaktör işletimi sonlandırılana kadar 12 saatlik döngülerde 700 dk. ve 4 saatlik döngülerde 220 dk olacak şekilde uygulanmıştır. Döngü sonlarında çıkış suyu olarak reaktörden boşaltılan hacmin yerine her döngünün başlangıcında taze sentetik atıksu reaktöre eklenmiştir. Sentetik atıksuyun ve arıtılan çıkış suyunun doldurma-boşaltma işlemleri için bir adet çift yönlü olarak (saat yönünde ve saat yönünün tersine) ve bir adet tek yönlü çalışan peristaltik pompa kullanılmıştır. Aerobik aşamalar boyunca karıştırma işlemi, reaktörün tabanından bir manyetik karıştırıcı vasıtası ile 900 devir/dk sabit hızda yürütölmüştür. Aerobik aşamalar boyunca havalandırma işlemi, reaktörün taban çevresini dolaşan çubuk şekilli esneyebilir bir akvaryum difüzörü yardımıyla yapılmıştır. Hava kaynağı olarak hava debisinin ayarlanmasına imkan sağlayan akvaryum havalandırıcısı kullanılmıştır. Reaktöre sağlanan havanın debisi, reaktördeki karışık sıvıda ölçölen çözönmüş oksijen konsantrasyonu  $\geq 5$  mg/L seviyesinde olacak şekilde en az 1 L/dk debide hava sağlanarak bir hava debimetresi aracılığı ile kontrol edilmiştir. Hava debisinin 1 L/dk değerinin altına düştüğü durumlarda veya reaktörün cam yüzeyinde biyofilm gelişmesi durumlarında haftalık olarak difüzör ve iç aksam temizliği yapılmıştır.

**Çizelge 1.** Reaktör işletiminde döngü süreleri ve HRT değerleri

	Aıştırma Aşaması			Aıştırma Aşaması Sonrası
	0-5 gün	6-10 gün	11-15 gün	
<b>Döngü süresi (saat)/gün</b>	12+12	12+6+6	12+4+4+4	12+4+4+4
<b>Döngü aşamaları (süre, dk.)</b>				
Havalandırma	691-695	696-700 / 336-340	700 / 220	700 / 220
Çöktürme	19-15	14-10	10	10
Boşaltma	10	10	10	10
<b>Sentetik atıksu hacmi (L/döngü)</b>	2,5	3	3	3
<b>HRT (saat)</b>	24	20 <sup>a</sup>	20 <sup>a</sup>	20 <sup>a</sup>
		10 <sup>b</sup>	6,66 <sup>c</sup>	6,66 <sup>c</sup>
<b>Ortalama HRT (saat)</b>	24	15	13,33	13,33

<sup>a</sup>: 6. günden itibaren 12 saatlik döngülere karşılık gelen HRT;

<sup>b</sup>: 6-10. günlerde 6 saatlik döngülere karşılık gelen HRT;

<sup>c</sup>: 11. günden itibaren 4 saatlik döngülere karşılık gelen HRT

Karışık sıvıdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu reaktör temizliğinden önce ve sonra Milwaukee MW600 marka oksijen metre yardımıyla ölçülmüştür. Tüm reaktör işletiminde pH ölçümleri Milwaukee Mi150 model pH metre ile yapılmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonunun 500 ve 750 mg/L olduğu deneysel aşamadaki çalışmalar boyunca reaktöre sentetik atıksu beslemesi yapıldıktan sonra her döngü başında karışık sıvıda ölçülen pH değerinin <7,0 olarak ölçüldüğü her durumda 1 N NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılarak pH değerinin 7,0-7,3 aralığında olması sağlanmıştır. Reaktördeki sıcaklık kontrol edilmemiştir fakat aktüel sıcaklık her döngü başında ve sonunda pH ölçümleri ile birlikte izlenmiştir.

## 2.2. Sentetik atıksu

Her döngüde doldurma aşamasının başlangıcı ile birlikte reaktöre eklenen sentetik atıksuyun bileşimi Çizelge 2'de verilmektedir. Sentetik atıksuyun bileşimini oluşturan bileşiklerin bir kısmının konsantrasyonu tüm deneysel çalışmalar boyunca sabit olarak ayarlanmıştır. Diğer bileşiklerin konsantrasyonu ise çalışmanın amacına veya sentetik atıksu çözeltisi hazırlamadaki yaklaşıma göre değişkenlik göstermiştir.

Sentetik atıksu, bileşimleri birbirinden farklı olan farklı hacimlerdeki A ve B çözeltileri halinde dört döngülük stok çözeltiler halinde hazırlanmıştır. Her döngü başında 0,75 L A çözeltisi, 2 L B çözeltisi ve 0,25 L NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi nihai çözeltiyi oluşturmak üzere sırası ile reaktöre beslenmiştir. Aıştırma aşamasının ilk 5 gününde toplam sentetik atıksu hacmi 2,5 L olduğundan A, B ve NH<sub>4</sub>Cl çözeltileri 3 L'lik toplam hacim içerisindeki hacimlerine oranlanarak hazırlanmıştır. B çözeltisi 4 mL/L hacimde iz element çözeltisi içermiştir. İz element çözeltisi A ve B çözeltilerinden ayrı 1 L'lik stok bir çözelti halinde hazırlanıp stok B çözeltisinin hazırlanmasından sonra B çözeltisine ilave edilmiştir. İz elementi oluşturan bileşiklerin miktarları Lu vd. [14] tarafından belirtildiği şekilde ayarlanmıştır. Nitrikasyon inhibisyonunun sağlandığı çalışmalarda

sentetik atıksuya dahil edilen alitiyüre (ATU, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S) 8 mg/L [15] konsantrasyonunda B çözeltisine dahil edilmiştir.

**Çizelge 2.** Stok sentetik atıksu çözeltisinin bileşimi

<b>NH<sub>4</sub>Cl Çözeltisi (0,25 L/döngü)</b>
NH <sub>4</sub> Cl (Azot kaynağı)*
<b>A Çözeltisi (0,75 L/döngü)</b>
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O (Karbon kaynağı)*
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (Fosfor kaynağı)*
<b>B Çözeltisi (2 L/döngü)</b>
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (Magnezyum kaynağı)*
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (Kalsiyum kaynağı)*
ATU: 8 mg/L (Nitrikasyon inhibisyonu durumunda)
KCl (Potasyum kaynağı): 40 mg/L
<b>İz elementler (mg/L)</b>
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O: 30
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O: 1500
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O: 120
KI: 180
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 150
MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O: 120
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O: 60
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O: 150
EDTA: 10.000

\*: Miktarları değişken olan bileşikler

Konsantrasyonları değişken olan bileşiklerin miktarları belirlenirken üç husus göz önüne alınmıştır:

- Reaktörün farklı organik yükleme hızı (OYH) şartlarında işletilecek olmasından dolayı sentetik atıksudaki başlangıç KOİ konsantrasyonunun değişkenlik göstermesi,
- Başlangıç KOİ konsantrasyonunun değişmesinden dolayı C/N/P oranına dayalı olarak başlangıç N ve P konsantrasyonlarının değişmesi,
- Sentetik atıksu kompozisyonunda göz önüne alınması gereken tek değerlikli (NH<sup>4+</sup> ve K<sup>+</sup>) ve iki değerlikli (magnezyum (Mg<sup>2+</sup>) ve kalsiyum (Ca<sup>2+</sup>)) katyonlardan ileri gelen toplam tek değerlikli iyon (ΣM) konsantrasyonu (meq/L) ve toplam iki değerlikli iyon (ΣD) konsantrasyonu (meq/L) arasındaki konsantrasyon dengesi ve Mg<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> iyonlarının kendi arasındaki konsantrasyon dengesi.



**Çizelge 3.** Sentetik atıksu bileşiminde miktarları değişken olan bileşiklerin miktarları

Bileşik					OYH	ΣM <sup>(c)</sup> :ΣD
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cl	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O		
258 mg/L (KOİ: 250 mg/L) (C: 93 mg/L)	35,5 mg/L (N: 9,3 mg/L) (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 12,0 mg/L) (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 0,66 meq/L)	20,4 mg/L (P: 4,65 mg/L) (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 14,3 mg/L) (K <sup>+</sup> : 0,150 meq/L)	55,4 mg/L (Mg <sup>2+</sup> : 0,45 meq/L)	33,0 mg/L (Ca <sup>2+</sup> : 0,45 meq/L)	0,25 <sup>(a)</sup> 0,45 <sup>(b)</sup> 0,6 <sup>(c)</sup>	1,35:0,9

(a): Alistırma aşamasının 1-5. günlerindeki OYH (kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün) değeri; (b): Alistırma aşamasının 6-10. günlerindeki OYH değeri; (c): Alistırma aşamasının 11-15. günlerindeki OYH değeri.

(\*) : Sentetik atıksudaki 40 mg/L KCl bileşiğinden ileri gelen K<sup>+</sup> konsantrasyonu 0,536 meq/L olarak hesaplanmaktadır.

Sentetik atıksu bileşimi belirlenirken tüm deneysel çalışmalar boyunca C/N/P konsantrasyonları 100/10/5 oranında, ΣM/ΣD=1,5 oranında ve Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> iyonlarının oranı 1:1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Buna göre çalışmanın farklı aşamalarında miktarları değişkenlik gösteren bileşiklerin miktarları hesaplanarak Çizelge 3'te sunulmuştur.

### 2.3. Örnekleme ve analiz prosedürleri

Tüm analizler hem alıştırma aşamasında hem de sonrasında devam eden işletme aşamasında iki günde bir kez yapılmıştır. Analizlerin yapıldığı günlerde hem 12 saatlik uzun döngülerin hem de 4 ve 6 saatlik kısa döngülerin sonunda örnekleme yapılarak analizler yapılmıştır. Örnekler herhangi bir döngünün sonunda toplam örnek hacmi 25 mL olacak şekilde reaktör tam karışım halindeyken alınmıştır. Analizler, ilgili analiz prosedürünün gerektirdiği şekilde karışık sıvı örneklerinden direkt olarak veya karışık sıvının filtrelenmesi ile elde edilen filtrat örnekleri üzerinden yürütülmüştür. Çamur hacim indeksi (ÇHİ) analizlerinde örnekleme yapıldığı döngünün sonunda reaktör tam karışım halindeyken 1 L karışık sıvı örneği alınmıştır. Imhoff hunisinde çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra çöken çamurun üst kısmında kalan sıvı kısım drene edilmiştir ve kalan çamur yeni döngü başlamadan önce reaktöre tekrar dahil edilmiştir. Böylelikle ÇHİ analizi için yapılan örneklemeden ileri gelecek olası biyokütle kaybı önlenmiştir. Örnekler alındıktan hemen sonra bekletilmeden ilgili analiz prosedürü doğrultusunda analizlere tabi tutulmuştur. Karışık sıvı örneklerinde karışık sıvı askıda madde (MLSS), karışık sıvı uçucu askıda katı madde (MLVSS) ve ÇHİ analizleri, filtrat örneklerinde ise KOİ, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> analizleri yapılmıştır.

AKM-MLSS analizleri APHA 2540D yöntemine [16] göre yapılmıştır. Bu prosedürde filtre kağıdı olarak Millipore AP40 ve kurutma işlemi için Nüve FN500 etüv kullanılmıştır. Filtre kağıtlarının daralarının belirlenmesi, kurutma ve yakma işlemleri sonrasında ağırlıkların belirlenmesi işlemleri Radwag AS220/C12 hassas terazide gerçekleştirilmiştir. MLVSS analizleri APHA 2540E yöntemine [16] göre yapılmıştır. Yakma işlemleri Protherm PLF 110/6 kül fırınında yürütülmüştür. ÇHİ analizleri APHA 2710D yöntemine göre yapılmıştır [16]. Çöken çamur hacmini belirlemek üzere Imhoff hunisi kullanılarak çökebilir katıların volümetrik testi (2540F)

uygulanmıştır. Bu metoda göre ham numune Imhoff hunisinin 1 L ölçü çizgisine kadar doldurulduktan sonra 1 saat süre ile çöktürme uygulanmıştır ve süre sonunda çöken çamur hacmi mL cinsinden huniden okunarak kaydedilmiştir. KOİ ölçümleri APHA 5220D yönteminde [16] belirtildiği şekilde kapalı reflüks kolorimetrik yöntemine göre spektrofotometrede (WTW, SpektroFlex 6100 VIS) 600 nm ve 420 nm dalga boylarında referans çözeltilere karşı absorbans okuması yapılarak oluşturulan kalibrasyon eğrileri üzerinden yürütülmüştür. KOİ konsantrasyonunun 90 mg/L değerinden büyük olduğu tahmin edilen örnekler için 600 nm ve KOİ konsantrasyonunun 90 mg/L değerinden küçük olduğu tahmin edilen örnekler için 420 nm dalga boylarında okuma yapılmıştır. Örnek tüpü içerisine reaktifler ve örnek eklendikten sonra oluşan karışım 2 saat süre ile 150 °C'de termoreaktörde (WTW, CR2200) ısıtılmıştır. Süre sonunda tüpler oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen okuma sonuçları, 600 nm ve 420 nm dalga boyları için önceden oluşturulmuş kalibrasyon grafiklerine göre değerlendirilerek örneğin KOİ konsantrasyonu tespit edilmiştir. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> konsantrasyonları spektrofotometrede (WTW SpectroFlex 6100) Merck test kitleri kullanılarak kolorimetrik olarak belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan test kitleri ve ölçüm aralıkları Çizelge 4'te verilmektedir:

**Çizelge 4.** Kolorimetrik analizler

Parametre	Prosedür	Ölçüm Aralığı (mg/L)
Amonyum (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Merck 114752	0,01-3
Fosfat (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	Merck 114842	0,5-30
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Merck 109713	0,10-25
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Merck 114776	0,002-1
Kalsiyum (Ca <sup>2+</sup> )	Merck 114815	5-160
Magnezyum (Mg <sup>2+</sup> )	Merck 100815	5-75

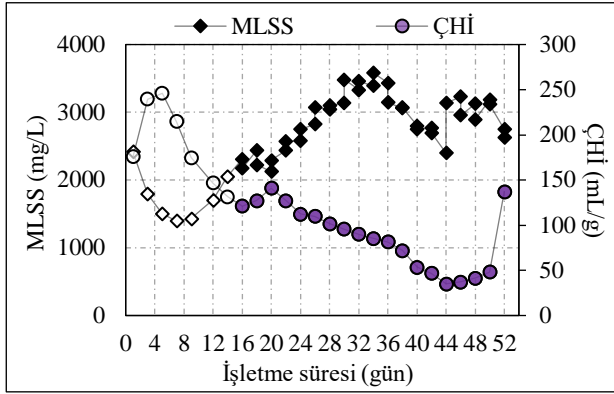
### 3. Bulgular

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların sunulduğu Şekil 1-7'deki grafik eğrilerinde beyaz dolgu ile gösterilen sonuçlar ilk 15 günlük alıştırma aşamasına aittir.

#### 3.1. Reaktör performansı

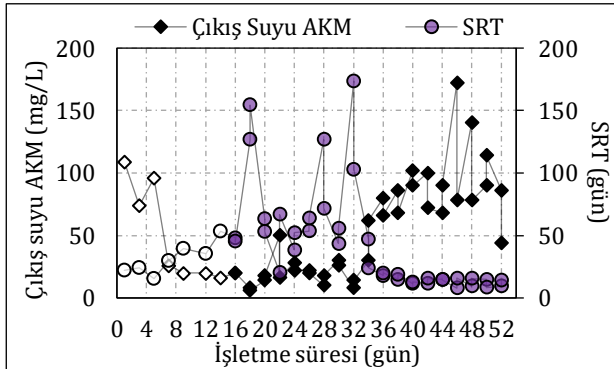
Reaktör performansı esas olarak aktif çamurun MLSS konsantrasyonundaki değişim, çamurun çökme performansı ve KOİ giderim verimi esas alınarak

değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre alıştırma aşamasının ilk 5 gününde ÇHİ 175 mL/g değerinden 246 mL/g değerine artmıştır. MLSS konsantrasyonu ise çamurun çökme performansında meydana gelen azalma nedeniyle başlangıç değeri olan 2420 mg/L'den 1396 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 1). Yaşanan biyokütle kaybı aynı zamanda çıkış suyunun AKM konsantrasyonunun nispeten yüksek olması (75-110 mg/L aralığında) ile doğrulanabilmektedir (Şekil 2). Alıştırma aşamasının kalan 10 günlük aşamasında ise MLSS konsantrasyonu ve çamur çökme performansı kademeli olarak artış göstermiştir. Bu aşamanın sonunda (14. günde) MLSS konsantrasyonu 2056 mg/L değerine yükselmiştir ve ÇHİ değeri 131 mL/g değerine azalmıştır. Bu durum nihai olarak çıkış suyunun AKM konsantrasyonunun azalmasına (14. günde 16 mg/L) sebep olarak oldukça berrak bir çıkış suyu elde edilmesi ile sonuçlanmıştır.



Şekil 1. Reaktörün MLSS ve ÇHİ profilleri.

Alıştırma aşamasından sonraki işletme sürecine ait sonuçlar değerlendirildiğinde ise reaktör işletiminin 36. gününe kadar MLSS konsantrasyonunda kademeli olarak artış (3148 mg/L) ve sonrasında 44. güne kadar azalma (2400 mg/L) meydana geldiği görülmektedir (Şekil 1). Bu aşamada ÇHİ değeri 44. güne kadar kademeli olarak azalma (44. günde 35 mL/g) göstermesine rağmen 36-44. günler arasında çıkış suyunun AKM konsantrasyonunda artış (66-102 mg/L aralığında, ortalama 81,5 mg/L) meydana gelmiştir ve dolayısıyla MLSS konsantrasyonu bu aşamada azalmıştır.



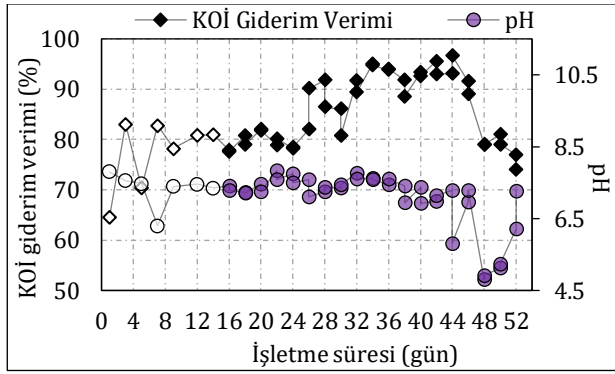
Şekil 2. Reaktörün çıkış suyu AKM ve SRT profili.

Başlangıç KOİ konsantrasyonunun artması ile birlikte MLSS konsantrasyonunda 48. güne kadar bir artış meydana gelmiş fakat bu süreçten sonra reaktördeki işletme şartlarının bozulması nedeni ile 52. günde reaktör işletimi sonlandırılmıştır. 52 günlük tüm işletme süresi boyunca döngü başlarında karışık sıvının pH değerinin ayarlanmadan işletme yapılması sebebi ile döngü sonu pH değerleri başlangıç KOİ konsantrasyonunun artırılması ile birlikte önemli ölçüde azalmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonunun artırıldığı aşamaya kadar tüm işletme süresince (44. güne kadar) döngü sonlarında ölçülen pH değerleri 6,93-7,83 aralığında değişim gösterirken KOİ konsantrasyonunun artırılmasından sonraki aşamada döngü sonlarında kaydedilen pH değerleri 4,8-6,0 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 3). Karışık sıvı örneklerinin mikroskop altında incelenmesi sonucunda pH değerinde yaşanan bu ani düşüş ile birlikte filamentli mikroorganizmaların popülasyonunda artış meydana geldiği görülmüştür. Öte yandan çamurun rengi açık sarı renkten orijinal rengi olan koyu kahverengiye değişmiştir.

Reaktörde meydana gelen değişimler neticesinde çamurun çökme performansı azalmıştır. Bu aşamada ÇHİ değerinin 35 mL/g değerinden 136 mL/g değerine kademeli olarak artması (Şekil 1) sonucunda çamurun çökme performansında meydana gelen azalma birlikte çıkış suyunun boşaltılması esnasında yaşanan biyokütle kaybından dolayı MLSS konsantrasyonunda kademeli olarak azalma (52. günde 2628 mg/L) (Şekil 1) ve çıkış suyu AKM konsantrasyonunda kademeli olarak artış (ortalama 99 mg/L, Çizelge 5) meydana gelmiştir (Şekil 2). Reaktördeki işletme şartlarının bozulması neticesinde KOİ giderim verimi de 44-52. günler arasında %97 değerinden kademeli olarak %74 değerine azalmıştır (Şekil 3). Reaktör işletimi sonlandırılmadan önce 50-52. günler arasında döngü sonlarında 150 mL çamur çekilmesine ve döngü başlarında karışık sıvının pH değeri 7,0-7,3 olacak şekilde ayarlanmasına rağmen reaktör şartları iyileştirilememiştir.

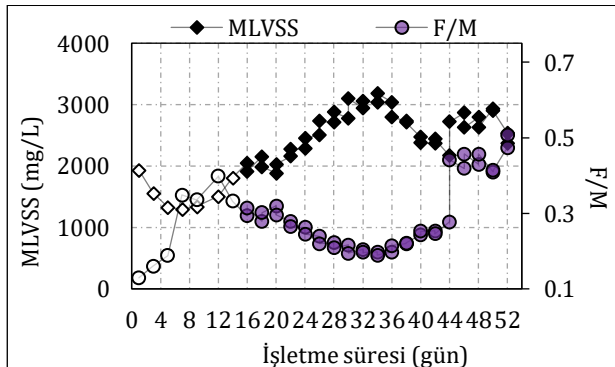
Reaktördeki SRT değeri reaktörden çamur atılmadığı için karışık sıvının MLSS konsantrasyonuna ve çıkış suyunun AKM konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermiştir. İlk 15 günlük alıştırma aşamasında MLSS ve çıkış suyunun AKM konsantrasyonu çamurun çökme performansındaki değişime bağlı olarak dalgalanma yaptığından dolayı SRT değeri önce azalan ve daha sonra artan bir değişim göstermiştir (Şekil 2). Bu aşama için hesaplanan SRT değerleri 15-53 gün aralığındadır ve ortalama olarak 31,5 gün olarak hesaplanmıştır. Alıştırma aşamasından sonraki süreçte karışık sıvının MLSS konsantrasyonunun kademeli olarak arttığı ve çıkış suyunun AKM konsantrasyonunun nispeten daha düşük olduğu 16-36. günler arasında SRT değerleri 20-173 gün aralığında değişim göstermiş ve ortalama olarak 71,6 gün olarak hesaplanmıştır. Bu aşamada SRT değerlerinin nispeten yüksek olması,

daha önce bahsedildiği gibi flok yapısında sonradan meydana gelen bozulmanın sebebi olduğu düşüncesini desteklemektedir. 36-42. günler arasında flok yapısının bozulması ile birlikte çıkış suyunun AKM konsantrasyonundaki artışa ve MLSS konsantrasyonundaki azalmaya bağlı olarak SRT değerleri 11,4-19,8 gün aralığında değişim göstermiş ve ortalama olarak 15,2 gün olarak hesaplanmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonunun artırıldığı 44-52. günler arasında MLSS konsantrasyonu nispeten artmış olmasına rağmen çamur çökme performansının azalmasından dolayı çıkış suyu AKM konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak SRT değerleri bu aşamada 7,8-15,4 gün aralığında değişim göstermiştir ve ortalama olarak 12,2 gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. Reaktörün KOİ giderim verimi ve döngü sonunda ölçülen pH değerleri.

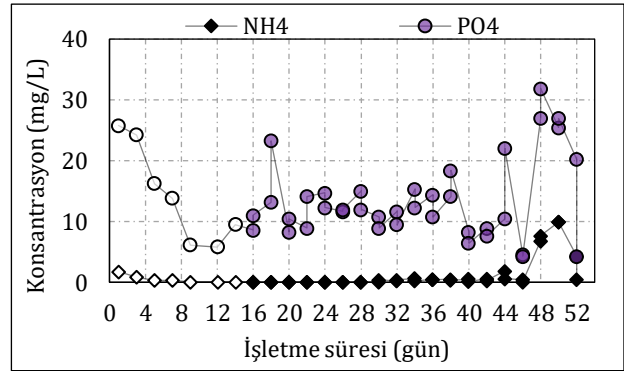
Reaktörün MLVSS konsantrasyonu ve F/M oranı değişimleri Şekil 4'te görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre MLVSS konsantrasyonundaki değişim karışık sıvının MLSS konsantrasyonunun değişimine orantılı olarak değişim göstermiştir. 52 günlük tüm işletme süresi boyunca MLVSS/MLSS oranı (veri gösterilmemiştir) ortalama olarak %89 olarak hesaplanmıştır. F/M oranı ise alıştırma aşamasında OYH değerindeki kademeli artışa ve MLSS konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak dalgalanma göstermiştir. Hesaplanan ortalama F/M oranları alıştırma aşamasında beşer günlük aşamalar için sırası ile 0,16, 0,35 ve 0,36 kg KOİ/kg MLVSS.gün olarak elde edilmiştir. Alıştırma aşamasından sonraki aşamada ortalama F/M değerleri ise OYH değerinin artırıldığı 44. güne kadar 0,24 kg KOİ/kg MLVSS.gün ve işletmenin sonraki aşaması için ise 0,44 kg KOİ/kg MLVSS.gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. Reaktörün MLVSS ve F/M profili.

### 3.2. Çıkış suyunun $\text{NH}_4^+$ ve $\text{PO}_4^{3-}$ profili

Nitrifikasyonun inhibe edilmesi amacıyla tüm işletme süresi boyunca sentetik atıksuya inhibitör dahil edilerek besleme yapılan reaktörün çıkış suyunun  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonu ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5'te görülmektedir. Çıkış suyunun  $\text{PO}_4^{3-}$  profili incelendiğinde alıştırma aşaması boyunca konsantrasyonların dalgalanma gösterdiği tespit edilmiştir. Alıştırma aşamasından sonra ise konsantrasyonlar 6,4-23,3 mg/L aralığında değişim göstermiştir ve ortalama olarak 11,8 mg/L (Çizelge 5) olarak hesaplanmıştır. Başlangıç  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonunun 14,3 mg/L olduğu göz önüne alındığında bu aşama boyunca reaktörde düşük verimde  $\text{PO}_4^{3-}$  giderimi gerçekleştiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durum aerobik modda işletilen bir reaktör için beklenen bir durumdur. OYH artışının sağlandığı aşamadan sonra başlangıç  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonunun artması (28,6 mg/L) ile birlikte çıkış suyunun  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonları da artış göstermiştir. Reaktör işletiminin son aşamasında konsantrasyonlar ortalama 18,5 mg/L (Çizelge 5) olarak hesaplanmıştır.

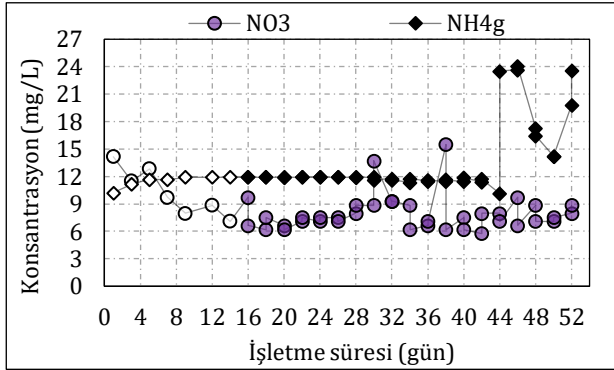


Şekil 5. Reaktörün çıkış suyunun  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  konsantrasyonu.

Çıkış suyunun  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonu ölçümlerinden ve giderilen  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonunun hesaplanmasından elde edilen sonuçlara (Şekil 5 ve 6) göre OYH değerinin artırıldığı 44. güne kadar yapılan işletme süresi boyunca çıkış suyunun  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonları 0,05-1,86 mg/L aralığında değişim göstermiştir ve ortalama olarak 0,31 mg/L (Çizelge 5) hesaplanmıştır. OYH artışı ile birlikte başlangıç  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonunun artışına bağlı olarak çıkış suyunun  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonu ve giderilen  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonu artış göstermiştir ve 44-52. günler arasındaki aşama için ortalama konsantrasyon 4,46 mg/L değerine yükselmiştir (Çizelge 5).

Reaktörde inhibisyon uygulanmasının etkisi ayrıca çıkış suyunun  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonlarının ölçülmesi ile değerlendirilmiştir. Tüm işletme süresi boyunca  $\text{NO}_2^-$  konsantrasyonları ortalama olarak 0,098 mg/L olarak hesaplanmıştır (veri gösterilmemiştir).  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonları ise OYH artışı ile  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonunun artmasından

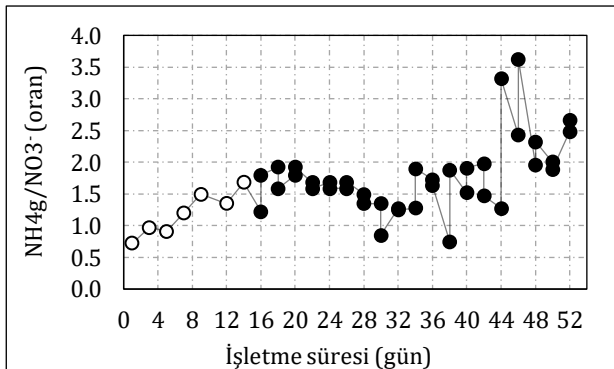
bağımsız olarak tüm işletme süresi boyunca çok fazla değişim göstermemiştir (Şekil 6) ve ortalama olarak 44. güne kadar 8,41 mg/L ve 44-52. günler arasındaki aşama için 7,87 mg/L olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5).



Şekil 6. Reaktörde giderilen  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_{4g}$ ) konsantrasyonu ve çıkış suyunun  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonu.

İnhibisyonun çıkış suyuındaki  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonunun değişimine etkisi ayrıca reaktörde giderilen  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonunun çıkış suyuındaki  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonuna oranı ile değerlendirilmiştir (Şekil 7). Başlangıç  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonunun artırıldığı 44. güne kadar yapılan işletme boyunca ortalama oran 1,36 olarak hesaplanırken 44-52. günler arasında reaktörde giderilen  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonunun artmasına ve çıkış suyuındaki  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonunun inhibisyon etkisi nedeni ile artmamasına bağlı olarak ortalama oran 2,51 değerine yükselmiştir (Çizelge 5).

Tüm işletme süresi üç temel aşamaya (alıştırma aşaması 0-15 gün, başlangıç KOİ konsantrasyonunun artışından önceki aşama 16-43 gün ve başlangıç KOİ konsantrasyonunun artırıldığı aşama 44-52 gün) bölünerek deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ayrıca ortalama değerlere göre Çizelge 5'te özetlenmektedir.



Şekil 7. Giderilen  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_{4g}$ ) konsantrasyonunun çıkış suyuındaki  $\text{NO}_3^-$  konsantrasyonuna oranı.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

##### 4.1. Reaktör performansı

Reaktör işletiminin ilk 5 gününde MLSS konsantrasyonunda meydana gelen azalma; (i)

çamurun çökme performansının azalması sebebiyle çamurun bir kısmının çöktürme aşamasının sonunda çıkış suyunun boşaltıldığı noktanın altına inememesi, ve (ii) flok yapısına henüz dahil olamamış veya floka zayıf halde bağlı halde olan küçük boyutlu partiküllerin çökmekte zorlanmasından dolayı çıkış suyuunda disperse halde bulunması sebebiyle çıkış suyunun boşaltılması esnasında yaşanan biyokütle kaybından ileri gelmiştir.

36-44. günler arasında çamurun çökme performansı hala artıyor olmasına rağmen çıkış suyunun AKM konsantrasyonunun artması (Şekil 2), bu süreçte flok yapısında meydana gelen bir değişimin (muhtemelen granüler flok yapısından tekrar floküler flok yapısına değişim) disperse haldeki partiküllerin miktarında artışa sebep olması ile ilişkilendirilmiştir. Konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine kıyasla daha uzun SRT değerlerine sahip olan şartlarda işletilen membran biyoreaktör (MBR) sistemlerinin yüksek biyokütle konsantrasyonu nedeni ile arıtma veriminde daha fazla artışa imkan sağladığı ve bu avantajından dolayı bazı MBR sistemlerinin sonsuz SRT şartında işletilebildiği belirtmiştir [17]. Sonsuz SRT şartında 4 ay boyunca işletilen membran AKR sisteminde farklı işletme değişkenlerinin çöp deponi sahası sızıntı sularının arıtılması üzerine etkileri araştırılmıştır [18]. Elde edilen sonuçlar başlangıç değeri 7000 mg/L olan MLSS konsantrasyonunun 15300 mg/L değerine ulaştığını fakat KOİ giderim veriminin tüm çalışma periyodu boyunca %40-60 aralığında elde edilebildiğini ortaya koymuştur. Reaktörün daha yüksek KOİ giderim verimi elde etmede bariz şekilde yetersiz kalması sızıntı suyuunda mevcut bulunan hümik ve fulvik asit gibi bazı bileşiklerin zor parçalanabilirliğinin yanı sıra çamur yaşının yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak mikrobiyal topluluğun aktivitesinin kontrol edilmesi için uygun miktarda çamurun reaktörden atılarak uygun bir SRT değerinde işletim yapılması gerektiği önerilmiştir. Mevcut çalışmada flok yapısında meydana gelen değişimin, döngü sonlarında reaktörden çamur çekilmediği için oldukça yüksek SRT şartında işletim yapılmasından ötürü granüler haldeki çamurun deflokülasyonundan ileri geldiği düşünölmüştür. Bu nedenle flok yapısının yeniden granüler hale gelmesi ve olası biyokütle kayıplarının önlenmesi amacıyla reaktör işletiminin 44. gününden itibaren sentetik atıksudaki başlangıç KOİ konsantrasyonu 250 mg/L değerinden 500 mg/L değerine artırılmıştır.

Reaktör işletiminde 44-52. günler arasında işletme şartlarının bozulmasına sebep olan ani pH düşüşünün, iki durumun çift etkisi nedeni ile ileri geldiği düşünölmüştür:

i. Başlangıç KOİ konsantrasyonunun artması sonucunda aerobik reaksiyonun son ürünü olan  $\text{CO}_2$  konsantrasyonunun, başlangıç KOİ konsantrasyonunun 250 mg/L olduğu şartlara göre daha fazla artması,

**Çizelge 5.** Reaktör işletiminin farklı aşamalarında elde edilen ortalama değerler

Aşama (Gün)	Ortalama değerler						
	MLSS (mg/L)	AKM (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4g</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NH <sub>4g</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)
0-15	1758	51	0,49	11,5	10,3	1,18	14,5
16-43	2843	40	0,27	11,7	7,95	1,54	11,8
44-52	3003	99	4,46	19,6	7,87	2,51	18,5

ii. Reaktörün 250 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonu şartlarında sahip olduğu alkalinitenin, CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun daha fazla artması durumunda yeteri kadar tamponlama kapasitesine sahip olmaması.

Elde edilen sonuçlar (şekil 1-3) özet olarak değerlendirildiğinde reaktördeki işletme şartlarının bozulmasına yol ačan pH düşüşünün meydana geldiği 44. güne kadar uygulanan işletme şartlarının yüksek KOİ giderme ve yüksek çökme performansına sahip olan çamurun uzun bekleme süreleri boyunca alıkonmasına imkan sağladığı tespit edilmiştir. Fakat reaktördeki pH değişiminin prosesi yöneten baskın mikroorganizma gruplarını değiştirerek 44. günden itibaren reaktör performansının bozulmasına yol ačan önemli bir faktör olduğu söylenebilir. Bu nedenle reaktör işletiminde hem reaktörden belirli hacimde çamur atılmasının hem de döngü başlarında pH ayarlaması yapılmasının gerektiği olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı işletme koşullarının aktif çamurda aerobik granüllerin oluşumu üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmada [19] HRT değerinin 8 ve 6,75 saat olarak ayarlandığı AKR'de denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 17 hafta boyunca yürütölen 8 saatlik HRT ile yapılan işletimin biyokütlelerin granüler hale gelmesini sağlamak açısından yetersiz (süre bakımından uzun) kaldığı, bu süreçte işletmenin granülasyonu teşvik edebilecek olan yüzeysel gaz hızının artırılması ile kombine edilmesi hallerinde dahi HRT değerinin çamurun stabil hale gelmesine yardımcı olmadığı bildirilmiştir. Bu problemin HRT'nin 6,75 saate düşürölmesi ile çözölmesi sonucunda işletmenin farklı işletme koşulları ile kombine edilmesi sonucunda granüler biyokütlelerin stabilitesinin arttığı tespit edilmiştir. HRT değeri 8 saat iken yapılan işletmenin ilk birkaç gününde oldukça fazla sayıda filamentli mikroorganizma ve fungiden ibaret olan stabil olmayan ve parçalara ayrılabilen granül gelişimi gözlemlenmiştir. Bu süreçte çökme performansı düşük olan çamur, biyokütle yıkanması sonucunda sistemden uzaklaşmıştır. HRT değerinin 6,75 saate düşürölmesi ile yeni bir granülasyon süreci başlamıştır ve devam eden işletme süreci boyunca filament içermeyen kararlı (yüksek çökme performansına sahip olması nedeniyle biyokütle yıkanması oluşmayan) granüller yeniden oluşmaya başlamıştır.

HRT değerinin aerobik granüler çamur oluşumuna etkisinin incelendiği bir başka çalışmada [20] ise 3 ve 12 saatlik HRT değerlerine sahip iki özdeş reaktörün

işletimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlarda 3 saatlik HRT şartında günlük 8 özdeş döngü ile işletilen reaktörde 16 döngölük işletme süresi sonunda ÇHI değerinin 103 mL/g değerinden 45 mL/g değerine azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonucun aksine 12 saatlik HRT şartında işletilen reaktörde ise 16 döngölük işletme sonunda çamurun çökme performansının kötüleştiği, devam eden işletme sürecinde meydana gelen biyokütle yıkanması sonucunda MLSS konsantrasyonunun azaldığı, küçük granüllerin bu süreçte oluşmaya başlaması ile çamurun çökme performansının ancak 22 gün sonunda iyileştiği tespit edilmiştir.

OYH'nin aerobik granüler çamur oluşumuna etkisinin incelendiği çalışmada [21] OYH değerleri 3, 6 ve 9 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün olacak şekilde başlangıç KOİ konsantrasyonları 1000 mg/L, 2000 mg/L ve 3000 mg/L olarak ayarlanan üç özdeş reaktörde deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre OYH'nin belirli bir seviyeye kadar artması durumunda çamurun granüler özelliklerinin ve dolayısıyla reaktör performansının iyileştiği sonucu ortaya konmuştur. Söz konusu çalışmada en iyi reaktör performansı OYH'nin 6 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün olduğu reaktörde elde edilirken yükün artırılması KOİ gideriminde dalgalanmaya ve MLSS konsantrasyonunda azalmaya sebep olmuştur.

Başka bir çalışmada [22] farklı işletme şartlarının aerobik granüler çamur oluşumuna etkisini incelemek amacıyla dört farklı AKR'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir reaktörde, diğer üçü eşit ve biri farklı değerde olmak üzere OYH, çamur çöktürme süresi, aerobik döngü süresi ve hava debisi değişken faktör olarak denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek çökme performansına sahip aerobik granüler çamurun, başlangıç çamur çöktürme süresinin 15 dk. olduğu ve bu sürenin 45 günlük işletme süresi boyunca kademeli olarak 1 dk'ya kadar azaldığı reaktörde elde edildiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak incelenen değişken faktörler arasında granüler çamur oluşumuna etki eden en önemli faktörün çöktürme süresi olduğu bildirilmiştir.

AKR'ler için ana tasarım kriterinin floküler haldeki aktif çamur floklarının sistemden yıkanması halinde bu tip bir çamura nazaran daha yoğun ve dolayısıyla çökme hızı daha yüksek olan granüler haldeki çamurun elde edilmesine dayandığı bildirilmiştir [19]. Bu nedenle floküler biyokütlenin sistemden yıkanarak granüler çamur oluşumunun sağlanması amacıyla reaktör işletiminin çökme aşamasında çamurun çöktürölmesi için ayrılan sürenin esas tasarım parametresi olduğu ve nispeten kısa çökme

süresinin nihayetinde kısa sürede çökebilecek olan biyokütle partikülleri için seçicilik sağlayacağı belirtilmiştir. Mevcut çalışmanın alıştırma aşaması için yukarıda bahsedilen literatür çalışmalarında tespit edilen bulgular dikkate alınarak belirlenmiş olan işletme stratejisi, reaktördeki işletme şartlarının bozulduğu aşamaya kadar tüm işletme süresi boyunca çamurun MLSS konsantrasyonunun artmasına rağmen çok kısa bir sürede (10 dk) çökmesi ve yüksek verimde KOİ giderimi sağlanması ile başarılı şekilde sonuçlanmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda alıştırma aşamaları boyunca döngü sürelerinin kademeli olarak kısaltılması ile HRT değerinin azaltılmasının sağlanması ve her döngüde arıtılan sentetik atıksu hacminin artırılması ile hem HRT'nin azaltılması hem de OYH değerinin artırılmasının çift etkisi ile aktif çamurun çökme performansında tüm işletme süreleri boyunca iyileşme meydana gelmiştir. Öte yandan 15 günlük alıştırma aşaması boyunca çöktürme süresinin günlük olarak birer dakika kısaltılması da bu performansın artışına katkı sağlamıştır.

AKR sistemi kullanılarak yapılan benzer bir çalışmada [23] tüm işletme süresi boyunca MLVSS/MLSS oranı ortalama olarak %87-88 tespit edilmiştir. Normal (sağlıklı) yapıda olan bir aktif çamur flokunun %60-90 oranında MLVSS içerdiği belirtilmiştir [24]. Bu bakımdan MLVSS/MLSS oranı bir aktif çamur sisteminin işletilmesinde flokların organik madde içeriği bakımından durumunu ifade eden önemli bir kontrol parametresi olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada MLVSS/MLSS oranı için elde edilen sonuçlar, tüm işletme süresi boyunca aktif çamur floklarının organik madde içeriği bakımından normal yapıda olduğunu ortaya koymuştur.

OYH'nin aerobik granüler çamur oluşumuna etkisinin araştırıldığı çalışmada [25] dört adet AKR işletimi gerçekleştirmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre reaktör performanslarının nispeten kötü olduğu daha düşük OYH şartında (1 ve 2 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün) işletilen reaktörlerin F/M oranının, OYH'nin daha yüksek (4 ve 8 kg KOİ/m<sup>3</sup>.gün) olduğu diğer iki reaktörde elde edilen F/M oranlarına kıyasla daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Düşük performansla sahip olan reaktörlerde 52 günlük işletme süresi boyunca F/M oranları ortalama olarak 1,95 ve 2,94 kg KOİ/kg MLVSS.gün olarak hesaplanmıştır. Bu reaktörlerin arıtma performansı daha yüksek olan diğer reaktörlere kıyasla daha düşük MLVSS konsantrasyonuna sahip olduğu ve çamurun zayıf çökme özelliğine sahip olan biyokütlelerden ibaret olduğu belirtilmiştir. Performans bakımından daha yüksek arıtma verimine sahip reaktörde ise aerobik granüller ile 12. gün sonunda domine edilen biyokütleyle sahip reaktörün F/M oranının bu süre sonunda 1,35 kg KOİ/kg MLVSS.gün değerinden 0,33 kg KOİ/kg MLVSS.gün değerine azaldığı ve biyokütlelenin 12000 mg/L MLVSS konsantrasyonuna ulaşarak stabilize hale geldiği tespit edilmiştir. OYH

değerinin en yüksek olduğu arıtma performansı yüksek olan diğer reaktörde ise işletmenin 18. gününde granüler çamur oluşumu ile birlikte F/M oranının 4,43 kg KOİ/kg MLVSS.gün değerinden 1,33 kg KOİ/kg MLVSS.gün değerine azaldığı, fakat bu değer nihai olarak parçalara ayrılarak dağılarak reaktörden yıkanma ile uzaklaşacak olan genç biyokütelleri idare etme açısından yüksek olduğu açıklanmıştır. Sonuç olarak reaktör ortamındaki beslenme durumunun mikroorganizmaların kümelenmesini sağlamada önemli bir fizyolojik faktör olduğu ve yeterli düzeyde düşük F/M oranlarının stabil aerobik granüllerin elde edilmesinde temel gereksinim olduğu belirtilmiştir. Söz konusu çalışmada en yüksek performans ve arıtma verimine sahip olan reaktör için elde edilen F/M değerleri, mevcut çalışmada elde edilen F/M değerleri ile uyumlu olmuştur.

#### 4.2. Çıkış suyu kalitesi

Çıkış suyunun NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konsantrasyonunun tespit edilmesi için elde edilen sonuçlar (Şekil 5) reaktörde nitrikasyon inhibisyonu sağlanmasına rağmen 44. güne kadar yapılan işletmede amonyumun yüksek verimde giderildiğini ve MLSS konsantrasyonunun işletme süresi boyunca nispi olarak artışı ile birlikte amonyumun mikroorganizmalar tarafından temel N kaynağı olarak kullanıldığını ortaya koymuştur.

Reaktör işletiminde 44-52. günler arasındaki ortalama NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonunun başlangıç NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konsantrasyonunun artırılmasından önceki aşama için hesaplanan ortalama NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonundan düşük elde edilmesi;

- i. 44. günden önceki aşamada reaktörde inhibisyon uygulanmasına rağmen nispeten düşük başlangıç NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konsantrasyonu ile reaktöre sağlanan amonyumun mikroorganizmalar tarafından temel N kaynağı olarak kullanılmasından ötürü inhibisyonun baskılandığını ve çıkış suyu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konsantrasyonunun oldukça düşük seviyede elde edilmesine yol açtığını,
- ii. 44. günden itibaren başlangıç NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konsantrasyonu artmasına rağmen NO<sub>3</sub><sup>-</sup> konsantrasyonunun artış göstermemesinin ve çıkış suyunda NH<sub>4</sub><sup>+</sup> konsantrasyonunun artmasının inhibisyonun ileri geldiğini net şekilde ortaya koymuştur.

Atıksuların biyolojik arıtma sistemleri ile arıtılmasında mikroorganizma topluluğunu içeren aktif çamurun çökme performansı, hem organik maddeler bakımından arıtma performansını hem de arıtma çamurlarının bertarafı işlemlerinde çamurun yoğunlaştırma ve susuzlaştırma özelliklerini etkileyen önemli bir unsurdur. Çamurun çökme performansının yüksek olması ve mikroorganizmaların verimli şekilde çalışmalarının sağlanması ancak iyi derecede dizayn edilmiş ve kontrollü işletme şartları altında işletilen bir aktif çamur sisteminde mümkün olmaktadır. Doğası gereği

birçok farklı işletme parametresi ile ilgilenmeyi ve üst düzeyde işletme özeni sağlamayı gerektiren aktif çamur sistemleri üzerine araştırmalar yapılırken atıksu karakteristiklerinin iyi analiz edilmesi ve işletme parametrelerinin dikkatlice incelenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, çalışmanın amaçları doğrultusunda işletimi dizayn edilen AKR'nin işletiminde alıştırma aşaması süresince uygulanan işletme stratejileri, hem çok hızlı çökebilme özelliğine sahip olan hem de yüksek verimde KOİ giderme kabiliyetine sahip olan bir aktif çamurun kısa süreli bir alıştırma aşamasında nasıl elde edilebileceğini ortaya koymuştur.

Dünya genelinde özellikle yoğun şekilde yapılan tarımsal uygulamalarda kullanmak üzere yüksek miktarda tüketimi ve bu oranda üretimi yapılarak rezervleri tüketilen P ve gübre üretimi için yüksek enerji gerektiren N gibi kaynakların sürdürülebilir şekilde kullanımını sağlamak için son yıllarda yapılan çalışmalar arasında atıksu arıtma tesislerinde nütrient geri kazanımı konusu oldukça yoğun ilgi görmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre N ve P gideriminin yapılmadığı veya kısmen sağlandığı temel olarak karbon giderimi üzerine dizayn edilmiş klasik aktif çamur tesislerinin çıkış sularından nütrient geri kazanım potansiyelini artırmak üzere nitrikasyon inhibisyonunun alternatif bir yaklaşım olarak potansiyelinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu potansiyeli daha fazla artırmak üzere ileride yapılabilecek çalışmalarda reaktör işletiminin daha uzun süreli yapılması, farklı inhibitör maddeler ile çalışılarak nitrikasyon inhibisyonunun veriminin artırılması ve farklı substrat kaynaklarının ve işletim parametrelerinin değişiminin çıkış suyu kalitesi üzerine olan etkisinin araştırılması önerilmektedir.

### Teşekkür

Bu çalışmayı FYL-2018-6718 numaralı proje ile destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz.

### Kaynakça

- [1] Tornroth-Horsefield, S., Neutze, R. 2008. Opening and Closing the Metabolite Gate. Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A, 105(50):19565-6.
- [2] Sengupta, S., Nawaz, T., Beaudry, J. 2015. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. Current Pollution Reports, 1, 155-166.
- [3] Manav, N. 2006. Ardışık kesikli reaktör ile evsel atıksulardan azot ve fosfor giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 85s, İstanbul.
- [4] Oleszkiewicz, J., Kruk, D., Devlin, T., Lashkarizadeh, M., Yuan, Q. 2015. Options for

Improved Nutrient Removal and Recovery from Municipal Wastewater in the Canadian Context. <http://cwn-rce.ca/wp-content/uploads/2016/04/Oleszkiewicz-KI-Report-March-2015.pdf> (Erişim Tarihi: 18.10.2019).

- [5] Hamilton, R., Braun, B., Dare, R., Koopman, B., Svoronos, S. A. 2006. Control Issues and Challenges in Wastewater Treatment Plants. IEEE Control Systems Magazine, 26(4), 63-69.
- [6] Türkiye İstatistik Kurumu Belediye Atıksu İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=120&locale=tr> (Erişim Tarihi: 28.11.2019).
- [7] Anonim, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Resmi Gazete, No: 25687.
- [8] Anonim, 2008. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Resmi Gazete, No: 26786.
- [9] Anonim, 2016. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılması Hakkında Yönetmelik. Resmi Gazete, No: 29589.
- [10] Anonim, 2006. Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği. Resmi Gazete, No: 26047.
- [11] Pastor, L., Marti, N., Bouzas, A., Seco, A. 2008. Sewage Sludge Management for Phosphorus Recovery as Struvite in EBPR Wastewater Treatment Plants. Bioresource Technology, 99, 4817-4824.
- [12] Howorth, C., Wirtel, S. 2015. Nutrient Recovery Delivers Economic and Environmental Sustainability, and Helps You Meet Effluent and Biosolids Nutrient Permits. [https://cdn.ymaws.com/www.ncsafewater.org/resource/collection/DA8375FB-1514-4325-9CF6-0369B08C4385/WW\\_Mon\\_NOON\\_12.45\\_Howorth\\_PAPER.pdf](https://cdn.ymaws.com/www.ncsafewater.org/resource/collection/DA8375FB-1514-4325-9CF6-0369B08C4385/WW_Mon_NOON_12.45_Howorth_PAPER.pdf) (Erişim Tarihi: 04.11.2019).
- [13] Jeyanayagam, S., Hahn, T., Fergen, R., Boltz, J. 2012. Nutrient Recovery, an Emerging Component of a Sustainable Biosolids Management Program. Proceedings of the Water Environment Federation, 2012(2), 1078-1088.
- [14] Lu, H., Oehmen, A., Viridis, B., Keller, J., Yuan, Z. 2006. Obtaining Highly Enriched Cultures of Candidatus Accumulibacter Phosphates Through Alternating Carbon Sources. Water Research, 40, 3838-3848.
- [15] Tatari, K., Gülay A., Thamdrup, B., Albrechtsen, H. J., Smets, B. F. 2017. Challenges in Using Allylthiourea and Chlorate as Specific Nitrification Inhibitors. Chemosphere, 182, 301-305.
- [16] APHA (American Public Health Association), 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. American

- Public Health Association. Washington, DC, USA, 874s.
- [17] Jadhao, R. K., Dawanse, S. D. 2013. Effect of Hydraulic Retention Time and Sludge Retention Time on Membrane Bioreactor: Performance in Summer Season. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 2(2), 1-8.
- [18] Tsilogeorgis, J., Zouboulis, A., Samaras, P., Zamboulis, D. 2008. Application of a Membrane Sequencing Batch Reactor for Landfill Leachate Treatment. *Desalination*, 221(1-3), 483-493.
- [19] Beun, J.J., Hendriks, A., van Loosdrecht, M. C. M., Morgenroth, E., Wilderer, P. A., Heijnen, J. J. 1999. Aerobic Granulation in a Sequencing Batch Reactor. *Water Research*, 33(10), 2283-2290.
- [20] Wang, F., Yang, F. L., Zhang, X. W., Liu, Y. H., Zhang, H. M., Zhou, J. 2005. Effects of Cycle Time on Properties of Aerobic Granules in Sequencing Batch Airlift Reactors. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21(8-9), 1379-1384.
- [21] Bindhu, B. K., Madhu, G. 2013. Influence of Organic Loading Rates on Aerobic Granulation Process for The Treatment of Wastewater. *Journal of Clean Energy Technologies*, 1(2), 84-87.
- [22] Gao, D., Liu, L., Wu, W. M. 2011. Comparison of Four Enhancement Strategies for Aerobic Granulation in Sequencing Batch Reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 320-327.
- [23] Hajiabadi, H., Moghaddam, M. R. A., Hashemi, S. H. 2009. Effect of Sludge Retention Time on Treating High Load Synthetic Wastewater Using Aerobic Sequencing Batch Reactors. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6(4), 217-222.
- [24] Jenkins, D., Richard, M. G., Daigger, M. T. 2004. *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking, Foaming, and Other Solid Separation Problems*. 3rd edition. CRC Press, Taylor and Francis Group. Florida, Amerika Birleşik Devletleri. 177s.
- [25] Tay, J. H., Pan, S., He, Y., Tay, S. T. L. 2004. Effect of Organic Loading Rate on Aerobic Granulation. I: Reactor Performance. *Journal of Environmental Engineering*, 130(10), 1094-1101.



## Energy and Exergy Analysis of an Industrial Annealing Furnace

Mehmet ALTINKAYNAK\*<sup>1</sup>, Doğan ÇELİK<sup>2</sup>, Ali Kemal YAKUT<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup>Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, 32300, Isparta, Turkey

<sup>2</sup>BMC Otomotiv Sanayi A.Ş., 35060, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 31.01.2020, Kabul / Accepted: 06.08.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Keywords

Energy,  
Exergy,  
Annealing furnace,  
CH<sub>4</sub>,  
Steel

**Abstract:** The industry sector is one of the sectors with the highest energy input in Turkey. When these sectors are analyzed, it is seen that iron and steel sector is in the first place. In this iron and steel sector, where there is high energy need, it is necessary to ensure the maximum efficient use of energy. Exergy is a term that expresses the availability of energy to the forefront in this industry. In this study, energy and exergy analysis of annealing furnace which has high energy input is done. Analysis showed that the ideal flue gas pressure was 40 kPa. Furthermore, the highest Exergy destruction occurred in annealing furnace with 63%. It was found that there is an energy need of 565 kJ/kg per annealed billet. It has been proposed that the flue gas at about 200 °C rejected from the flue can be produced with an ideal rankine cycle of about 3 MW. In addition, it is stated that this waste gas thrown from the chimney can be used to meet the heating and hot water (domestic water) needs of the factory.

## Endüstriyel Bir Tav Fırının Enerji ve Ekserji Analizi

### Anahtar Kelimeler

Enerji,  
Ekserji,  
Tav fırını,  
CH<sub>4</sub>,  
Çelik

**Özet:** Türkiye’de en yüksek enerji girdisine sahip sektörlerin başında endüstri sektörü gelmektedir. Bu sektörler içerisinde bakıldığında, demir çelik sektörünün ilk sıralarda olduğu görülmektedir. Yüksek enerji ihtiyacının olduğu bu demir çelik sektöründe enerjinin maksimum düzeyde verimli kullanılmasını sağlamak gerekmektedir. Enerjinin kullanılabilirliğini ifade eden ekserji terimi bu sektörde ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada yüksek enerji girdisine sahip olan, yanma havası fanı, havanın ön ısıtılmasını sağlayan reküpertör, kütüğün tavlandığı tav fırını, yakma havasının ortamdan uzaklaştırıldığı baca gazı fanı ve sistemdeki kütük taşıyıcı ve rölelerin ısıl deformasyonunun önlenmesini sağlayan gövde soğutma sistemi bileşenlerinden oluşan bir tav fırınının enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerde ideal baca gazı basıncının 40 kPa olduğu görülmüştür. Ayrıca en yüksek ekserji yıkımının % 63 ile tav fırınında gerçekleştiği görülmüştür. Tavlanan kütük başına 565 kJ/kg’lık bir enerji ihtiyacının olduğu görülmüştür. Baca dan atılan yaklaşık 200°C’deki baca gazının ideal bir rankine çevrimi uygulamasıyla yaklaşık 3 MW’lık bir güç üretiminin sağlanabileceği önerilmiştir. Ayrıca bacadan atılan bu atık gazın fabrikanın ısınma ve sıcak su (kullanım suyu) ihtiyacını karşılamaında kullanılabileceği ifade edilmiştir.

### 1. Introduction

The steel industry is among the most energy consuming sectors in the world. The use of energy-intensive steel sector, its share in Turkey's total energy consumption, 7.5%, and the share of industrial consumption is around 23%. In the steel sector, the share of energy in input costs ranks second after raw materials. Turkey regional steel

producers are given in Figure 1. The share of energy in input costs has a high ratio of around 15-25%. The share of energy in production costs is enough to show the importance of energy for the steel sector. Therefore, our steel sector has drawn a road map for the development of energy efficiency enhancing projects. The steel sector has been continuously developing its technology and continues to work towards renovation. Considering the studies carried

\*İlgili yazar: mehmetaltinkaynak@isparta.edu.tr

out in the last 10 years in the steel sector; energy consumption per ton of raw steel was saved by around 18-20% [1].

Manatura and Tangtrakul [3], compared annealing furnaces with recuperators and combination annealing furnaces. They concluded that energy can be saved 43.4% in combination annealing furnaces. Ertem et al. [4], conducted energy balance and energy saving methods of slap annealing furnace No. 3 in Erdemir factory. The energy efficiency of the slap annealing furnace was found to be 64.26%. Si et al. [5], performed the energy efficiency potential of the annealing furnace of the iron and steel plant. The energy efficiency of the annealing furnace at the plant was calculated to be 60%. 29.5% of flue gas losses were discussed in the calculations. Hasanuzzaman et al. [6], carried out the energy and exergy yields, losses, energy saving and cost advantages of the industrial annealing furnace. The exergy efficiency of the combustion in the annealing furnace was calculated as 47.1%. The energy efficiency of the annealing chamber was calculated as 17.7% and the exergy efficiency was calculated as 12.9%. The total energy yield of the annealing furnace was 16.7% and the exergy yield was 7.3%. It is envisaged that 8.1% of the energy can be saved if a heat recovery system is installed to utilize the heat in the waste gas. Kılınc [7], found that the efficiency of the annealing furnace of the rolling mill I was 61.83% and that of the rolling mill II annealing furnace was 60.86% in the calculations made in the industrial annealing furnace of Kardemir A.Ş. As a result of the improvements, it is calculated that the energy efficiency of the rolling mill I annealing furnace can be increased to 76.80% and

the energy efficiency of rolling mill II annealing furnace can be increased up to 77.20%. Tütünoğlu et al. [8], the energy efficiency of the glass tempering furnace was found to be 16.23%. They calculated that the energy efficiency could be 27.38% if the losses in the furnace were recovered. Tontu et al. [9], energy and exergy analysis of variable loads of steam power plant producing 660 MW power at full load were performed. In the calculations, it was observed that the most energy loss was in the condenser and the most exergy loss was in the boiler.

Eyidogan et al. [10], examined the energy efficiency of a rolling mill annealing furnace using LNG as fuel. The yield of industrial annealing furnace was found to be 52.76%. Possible saving points were determined and suggestions were made. Feng et al. [11], heat dissipation rates on the walls of the industrial annealing furnace were examined. They found that if the thickness of the insulation materials is used instead of the insulation materials of constant thickness, the heat loss that occurs is reduced by 8.85%. Caglayan and Caliskan [12] conducted energy, exergy and sustainability analyzes to simulate the gas turbine based cogeneration power plant model in the ceramic sector. They have tested their working temperature between 10-30°C at different ambient temperatures (5°C interval). They observed that the cogeneration system had an energy efficiency of 17.51% and that the maximum exergy efficiency 29.98% at an ambient temperature of 30°C. Turgutlu and Yurddas [13] applied thermodynamic analysis to a heat treatment furnace. The energy efficiency of the heat treatment furnace was 25.52%, the exergy efficiency was 19.99% and the exergy destruction



Figure 1. Steel map of Turkey [2].

was 43.83%. Vatandas [14], thermodynamic analysis was applied to the enamel cooking oven. As a result of the calculation, the energy efficiency of the furnace was 13% and the exergy efficiency was 9%. As a result of the improvement, it is predicted that energy efficiency can be increased to 28% and exergy efficiency to 20.3%.

**2. Material and Method**

Thermodynamic analysis of the annealing furnace in the rolling mill where rod iron was produced in an iron and steel plant was performed. The annealing furnace in the rolling mill has a capacity of 180 tons/hour. The width of the oven is 12.80 meters and the length is 24 meters. The billet entering the furnace must have a maximum reference of 180 mm. The industrial annealing furnace has a capacity of 95 billets. Standard annealing furnace is shown in Figure 2.

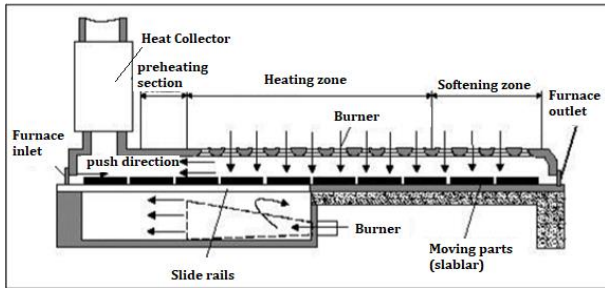


Figure 2. Annealing furnace [15].

It consists of industrial annealing furnace, combustion air fan system, recuperator system, chimney fan system, open and closed circuit cooling system. The flow chart of the annealing furnace is given Figure 3.

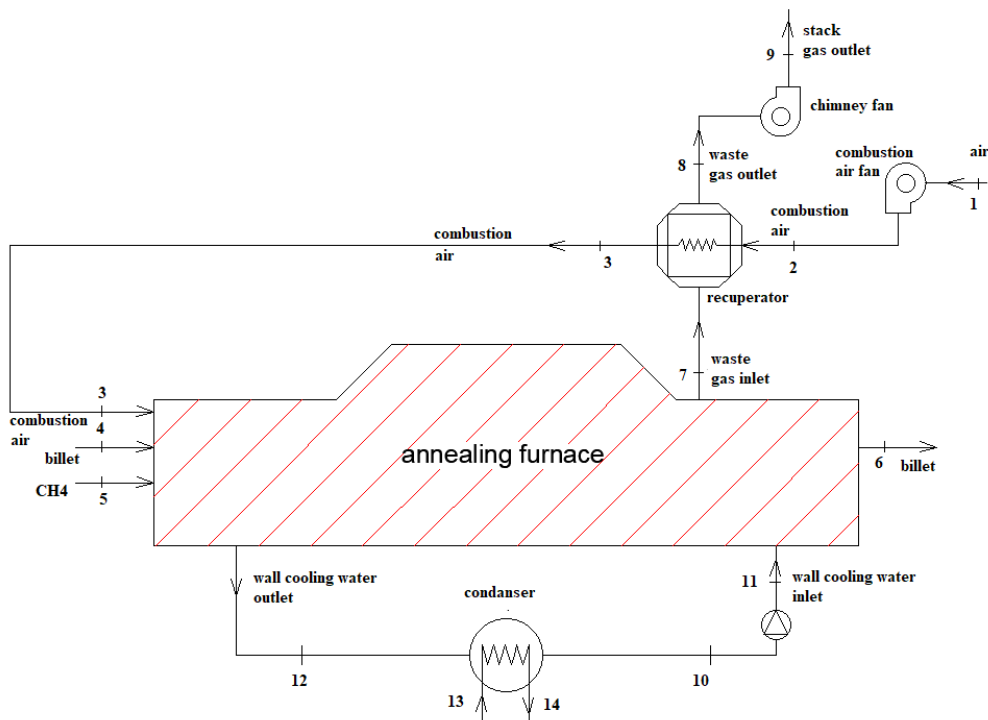


Figure 3. Flow diagram of industrial annealing furnace.

Steel inputs (billets) are heated up to 1050 °C and 1300°C in the hot rolling process performed in iron and Steel Rolling Mills. As a result of annealing, the billet is rolled and shaped. In order for the material to be rolled as desired, the regional thermal distribution in the annealed product must be equal and regular. In order to distribute heat evenly on the material, annealing furnaces are divided into temperature zones. The thermal energy requirement in the annealing furnace thermal zones is provided by the so-called burner. Input of burners from petroleum products (natural gas, fuel oil, etc.) are provided. Thermal energy generated in annealing furnace allows the products to reach the desired annealing temperature through heat transfer. The products in the oven are operational base (moving beam, etc.) Systems) Act with the help of. The capacity of the industrial furnace is determined by the tonnage of the steel it can anneal in one hour. An illustrative visual of the annealing furnace is given Figure 4.

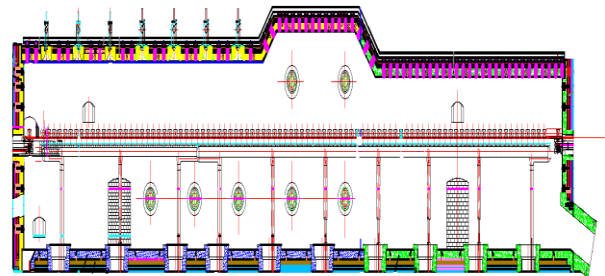


Figure 4. Cross section of oven with girder.

Using the temperature of the waste gas generated as a result of combustion in the annealing furnaces, energy design is provided in the furnaces.

The heat generated in the industrial annealing furnace must be given linearly to the log. For this reason, the oven is divided into 8 heat zones. Homogeneous distribution of billet heat energy is provided with the help of thermal zones in the furnace. The thermal energy needed in the heat zones is provided by 79 burners operating with natural gas. There are 14,250 kW, 9,140 kW, 32.90 kW and 24.45 kW burners placed in different zones in the annealing furnace. Temperature adjustment is made for the furnace by means of burners with different thermal power in the thermal zones. In the temperature adjustment made in the furnace, pre-annealing is performed in the 1st and 2nd zones, medium annealing in the 3rd, 4th, 7th, and 8th zones and corrective annealing of the heated billet in the 5th and 6th zones. That is, the part in which the heat in the furnace is distributed homogeneously.

The technical characteristics of the recuperator and in the annealing furnace system are presented Table 1.

**Table 1.** Recuperator specifications

Waste Gas Inlet Temperature	750°C(max 850 °C)
Waste Gas Volume	80000 Nm <sup>3</sup> /h
Air Volume	85000 Nm <sup>3</sup> /h
Combustion Air Inlet Temperature	20°C
Combustion Air Outlet Temperature	40°C

The specifications of the chimney fan system are shown Table 2.

**Table 2.** Features of the chimney

Capacity	70000 (Nm <sup>3</sup> /h)(20°C)
Static pressure	500 mm.wc
Operating temperature	(20°C)
Installed power	250kW

The chemical components of the billet heated in the annealing furnace are shown Table 3. In the production of steel profiles by rolling method, properties such as strength, ductility and toughness depend on chemical composition and microstructure [18].

**Table 3.** Chemical components of SAE 1008

SAE 1008	Molecular Weight (kg/kmol)	Mass Percent (%)	Mass Flow (kg/s)
Carbon (C)	12.01	0.1	5.04
Silicon (Si)	28.08	0.3	15.65
Mangan (Mn)	54.90	0.51	26.79
Phosphorus (P)	31.00	0.04	2.12
Sulfur (S)	32.00	0.05	2.39
Lead (Pb)	207.20	0.02	1.06

The chemical components and technical characteristics of natural gas entering the annealing furnace are given in the following Table 4, Table 5 respectively.

**Table 4.** Chemical components of natural gas

Natural Gas		Molecular Weight (kg/kmol)	Mass Percentage (%)	Mass Flow Rate (kg/s)
Compound	Formula			
Methane	CH <sub>4</sub>	16.043	0.93	0.59055
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.070	0.03	0.01905
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.097	0.013	0.008255
Nitrogen	N <sub>2</sub>	28.013	0.0270	0.017145

**Table 5.** Technical characteristics of natural gas

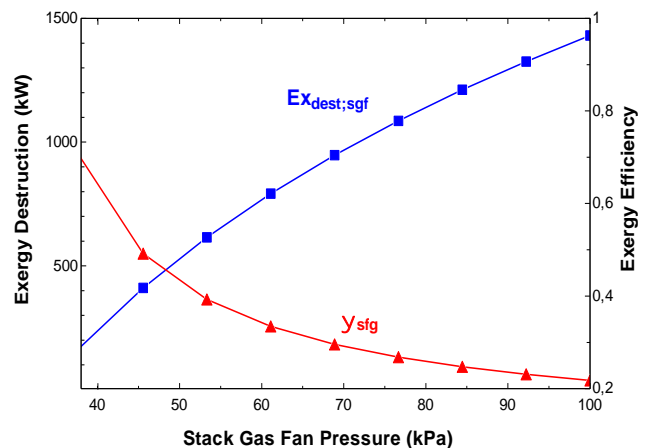
Property	Definition	Value
SG	Specific gravity	0.60274
P	Specific mass	0.738357 kg/m <sup>3</sup>
LHV	Lower thermal value	45000 kJ/kg
C	Heat capacity	2 kJ/kgK
Φ	Chemical exergy coefficient	1.04

**2.1. Thermodynamics Analysis**

The systems connected to annealing furnace were analyzed according to thermodynamic laws. In the analysis, the equipment mass, energy and exergy balance equations were used in the annealing furnace. Thermodynamic equilibrium equations of annealing furnace (mass, energy, exergy, balance) are given Table 6.

**3. Results**

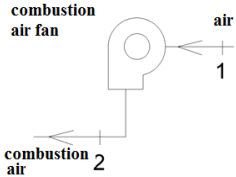
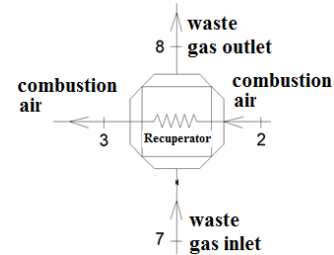
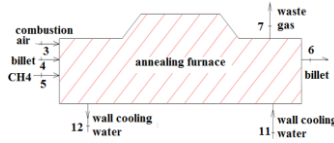
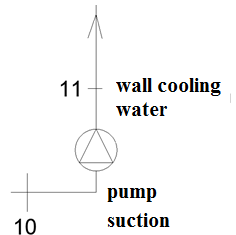
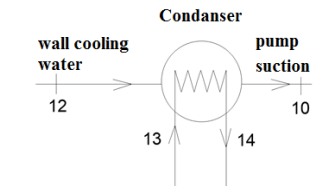
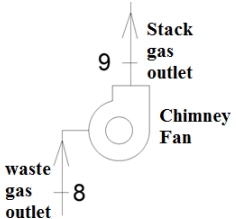
The analysis and investigations of the industrial annealing furnace were made with the of EES (Engineering Equation Solver) software [19]. As a result of the analyzes, energy and exergy balance was applied to all the equipments of the system. Exergy destructions were investigated for all equipment. The results are given Figure 5-10. The yield diagram for the destruction of Exergy occurring in the stack gas fan is given Figure 5.

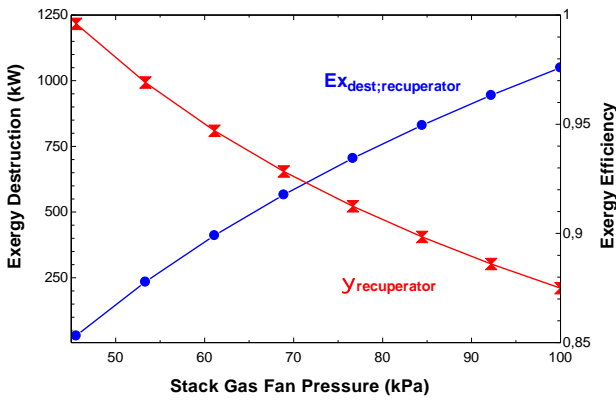


**Figure 5.** Stack gas fan pressure exergy destruction.

As shown in the diagram Figure 6, increasing the stack gas fan pressure increases the Exergy destruction of the recuperator and thus reduces the Exergy efficiency of the recuperator. It is important for the efficiency of the system to work at as low pressures as possible to reduce efficiency loss and exergy destruction.

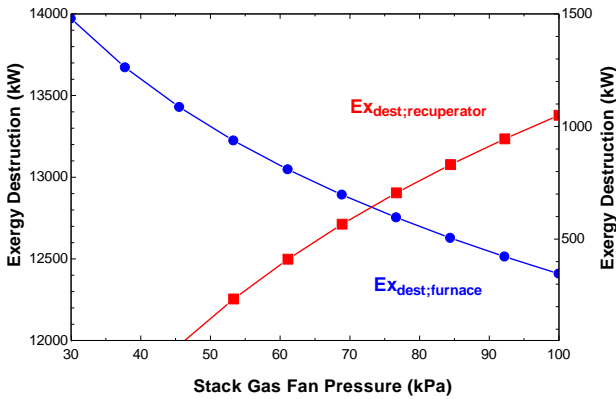
**Table 6.** First and second law analysis of the system components [16,17]  
**Schematic Figure** **Mass, Energy, Exergy Balance**

	$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (1)$
	$\dot{m}_1 h_1 + W_{yhf} = \dot{m}_2 h_2 \quad (2)$
	$\dot{m}_1 s_1 + \dot{S}_{gen,yhf} = \dot{m}_2 s_2 \quad (3)$
	$\dot{m}_1 ex_1 + W_{yhf} = \dot{m}_2 ex_2 + \dot{E}_{dest,yhf} \quad (4)$
	$\dot{m}_2 + \dot{m}_7 = \dot{m}_3 + \dot{m}_8 \quad (5)$
	$\dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_7 h_7 = \dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_8 h_8 \quad (6)$
	$\dot{m}_2 s_2 + \dot{m}_7 s_7 + \dot{S}_{gen,rec} = \dot{m}_3 s_3 + \dot{m}_8 s_8 \quad (7)$
	$\dot{m}_2 ex_2 + \dot{m}_7 ex_7 = \dot{m}_3 ex_3 + \dot{m}_8 ex_8 + \dot{E}_{dest,rec} \quad (8)$
	$\dot{m}_3 + \dot{m}_4 + \dot{m}_5 + \dot{m}_{11} = \dot{m}_6 + \dot{m}_7 + \dot{m}_{12} \quad (9)$
	$\dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_4 h_4 + \dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_{11} h_{11} = \dot{m}_6 h_6 + \dot{m}_7 h_7 + \dot{m}_{12} h_{12} \quad (10)$
	$\dot{m}_3 s_3 + \dot{m}_4 s_4 + \dot{m}_5 s_5 + \dot{m}_{11} s_{11} + \dot{S}_{gen,furn} = \dot{m}_6 s_6 + \dot{m}_7 s_7 + \dot{m}_{12} s_{12} \quad (11)$
	$\dot{m}_3 ex_3 + \dot{m}_4 ex_4 + \dot{m}_5 ex_5 + \dot{m}_{11} ex_{11} = \dot{m}_6 ex_6 + \dot{m}_7 ex_7 + \dot{m}_{12} ex_{12} + \dot{E}_{x_{dest,furn}} \quad (12)$
	$\dot{m}_{10} = \dot{m}_{11} \quad (13)$
	$\dot{m}_{10} h_{10} + W_{pump} = \dot{m}_{11} h_{11} \quad (14)$
	$\dot{m}_{10} s_{10} + \dot{S}_{gen,pump} = \dot{m}_{11} s_{11} \quad (15)$
	$\dot{m}_{10} ex_{10} + W_{pump} = \dot{m}_{11} ex_{11} + \dot{E}_{dest,pump} \quad (16)$
	$\dot{m}_{12} + \dot{m}_{13} = \dot{m}_{10} + \dot{m}_{14} \quad (17)$
	$\dot{m}_{12} h_{12} + \dot{m}_{13} h_{13} = \dot{m}_{10} h_{10} + \dot{m}_{14} h_{14} \quad (18)$
	$\dot{m}_{12} s_{12} + \dot{m}_{13} s_{13} + \dot{S}_{gen,cool,tow} = \dot{m}_{10} s_{10} + \dot{m}_{14} s_{14} \quad (19)$
	$\dot{m}_{12} ex_{12} + \dot{m}_{13} ex_{13} = \dot{m}_{10} ex_{10} + \dot{m}_{14} ex_{14} + \dot{E}_{x_{dest,cool,tow}} \quad (20)$
	$\dot{m}_8 = \dot{m}_9 \quad (21)$
	$\dot{m}_8 h_8 + W_{chimney,fan} = \dot{m}_9 h_9 \quad (22)$
	$\dot{m}_8 s_8 + \dot{S}_{gen,chimney,fan} = \dot{m}_9 s_9 \quad (23)$
	$\dot{m}_8 ex_8 + W_{chimney,fan} = \dot{m}_9 ex_9 + \dot{E}_{dest,chimney,fan} \quad (24)$



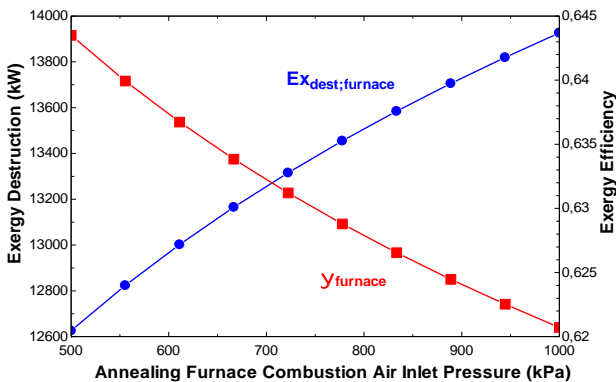
**Figure 6.** Recuperator exergy destruction and exergy efficiency diagram.

Figure 7 shows the effect of the change of pressure of the stack gas fan, the exergy destruction of the annealing furnace, and the exergy destruction of the recuperator, which allows the combustion air to be preheated, enabling the system to operate under ideal combustion conditions.



**Figure 7.** Annealing furnace exergy destruction diagram.

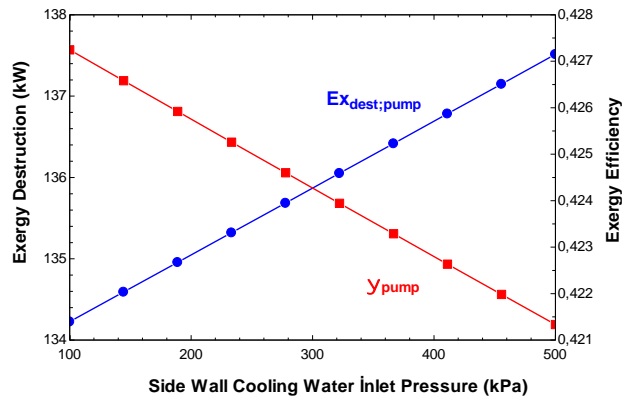
The diagram is showing exergy destruction and exergy efficiency of the annealing furnace where natural gas and incineration air are fed is presented Figure 8.



**Figure 8.** Annealing furnace combustion air Exergy efficiency diagram.

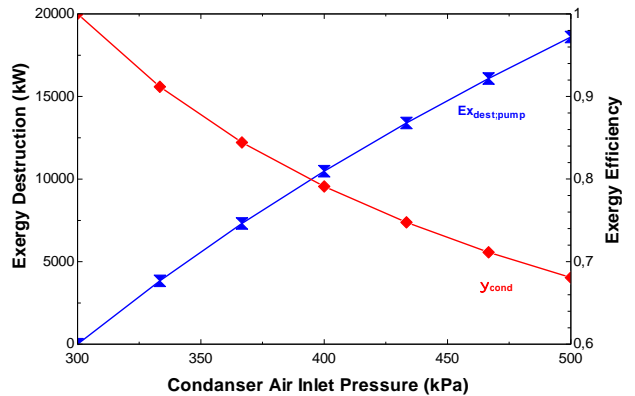
Figure 9 shows that energy efficiency increases as exergy destruction in the pump increases. Furthermore, it was observed that the pump's

operating efficiency decreased while the exergy value of the pump increased.



**Figure 9.** Annealing furnace side wall cooling pump exergy destruction and exergy efficiency diagram.

Figure 10 shows that as the air inlet pressure increases in the condenser, the exergy destruction value in the pump increases but the operating efficiency of the condenser decreases.



**Figure 10.** Effect of condenser air inlet pressure on exergy destruction.

#### 4. Discussion and Conclusion

Mostly, the thermal efficiency of annealing furnaces is between 35-45% [20]. As a result of the efficiency analysis, the oven efficiency was found to be 36.8%.

Each strip annealing temperature is different depending on the strip quality. The temperature value of the oven varies according to the line speed and strip dimensions. Since increasing the line speed will increase the production level, it will be provided in savings in the ideal annealing process [21].

In this study, energy and exergy analyzes were performed by EES (Engineering Equation Solver) software by using real factory data of an annealing furnace with a capacity of 95 billet annealing per hour.

Exergy destruction and exergy efficiency of the flue gas fan of the furnace were investigated. At the suction pressure of 40 kPa, minimum exergy

destruction and maximum exergy efficiency were obtained. The equipment with the highest exergy destruction is the annealing furnace with a length of 12 meters and a length of 18 meters. This annealing furnace enters 3100 m<sup>3</sup> of natural gas fuel per hour. When coal is used as an alternative fuel, bag filters or electro-filters are required in the system.

In addition, since the flue gas outlet temperature is 200°C, it is stated that steam can be produced with a heat exchanger that can be placed here and it can be used both in power generation (about 3 MW) and factory needs.

## References

- [1] TOBB, 2016. Türkiye Demir ve Demirdışı Metaller Meclisi Raporu. [https://www.tobb.org.tr/Documents/yayinlar/2017/T%C3%9CRK%C4%B0YE%20DEM%C4%B0R%20VE%20DEM%C4%B0R%20DI%C5%9E I%20METALLER%20MECL%C4%B0S%C4%B0%20SEKT%C3%96R%20RAPORU%202016\\_e-kitap/files/assets/common/downloads/publication.pdf](https://www.tobb.org.tr/Documents/yayinlar/2017/T%C3%9CRK%C4%B0YE%20DEM%C4%B0R%20VE%20DEM%C4%B0R%20DI%C5%9E I%20METALLER%20MECL%C4%B0S%C4%B0%20SEKT%C3%96R%20RAPORU%202016_e-kitap/files/assets/common/downloads/publication.pdf) (Access Date: 10.02.2020).
- [2] TCUD, 2019. Türkiye Çelik Üreticileri Derneği <http://celik.org.tr/harita/#!> (Access Date 01.08.2019)
- [3] Manatura, K., Tangtrakul, M. 2010. A study of specific energy consumption in reheating furnace using regenerative burners combined with recuperator. *Silpakorn U Science & Tech J*, 4(2), 7-13.
- [4] Ertem, G., Çelik, B., Yeşilyurt, S. 2008. Endüstriyel tav fırınlarında ısı denkliği hesaplamaları ve enerji verimliliğinin belirlenmesi. IV. Ege Enerji Sempozyumu, İzmir, 1-8.
- [5] Si, M., Thompson, S., Calder, K. 2011. Energy efficiency assessment by process heating assessment and survey tool (PHAST) and feasibility analysis of waste heat recovery in the reheat furnace at a steel company. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 2904-2908.
- [6] Hasanuzzaman, M., Saidur, R., Rahim, N. A. 2011. Energy, exergy and economic analysis of an annealing furnace. *International Journal of the Physical Sciences*, 6(6), 1257-1266.
- [7] Kılınc, E. 2012. Endüstriyel fırınlarda enerji analizi ve verim artırıcı yöntemler”, Karabük University Institute of Science and Technology, Master's Thesis, 90p.
- [8] Tütünoğlu, Y., Güven, A., Öztürk, İ. T. 2012. Cam temperleme fırınında enerji analizi. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53(629), 55-62.
- [9] Tontu, M., Bilgili, M., Sahin, B. 2018. Performance analysis of an industrial steam power plant with varying loads. *International Journal of Exergy*, (27)2, 231-250.
- [10] Eyidogan, M., Kaya, D., Dursun, Ş., Taylan, O. 2014. Endüstriyel tav fırınlarında enerji tasarrufu ve emisyon azaltım fırsatları. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Dergisi*, 29(4), 735-743.
- [11] Feng, H., Chen, L., Xie, Z., Sun, F. 2014. Constructal entransy dissipation rate minimization for variable cross-section insulation layer of the steel rolling reheating furnace Wall. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 52, 26-32.
- [12] Caglayan, H., Caliskan, H. 2018. Energy, exergy and sustainability assessments of a cogeneration system for ceramic industry. *Elsevier*, 136, 504-515.
- [13] Turgutlu, G. A., Yurddaş, A. 2015. Bir ısı işlem fırınının termodinamik analizi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 75-92.
- [14] Vatandaş, S. 2016. Sanayi fırınlarında enerji ve ekserji verimliliği; örnek çalışma emaye pişirme fırını verimlilik projesi enerji ve ekserji analizlerinin gerçekleştirilmesi. Uludağ University Institute of Science and Technology, Master's Thesis, 94p.
- [15] Remus, R., Monsonet, A. A., M. Roudier, S. Sancho D. L. 2013. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. European Union, Spain, 597s.
- [16] Dincer, I., Zamfirescu, C. 2012. Sustainable energy systems and applications, Springer New York, NY, 816s.
- [17] Dincer, I., Rosen, M. A. 2013. Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development. Elsevier, USA, 547s.
- [18] Akkaş, M., Çulha, O. 2018. Sıcak haddelenmiş düşük karbonlu gemi inşa çeliklerinin farklı ortamlarda soğutulmasının mekanik özelliklerin değişimine tesirinin incelenmesi. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 5(3), 862-874.
- [19] Klein, S. A., Engineering Equation Solver, version 9.022-3D, F-Chart Software, 2011.
- [20] U.S Department of Energy, 2014. Waste Heat Reduction and Recovery for Improving Furnace Efficiency, Productivity and Emissions Performance. <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/05/f15/35876.pdf> (Access Date: 14.02.2020).
- [21] Sezer, Ö.F., Coşkun, E. 2016. Energy saving in continuous annealing line using heating optimization. *Alphanumeric Journal*, 4(1), 73-83.

## $\beta$ -D-Glukan, Lektin, Linoleik Asit ve $\beta$ -Karoten Bileşiklerinin Karbonik Anhidraz Enzimleri Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması

Rabia AKKAŞ<sup>1</sup>, Ekrem TUNCA<sup>2</sup>, Metin BÜLBÜL<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye

(Alınış / Received: 24.01.2020, Kabul / Accepted: 13.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

$\beta$ -D-glukan,  
Lektin,  
Linoleik asit,  
 $\beta$ -karoten,  
Karbonik anhidraz

**Özet:**  $\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve  $\beta$ -karoten; hayvansal, bitkisel ve bakteriyel kaynaklarda bulunan, biyolojik olarak aktif bileşiklerdir. Glokom, dünya genelinde körlüğe neden olma bakımından kataraktan sonra ikinci sırada gelen bir hastalıktır. Karbonik anhidraz (CA) inhibitörleri uzun yıllardır glokom tedavisinde kullanılmaktadır. Ancak, inhibitör ajanların yan etkileri azımsanmayacak derecede çoktur. Yeni CA inhibitörlerinin geliştirilmesi üzerine çeşitli araştırma grupları çalışmalar yapmaktadırlar. Doğal kaynaklı bileşiklerin CA inhibitörü olarak kullanımının araştırılması da son yıllarda popülerlik kazanmıştır. Bu çalışmada,  $\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve  $\beta$ -karoten bileşiklerinin, insan eritrosit CA izoenzimleri olan hCA I ve hCA II üzerine etkileri *in vitro* koşullarda araştırılmıştır. Bileşiklerin  $K_i$  değerleri hCA I için  $0.45 \pm 0.09 \mu\text{M} - 37.02 \pm 17.85 \mu\text{M}$  aralığında, hCA II için  $3.12 \pm 1.38 \mu\text{M} - 61.23 \pm 25.46 \mu\text{M}$  aralığındadır.

## Investigation of the Effects of Compounds, $\beta$ -D-Glucan, Lectin, Linoleic Acid and $\beta$ -Carotene on Carbonic Anhydrase Enzymes

### Keywords

$\beta$ -D-glucan,  
Lectin,  
Linoleic acid,  
 $\beta$ -carotene,  
Carbonic anhydrase

**Abstract:**  $\beta$ -D-glucan, lectin, linoleic acid and  $\beta$ -carotene are biologically active compounds and they are found in animal, herbal and bacterial sources. Glaucoma is the second most common cause of blindness worldwide after cataract. Carbonic anhydrase (CA) inhibitors have been used in the treatment of glaucoma for years. However, inhibitory agents have a lot of side effects. Research groups have been working on the development of new CA inhibitors. Research into the use of compounds of natural origin as CA inhibitors has also gained popularity in recent years. In this study, the inhibitory effects of  $\beta$ -D-glucan, lectin, linoleic acid and  $\beta$ -carotene on human erythrocyte carbonic anhydrase isoenzymes, hCA I and hCA II, have been studied *in vitro*. The  $K_i$  values of the compounds were in the range of  $0.45 \pm 0.09 \mu\text{M} - 37.02 \pm 17.85 \mu\text{M}$  for hCA I, and  $3.12 \pm 1.38 \mu\text{M} - 61.23 \pm 25.46 \mu\text{M}$  for hCA II.

### 1. Giriş

$\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve  $\beta$ -karoten, doğada pek çok canlı türünde karşımıza çıkan biyomoleküllerdir.  $\beta$ -D-glukan,  $\beta(1,3)$  ve  $\beta(1,4)$  glikozidik bağlarıyla birbirine bağlanmış glukoz birimlerinden oluşan bir polisakkarittir [1, 2].  $\beta$ -D-glukanın, koroner kalp rahatsızlıkları ve kardiyovasküler rahatsızlık risklerini azalttığı, serum kolesterol seviyesini düşürdüğü ve kan glukoz seviyesini düzenlediği yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir [2, 3]. Lektinler, yaşayan bütün canlı türlerinde bulunan ve karbohidrat bağlayıcı olarak tanımlanan proteinlerdir. Spesifik monosakkaritleri ve oligosakkaritleri seçici olarak tanıma ve bu

moleküllere geri dönüşümlü olarak bağlanma yetenekleri, lektinlerin başlıca özelliğidir. Bitki yaşamı için temel moleküller olan lektinler, hücre-hücre iletişimde, gelişme ve savunma stratejilerinde önemli roller üstlenirler [4]. Lektin proteinlerinin antibakteriyel, mitojenik, bağışıklığı güçlendirici, anti-proliferatif ve antitümör aktiviteleri vardır [5, 6]. Terpen yapısında olan  $\beta$ -karoten ise retinol ve retinoidlerin öncüsüdür.  $\beta$ -karotenin antikanser aktivitesi olmakla birlikte kardiyovasküler rahatsızlıklara karşı da koruma sağlamaktadır [7, 8]. Esansiyel bir yağ asidi olan linoleik asit, iltihaplanma ve adipogenez indüklemeye ve endokannabinoid sistem regülasyonunda rol oynayan araşidonik aside dönüştürülür [9]. Linoleik asidin interlökin-6 ve



interlökin-1 $\beta$  salınımını azaltarak antiinflamatuvar etki gösterdiği bildirilmiştir [10].

Karbonik anhidrazlar (CA, E.C. 4.2.1.1), katalitik merkezinde Zn<sup>2+</sup> iyonu bulunduran, basit, ancak önemli bir fizyolojik olay olan karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve protona (H<sup>+</sup>) dönüşümlü hidrasyonu reaksiyonunu katalizleyen, yedi farklı gen ailesi ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ) tarafından kodlanan metaloenzimlerdir [11-13].  $\alpha$ - gen ailesi tarafından insanlarda kodlanan on beş farklı CA izoenzimi tespit edilmiştir [11]. CA izoenzimleri; pH dengesi, elektrolit salınımı, solunum, CO<sub>2</sub> ve iyon taşınımı, bazı biyosentez reaksiyonları (glukoneogenez, lipogenez vb.) ve tümör oluşumu gibi birçok önemli fizyolojik süreçte aktif rol oynarlar [14-16]. Göz dokusunda bulunan sitozolik CA izoenzimi olan hCA II, göz içi sıvısının (aköz humor) oluşumunda görev alır [17]. Glokom, göz içi basıncındaki (IOP) yükselmeye bağlı olarak kademeli görme alanı kaybı ile karakterize bir hastalıktır [18, 19]. CA inhibitörleri aköz humor oluşumunu yavaşlatarak, göz içi basıncını düşürürler. Glokomun tedavisi için, göz içi sıvısının oluşumunda rol alan CA izoenzimleri terapötik hedef konumundadırlar [20, 21].

Son yıllarda, hastalıkların tedavisi veya önlenmesi amacıyla sentetik bileşiklerin yerine, olası yan etkilerinin daha az olması nedeniyle, doğal bileşiklerin kullanımında artış meydana gelmiştir. Bu bağlamda, kuersetin, gallik asit, kafeik asit, ellajik asit, resveratol ve kateşin gibi polifenoller ile spermin ve spermidin gibi bazı doğal bileşiklerin CA inhibisyon çalışmaları çeşitli gruplar tarafından yapılmıştır [15, 16, 22-24]. Ancak  $\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve  $\beta$ -karoten bileşiklerinin CA izoenzimleri üzerindeki etkilerinin incelendiği bir çalışma literatürde mevcut değildir.

Bu çalışmada, insan karbonik anhidraz izoenzimleri olan hCA I ve hCA II insan eritrositlerinden afinite kromatografisi ile saflaştırılmış ve  $\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve  $\beta$ -karoten bileşiklerinin bu izoenzimlerin üzerindeki etkileri *in vitro* olarak incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Materyal

Araştırma kapsamında kullanılan  $\beta$ -D-glukan (arpa), lektin (fıstık), linoleik asit ve  $\beta$ -karoten bileşikleri ve diğer tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Eritrosit hücre membranlarının hemolizattan uzaklaştırılması soğutmalı santrifüj (SIGMA 3K30) kullanılarak sağlanmıştır. Afinite kromatografisi esnasında peristaltik pompa (ISMATEC REGLO Digital MS-2/6) kullanılmıştır. İzoenzimlerin esteraz aktiviteleri ve bileşiklerin esteraz inhibisyon potansiyelleri UV-Visible

spektrofotometre (SHIMADZU UV1700 PharmaSpec) kullanılarak belirlenmiştir.

### 2.2. hCA I ve hCA II izoenzimlerinin saflaştırılması

Antikoagülanlı tüplere alınan kan örnekleri 1500 rpm devirde 20 dk santrifüjlendi ve plazma ayrıldı. Eritrositler izotonik çözelti (%0.9 NaCl) ile birkaç kez yıkandı ve hacimlerinin 1.5 katı buzlu su ile hemoliz edildi. Hücre membranları, hemolizatin 4 °C sıcaklıkta, 20000 rpm devirde 30 dk. süreyle santrifüj edilmesi suretiyle ortamdan uzaklaştırıldı. Hemolizatin pH'ı katı TRIS (tris(hidroksimetil)amino metan) kullanılarak 8.7 değerine ayarlandı ve daha önceden 25.0 mM TRIS-HCl/100 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 8.7) çözeltisi ile dengelenmiş afinite kolonuna (Sepharose®4B-L-tirozin-*p*-aminobenzen-sülfonamit) yüklendi. 25.0 mM TRIS-HCl/22.0 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 8.7) çözeltisi ile yapılan yıkama işlemi sonrasında, hCA I izoenzimi 1000 mM NaCl/25.0 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH 6.3) çözeltisi kullanılarak, hCA II izoenzimi ise 100 mM NaCH<sub>3</sub>COO/500 mM NaClO<sub>4</sub> (pH 5.6) çözeltisi ile afinite kolonundan elüe edildi [25]. Protein miktarı Bradford metoduna göre belirlendi [26]. İzoenzimlerin saflık kontrolleri SDS-PAGE ile yapıldı [27].

### 2.3. Saflaştırılan enzimlerin hidrataz ve esteraz aktivitelerinin belirlenmesi

hCA I ve hCA II' nin CO<sub>2</sub> hidrataz aktivitesi pH-stat yöntemi ile belirlendi. Bu yöntemin prensibi, CO<sub>2</sub> bileşiğinin H<sub>2</sub>O ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan H<sup>+</sup> iyonundan kaynaklı olarak, pH' ın 8.15 den 6.15 e düşmesi için geçen sürenin pH metre ve kronometre kullanılarak belirlenmesine dayanır. [28, 29].

Enzim aktivitesi,  $((t_0 - t_c) / t_c)$  eşitliği kullanılarak hesaplandı. Burada  $t_0$  enzimsiz CO<sub>2</sub> hidrasyon süresi,  $t_c$  enzimli CO<sub>2</sub> hidrasyon süresidir.

Esteraz aktivitesi, substrat olarak kullanılan 4-nitrofenilasetat bileşiğinin, CA izoenzimleri katalizörlüğünde, 4-nitrofenol(at) bileşiğine hidrolizi esnasında meydana gelen absorban değişiminin 348 nm de ölçülmesi ile belirlenmiştir. Ölçümler 25 °C sıcaklıkta, 3 dakika süreyle yapılmıştır [30].

### 2.4. Çalışmada kullanılan bileşiklerin IC<sub>50</sub> değerlerinin ve K<sub>i</sub> sabitlerinin belirlenmesi

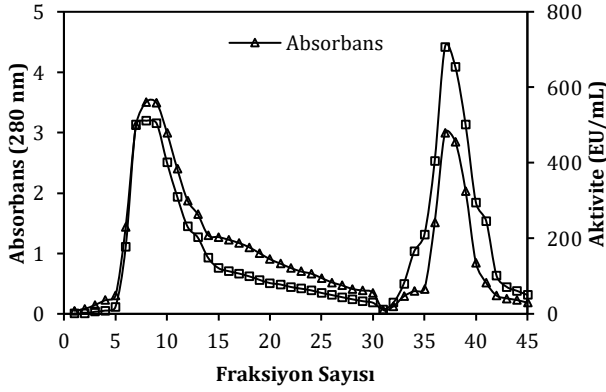
Bileşiklerin IC<sub>50</sub> değerlerinin belirlenmesi için, farklı inhibitör konsantrasyonlarında, hCA I ve hCA II izoenzimlerinin hidrataz ve esteraz aktiviteleri, "Kesim 2.3" de tarif edildiği şekilde ölçüldü. İnhibitörsüz ortamdaki ölçümlerde enzim aktivitesi %100 kabul edilerek, %Aktivite-[İnhibitör] eğrileri çizildi ve eğrinin denklemi yardımıyla bileşiklerin IC<sub>50</sub> değerleri belirlendi [17].

İnhibisyon sabiti ( $K_i$ ), izoenzimlerin esteraz aktivitesi esas alınarak belirlendi.  $K_i$  değerlerinin belirlenmesi için, enzimli reaksiyon hızını %30, %50 ve %70 oranında yavaşlatan üç farklı inhibitör konsantrasyonu seçildi ve her bir inhibitör konsantrasyonu için beş farklı substrat konsantrasyonunda (0.3, 0.4, 0.5, 0.6 ve 0.7 mM) CA enzim aktiviteleri ölçüldü. Aynı ölçümler inhibitörsüz ortamda da tekrarlandı ve Lineweaver-Burk eğrileri çizilerek  $K_i$  sabiti belirlendi [31].

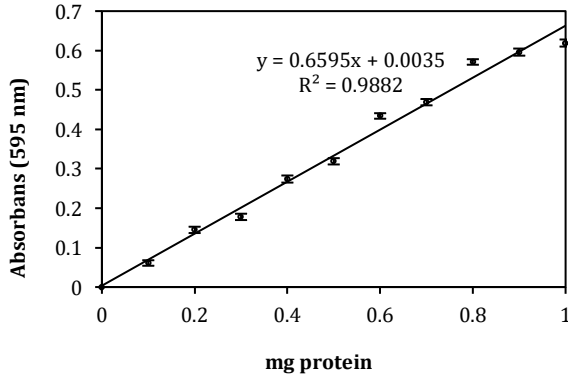
### 3. Bulgular

#### 3.1. hCA I ve hCA II izoenzimlerinin saflaştırılması

hCA I ve hCA II, Sepharose®4B-L-tirozin-*p*-aminobenzen-sülfonamid afinite kolonundan saflaştırıldı. Elüatlarda kalitatif protein analizi, kantitatif protein miktar analizi ve hidrataz aktivitesi ölçümü gerçekleştirildi (Şekil 1, Şekil 2)

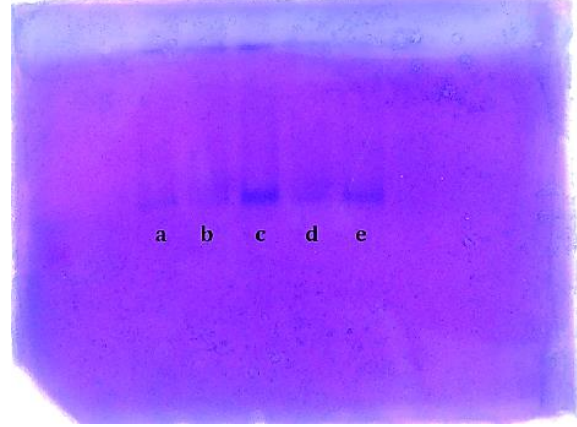


Şekil 1. hCA I ve hCA II elüatlarında yapılan kalitatif protein analizi ve hidrataz aktivitesi ölçümü (1. - 30. fraksiyon hCA I, 31. - 45. fraksiyon hCA II içindir).



Şekil 2. Bradford metoduna göre oluşturulan standart eğri.

Afinitite kolonundan elüe edilen hCA I izoenzimi 1345.82 EU.mg protein<sup>-1</sup> spesifik aktivite ile 184.88 kat, hCA II izoenzimi ise 3928.61 EU.mg protein<sup>-1</sup> spesifik aktivite ile 539.68 kat saflaştırılmıştır (Tablo 1). Ayrıca izoenzimlerin saflıkları SDS-PAGE ile kontrol edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Saflaştırılan enzimlerin SDS-PAGE analizi (a: standart sığır karbonik anhidraz (29 kDa), b, c: saflaştırılan hCA I, d, e: saflaştırılan hCA II).

#### 3.2. $\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve $\beta$ -karoten bileşiklerinin $IC_{50}$ değerleri ve $K_i$ sabitlerinin belirlenmesi

Bileşiklerin hidrataz ve esteraz  $IC_{50}$  değerlerinin belirlenmesi için, saflaştırılan CA izoenzimlerinin hidrataz ve esteraz aktiviteleri, farklı konsantrasyonlardaki  $\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve  $\beta$ -karoten varlığında "Kesim 2.3" de tarif edildiği şekilde ölçüldü. Her ölçüm üç kez tekrarlandı ve %Aktivite-[İnhibitör] eğrileri çizilerek bileşiklerin  $IC_{50}$  değerleri hesaplandı (Tablo 2).

Tablo 2 de görüldüğü üzere,  $\beta$ -D-glukan bileşiği hCA I ve hCA II izoenzimlerinin hidrataz ve esteraz aktiviteleri üzerinde inhibisyon etkisi göstermemiştir.  $\beta$ -karoten bileşiği ise, izoenzimlerin hidrataz aktivitelerini inhibe etmemiş, esteraz aktivitelerini ise ortalama bir düzeyde inhibe etmiştir. Lektin bileşiği, CA izoenzimlerinin hidrataz ve esteraz aktiviteleri üzerinde inhibisyon etkisi göstermiştir. Linoleik asit bileşiği ise özellikle CA izoenzimlerinin esteraz aktiviteleri üzerinde en güçlü inhibitör etkiye sahip bileşiktir. Hidrataz ve esteraz  $IC_{50}$  değerlerinin hesaplanması için çizilen eğrilere birer örnek "Şekil 4" ve "Şekil 5" de gösterilmiştir.

Tablo 1. Saflaştırılan enzimlerin spesifik aktivite değerleri ve saflaştırma verimleri.

Saflaştırma Adımı	Aktivite (EU/mL)	Toplam Hacim (mL)	Protein (mg/mL)	Toplam Protein (mg)	Toplam Aktivite (EU)	Spesifik Aktivite (EU/mg protein)	Verim (%)	Saflaştırma Katsayısı
Hemolizat	105.19	50.00	14.45	722.50	5259.50	7.28	100.00	1.00
Afinitite (hCAI)	511.41	5.00	0.38	1.90	2557.05	1345.82	48.62	184.88
Afinitite (hCAII)	707.15	5.00	0.18	0.90	3535.75	3928.61	67.23	539.68

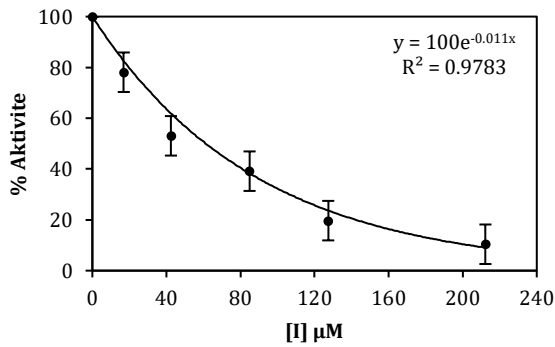
**Tablo 2.** Bileşiklerin hesaplanan  $IC_{50}$  değerleri ve  $K_i$  sabitleri.

Bileşik	Hidrataz $IC_{50}$ ( $\mu M$ ) $\pm SD^{a,b}$		Esteraz $IC_{50}$ ( $\mu M$ ) $\pm SD^{a,b}$		$K_i$ ( $\mu M$ ) $\pm SD^{a,b}$		Inhibisyon Türü	Inhibisyon Türü
	hCA I	hCA II	hCA I	hCA II	hCA I	hCA II		
AAZ <sup>c</sup>	0.39 $\pm$ 0.008	0.20 $\pm$ 0.005	0.42 $\pm$ 0.004	0.31 $\pm$ 0.008	0.26 $\pm$ 0.003	-	0.14 $\pm$ 0.005	-
Lektin	13.43 $\pm$ 1.93	20.22 $\pm$ 4.33	20.07 $\pm$ 3.71	8.31 $\pm$ 0.59	8.35 $\pm$ 2.89	Yarışmasız	4.76 $\pm$ 1.38	Yarışmasız
Linoleik asit	60.25 $\pm$ 18.26	104.50 $\pm$ 9.53	0.71 $\pm$ 0.04	7.09 $\pm$ 0.44	0.45 $\pm$ 0.09	Yarışmasız	3.12 $\pm$ 1.38	Yarışmasız
$\beta$ -karoten	-	-	161.70 $\pm$ 20.01	100.38 $\pm$ 14.48	37.02 $\pm$ 17.85	Yarışmasız	61.23 $\pm$ 25.46	Yarışmasız
$\beta$ -D-glukan	-	-	-	-	-	-	-	-

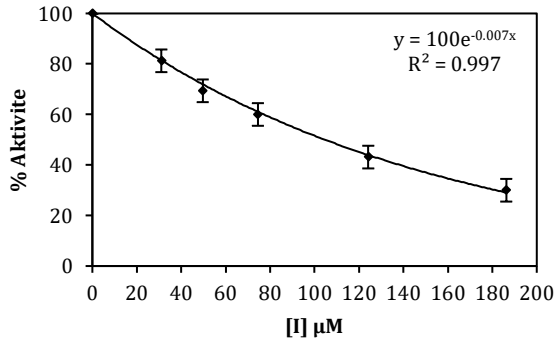
<sup>a</sup>Üç ölçüm sonucundan elde edilen ortalama $\pm$ standart sapma değeri.

<sup>b</sup>Tüm ölçümler için  $p < 0.0001$  dir.

<sup>c</sup>AAZ (asetazolamit) kontrol olarak kullanılmış olup, tablodaki değerler kaynak 17'den alınmıştır.



**Şekil 4.** Linoleik asit bileşiğinin hCA I hidrataz  $IC_{50}$  değerinin belirlenmesi için çizilen grafik.

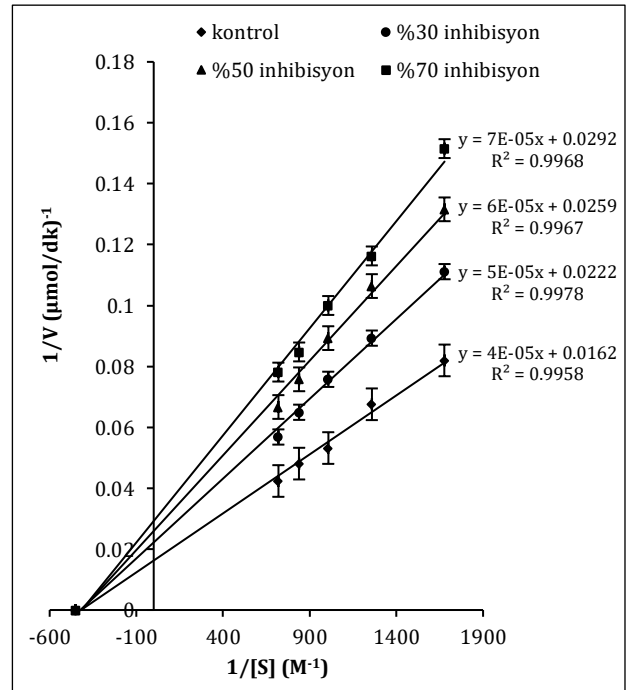


**Şekil 5.**  $\beta$ -karoten bileşiğinin hCA II esteraz  $IC_{50}$  değerinin belirlenmesi için çizilen grafik.

Bileşiklerin  $K_i$  değerleri ise, esteraz aktivitesi ölçümü esas alınarak "Kesim 2.4" de tarif edildiği şekilde hesaplandı. Üç farklı inhibitör konsantrasyonunun her biri için beş farklı substrat konsantrasyonunda yapılan esteraz aktivitesi ölçümleri üçer kez tekrarlandı ve elde edilen ortalama değerler kullanılarak çizilen Lineweaver-Burk grafikleri yardımıyla  $K_i$  sabitleri hesaplandı (Tablo 2). Ayrıca çizilen grafikler yardımıyla inhibisyonun türü de belirlendi.

Tablo 2 deki değerler incelendiğinde, özellikle linoleik asit bileşiğinin hCA I  $K_i$  sabitinin, referans bileşik olan AAZ bileşiğinin  $K_i$  sabitine yakın bir değerde olması kayda değer bir durumdur. hCA I ve

hCA II izoenzimlerinin esteraz aktiviteleri üzerinde inhibisyon gösteren tüm bileşiklerin, inhibisyon mekanizmalarının yarışmasız mekanizma üzerinden yürüdüğü belirlenmiştir. Çalışma kapsamında çizilen Lineweaver-Burk grafiklerine bir örnek "Şekil 6" da gösterilmiştir.



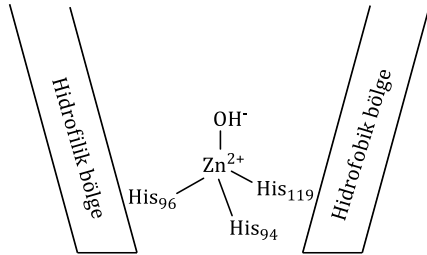
**Şekil 6.** Linoleik asit bileşiğinin hCA I  $K_i$  sabitinin ve inhibisyon türünün belirlenmesi için çizilen grafik

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Karbonik anhidrazlar (CA); taşıma ve homeostaz, glukoneogenez, lipogenez ve ürogenez gibi biyosentez reaksiyonları, solunum, kalsifikasyon, tümör oluşumu, çeşitli organ ve dokulardan elektrolit salınımı ve kemik resorpsiyonu gibi kritik patofizyolojik süreçlerle ilişkili olan  $CO_2/HCO_3^-$  dönüşümünü katalizleyen metaloenzimlerdir [32]. Bu çalışmada insan eritrositlerinden hCA I ve hCA II, Sepharose®4B-L-tirozin-p-aminobenzen-sülfonamit afinite kromatografisi ile saflaştırıldı. hCA I izoenziminin 1345.82 EU.mg protein<sup>-1</sup> spesifik

aktivite ile 184.88 kat, hCA II izoenziminin ise 3928.61 EU.mg protein<sup>-1</sup> spesifik aktivite ile 539.68 kat saflaştırıldığı belirlendi (Tablo 1). Standart sığır karbonik anhidrazı (29 kDa) kullanılarak yapılan SDS-PAGE analizi, hCA I ve hCA II izoenzimlerinin afinite kolonundan saf bir şekilde elüe edildiğini göstermektedir (Şekil 3).

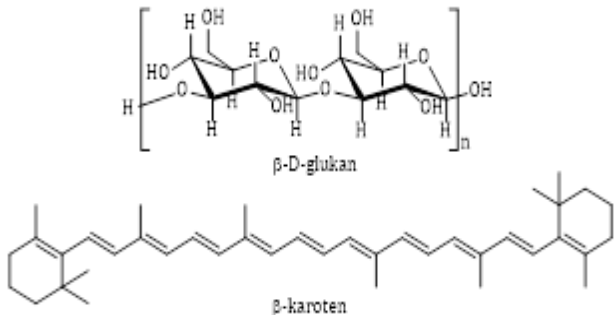
CA izoenzimlerinin aktif bölgesi, genişliği 12 Å, derinliği 13 Å olan konik bir boşluk şeklindedir. Aktif bölge boşluğu, bir tarafı hidrofobik amino asitlerden, diğer tarafı ise hidrofilik amino asitlerden oluşan iki kısma bölünmüştür (Şekil 7) [11]. Bu durum enzimin geniş bir bileşik sınıfı tarafından inhibe edilmesini sağlamaktadır.



**Şekil 7.** CA izoenzimlerinin aktif bölgesinin şematik gösterimi.

CA inhibitörleri doğrudan çinkoya bağlanarak, çinko iyonuna bağlı hidroksit iyonuna bağlanarak, aktif bölge girişindeki amino asitlerle etkileşip aktif bölge girişini kapatarak ya da aktif bölgenin dışına dışına bağlanıp konformasyonu değiştirerek etki gösterirler [33].

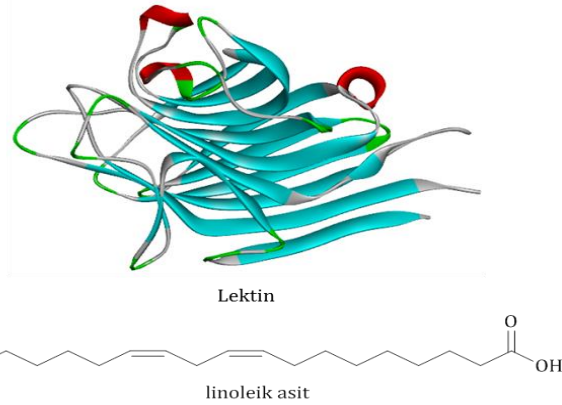
Çalışmada kullanılan bileşikler olan  $\beta$ -D-glukan, lektin, linoleik asit ve  $\beta$ -karoten bileşiklerinin hCA I ve hCA II' nin hidrataz aktiviteleri üzerindeki etkileri incelendiğinde,  $\beta$ -D-glukan ve  $\beta$ -karoten bileşiklerinin inhibisyon etkisi göstermediği, lektin ve linoleik asit bileşiklerinin ise hidrataz aktivitesini inhibe ettikleri görülmektedir.  $\beta$ -D-glukan molekülünün yapısı incelendiğinde bir polisakkarit olduğu görülmektedir (Şekil 8). Yapısındaki -OH gruplarından dolayı,  $\beta$ -D-glukan molekülünün, fenolik bileşiklerin CA inhibisyon mekanizması olan çinko iyonuna bağlı hidroksit iyonuna bağlanarak hCA I ve hCA II izoenzimlerinin hidrataz aktivitelerini inhibe etmesi beklenirdi. İnhibisyon gözlenmemesi  $\beta$ -D-glukan molekülünün sterik etkisi ile açıklanabilir.



**Şekil 8.**  $\beta$ -D-glukan ve  $\beta$ -karoten molekülünün yapıları.

$\beta$ -karoten molekülünün, aktif bölgedeki hidrofobik amino asitlerle etkileştiği, ancak bu etkileşimin hCA I ve hCA II izoenzimlerinin hidrataz aktivitelerini inhibe edebilecek düzeyde olmadığı tahmin edilmektedir. hCA I ve hCA II izoenzimlerinin esteraz aktivitelerini inhibe etmesinden dolayı  $\beta$ -karoten bileşiğinin enzim ile etkileşmediğini söyleyemeyiz.

Çalışmada kullanılan lektin molekülü (fıstık), doğal hali 100.8 kDa molekül ağırlığında olan tetramerik yapıdaki bir proteindir. Çalışmamızda kullanılan şekli ise 25.2 kDa ağırlığındaki monomeridir (Şekil 9). hCA I ve hCA II izoenzimlerinin hidrataz aktivitelerini inhibe eden lektin molekülünün, bu izoenzimlerinin aktif bölge girişini kapatarak inhibisyon etkisi gösterdiği düşünülmektedir. Kontrol bileşiği olan AAZ bileşiğine göre zayıf inhibisyon göstermekle beraber, lektin molekülü kayda değer bir inhibisyon etkisine sahiptir.



**Şekil 9.** Lektin (PDB: 2PEL) ve linoleik asit molekül-lerinin yapıları.

Linoleik asit bileşiği de lektin molekülüne göre zayıf olmakla beraber, hCA I ve hCA II izoenzimlerinin hidrataz aktivitelerini inhibe etmiştir. Linoleik asidin hCA I ve hCA II ile etkileşme şeklinin, -COOH grubunun çinko iyonuna bağlı hidroksit grubu ile etkileşip, hidrofobik kuyruğunun ise aktif bölgedeki hidrofobik amino asitlerle etkileşerek veya -COOH grubunun aktif bölgenin hidrofilik kısmındaki amino asitlerle etkileşip, hidrofobik kuyruğunun ise aktif bölgedeki hidrofobik amino asitlerle etkileşmek suretiyle olduğu tahmin edilmektedir.

Bileşiklerin hCA I ve hCA II esteraz aktiviteleri üzerindeki etkileri incelendiğinde,  $\beta$ -D-glukan molekülünün inhibisyon etkisi göstermediği görülmektedir. Bu durum hidrataz aktivitesi inhibisyonuna benzer şekilde, sterik etkilerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Linoleik asit bileşiği ise, hCA I ve hCA II esteraz aktivitesi üzerinde önemli derecede inhibitör etki göstermiştir. Tablo 2 incelendiğinde, linoleik asidin hCA I üzerindeki inhibisyon etkisinin, AAZ bileşiğinin inhibisyon etkisine yakın bir düzeyde olduğu görülmektedir. Lektin molekülünün, hCA I ve hCA II izoenzimlerinin esteraz aktiviteleri üzerindeki inhibisyon şiddetinin,

aynı izoenzimlerin hidrataz aktiviteleri üzerinde gösterdiği inhibisyon şiddetine yakın olduğu görülmektedir.  $\beta$ -karoten bileşiği ise, hCA I ve hCA II izoenzimlerinin hidrataz aktivitelerini inhibe etmediği halde, esteraz aktivitelerini inhibe etmiştir.  $\beta$ -karoten molekülünün hidrofobik yapısından dolayı, hCA I ve hCA II izoenzimlerinin aktif bölgelerindeki hidrofobik amino asitlerle etkileşime girdiği ve bu etkileşimin, izoenzimlerin esteraz aktivitelerini yavaşlatıcı yönde etki gösterdiği düşünülmektedir.

Bileşiklerin  $K_i$  inhibisyon sabitlerinin belirlenmesi için yapılan inhibisyon çalışmaları sonucunda, hCA I ve hCA II esteraz aktiviteleri üzerinde inhibisyon etkisi gösteren tüm bileşiklerin yarışmasız inhibisyon mekanizması üzerinden etki gösterdiği belirlenmiştir. Diğer araştırma grupları tarafından, bazı doğal bileşiklerin CA izoenzimlerine etkilerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur. *p*-kumarik asit, kafeik asit, gallik asit, kuersetin, ellajik asit, kurkumin ve silmarin gibi fenolik bileşiklerin inhibisyon etkilerinin incelendiği çalışmalarda bu moleküllerin  $K_i$  değerlerinin ortalama 2.0  $\mu$ M civarında seyrettiği görülmektedir [23, 34, 35]. Kumarin bileşiğinin CA izoenzimleri üzerine inhibisyon etkisinin araştırıldığı başka bir çalışmada, bu bileşiğin hCA I için  $K_i$  değerinin 3.1  $\mu$ M, hCA II için  $K_i$  değerinin 9.2  $\mu$ M olduğu belirlenmiştir [36]. Carta vd. [37] tarafından, doğal kaynaklı poliamin bileşikler olan spermin ve spermidin bileşiklerinin CA izoenzimleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin incelendiği bir çalışmada spermin bileşiğinin zayıf inhibisyon etkisi gösterdiği, spermidin bileşiğinin ise hCA I için  $K_i$  değerinin 1.40  $\mu$ M, hCA II için  $K_i$  değerinin 1.11  $\mu$ M olduğu bulunmuştur. Bir flavonoid türevidir olan taksifolin (dihidrokuersetin) bileşiğinin ise kuersetin bileşiğinden çok daha güçlü CA inhibitörü olduğu bulunmuştur [38].

Mevcut çalışma kapsamında, hCA I ve hCA II izoenzimleri üzerinde etkisi incelenen moleküllerin inhibisyon potansiyellerinin, daha önce çalışılmış olan ve bir kısmı yukarıda özetlenen bileşiklerin büyük çoğunluğunun inhibisyon potansiyelleri ile kıyaslanabilir büyüklükte olduğu görülmektedir. Öte yandan bu çalışmada gözlemlenen inhibisyon potansiyelleri pek çok sentetik bileşiğin inhibisyon potansiyeli ile yakın seviyededir. Dolayısıyla bu çalışma kapsamındaki bileşiklerin, glokom tedavisi araştırmalarında daha ileri çalışmalar olan *in vivo* çalışmalarda kullanılabilecek potansiyelde oldukları açıkça ortadadır.

### Teşekkür

Desteklerinden dolayı Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkürlerimizi sunarız (Proje No: 2010/8).

### Kaynakça

- [1] Ai, Q., Mai, K., Zhang, L., Tan, B., Zhang, W., Xu, W., Li, H. 2007. Effects of dietary  $\beta$ -1,3 glucan on innate immune response of large yellow croaker, *Pseudosciaena crocea*. *Fish & Shellfish Immunology*, 22, 394-402.
- [2] Tiwari, U., Cummins, E. 2011. Meta-analysis of the effect of  $\beta$ -glucan intake on blood cholesterol and glucose levels. *Nutrition*, 27, 1008-1016.
- [3] Dietrich-Muszalska, A., Olas, B., Kontek, B., Rabe-Jabłońska, J. 2011. Beta-glucan from *Saccharomyces cerevisiae* reduces plasma lipid peroxidation induced by haloperidol. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49, 113-116.
- [4] Bellande, K., Bono, J. J., Savelli, B., Jamet, E., Canut, H. 2017. Plant lectins and lectin receptor-like kinases: How do they sense outside?. *International Journal of Molecular Sciences*, 18, 1164.
- [5] Zheng, S., Li, C., Ng, B. T., Wang, H. X. 2007. A lectin with mitogenic activity from edible wild mushroom *Boletus edulis*. *Process Biochemistry*, 42, 1620-1624.
- [6] Li, Y. R., Liu, Q. H., Wang, H. X., Ng, T. B. 2008. A novel lectin with potent antitumor, mitogenic and HIV-1 reverse transcriptase inhibitory activities from the mushroom *Pleurotus citrinopleatus*. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1780, 51-57.
- [7] Dulińska, J., Gil, D., Zagajewski, J., Hartwich, J., Bodzioch, M., Dembińska-Kieć, A., Langmann, T., Schmitz, G., Laidler, P. 2005. Different effect of beta-carotene on proliferation of prostate cancer cells. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1740, 189-201.
- [8] Qiu, D., Chen, Z. R., Li, H. R. 2009. Effect of heating on solid  $\beta$ -carotene. *Food Chemistry*, 112, 344-349.
- [9] Naughton, S. S., Mathai, M. L., Hryciw, D. H., McAinch, A. J. 2016. Linoleic acid and pathogenesis of obesity. *Prostaglandins & Other Lipid Mediators*, 125, 90-99.
- [10] Jung, S., Han, B. H., Nam, K., Ahn, D. U., Lee, J. H., Jo, C. 2011. Effect of dietary supplementation of gallic acid and linoleic acid mixture or their synthetic salt on egg quality. *Food Chemistry*, 129(3), 822-829.
- [11] Alterio, V., Di Fiore, A., D'Ambrosio, K., Supuran, C. T., De Simone, G. 2012. Multiple binding modes of inhibitors to carbonic anhydrase: How to design specific drugs targeting 15 different isoforms?. *Chemical Reviews*, 112, 4421-4468.

- [12] Supuran, C. T. 2008. Carbonic anhydrases: novel therapeutic applications for inhibitors and activators. *Nature Reviews Drug Discovery*, 7, 168-181.
- [13] Kikutani, S., Nakajima, K., Nagasato, C., Tsuji, Y., Miyatake, A., Matsuda, Y. 2016. Thylakoid luminal  $\theta$ -carbonic anhydrase critical for growth and photosynthesis in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 9828-9833.
- [14] Winum, J. Y., Vullo, D., Casini, A., Montero, J. L., Scozzafava, A., Supuran, C. T. 2003. Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of cytosolic isozymes I and II and transmembrane tumor associated isozyme IX with sulfamates including EMATE also acting as steroid sulfatase inhibitors. *Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 2197-2204.
- [15] Şentürk, M., Gülçin, İ., Beydemir, Ş., Küfrevioğlu, Ö. İ., Supuran C. T. 2011. *In vitro* inhibition of human carbonic anhydrase I and II isozymes with natural phenolic compounds. *Chemical Biology and Drug Design*, 77, 494-499.
- [16] Sarıkaya, S. B. Ö., Topal, F., Şentürk, M., Gülçin, İ., Supuran, C. T. 2011. *In vitro* inhibition of  $\alpha$ -carbonic anhydrase isozymes by some phenolic compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21, 4259-4262.
- [17] Yenikaya, C., İlkimen, H., Demirel, M. M., Ceyhan, B., Bülbül, M., Tunca, E. 2016. Preparation of two maleic acid sulfonamide salts and their copper(II) complexes and antiglaucoma activity studies. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 27(10), 1706-1714.
- [18] Scozzafava, A., Banciu, M. D., Popescu, A., Supuran, C. T. 2000. Carbonic anhydrase inhibitors: Inhibition of isoenzymes I, II and IV by sulfonamide and sulfamic acid derivatives. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 15, 443-453.
- [19] Schuman, J. S. 2000. Antiglaucoma medications: a review of safety and tolerability issues related to their use. *Clinical Therapeutics*, 22, 167-208.
- [20] Brzozowski, Z., Sławiński, J., Innocenti, A., Supuran, C. T. 2010. Carbonic anhydrase inhibitors. Regioselective synthesis of novel 1-substituted 1,4-dihydro-4-oxo-3-pyridinesulfonamides and their inhibition of human cytosolic isozymes I and II and transmembrane cancer-associated isozymes IX and XII. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 3656-3661.
- [21] Balaydın, H. T., Şentürk M., Göksu, S., Menzek A. 2012. Synthesis and carbonic anhydrase inhibitory properties of novel bromophenols and their derivatives including natural products: Vidalol B. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 54, 423-428.
- [22] Supuran, C. T. 2011. Carbonic anhydrase inhibition with natural products: novel chemotypes and inhibition mechanisms. *Molecular Diversity*, 15, 305-316.
- [23] Innocenti, A., Sarıkaya, S. B. Ö., Gülçin, İ., Supuran, C. T. 2010. Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of mammalian isoforms I-XIV with a series of natural product polyphenols and phenolic acids. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18, 2159-2164.
- [24] Sarıkaya, S. B. Ö., Gülçin, İ., Supuran, C. T., 2010. Carbonic anhydrase inhibitors: Inhibition of human erythrocyte isozymes I and II with a series of phenolic acids. *Chemical Biology and Drug Design*, 75, 515-520.
- [25] Rickli, E. E., Ghazanfar, S. A., Gibbons, B. H., Edsall, J. T. 1964. Carbonic anhydrases from human erythrocytes. Preparation and properties of two enzymes. *Journal of Biological Chemistry*, 239, 1065-1078.
- [26] Bradford, M. M. 1976. A rapid and sensitive method for quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254.
- [27] Laemmli, U. K. 1970. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 227, 680-685.
- [28] Wilbur, K. M., Anderson, N. G. 1948. Electrometric and colorimetric determination of carbonic anhydrase. *Journal of Biological Chemistry*, 176, 147-154.
- [29] Maren, T. H. 1960. A simplified micromethod for the determination of carbonic anhydrase and its inhibitors. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 130, 26-29.
- [30] Verpoorte, J. A., Mehta, S., Edsall, J. T. 1967. Esterase activities of human carbonic anhydrases B and C. *Journal of Biological Chemistry*, 242, 4221-4229.
- [31] Lineweaver, H., Burk, D. 1934. The determination of enzyme dissociation constants. *Journal of the American Chemical Society*, 56, 658-666.
- [32] Topal, M. Gülçin, İ. 2014. Rosmarinic acid: a potent carbonic anhydrase isoenzymes inhibitör. *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 894-902.
- [33] Supuran, C. T. 2016. Structure and function of carbonic anhydrases. *Biochemical Journal* 473, 2023-2032.
- [34] Innocenti, A., Vullo, D., Scozzafava, A. Supuran, C. T. 2008. Carbonic anhydrase inhibitors. Interactions of phenols with the 12 catalytically active mammalian isoforms (CA I-XIV). *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 1583-1587.

- [35] Innocenti, A., Vullo, D., Scozzafava, A. Supuran, C. T. 2008. Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of mammalian isoforms I-XIV with a series of substituted phenols including paracetamol and salicylic acid. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16, 7424-7428.
- [36] Maresca, A., Supuran, C. T. 2010. Coumarins incorporating hydroxy and chloro moieties selectively inhibit the transmembrane, tumor-associated carbonic anhydrase isoforms IX and XII over the cytosolic ones I and II. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20, 4511-4514.
- [37] Carta, F., Temperini, C., Innocenti, A., Scozzafava, A., Kaila, K., Supuran, C. T. 2010. Polyamines inhibit carbonic anhydrases by anchoring to zinc-coordinated water molecule. *Journal of Medicinal Chemistry*, 53, 5511-5522.
- [38] Gocer, H., Topal, F., Topal, M., Küçük, M., Teke, D., Gülçin, İ., Alwasel, S. H., Supuran, C. T. 2016. Acetylcholinesterase and carbonic anhydrase isoenzymes I and II inhibition profiles of taxifolin. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(3), 441-447.

## Sürdürülebilirlik Açısından Mermer Atıklarının Karayolu İnşaatında Değerlendirilmesi: Ekonomik Analiz Örneği

Altan YILMAZ\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 15100, Burdur, Turkey

(Alınış / Received: 29.01.2020, Kabul / Accepted: 30.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Yol üstyapısı,  
Mermer atıkları,  
Ekonomik analiz,  
Birim maliyet

**Özet:** Günümüzde mineral agrega kullanım alanları büyük bir hızla artmakta olmasına rağmen doğal agrega kaynakları giderek azalmaktadır. Buna karşılık ülkemizdeki mermer fabrikalarının atıklarının büyük bir kısmı değerlendirilememekte, işletme sahalarında veya yakınlarındaki depo alanlarında depolanmaktadır. Mermer işleme tesislerinde ham blokların işlenmesi ile ortaya çıkan artık miktarı genellikle %30 - %45 civarında olmaktadır. Mermer atıklarının yığınlar halinde biriktirilmesi hem çevreye olumsuz etkileri olmakta hem de ekonomik olarak kayıplara sebep olmaktadır. Bu çalışmada atık mermer agregasının yol üstyapısında temel tabakalarında doğal agrega yerine alternatif kullanımı düşünülerek, doğal malzeme ile mukayeseli olarak ekonomik analizi yapılmıştır. Çalışmada öncelikle atık malzemelerin ve doğal agreganın birim maliyetleri belirlenmiştir. Maliyet analizinde sökme - kırma - eleme - sınıflandırma - yükleme ve nakliye maliyetleri arasında olası senaryolar dikkate alınmıştır. Yapılan maliyet hesabı neticesinde mermer atıklarının ham madde maliyeti olmaması sebebiyle, birim maliyeti doğal agreganın %50'si kadar çıkmıştır. Elde edilen birim maliyet farklarından hareketle, sonuç olarak mermer agregasının ekonomik olarak taşınabileceği belirli bir mesafe ( $M_e$ ) belirlenmiştir. Başa baş mesafesi olarak bulunan bu uzaklığın göz ardı edilemeyecek ölçüde olduğu tespit edilmiştir.

## Utilization of Marble Waste into the Highway Pavement Layers in the Mean of Sustainability; An Example of Cost Analysis

### Keywords

Highway pavements,  
Marble waste,  
Cost analysis,  
Unit cost

**Abstract:** Today, although mineral aggregate usage areas are increasing rapidly, natural aggregate resources are decreasing gradually. On the other hand most of the marble waste produced by the factories in Turkey is not in use. Inert wastes are stored at factory sites or in storage areas nearby the production area. The amount of marble waste produced by the processing of raw blocks in marble factory is generally around 30% - 45%. An uncovered marble waste in stock pile both has negative effects on the environment and causes economic losses. In this study, considering the alternative usage of waste marble aggregate instead of natural mineral aggregate in the road pavements, an economic analysis has been investigated in comparison with natural aggregate. In the study, firstly, unit costs of waste materials and natural aggregates were determined. In the cost analysis, possible scenarios between ripping - crushing - screening - classification - loading and transportation costs are taken into consideration. In the cost analysis, since the marble waste has not raw material charge, the unit cost has been calculated as the half of the natural aggregate. As a result, based on the unit cost differences, a certain distance ( $M_e$ ) at which the marble aggregate can be carried economically has been determined. This ( $M_e$ ) distance, which is found as the break-even distance, cannot be ignored.

\*İlgili yazar: altanyilmaz@mehmetakif.edu.tr



## 1. Giriş

Yüksek miktarda sıcaklık ve basınçla başkalaşım geçirmiş olan kalkerlere mermer adı verilmektedir. Endüstriyel anlamda ise kolaylıkla cilâlanabilen ve kolaylıkla parlatılabilen taşlar, mermer olarak tanımlanmaktadır [1, 2]. Mermerin en önemli fiziksel özelliği sahip olduğu renk olmakla birlikte beyaz haricindeki renkler mermerin içeriğinde yer alan yabancı maddelerden dolayı oluşmaktadır. Mermerin kalitesi sahip olduğu renk, saydamlık, dayanıklılık, üzerindeki çatlak ve boşluk miktarı gibi etkenlere göre belirlenir [3].

İstenilen boyut ve özelliklerde üretilen doğal taşların daha kolay ve daha ucuz temin edilmesi son yıllarda mermer sektörüne olan ilgiyi arttırmıştır. Dünyadaki mermer ve doğal taş rezervleri araştırıldığında Türkiye, dünya'daki rezervler arasında sayılı ülkeler arasında yer almaktadır. Geliştirilecek teknoloji yatırımlarıyla ve nitelikli işgücünün temin edilmesi ile doğal taş sektörünün daha da yükseleceği düşünülmektedir [4].



Şekil 1. Fabrikada işlenmeyi bekleyen mermer blokları.

### 1.1. Mermer Atıkları ve Kullanım potansiyeli

Mermer fabrikalarında üretim esnasında atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar, fabrikaların içerisinden toplanıp fabrikanın dışında üretime engel teşkil etmeyen alanlarına gelişigüzel olarak yığılmaktadır. Ocaktan çıkarılarak işlenmek üzere fabrikaya getirilmiş mermer blokları Şekil.1'de, proses sonrası açığa çıkan parça mermer atıkları da Şekil.2 ve Şekil.3'de görülmektedir. Mermer üretiminin yoğun olduğu bölgelerde mermer atıklarının yığınlar halinde biriktirilmesi hem çevreye olumsuz etkileri olmakta hem de ekonomik olarak kayıplara sebep olmaktadır [5].

Atık mermer miktarı, mermerin mineralojisine, mermer kayacının süreksizlik ve çatlak yapısına, ocaktan mermer çıkartma işlemine ve mermer fabrikalarındaki işleme bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [6]. Doğal taş işleme tesislerinde ham blokların işlenmesi ile ortaya çıkan artık miktarı genellikle %30 - %45 olarak ifade edilmektedir [7].

Bazı araştırmacılar bu miktarın %40-60 aralığında olduğunu belirtmişlerdir [8].

Mermer ocaklarında oluşan atıklar, Dünya genelinde etkisiz atık (inert) olarak değerlendirilmektedir. Ancak, bu atıklar, etkisiz atık olma özelliğine rağmen mermer sektörünün en önemli sorunlarından birisidir [9].



Şekil 2. Fabrika sahasında birikmiş mermer atıkları.



Şekil 3. Parça mermer atıklarının yakından görünümü.

Mermerin fabrikalarından çıkan mermer atıkları, belirli boyutlarda kırıldıktan sonra farklı kullanım alanları bulabilmektedir. Beton ve asfalt karışımlarda agrega olarak, karayolu dolgularında ve baraj inşaatlarında dolgu malzemesi olarak, taşkın koruma amaçlı yapılan çalışmalarda, suni mermer üretiminde, karo mozaik ve mermer süsleme malzemesi olarak kullanılmaktadır [10, 11]. Ancak parça mermer atıklarının sürekli ve düzenli değerlendirme imkânlarının mevcut olmadığı çoğunlukla fabrika stok sahalarında biriktirildiği gözlenmiştir. Bu çalışmaya konu olan mermer atıkları da değerlendirilme potansiyeli olmayan fabrika atık sahasından uzaklaştırılması istenen atıklardan oluşmaktadır.

Son yıllarda tamamı geri dönüştürülemeyen atık malzemelerin farklı alanlarda kullanılabilir hale getirilmesi önemli bir çalışma konusu olmuştur [12]. Mermer atıklarının geri dönüştürülerek karayolu inşaatında kullanımı ile ilgili farklı çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları; Akbulut ve Gürer, yapmış oldukları çalışmada, Afyon bölgesinde üretim

sırasında ortaya çıkan atık mermer parçalarından oluşan agregaların yol üstü yapısında bitümlü karışımlarda kullanılabilirliğini incelemişlerdir [13, 14]. Orta dereceli taşıt trafiği olan yollarda bu malzemelerin uygulanabilir olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Ural ve Yakşe, Bilecik ilinde ortaya çıkan mermer atıklarının yol temel malzemesi olarak değerlendirilmesi yönünde araştırma yapmışlardır [15]. Sonuçta, Bilecik ilinin 3 farklı bölgesinden alınan mermer atıklarının Karayolları Teknik Şartnamesinde belirtilen alttemel/temel malzemesi özelliklerini sağladığı görülmüştür. Özdemir vd., Malatya Bej, Adıyaman Emrador ve Erzurum traverten atıklarından elde edilen agregaların yol inşaatlarının temel ve alt temel tabakalarında kullanımını incelemişlerdir [16]. Araştırma sonucunda Karayolu teknik şartnamesi dikkate alınarak Malatya Bej, Adıyaman Emrador ve Erzurum traverten atıklarının temel ve alttemel tabakalarında kullanılabilir olduğu görülmüştür. Terzi ve Karaşahin, mermer tozu atıklarının bitümlü sıcak karışımlarda mineral filler olarak kullanımı araştırmışlardır [17]. Sonuç olarak mermer tozunun yaygın olarak bulunduğu bölgelerde filler olarak kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. Okagbue ve Onyeobi, mermer tozunu yol tabanlarında görülen kırmızı tropikal zeminlerin (laterit) stabilizasyonunda kullanımını araştırmışlardır [18]. Atterberg limitleri, Kaliforniya taşıma oranı (CBR), serbest basınç dayanımı ve Proctor testleri uygulanmıştır. Sonuç olarak mermer tozunun zeminin geoteknik özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Yıldız, yaptığı çalışmada mermer tozu ve parça mermer atıklarının yol inşaatında kullanımını araştırmıştır [6]. Parça atıkların yol temel tabakasında, toz atıkların ise taban zemini içerisine karıştırılarak stabilizasyonda kullanımı test edilmiştir. Parça atıklar için elde edilen analiz sonuçlarında, temel tabakası için Yollar fenni şartnamesinde belirtilen şartların sağlandığı tespit edilmiştir.

Literatür taramalarında görüldüğü üzere, çalışmalarda genellikle geri dönüşüm (mermer) agregalarının fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiş ve bu özelliklerin pozitif yönde olduğu tespit edilmiştir. Yukarıda değinilen çalışmalardan elde edilen bulgular (Mermer atıklarının mühendislik özellikleri) Tablo Ek. A'da toplu olarak verilmiştir. Tablodaki bulgular incelendiğinde mermer atıklarından elde edilen granüler malzemelerin tümünün karayolu temel ve alttemel tabakalarında istenen malzeme kriterlerini (Karayolları Teknik Şartnamesini) karşıladığı ve doğal kırma-taşlar yerine kullanım imkânı olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada ise literatürde bir eksiklik olarak tespit edilen mermer atıklarının doğal agrega ile mukayeseli olarak ekonomik analizi konusu ele alınmıştır. Atık mermer agregasının yol üstü yapısında temel tabakalarında doğal agrega yerine alternatif kullanımı senaryosu dikkate alınarak ekonomik analiz gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Son yıllarda Batı Akdeniz bölgesinde mermercilik faaliyetleri öne çıkmaktadır. Batı Akdeniz bölgesinde mevcut mermer fabrikalarının yoğun olarak bulunduğu alanlardan birisi de Burdur ilinin Bucak ilçesidir. Bucak ilçesinde, gerek iç piyasa ihtiyacı gerekse ihracat amaçlı olarak mermer ürünleri üretilmektedir. Özellikle 1980 yılından sonra bulunan mermer rezervlerinin üretime açılması sonucu Bucak ilçesinde mermer taşlarını işleyen fabrika sayısında belirgin bir artış görülmüştür. Bucak Ticaret ve Sanayi Odası Kayıtlarında Bucak ilçesinde işletilmekte olan mermer ocağı sayısının 18, faaliyette olan mermer fabrikası sayısının 50 ve mermer makineleri üretimi yapan firma sayısının ise 13 olduğu belirtilmektedir [19].

Mermercilik sektöründe, doğal taşın ürün haline getirilmesi ve satışı ekonomiye katkı sağlarken, sektörün devamlılığı ve sürdürülebilir geri-dönüşüm açısından mermer atıklarının oluşturduğu çevre sorunlarına da çözüm bulunması gerekmektedir. Bu çalışmada Burdur ili Bucak ilçesinde ortaya çıkan mermer atıkları esas alınarak, mermer agregasının doğal agrega yerine alternatif kullanımı düşünülerek, ekonomik analiz yapılmıştır.

### 2.1. Mermer atıklarının ekonomik analizi

Çalışmada öncelikle atık malzemelerin ve doğal malzemenin birim maliyetlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Maliyet analizinde taşıma uzaklıkları, nakliye maliyetleri, sökme - kırma - eleme - sınıflandırma, yükleme maliyetleri arasında olası senaryolar dikkate alınmıştır.

Malzeme maliyeti, üstü yapıda kullanılacak olan malzemenin kendi maliyeti (ham madde olarak maliyeti) dikkate alınmalıdır. Bu anlamda, doğal agrega için ocak taşının rayiç fiyatı malzeme maliyeti olmaktadır. Mermer atıkları için böyle bir maliyet söz konusu değildir. Bu malzemenin zaten fabrika sahasından uzaklaştırılması ve bertaraf edilmesi arzu edilmektedir.

Sökme maliyeti, doğal agrega için taş ocağından patlayıcı madde kullanarak veya kullanmadan ocak taşı çıkartılması ve konkasöre girecek boyutta ufaltılması işlemidir. Mermer atıkları, fabrika sahasında birikmiş bir malzeme olduğu için som kayadan ocak taşı çıkarmak kadar zahmetli bir işlem olmayacaktır. Mermer atıkları irili ve ufaklı olarak karışık şekilde alana atıldıkları için çok rahat ekskavatörler veya loder ile alınabilecektir.

Kırma işleminin hem doğal malzeme için hem de mermer atıkları için yapılması gerekmektedir. Çünkü temel tabakasında kullanılacak olan malzemenin şartnameler gereği en az %50'sinin kırılmış malzeme olması gerekmektedir. Bu açıdan iki malzeme türü

arasında kırma maliyeti farklı olmayacaktır. Şantiye sahası içindeki bir kırıcı tesisi bu işlemi rahatlıkla yapabilecektir.

Kırıcıdan geçerek değişik boyutlarda agrega niteliğine dönüşen atık malzemenin elenerek sınıflandırılması işlemi yine yerinde şantiye içinde yapılabilecektir. Bu işlem de doğal agrega kırma-eleme tesislerinin maliyeti ile aynı olacaktır. Yükleme işleri için malzemeler arası bir fark bulunmamaktadır. Gerek sınıflandırılmış atık malzeme ve gerekse kırmataş için yükleme maliyetleri eşdeğer düzeyde olacaktır.

Nakliye maliyeti toplam maliyeti oluşturan unsurların başında gelmektedir. Nakliyenin maliyeti, taşıyıcı aracın malzemeyi götüreceği uzaklıktan doğrudan etkilenmektedir. Bunun yanı sıra doğal malzeme ocakları değişik bölgelere dağılmış vaziyette olmasına rağmen mermer atığının bulunduğu bölge sabittir. Dolayısıyla mermer agregasının ekonomik olarak taşınabileceği belirli bir mesafe olacaktır [21].

Ekonomik analizde kullanılan birim maliyetler hesaplanırken, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2018 yılı Birim Fiyat Analizlerinden ve Karayolları Genel Müdürlüğü 2018 yılı Birim Fiyat Analizlerinden yararlanılmıştır [22, 23]. Ekonomik analizde kullanılan birim maliyetler için özet bilgi Tablo 1'de verilmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Doğal agrega birim maliyet analizi

Doğal agrega maliyeti olarak, patlayıcı madde kullanılarak ocaktan çıkartılan moloz taşın maliyeti, ocaktan çıkan taşın elle veya kompresörle hazırlanması, araca yüklenmesi, konkasörde kırılarak ve elenerek sınıflara ayrılması, taşıma aracına yüklenerek şantiyeye nakliyesi dikkate alınmıştır.

Tablo.2'den görüldüğü gibi doğal agregadan imal edilen bir m<sup>3</sup> malzemenin birim maliyeti 30,85 TL olarak bulunmuştur. Doğal agreganın yığın (bulk)

birim ağırlığı 1,6 ton/m<sup>3</sup> olarak alınırsa, bir ton malzemenin birim maliyeti  $30,85/1,6 = 19,28$  TL olur.

#### 3.2. Mermer agregası birim maliyet analizi

Mermer agregası maliyeti olarak, atık sahasından yükleyici ile mermer atıklarının yüklenmesi, konkasörde kırılarak ve elenerek sınıflara ayrılması, taşıma aracına yüklenerek şantiyeye nakliyesi hesap edilmiştir. Birim maliyet hesabında Karayolları Genel Müdürlüğü'nün kullanmakta olduğu 15.113/K Poz numaralı "Taş ocağından konkasörle kırılmış ve elenmiş 25mm'lik temel malzemesi temini" analiz kalemleri esas alınarak, atık mermer agregası için gerekli dönüşümler yapılmıştır (Tablo.3).

Tablo.3'den görüldüğü gibi atık mermerden imal edilen bir m<sup>3</sup> temel malzemesinin nakliye hariç birim maliyeti 15,42 TL olarak hesaplanmıştır. Mermerin birim ağırlığı ortalama 1,9 ton/m<sup>3</sup> olarak alınırsa, bir ton temel malzemesinin birim maliyeti  $15,42/1,9 = 8,12$  TL olur.

Yapılan maliyet hesabı neticesinde görülmüştür ki, mermer atıklarının ham madde maliyeti olmaması sebebiyle, birim maliyeti doğal agreganın (%50'si) yarısı kadardır.

#### 3.3. Taşıma maliyeti

Taşıma maliyetleri açısından, her iki malzeme için de aynı eşitlik kullanılacağı için burada en önemli etken taşıma mesafesidir. Taşıma maliyeti, 10 km'ye kadar mesafeler için kullanılan eşitlikteki köklü ifade nedeniyle uzaklığın üslü formu ile tanımlanmaktadır (Denk.1). 10 km'den daha uzak taşımalar için maliyet, uzaklık ile doğrusal ilişki içindedir (Denk.2) [24].

Karayolları Genel Müdürlüğü Taşıma Genel Şartnamesine göre, karayolu taşımalarında aracın cinsine bakılmaksızın, taşıma bedeli motorlu taşıt formüllerine göre ödenir [25]. Taşıma mesafesi, taşıma yolu üzerinden ölçülen, eğimi en çok %10 (ortalama) olan her cins kaplamalı yolda, karayolu taşıma formüllerine göre aşağıdaki şekilde hesap edilir.

**Tablo 1.** Ekonomik analizde kullanılan birim maliyetler (2018)

	Açıklama	Poz No	Birimi	Fiyatı (TL)
A	Ocak taşından konkasörle kırılmış ve elenmiş 25mm temel malzemesi temini	15.113/K (KGM)	M <sup>3</sup>	- *
B	El ile veya kompresörle ocaktan taş hazırlanması	08.021/K (KGM)	M <sup>3</sup>	12,35
C	Lastik tekerlekli yükleyicinin 1 saatlik ücreti	03.521 (ÇŞB)	Saat	97,99
D	Konkasörün 1 saatlik ücreti	03.530 (KGM)	Saat	226,19
E	Her cins ve tonajda motorlu araç taşıma katsayısı(k)	02.017 (ÇŞB)	(k) TL	278
F	İşçilik (Formen, Düz işçi)	01.409-01.501 (ÇŞB)	Saat	18,25-9,10

\* malzeme cinsine göre değişken

**Tablo 2.** Doğal agrega birim maliyet analizi

Poz Numarası : Doğal Agrega Analiz (Özel)					
Açıklama : Taş ocağından konkasörle kırılmış ve elenmiş 25mm (1inç) lik temel malzemesi temini maliyeti					
Birim : M <sup>3</sup>					
Kod No	Açıklama	Birim	Birim Miktar	Fiyatı	Toplam (TL)
	%50,03 MALZEME				12,35
08.021/K	Ocaktan taş hazırlanması	M <sup>3</sup>	1	12,35	12,35
	%12,91 İŞÇİLİK				3,19
01.409	Formen	Sa	0,025	18,25	0,46
01.501	Düz işçi	Sa	0,3	9,1	2,73
	%32,83 MAKİNA				8,10
03.521	Lastik tekerlekli yükleyicinin bir saatlik ücreti	Sa	0,025	97,99	2,45
03.530	Konkasörün 1 saatlik ücreti (Primer 15x24 inç+sekonder 24x16 inç eleme ve yükleme tertibatı)	Sa	0,025	226,19	5,65
	%4,22 DİĞER				1,04
02.017	"k" katsayısı (taşıt)	K	0,00375	278	1,04
				Toplam	24,68
				Yüklenici Karı %25	6,17
				Genel Toplam	<b>30,85</b>

**Tablo 3.** Mermer agregası birim maliyet analizi

Poz Numarası: Mermer Agregası Analiz (Özel)					
Açıklama : Atık sahasından konkasörle kırılmış ve elenmiş 25mm (1inç) lik temel malzemesi temini maliyeti					
Birim : M <sup>3</sup>					
Kod No	Açıklama	Birim	Birim Miktar	Fiyatı	Toplam (TL)
	%0,0 MALZEME				-
	-	M <sup>3</sup>			-
	%25,83 İŞÇİLİK				3,19
01.409	Formen	Sa	0,025	18,25	0,46
01.501	Düz işçi	Sa	0,3	9,1	2,73
	%65,71 MAKİNA				8,10
03.521	Lastik tekerlekli yükleyicinin bir saatlik ücreti	Sa	0,025	97,99	2,45
03.530	Konkasörün 1 saatlik ücreti (Primer 15x24 inç+sekonder 24x16 inç eleme ve yükleme tertibatı)	Sa	0,025	226,2	5,65
	%8,45 DİĞER				1,04
02.017	"k" katsayısı (taşıt)	K	0,00375	278	1,04
				Toplam	12,33
				Yüklenici Karı %25	3,08
				Genel Toplam	<b>15,42</b>

- 1)  $M < 10$  km.ye kadar (10 km dahil) olan taşımalar, Poz No. 07.005/K'dan;

$$F = A \cdot K \cdot 1,25 \cdot 0,00017 \cdot \sqrt{M} \text{ (TL/Ton)} \quad (1)$$

M = Metre olarak alınır.

- 2)  $M > 10$  km olan taşımalar, Poz No. 07.006/K'dan;

$$F = A \cdot K \cdot 1,25 \cdot (0,0007 \cdot M + 0,01) \text{ (TL/Ton)} \quad (2)$$

M = Km olarak alınır.

Motorlu taşıt formüllerindeki "K" değeri, rayiç listesindeki Poz 02.017'den her cins ve tonajda motorlu araç için taşıma katsayısıdır. 2018 yılı için "K" değeri 278 dir. "A" katsayısı yolun fiziki durumu ve kaplaması ile ilgili katsayıdır ve genellikle 1-2 arasında değerler alır. Yol düz ve kaplamalı ise genellikle "1" alınır [25].

"M" km'lik taşıma mesafesi için nakliye maliyeti:

- 1)  $M < 10$  km. olan taşımalar için Denklem 1'den

A=1 ve K=278 için;

$$F = 1,1,25 \cdot 278 \cdot 0,00017 \cdot \sqrt{M} = 0,059 \cdot \sqrt{M} \text{ (TL/Ton)} \quad (3)$$

- 2)  $M > 10$  km olan taşımalar için Denklem 2'den

A=1 ve K=278 için;

$$F = 1,1,25 \cdot 278 \cdot (0,0007 \cdot M + 0,01) = 0,243 \cdot M + 3,475 \text{ (TL/Ton)} \quad (4)$$

Olarak bulunur.

### 3.4. Ekonomik taşıma mesafesi hesabı

Taşıma maliyetlerinde yükleme-boşaltma bedeli ayrıca ödenir. Yükleme-boşaltma bedeli olarak, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Birim Fiyat Analizlerinden Y.09.005/1 No'lu poz "Moloz, blokaj, kırma taş, balast, kaldırım taşının taşıtlara yükleme ve boşaltılması" kullanılmıştır.

Y.09.005/1 Yükleme-boşaltma maliyeti (2018 Yılı) : 2,68 TL/m<sup>3</sup> dür.

Bu değer "Ton" cinsinden ifade edildiğinde  $2,68/1,9 = 1,41$  TL/Ton olur.

Bu durumda yeni taşıma formülü ( $M > 10$  km);

$$F = 0,243 \cdot M + 3,475 + 1,41 \text{ (TL/Ton)} \quad (5)$$

şeklını alır.

Doğal agrega maliyeti bir ton temel malzemesi için 19,28 TL bulunmuştu. Mermer atıklarından oluşan bir ton malzemenin birim maliyeti de 8,12 TL bulunmuştu. Bir ton temel malzemesi için aradaki

fiyat farkı  $19,28 - 8,12 = 11,16$  TL'dir. Aradaki fiyat farkının taşıma mesafesi olarak kaç kilometre'ye karşılık geldiğini hesaplamak için "F" taşıma maliyetini 1 ton temel malzemesi için bulunan fiyat farkına (11,16 TL) eşitleyerek, "M" taşıma mesafesi bulunmuştur.

$$F = 0,243 \cdot M + 3,475 + 1,41 = 11,16 \text{ (TL/Ton)} \quad (6)$$

M = 25,82 Km olarak bulunur.

Bu taşıma mesafesi mermer agregası ve doğal agrega için başa-baş mesafesi ( $M_e$ ) olarak tanımlanır. 25,82 Km'lik taşıma mesafesi için mermer agregasının nakliye dahil toplam birim maliyeti;

Toplam birim maliyet=  $8,12 + 11,16 = 19,28$  TL/Ton olur.

Bu uygulamada yapılan kabullerde değişiklik olması halinde, ekonomik taşıma mesafeleri değişebilecektir. Örneğin, fabrika mermer kullanımı için gereken altyapıyı kendisi kurmaz da başka bir firmaya verirse ayrıca ham madde maliyeti isteyebilecektir. Bu maliyet doğal agrega maliyeti kadar yüksek olmasa da ekonomik taşıma mesafelerinin kısalması anlamına gelir.

### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada mermer atıklarının kullanımının ekonomik analizi yapılmıştır. Bu amaçla, mermer agregasının yol üstyapısında temel tabakalarında doğal agrega yerine alternatif kullanımı düşünülmüş, doğal malzeme ile mukayeseli olarak analiz yapılmıştır.

Çalışmada öncelikle atık malzemelerin ve doğal malzemenin birim maliyetleri belirlenmiştir. Mermer atıkları için malzeme maliyeti olmaması önemli bir ekonomik avantaj oluşturmuştur. Çünkü atık bir malzeme olduğu için zaten fabrika sahasından uzaklaştırılması ve bertaraf edilmesi arzu edilmektedir. Birim fiyat analizleri neticesinde; atık mermerden oluşan bir ton temel malzemesinin birim maliyeti 8,12 TL, doğal agreganın birim maliyeti ise 19,28 TL bulunmuştur. Mermer atıklarından elde edilen malzemenin birim maliyeti doğal agreganın yaklaşık yarısı kadardır.

Nakliye maliyeti ise taşıyıcı aracın malzemeyi götüreceği uzaklıktan doğrudan etkilenmektedir. Dolayısıyla mermer agregasının ekonomik olarak taşınabileceği belirli bir mesafe tespit edilmiştir. Malzemeler arasındaki fiyat farkının taşıma mesafesi olarak kaç kilometre'ye denk geldiğini hesaplamak için, "F" taşıma maliyeti denklemi, bir ton temel malzemesi için bulunan fiyat farkına (11,16 TL) eşitlenerek, " $M_e$ " ekonomik taşıma mesafesi 25,82 Km olarak bulunmuştur. Bu taşıma mesafesi mermer agregası ve doğal agrega için başa-baş mesafesi

olarak tanımlanır. Diğer bir anlatımla fabrika atık sahasına 25,82 km uzaklıktaki bir karayolu şantiyesi için atık mermer agregası getirerek kullanmak, şantiyenin hemen yanı başındaki bir ocaktan doğal agrega kullanımı ile aynı maliyeti vermektedir. Her yol şantiyesinin yanı başında bir taş ocağı bulunması mümkün olmayacağından mermer atıkları için ekonomik taşıma mesafesi bu değerler daha da üzerinde olacaktır ( $M_e \geq 25,82$  km).

Sonuç olarak atık mermer agregalarının karayolu inşaatında kullanılmakta olan geleneksel doğal agregalara kıyasla, belirli taşıma mesafelerinde daha ekonomik bir ürün olduğu ayrıca atıkların azaltılması, tarım alanlarından uzaklaştırılması ve çevresel duyarlılık yönleriyle de iyi bir alternatif oluşturacağı değerlendirilmektedir.

Yapılan ekonomik değerlendirmede mermer atıklarının fabrika sahasını işgal maliyeti ve çevreye zarar vermeyecek şekilde muhafazası için harcanan emek maliyeti dikkate alınmamıştır. Daha ileriki çalışmalarda bu maliyetler de dikkate alınabilir.

#### Kaynakça

- [1] Çetin, T., 2003. Türkiye Mermer Potansiyeli, Üretimi ve İhracatı, GÜ, Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, Cilt 23, Sayı 3, 243-256.
- [2] Kavas T., ve Kibici Y., 2001. Afyon Bölgesi Mermer Atıklarının Porlant Kompoze Çimentosu Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Kullanım Olanakları, Türkiye 3. Mermer Sempozyumu, MERSEM 2001, 3-5 Mayıs 2001, Afyon.
- [3] Kadioğlu, Y., Özav, L., 2008. Denizli İlinde Önemli Bir Ekonomik Fonksiyon Özelliği Kazanan Endüstriyel Doğal Taşlar : Mermer ve Traverten, Marmara Coğrafya Dergisi, Sayı:8, 253-271.
- [4] Kamacı C., 2013. Traverten işlenmesi sırasında karşılaşılan problemler, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97 s., Eskişehir.
- [5] Çelik, M.Y., Emrulloğlu, Ö.F., 1999. Mermer Atıklarından Polyester Bağlayıcı Suni Mermer Blok ve Levha Üretimini Araştırılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, 1(1), 35-50.
- [6] Yıldız A.H., 2008. Mermer toz atıklarının yol inşaatında değerlendirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 172 s., Isparta.
- [7] Bhatnagar, A., 2009. Study for Qualitative and Quantitative Evaluation of Waste Generation in Indian Marble Mining and Processing, Symposium on the Evaluation of Marble Wastes and Decreasing Environmental Effects, 16-17 October 2009, Diyarbakır, Turkey, 1-13.
- [8] Ceylan, H., Mança, S., 2013. Mermer Parça Atıklarının Beton Agregası Olarak Değerlendirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler Dergisi, Cilt 3, Sayı 2, 21-25.
- [9] Kun, N. (2013) Mermer Jeolojisi ve Teknolojisi, Genişletilmiş 2. Baskı, Tezer Matbaası, İzmir, 222 s.
- [10] Gurer, C., Akbulut, H., Kurklu, G., 2004. İnşaat Endüstrisinde Geri Dönüşüm ve Bir Hammadde Kaynağı Olarak Farklı Yapı Malzemelerinin Yeniden Değerlendirilmesi, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 13-14 Mayıs 2004, İzmir, Türkiye, 28-36.
- [11] Altındağ, R., 2018. Doğal Taş Ocaklarında Artık Oluşumunun Önlenmesi ve Artıkların Değerlendirilmesi, Mermer Madencilğinde Çevresel Yaklaşımlar, Muğla Büyükşehir Belediyesi Kültür Yayınları 6, Akademik Yayın Dizisi:1, Muğla, 271 s.
- [12] Filiz, M., Özel, C., Soykan, O., Ekiz, Y., 2010. Atık Mermer Tozunun Parke Taşlarında Kullanılması, Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt: 6, No: 2, 57-72.
- [13] Akbulut, H., Gurer, C., 2003. Mermer Atıklarının Çevresel Etkileri ve Yol Katmanlarında Kullanılarak Faydalanma ve Atık Azaltma İmkanları, Türkiye IV. Mermer Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 18-19 Aralık 2003, Afyonkarahisar, Türkiye, 371-378.
- [14] Akbulut, H., Gurer, C. 2006. Atık Mermerlerin Asfalt Kaplamalarda Agregası Olarak Değerlendirilmesi, İMO Teknik Dergi, 17(4), 3943-3960.
- [15] Ural, N., Yakşe, G., 2015. Atık Mermer Parçalarının Yol Temel Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, Cilt:2, Sayı:2, 53-62 s.
- [16] Özdemir, E., Sarıcı, D. E., Sarıcı T., 2017. Doğu Anadolu Bölgesinde Bulunan Bazı Mermer Atıklarının Yol Temel ve Alt Temel Tabakalarında Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Sayı 39, 13-20.
- [17] Terzi, S., Karaşahin, M., 2003. Mermer Toz Atıklarının Asfalt Betonu Karışımında Filler Malzemesi Olarak Kullanımı, İMO Teknik Dergi, 14(2), 2903-2922.
- [18] Okagbue, C.O., Onyeobi, T.U.S., 1999, Potential of Marble Dust to Stabilize Red Tropical Soils for Road Construction, Engineering Geology, Elsevier Science, 53(1999), pp 371-380.
- [19] BTSO, 2019. Bucak Sanayi ve Ticaret Odası,

Bucak Ekonomi, <http://www.bucaktso.org.tr/BUCAK/Ekonomi/tabid/16218/Default.aspx> (Erişim Tarihi: 23.07.2019).

- [20] Anonim 2013, Karayolu Teknik Şartnamesi, Karayolları Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.
- [21] Sütas, İ., Yılmaz, A., 2006. Elektrik Ark Fırını Cürufunun Karayolu Üstyapısında ve Yol Dolgularında Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Verimlilik Analizi, 003.01.0102.001 No'lu Araştırma Projesi Sonuç Raporu, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 121 s.
- [22] Anonim 2018a. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Birim Fiyat Tarifleri Eki İnşaat Birim Fiyatları Listesi ve Rayiçleri, 678 s. Ankara.
- [23] Anonim 2018b. Yol ve Köprü İnşaatı Fiyat Analizleri, Karayolları Genel Müdürlüğü, 63 s. Ankara.
- [24] Ilıcalı, M., 1988. Karayolu üst yapısında Erdemir cürufunun kullanılabilirliğinin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 212 s., İstanbul.
- [25] Anonim 2018c. Taşıma Genel Teknik Şartnamesi, Karayolları Genel Müdürlüğü, 525 s. Ankara.

## Ekler

## Ek A. Atık mermerlerin mühendislik özellikleri (Karayolu Teknik Şartnamesi ile karşılaştırmalı)

Araştırmacı →			Özdemir v.d. (2017)		Ural ve Yakşe (2015)			(Yıldız, 2008)		(Akbulut ve Gürer, 2006)		Karayolu Teknik Şartnamesi [20]	
Atık Mermer Cinsi →			Malatya Bej	Adıyaman Emprador	Bilecik Merkez	Gölpazarı	Yenişehir	Burdur Bej	Afyon Beyaz	Afyon İncehisar	Kireçtaşı (Şahit Num.)	Temel malzeme şartname limiti	Alttemel malzeme şartname limiti
Özellik	DeneY Yöntemi	Birim											
L.A*. Aşınma Miktarı/500 Dev.	TS-EN 1097/2	%	20,3	28,1	14,17	11,51	13,48	22	35	27,44	25,6	35	45
MgSO <sub>4</sub> Donma Çözülme Kaybı	TS-EN 1367/2	%	14	15,7	16,54	13,46	11,83	14,1	12,2	2,85	2,75	20	25
Yassılık İndeksi	TS-EN 933/3	%	-	-	20,87	14,52	11,94	-	-	9,41	3,54	25	30
CBR Değeri	TS 1900-2	%	122,1	120,4	-	-	-	121,09	122,3	-	-	100	50
Su Emme Yüzdesi	TS-EN 1097/6	%	0,15	0,42	0,021	0,017	0,018	0,015	0,012			3	3,5
Hacim Özgül Ağırlık	TS-EN 1097/6	-	-	-	-	-	-	2,60	2,60	2,69	2,67	-	-
Maksimum Kuru Yoğunluk	TS 1900-1	g/cm <sup>3</sup>	2,47	2,41	-	-	-	1,91	1,91	-	-	-	-
Optimum Su Muhtevası	TS 1900-1	%	6,51	6,86	-	-	-	6,6	6,92	-	-	-	-
Likit limit	TS 1900-1	%	NP*	NP	NP	NP	NP	NP	NP	-	-	NP	25
Plastisite indisi	TS 1900-1	%	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	-	-	NP	6

\* NP: Non-plastic

\* L.A: Los Angeles Deneyi



## Destek Vektör Makineleri ve Türkiye'deki Enerji Santrallerinde Doğal Gaz Tüketimi Üzerine Bir Uygulama

Gizem MERAL<sup>1</sup>, Sinan SARAÇLI<sup>\*2</sup>

<sup>1,2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye

(Alınış / Received: 03.02.2020, Kabul / Accepted: 11.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Destek vektör makineleri,  
Destek vektör regresyon,  
Çekirdek fonksiyonları

**Özet:** Bu çalışmanın amacı, destek vektör makinelerinde regresyon yöntemini kullanarak Türkiye'deki enerji santrallerinin doğalgaz tüketimi üzerine ön kestirim yapmaktır. Bu amaçla, veri seti 2013-2018 yılları arasında Türkiye Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu ve Enerji İşleri Genel Müdürlüğünden elde edilmiştir. Bu çalışmada ilk olarak, Türkiye'de doğalgazın enerji piyasasındaki yeri, birincil enerji kaynakları içindeki payı, üretim, tüketim, ithalat ve ihracat değerleri incelenmiştir. Bu değerlerin ölçümündeki farklılıklardan dolayı, ilgili veri seti istatistiksel analizden önce standartlaştırılmıştır. Enerji santralleri tüketimi bağımlı değişken iken; sanayi tüketimi, şehir tüketimi, üretim, ithalat ve ihracat değerleri bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. Destek Vektör Regresyonda kullanılan tüm kernel fonksiyonları (Doğrusal, Polinomial, Radyal Tabanlı Fonksiyon (RTF) ve Sigmoid) test edilmiştir. En küçük Hata Kareler Ortalaması (HKO)'na sahip olan RTF tahmin kernel fonksiyonu olarak seçilmiştir. Daha sonra, destek vektörler, ağırlıklar ve karar sabiti belirlenmiştir. Ağırlıklar ve destek vektörler çarpılıp sapma eklenerek, son model elde edilmiştir. Son model yardımıyla da Mayıs-Aralık 2018 için Türkiye'deki enerji santrallerinin doğalgaz tüketimlerine ait önkestirimler yapılmıştır. Sonuçlar ilgili tablolarda gösterilmiştir.

## Support Vector Machines and an Application on Natural Gas Consumptions of Power Plants in Turkey

### Keywords

Support vector machines,  
Support vector regression,  
Kernel functions

**Abstract:** The aim of this study is to forecast the natural gas consumptions of power plants in Turkey via support vector machines regression method. With this aim the data set is obtained from Turkey's Energy Market Regulatory Authority and Energy Affairs General Directorate between the years 2013-2018. In this study, first of all, the place in Turkish market, ratio within the primary energy sources, production, consumption, import and export values of natural gas, as a power supply is examined. Because of the differences in measurements of these values, the related data set is standardized before the statistical analysis. While, the consumption in energy plants is considered as a dependent variable, industrial consumption, city consumption, production, import and export values are considered as independent variables. All types of Kernel functions (Linear, Polynomial, Radial Basis Function (RBF) and Sigmoid) in Support Vector Regression are tested. RBF is chosen as the forecasting Kernel function because of having the minimum Mean Square Error (MSE). Then, support vectors, weights and decision constants are determined. By multiplying weights with support vectors and adding the bias, the final model is obtained. By the help of final model, forecasts of natural gas consumption of power plants in Turkey, for May-December 2018 are obtained. The results are given in related tables and figures.

### 1. Giriş

İlk olarak ısınma amaçlı ülkemizde kullanımına başlanılan doğal gaz, bugün başta elektrik üretimi

olmak üzere konut, sanayi ve diğer kullanımlarda etkinliğini artırmıştır [1]. Ancak Türkiye'deki doğal gaz piyasası ithalata dayalıdır. Doğal gaz ithalatında kaynak çeşitliliğinin ve arz güvenliği ile sürekliliğinin

\*İlgili yazar: ssaracli@aku.edu.tr

sağlanması ülkemiz için çok önemlidir [2]. Özellikle kış döneminde ortaya çıkan doğal gaz arz-talep dengesizliklerini gidermek için tüketim miktarlarının doğru tahmin edilmesi gereklidir [3]. Doğal gaz tüketim tahminlerinde genellikle klasik zaman serileri kullanılmaktadır. Geçmiş dönemlere ait değerler yardımıyla ön kestirim yapmayı amaçlayan zaman serileri; veriler arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayımı ile durağan ya da çeşitli yöntemlerle durağan hale getirilmiş serilere uygulanmaktadır. Veriler arasında doğrusal olmayan ilişki söz konusu olduğu zaman da yapay sinir ağları tercih edilir ve tahminlerde kullanılmaktadır [4].

Bu çalışma da ise zaman serisi analizi ve yapay sinir ağları ile gelecek dönem tahmini dışında Destek Vektör Makineleri (DVM) kullanılarak Türkiye'deki enerji santrallerinin doğal gaz tüketimi üzerine ön kestirim yapmak amaçlanmıştır.

Bu amaçla öncelikle makine öğrenmesi konusuna kısaca değinilmiş ve DVM'nin alt yapısını oluşturan istatistiksel öğrenme ile aralarındaki farklara yer verilmiştir. Daha sonra ise DVM'nin hangi problemlerde nasıl kullanıldığı araştırılmış ve problemlerin çözümünde kullanılan çekirdek fonksiyonları kavramı üzerinde durulmuştur.

### 1.1. Makine Öğrenmesi

Zeka, insanın düşünme, akıl yürütme, objektif gerçekleri algılama, yargılama ve sonuç çıkarma yeteneklerinin tamamı olarak tanımlanmaktadır [5]. Yapay zeka ise insana özgü bu özelliklerin analiz edilip makinelerle kazandırılmasıdır [6]. Makine öğrenmesi algoritmaları kendilerine verilen örnek olayları inceleyerek bu olayların meydana geliş biçimlerinden eğitilir ve bu olaylar üzerinden genelleme yapma yeteneği kazanır. Bu genelleme yeteneğine ağı öğrenmesi denir [7].

### 1.2. İstatistiksel Öğrenme Teorisi

İstatistiksel Öğrenme Teorisi günümüzün birçok makine öğrenmesi algoritmalarına teorik alt yapı oluşturur ve yapay zeka konusunun en iyi şekilde geliştirilmiş dallarından biridir. 1960'larda Rusya'da geliştirilmeye başlayan teorem DVM'nin tanınmasıyla birlikte büyük bir popüleriteye kavuşmuştur. Teorem yeni geliştirilen öğrenme algoritmalarına temel teşkil etmekle birlikte deneysel veriden gerekli bilgileri çekmek ve geçerli sonuçları elde etmek için de kullanılmaktadır [8].

Makine öğrenmesinde öğrenme işi istatistik ile yapılır çünkü amaç örnek veri üzerinden genellenebilir yapılar ortaya çıkarmaktır. Daha sonra ise öğrenme yaklaşımlarının optimizasyonu ve performansı ile ilgilenilir [9]. Örneğin, bir kedi resmine kedi demek için açıklanabilir bir modele ihtiyaç yoktur, bu makine öğrenmesidir. Fakat; bir

müşterinin sizi terk etmesi örneğinde neden-sonuç bağlamında model kurmanız gerekir. Bu ise istatistiksel öğrenmedir [10].

### 1.3. Makine Öğrenmesi ve İstatistiksel Öğrenme Arasındaki Farklar

İstatistiksel öğrenme;

- İstatistiğin bir alt alanıdır,
- Model kurmak için kullanılan bağımsız değişkenlerde meydana gelen değişimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisi yorumlanabilir,
- Bu öğrenme modellerinde eksik gözlem, aykırı gözlem gibi durumların çok fazla önemi vardır. Veri kalitesi ve veri ön işleme oldukça önemlidir [10].

Matematiksel öğrenme ise;

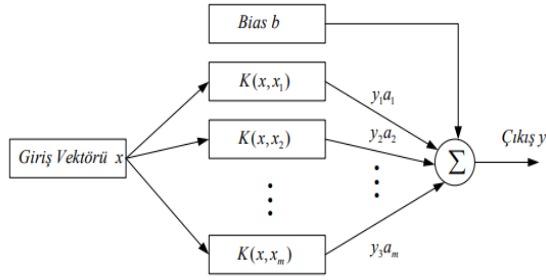
- Yapay zekanın bir alt alanıdır,
- Ağırlıklı olarak büyük ölçekli uygulamalarda kullanılır ve tahmin yakınlığı ile ilgilenir.
- Sonuç odaklıdır.
- Aykırı gözlem, eksik gözlem gibi durumlardan daha az etkilenir [10].

### 1.4. VapnikChervonenkis (VC) Boyutu

VC-Boyut, bir sınıflandırıcının karmaşıklığının ölçüsüdür. Yani, bu ölçüm bir ikili sınıflandırıcının iki sınıf arasındaki sınırı ne kadar iyi ölçmesi olarak bilinir. Eğer VC-Boyut çok büyük ise sınıflandırıcı daha karmaşık bir hâl alır ve böylece ilgili sınıflara ait olan gözlemleri daha iyi bölebilir. N nokta içeren bir veri kümesi olsun. Bu N örnek  $2^N$  farklı biçimde artı ve eksi olarak etiketlenebilir. Yani, N örnekle  $2^N$  tane farklı öğrenme problemi tanımlanabilir. Bu problemlerin herhangi biri için pozitif örnekleri negatif örneklerden ayıran  $h \in H$  olacak şekilde bir hipotez tanımlanabilir. O zaman H, N adet noktaları parçalara ayırır denir. Yani, N adet örnek yolu ile tanımlanabilen herhangi bir öğrenme problemi H'den çekilen bir hipotez yolu ile hatasız öğrenilebilir. H tarafından parçalara ayrılabilen maksimum noktaların sayısı, H'nin VC-Boyutu olarak adlandırılır ve VC(H) olarak gösterilir [9].

### 1.5. Destek Vektör Makineleri (DVM)

DVM, sınıflandırma ve regresyon analizinde kullanılan, verileri analiz eden ve örneklerden öğrenen denetimli bir öğrenme yöntemidir. DVM, ilk kez Vapnik vd. tarafından 1992 yılında Computational Learning Theory (COLT) konferansında önerilmiş olup günümüzde kullanılan şeklini Cortes ve Vapnik tarafından 1995 yılında almıştır. 1997 yılında ise DVM algoritması yine Vapnik vd. tarafından regresyon uygulamalarını da kapsayacak şekilde genişletilmiş ve bu tarihten sonra son on yılda gelişen bilgisayar teknolojisi sayesinde artarak kullanılmaya başlanmıştır [11]. Şekil 1'de DVM'nin ağ yapısı gösterilmiştir.

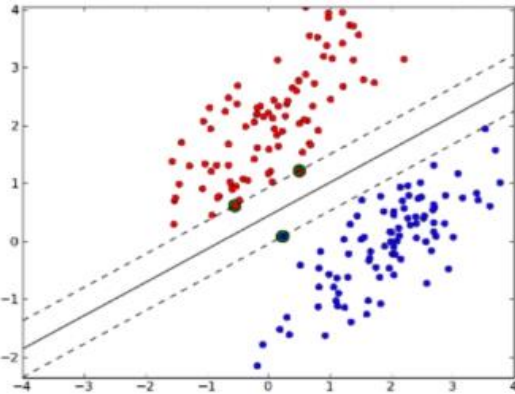


Şekil 1. DVM'nin Ağ Yapısı [12].

### 1.5.1. Destek Vektör Sınıflandırma

DVM'de sınıflandırma problemlerinin birkaç türü vardır. Bunlardan en temel olanı eğitim hatasının bulunmadığı doğrusal ayrılabilirlik durumudur. Bir başka durum ise, eğitim hatasının bulunmadığı doğrusal olmayan ayrılabilirlik durumudur [13].

Eğitim Hatasının Bulunmadığı Doğrusal Ayrılabilirlik Durumunda Sınıflandırma: Doğrusal olarak ayrılabilen iki sınıflı öğrenme için, destek vektör sınıflandırıcının hedefi verilen örneklerin iki sınıfın maksimal bir marj ile bölebileceği bir aşırı düzlem tanımlamaktır [14]. Doğrusal olarak ayrılabilen bir durumda aşırı düzlem Şekil 2'de gösterilmiştir. Sınırdaki kalan noktalar destek vektörleri olarak tanımlanabilir.



Şekil 2. Doğrusal Olarak Ayrılabilen Bir Durumda Aşırı Düzlem [15].

Eğitim Hatasının Bulunmadığı Doğrusal Olmayan Ayrılabilirlik Durumu: DVM, bir çekirdek fonksiyonu yardımıyla doğrusal olmayan dönüşümler yapabilmekte ve bu şekilde verilerin yüksek boyutta doğrusal olarak ayrımına imkan sağlamaktadır. Sonuç olarak, çekirdek fonksiyonu kullanarak doğrusal olarak ayrılamayan iki sınıflı bir problemin çözümü ile ilgili karar kuralı Eşitlik 1'de gösterilmiştir [16].

$$f(x) = \text{sign}\left(\sum_i a_i y_i \varphi(x) \cdot \varphi(x_j) + b\right) \quad (1)$$

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, orijinal girdi uzayını daha yüksek boyutlu uzayına haritalama yaparken, yeni uzayın boyutu çok fazla olduğundan hesaplamaları (çarpımları) yapmanın zorlaşacağıdır.

Bu yüzden işlemi daha da basit hale getirebilmek için çekirdek fonksiyonları kullanılır [17].

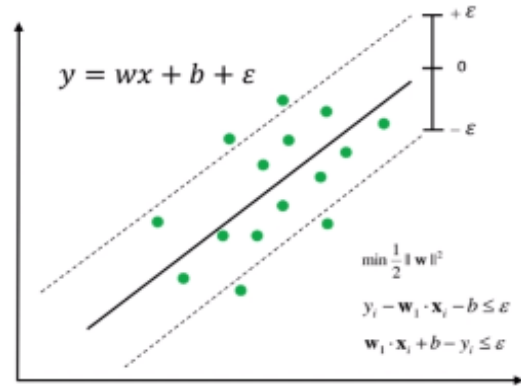
DVM'de kullanılan bazı çekirdek fonksiyonları kısaca Tablo 1'de gösterildiği gibidir [18].

Tablo 1. DVM'de Kullanılan Çekirdek Fonksiyonları

Çekirdek Tipleri	Fonksiyon
Doğrusal Çekirdek	$K(x_i, x_j) = x_i \cdot x_j$
Polinomial Çekirdek	$K(x_i, x_j) = (y(x_i \cdot x_j) + c)^d$
Sigmoid Çekirdek	$K(x_i, x_j) = \tanh(y(x_i \cdot x_j) + c)$
Radyal Tabanlı Çekirdek	$K(x_i, x_j) = \exp(-\gamma  x_i - x_j ^2)$

### 1.5.2. Destek Vektör Regresyon (DVR)

Burada amaç, bir marjın aralığına maksimum noktayı en küçük hata ile alabilecek bir doğru (fonksiyon) belirlemektir. Şekil 3'te DVR'ningrafiği gösterilmiştir [15].



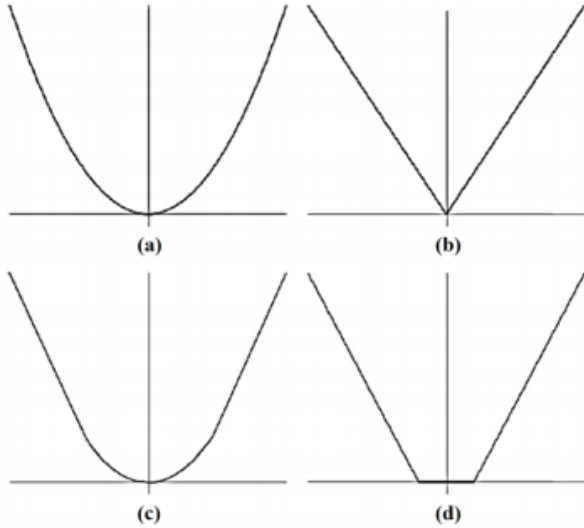
Şekil 3. DVR [15].

DVR'nin Özellikleri;

- Destek Vektör Regresyon robusttur,
- Aykırı gözlemlerin regresyon denklemi üzerindeki etkilerini minimize eder,
- Eşik değeri ile gözlemlerin regresyon eğrisine olan katkıları ayarlanabilmektedir,
- Doğrusal ve doğrusal olmayan formları vardır [15].

DVR'nin ana prensibi, birkaç küçük farkla sınıflandırma ile aynıdır. Temel olarak DVM, alternatif bir kayıp fonksiyonunun içe aktarılmasıyla regresyon problemlerine uygulanabilir. Şekil 4'te farklı olası kayıp fonksiyonları görülmektedir [19].

Şekil 4'te (a) en küçük hata kriterleri ile ilgili olan ikinci dereceden kayıp fonksiyonudur, (b) ikinci dereceden kayıp fonksiyonundan ziyade sapmalara daha az duyarlı olan Laplacian tip kayıp fonksiyonu, (c) Veri dağılımı bilinmediğinde en uygun özellikleri içeren kayıp fonksiyonu, (d) ise regresyon problemleri için bağımsız değişkende meydana gelen kötü performansla sahip olan aykırı verilerin var olması ile birlikte tasarlanan model içinde ufak farklılıklara karşın  $\epsilon$  duyarsızlık kayıp fonksiyonu tanımlanmıştır [19, 21].



Şekil 4. DVR için Kayıp Fonksiyonları [20]. (a) Quadratic, (b) Laplace, (c) Huber, (d) Duyarsızlık.

### 1.6. Model Belirleme Kriterleri

Bir modele eklenen her açıklayıcı değişken uyumu iyileştirmez. İstenmeyen değişkenler eklemek, parametre tahminlerinin kesinliğini azaltır. Yaygın olarak kullanılan model belirleme kriterleri şöyle sıralanabilir [22]:

$R^2$  Kriteri, Düzeltilmiş  $R^2$ , Akaike Bilgi Kriteri (AIC), Bayesçi Bilgi Kriteri (BIC), Hannan-Quinn Kriteri'dir.

Çalışmada model belirleme kriteri olarak AIC ve BIC kullanılmıştır. Her iki bilgi kriteri de bir modelin uyum iyiliğini, bir ceza terimiyle dengeler [23]. Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 sırasıyla AIC ve BIC'nin nasıl hesaplandığını göstermektedir.

$$AIC = -2\log L(\hat{\theta}) + 2k \quad (2)$$

Burada:

$\log L(\hat{\theta}) = \text{model tarafından elde edilebilecek}$   
 $\theta$ 'nın en yüksek olasılık tahmini  
 $k = \text{modeldeki tahmin parametrelerinin sayısı}$

$$BIC = -2\log L(\hat{\theta}) + k \ln(N) \quad (3)$$

Burada:

$N = \text{uyumda kullanılan veri noktalarının sayısı}$   
[24].

Bu iki kriterin uygulamaları genellikle ulaşılan sonuçlarda geniş bir uzlaşma göstermiştir, ancak modellerin detaylı sıralamasında ara sıra farklar ortaya çıkmaktadır [25].

### 1.7. Performans Fonksiyonları

Kurulan modellere ait performansların değerlendirilmesinde kullanılan literatürde birçok fonksiyon bulunmaktadır. Bu fonksiyonlar Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 2. Performans Fonksiyonları [26]

OMH	$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^n  e_j $
HKO	$\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_{gerçek} - y_{tahmin})^2$
OHKK	$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_{gerçek} - y_{tahmin})^2}$
HKT	$\sum_{k=1}^N (y_{gerçek} - y_{tahmin})^2$

OMH: Ortalama Mutlak Hata

HKO: Hata Kareler Ortalaması

OHKK: Ortalama Hata Karelerin Karekökü

HKT: Hata Kareler Toplamı

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada Türkiye'nin doğal gaz piyasasındaki yeri, sanayi tüketimi, şehir tüketimi, üretim, ithalat ve ihracat değerleri incelenmiş, Türkiye'deki enerji santrallerinin doğal gaz tüketimi üzerine ön kestirim yapmak amaçlanmıştır. Bu amaçla ilgili veri seti Enerji İşleri Genel Müdürlüğü'nün ve Türkiye Enerji Piyasası Düzenleme Kurumunun doğal gaz piyasası sektör raporlarından derlenerek elde edilmiştir ve veriler 2013 Ocak - 2018 Nisan arasındaki aylık değerleri kapsamaktadır.

Son yıllarda literatürde gelecek dönem doğal gaz tüketim tahmini için zaman serileri ve yapay sinir ağları oldukça kullanılmıştır. Yine bu çalışmalarda girdi olarak birçok farklı bağımsız değişken kullanılmıştır. Doğal gazın enerji santralleri tüketiminde en çok kullanılan değişkenlerin arasında sanayi tüketimi, şehir tüketimi, depolama, üretim, ithalat ve ihracat verileri gösterilebilir. Bu değişkenlerden bazıları, elde edilebilecek tahmin üzerinde büyük etkiye sahipken bazılarının daha zayıf etkisi olacaktır. Bu yüzden öncelikle analizde hangi bağımsız değişkenlerin kullanılacağı seçilerek destek vektör makineleri yöntemiyle tahminler elde edilmiştir. Daha sonra ise veriler üzerinde trend analizi yapılarak ortaya çıkan tahmin değerleri ile destek vektör makineleri ile elde edilen tahmin değerleri karşılaştırılmıştır.

Çalışmada kullanılacak olan çekirdek fonksiyonunun, destek vektörlerin ve ağırlıkların belirlenmesi işlemleri için Statistica programı, model katsayılarının hesaplanması için ise MATLAB programı kullanılmıştır. Ayrıca veriler üzerinde trend analizi uygulanabilmesi için ise Minitab programı kullanılmıştır.

## 3. Bulgular

Çalışmada kullanılacak bağımsız değişken seçimi için 4 farklı model kurulmuştur. Bu modeller Tablo 3'te gösterilmiştir. Tabloda bulunan kısaltmalar ST:

Sanayi Tüketimi, ŞT: Şehir Tüketimi, Ü: Üretim, İT: İthalat ve İH: İhracat anlamlarına gelmektedir. Bu kurulan modellere ilişkin AIC ve BIC değerleri ise Tablo 4'te yer almaktadır.

**Tablo 3.** Kurulan Modeller

Modeller	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	SD
Model1	ST	ŞT	Ü	İT	İH	5
Model2	ŞT	Ü	İT	İH		4
Model3	ŞT	Ü	İH			3
Model4	ŞT	İT				2

**Tablo 4.** Modellere İlişkin AIC ve BIC Değerleri

Modeller	AIC	BIC
Model1	99,869	112,823
Model2	167,504	180,953
Model3	169,660	186,614
Model4	167,684	186,638

Çalışmada model belirlendikten sonra veriler %75 eğitim ve %25 test verisi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Çalışmada kullanılan bağımsız değişkenler; Sanayi tüketimi, Şehir tüketimi, Üretim, İthalat ve İhracat olarak belirlendikten sonra DVM'de kullanılacak olan çekirdek (kernel) fonksiyonunun seçimi için Tablo 1'de bahsedilen tüm çekirdek fonksiyonları denenmiş ve performanslarına göre en iyi çekirdek fonksiyonu en düşük HKO değerine sahip olan RTF çekirdek fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Tüm çekirdek fonksiyonlarına ait performans fonksiyonları Tablo 5'te gösterilmiştir.

**Tablo 5.** Çekirdek Fonksiyonlarına Ait Performans Fonksiyonları

Fonksiyon Çeşiti	Performans Fonks.	Eğitim	Test
Doğrusal	MAE	0,374	0,522
	HKO	0,254	0,431
	HKT	16,256	27,584
Polinomial	MAE	0,533	0,433
	HKO	0,461	0,290
	HKT	29,504	18,560
RBF	MAE	0,333	0,440
	MSE	0,249	0,276
	SSE	15,936	17,664
Sigmoid	MAE	0,412	0,454
	MSE	0,353	0,328
	SSE	22,592	20,992

Çalışmanın devamında MATLAB programına geçilerek RTF çekirdek fonksiyonu kullanılarak oluşturulan modelin kat sayıları hesaplanmıştır. Burada da Şekil 1'de gösterilen DVM'nin yapısı gereği öncelikle belirlenen destek vektörlerle ağırlıklar çarpılmış, üzerine yan(bias) eklenmiş ve Eşitlik 4'teki

model ortaya çıkmıştır. C parametresi 8 ve bias terimi 0,1 iken hesaplanan model kat sayıları;

$$\hat{Y} = -0,349 - 0,072 * X_1 - 4,449 * X_2 + 0,459 * X_3 + 4,890 * X_4 + 0,895 * X_5 \quad (4)$$

Burada -0,349 sabit kat sayı ve

X1: Sanayi Tüketimi

X2: Şehir Tüketimi

X3: Üretim

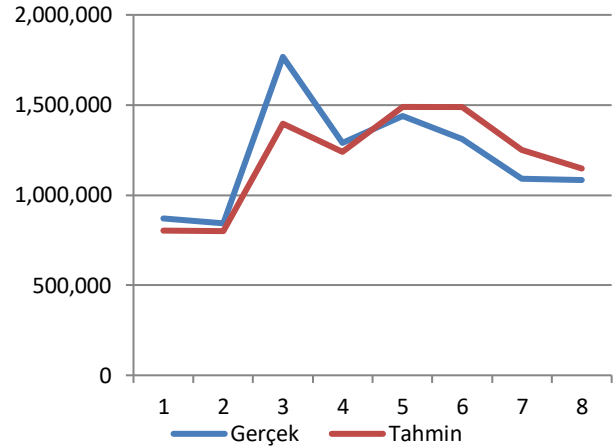
X4: İthalat

X5: İhracat

bağımsız değişkenlerdir. Burada 2018 yılının son sekiz aylık dönemi için tahminler yapılmış ve gerçek değerler ile karşılaştırılmıştır çıkan sonuçlar Tablo 6'da, sonuçlara ait grafik ise Şekil 5'te gösterilmiştir.

**Tablo 6.** 2018'in Son Sekiz Aylık Dönemi İçin DVM ile Yapılan Tahminler ve Gerçek Değer Karşılaştırması

Aylar	Tahmin	Gerçek
Mayıs	873 048	869 451
Haziran	822 499	843 344
Temmuz	1 881 988	1 767 067
Ağustos	1 306 750	1 289 299
Eylül	1 401 496	1 438 252
Ekim	1 316 965	1 311 603
Kasım	1 155 373	1 089 548
Aralık	1 070 842	1 082 018



**Şekil 5.** DVM ile Yapılan Tahminlerin Gerçek Değerleri Arasındaki Farkı Gösteren Grafik.

Ayrıca veriler üzerinde trend analizi yapmak için doğrusal, üstel ve ikinci dereceden denklemler denenmiş ve performanslarına göre en iyi denklem en düşük Ortalama Kareli Sapma (OKS) değerine sahip olan ikinci dereceden denklem olarak seçilmiştir. Tüm denklemlere ait OKS değerleri Tablo 7'de gösterilmiştir.

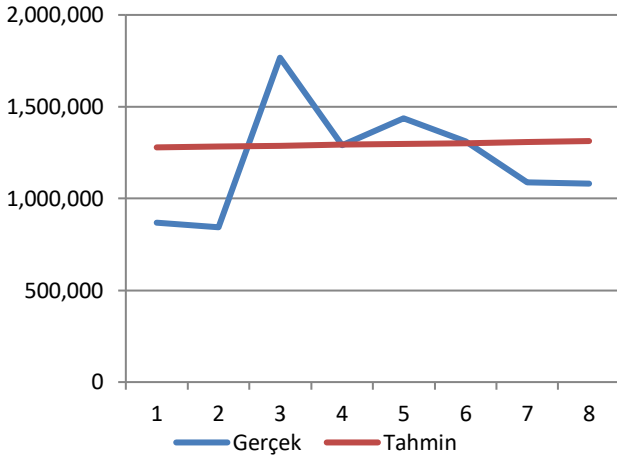
**Tablo 7.** Denklemlere Ait MSD değerleri

Denklemler	OKS
Doğrusal	0,410
Üstel	0,413
İkinci Dereceden	0,404

Daha sonra ise ikinci dereceden denklemle ait tahmin değerleri ve gerçek değerler ile karşılaştırılması Tablo 8'de gösterilmiştir.

**Tablo 8.** Trend Analizi Elde Edilen Tahmin Değerleri ve Gerçek Değerlerin Karşılaştırılması

Aylar	Gerçek	Tahmin
Mayıs	869 451	1 278 501
Haziran	843 344	1 282 944
Temmuz	1 767 067	1 287 547
Ağustos	1 289 299	1 292 308
Eylül	1 438 252	1 297 227
Ekim	1 311 603	1 302 306
Kasım	1 089 548	1 307 543
Aralık	1 082 018	1 312 940



**Şekil 6.** Trend Analizi ile Yapılan Tahminlerin Gerçek Değerleri Arasındaki Farkı Gösteren Grafik.

Şekil 5'e göre DVM ile yapılan tahminlerin gerçek değerlerle uyumunun, Şekil 6'ya göre trend analiziyle yapılan tahminlerin gerçek değerlerle uyumdan daha iyi olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlardan hareketle doğal gaz tüketim tahminlerinde yapay sinir ağları ve zaman serisi analizi yanında destek vektör makinelerinin de kullanılabilirliği söylenebilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Avrupa birliği ilk ulusal belirgin bir katkı olarak, Paris anlaşması kapsamında 2030 yılı itibarı ile sera gazı emisyonunu en az %40 azaltmayı taahhüt etmiştir. Daha temiz enerji kullanımı için, tüm Avrupa Birliği ülkelerin son yasama eylemi paketinde yenilenebilir enerji için %32, etkin enerji kullanımının geliştirilmesi için ise %32,5 kolektif hedef olarak belirlendi [27].

Türkiye'nin de önüne benzer hedefleri koyabilmesi bakımından mevcut doğalgaz tüketimine ilişkin verileri kullanarak gelecek dönem tahminlerini daha net bir şekilde öngörmesi önemlidir. Bu bağlamda Destek Vektör Makinelerinde regresyon yöntemi kullanılarak Türkiye'deki enerji santrallerinde doğal gaz tüketimi tahmininin bulunması amaçlanan bu

çalışmada; veriler üzerinde trend analizi yapılmış en uygun HKO değerine sahip denklem olan ikinci dereceden denklem seçilerek tahmin değerleri elde edilmiştir. Daha önce destek vektör makineleri kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı alanlarda birçok çalışma yapılmıştır [8, 11, 12, 28]. Ancak daha önceki doğal gaz tahminine yönelik yapılan çalışmalarda Akgül (2013), yapay sinir ağları yöntemi ve klasik zaman serileri yöntemi kullanılarak doğal gaz tüketim tahminlerini yıllık olarak elde etmiş sonucunda doğrusal olmayan problemlerde iyi sonuçlar veren yapay sinir ağlarının yine zaman serilerine göre daha iyi sonuçlar verdiğine karar vermiştir.

Topçu (2013) ise, doğal gaz tüketim tahminlerini üretirken sadece zaman serileri yöntemini kullanmış ve uzun dönem yıllık doğal gaz tüketim tahminlerini elde etmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca açıklanacak olursa ilk olarak, değişkenlerdeki ölçü birimlerinin farklılığından dolayı veriler standart normal dağılıma uygun hale getirilmiştir. Hemen ardından bağımsız değişkenlerin seçimi için serbestlik dereceleri sırasıyla 5, 4, 3, 2 olan modeller kurulmuş ve bunların AIC ve BIC değerlerine bakılmıştır. Serbestlik derecesi 5 ve en düşük AIC değerine sahip (99,869) olan model en iyi olarak seçilmiş ve çalışmaya bu modeldeki bağımsız değişkenler üzerinden devam edilmiştir. Daha sonra doğrusal olmayan destek vektör regresyonda kullanılan çekirdek fonksiyonlarının hepsi denenmiş ve performansları karşılaştırılmıştır en iyi performansın RTF (Eğitim HKO= 0,249, Test HKO=0,276 olmak üzere) tarafından verildiği görülmüştür. Bunun üzerine ortaya çıkan destek vektörler ile ağırlıklar çarpılmış ve üzerine yan eklenerek katsayılar belirlenmiş böylece5 numaralı denklem elde edilmiştir.

$$\hat{Y} = -0,349 - 0,072 * X_1 - 4,449 * X_2 + 0,459 * X_3 + 4,890 * X_4 + 0,895 * X_5 \quad (5)$$

Bu denkleme bağlı olarak tahminler elde edilmiş ve daha sonra verilere trend analizi uygulanmış burada da en düşük HKO değerine sahip olan ikinci dereceden denkleme göre tahminler bulunmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında destek vektör makinelerinin daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada ise diğer çalışmalarda yapılan klasik zaman serileri ve yapay sinir ağları ile doğal gaz tahminlerinin dışında DVR metodunu kullanarak gelecek dönem (aylık) doğal gaz tahmini yapılmış ve gerçeğe uygunluğuna bakılmıştır. Daha sonra veriler üzerinde trend analizi de uygulanmış, tahminler elde edilmiş ve gerçeğe uygunluğuna bakılmıştır. Yapılan karşılaştırmalara göre DVR metodu kullanılarak elde edilen tahminlerin daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Dolayısıyla, bu çalışmada karmaşık model problemlerinde daha çok tercih edilen DVR'nin doğal gaz tüketimi tahmininde kullanılabileceği gösterilmiş ve bu yönde literatüre katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Çalışmadan elde edilen bulgular doğrultusunda, doğal gaz tüketim tahminine yönelik gelecek çalışmada kullanılan bağımsız değişkenler dışında farklı değişkenler (Örneğin: Türkiye'nin nüfusu, doğal gaz fiyatı, ekonomik koşullar vb.) kullanılarak DVR, yapay sinir ağları, zaman serileri analizi gibi yöntemler yardımı ile gelecek dönemler için öngörülerde bulunulabilir.

### Teşekkür

Bu çalışma Gizem Meral'ın Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Sinan Saraçlı danışmanlığındaki YL tezinden üretilmiş olup, Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeler Koordinasyonunca Desteklenmiştir. Proje No: 18.FEN.BİL.15. Desteklerinden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK'ne teşekkür ederiz.

### Kaynakça

- [1] Anonim, 2012. Doğal Gaz Piyasası Sektör Raporu. EPDK, Ankara. <https://www.epdk.org.tr/Detay/Icerik/3-0-94-1007/dogal-gazyillik-sektor-raporu> (Erişim Tarihi: 05.04.2019).
- [2] Kaynar, O., Taştan, S., Demirkoparan, F. 2011. Yapay Sinir Ağları ile Doğal Gaz Tüketim Tahmini. Atatürk Üniversitesi İİBF Dergisi, 10. Ekonometri ve İstatistik Sempozyumu Özel Sayısı, 463-474.
- [3] Aras, H., Aras, N. 2002. Konutsal Doğal Gaz Tüketimi Tahmini. Mühendis ve Makine Dergisi, 46 (540), 20-27.
- [4] Akgül, S. 2013. Doğal Gaz Tüketim Tahmini. Sosyal ve Beşeri Bilimler Dergisi, 5 (1), 440-452.
- [5] TDK. [http://tdk.gov.tr/index.php?option=com\\_gts&arama=gts&kelime=zek%C3%A2&uid=58140&guid=TDK.GTS.5901a6b63382e6.22318161](http://tdk.gov.tr/index.php?option=com_gts&arama=gts&kelime=zek%C3%A2&uid=58140&guid=TDK.GTS.5901a6b63382e6.22318161) (Erişim Tarihi: 08.04.2019).
- [6] Yiğit, P. 2011. Yapay Sinir Ağları ve Kredi Taleplerinin Değerlendirilmesi Üzerine Bir Uygulama. İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 134s, İstanbul.
- [7] Kaytez, F. 2012. En Küçük Kareler Destek Vektör Makineleri İle Türkiye'nin Uzun Dönem Elektrik Tüketim Tahmini ve Modellenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 129s, Ankara.
- [8] Arat, M. 2014. Destek Vektör Makineleri Üzerine Bir Çalışma. Hacettepe Üniversitesi, Fen

- Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98s, Ankara.
- [9] Alpaydın, E. 2010. Yapay Öğrenme. 2.Baskı, Boğaziçi Üniversitesi Yayınevi. İstanbul, 486s.
- [10] İstatistiksel Öğrenme ve Makine Öğrenme Arasındaki Fark.<https://www.veribilimi.co/makine-ogrenmesi-ile-istatistiksel-ogrenme-arasinda-ne-fark-var/> (Erişim Tarihi:22.06.2019).
- [11] Bilişik, M.T. 2011. Destek Vektör Makinesi, Çoklu Regresyon ve Doğrusal Olmayan Programlama ile Perakendecilik Sektöründe Gelir Yönetimi İçin Dinamik Fiyatlandırma. İstanbul Kültür Üniversitesi, XI. Üretim Araştırmaları Sempozyumu, 23-24 Haziran, İstanbul, 785-799.
- [12] Uçak, K. 2012. Destek Vektör Regresyonu ile Pid Kontrolör Tasarımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, İstanbul.
- [13] Çomak, E. 2008. Destek Vektör Makinelerinin Etki Eğitimi İçin Yeni Yaklaşımlar. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 118s, Konya.
- [14] Kuzey, C. 2012. Veri Madenciliğinde Destek Vektör Makineleri ve Karar Ağaçları Yöntemlerini Kullanarak Bilgi Çalışanlarının Kurum Performansı Üzerine Etkisinin Ölçülmesi ve Bir Uygulama. İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, 318s, İstanbul.
- [15] UDEMY. <https://www.udemy.com/veri-bilimi-ve-makine-ogrenmesi-egitimi/learn/v4/t/lecture/13064922?start=75> (Erişim Tarihi: 23.04.2019).
- [16] Osuna, E.E, Freund, R.,Girosi, F. 1997. SupportVectorMachines: Training and Applications. Massachusetts Institute of TechnologyandArtificialIntelligenceLaboratory and Center ForBiologicalandComputationalLearningDepartment of Brain andCognitiveSciences, 1605 (144), 2-31.
- [17] Bican, B. 2014. Zaman Serilerinin Öngörüsü İçin GKA Tabanlı DVR Metodları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, İstanbul.
- [18] Yu, P.S.,Chen, S.T., Chang, F. 2016. SupportVectorRegressionFor Real-Time FloodStageForecasting. Journal of Hydrology, 328 (3-4), 704-716.
- [19] Haykin, S. 2001. Neural Networks: A Compherensive Foundation. Second Edition, PearsonEducation Publishing. India, 818s.
- [20] Gunn, S.R. 1998. Support Vector Machines for Classification and Regression. Technial Report

- <http://ce.sharif.ir/courses/85-86/2/ce725/resources/root/LECTURES/SVM.pdf> (Erişim Tarihi: 15.04.2019).
- [21] Kor, K. 2015. Penetration Rate Optimization with Support Vector Regression Method. Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, M.Sc. Thesis, 209s, İstanbul.
- [22] Model Belirleme Kriterleri. [http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/2616/mod\\_resource/content/2/ekonometri2-tuba](http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/2616/mod_resource/content/2/ekonometri2-tuba) (Erişim Tarihi: 26.03.2019).
- [23] Fabozzi, F.J., Focardi, S.M., Rachev, S.T. Arshanpalli, B.G. 2014. The Basics of Financial Econometrics: Tools, Concepts and Asset Management Applications. First Published, John Wiley & Sons, Inc. Published. New York, 448s.
- [24] Liddle, A.R. 2007. Information Criteria For Astrophysical Model Selection. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters, 377 (1), 71-76.
- [25] Burnham, K., Anderson, D. 2002. Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach. Second Edition, Springer-Verlag. New York, 485s.
- [26] Performans Fonksiyonları. <https://veribilimcisi.com/2017/07/14/mse-rmse-mae-mape-metrikleri-nedir/> (Erişim Tarihi: 28.03.2019).
- [27] Cātuşi, M., Egenhofer, C., and Elkerbout M. 2019. The future of gas in Europe: Review of recent studies on the future of gas. Research Report No. 2019/03, [https://www.ceps.eu/wp-content/uploads/2019/08/RR2019-03\\_Future-of-gas-in-Europe.pdf](https://www.ceps.eu/wp-content/uploads/2019/08/RR2019-03_Future-of-gas-in-Europe.pdf) (Erişim Tarihi: 29.03.2020).
- [28] Yalçın, C. 2016. Destek Vektör Regresyon İle Uçaklarda Anlık Yakıt Tüketiminin Analizi. Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 141s, İstanbul.
- [29] Topçu, G.Y. 2013. Türkiye Doğalgaz Tahmini. Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara.



## 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-Hidroksifenil)imino]metil]fenol Türevi Schiff Bazlarının Sentezi ve Teorik Çalışmalar

Halil BERBER<sup>1</sup>, Ayşe AYDOĞDU ERDÖNMEZ<sup>2</sup>, Ulku Dilek UYSAL<sup>\*3</sup>

<sup>1,3</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

<sup>2</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 26470, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 14.02.2020, Kabul / Accepted: 05.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Schiff bazı,  
DFT,  
SAS,  
MEP,  
HOMO-LUMO

**Özet:** 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazları (4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol; 5S1 ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol); 5S2 bileşikleri sentezlenmiştir. Karakterizasyonu <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR, elemental analiz ve FT-IR Spektrometresi ile yapılmıştır. Bileşiklerin ve olası tautomer formlarının kararlı konformasyonları teorik hesaplamalarla belirlenmiştir. Tüm hesaplamalar; kararlı konformasyonlar kullanılarak ve vakumda B3LYP/6-311g(2d,p) yöntemiyle yapılmıştır. Hesaplamalarda bileşiklerin enerjileri, kararlı taotomer formları, H-bağları, Mulliken yükleri, dipol momentleri, Çözücüyle erişilebilen yüzey alanı (Solvent accessibility surface), Moleküler elektrostatik potansiyel değerleri (MEP) (Molecular electrostatic potentials values), HOMO, LUMO ve enerji bant aralığı enerjileri (HOMO, LUMO and band gap energies) hesaplamaları yapılmıştır. Deneysel ve teorik IR, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR uyumu incelenmiştir.

## Synthesis and Theoretical Studies of 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol Derivative Schiff Bases

### Keywords

Schiff base,  
DFT,  
SAS,  
MEP,  
HOMO-LUMO

**Abstract:** 2-Ethoxy-6-[(E)-[(2-hydroxyphenyl)imino]methyl]phenol derivative Schiff bases (4-chloro-2-((3-ethoxy-2-hydroxybenzylidene)amino)phenol; 5S1 and 2-((3-ethoxy-2-hydroxybenzylidene)amino)-4-methylphenol; 5S2 have been synthesized and characterized with <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR and elemental analysis in this study. The stable conformers and possible tautomer forms of Schiff base derivatives have been determined in theoretical calculations. All the calculations considering for the energetically stable conformers were performed with Gaussian09 program by using B3LYP/6-311g(2d,p) level of theory. The Gibbs Free energies, stable tautomer forms, H-bond, Mulliken charges, dipole moments, solvent accessibility surface areas (SAS), molecular electrostatic potential values, HOMO, LUMO and band gap energies ( $E_{GAP}$ ) were also calculated. The consistency between the theoretical and experimental <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and IR spectra has also been investigated.

### 1. Giriş

Nobel ödüllü kimyager Hugo Schiff tarafından ilk kez sentezlenen Schiff bazları; imin (-CH=N-) içeren, aldehit ve ketonların aminler ile nükleofilik katılma reaksiyonu ile oluşan kondenzasyon ürünü bileşiklerdir [1]. Schiff bazları ve kompleksleri kemosensör [2, 3], katalitik [4], optik anahtar [5], solvatokromik [6, 7], floresans materyal [6], boyar madde [8] olarak kullanımları, sıvı kristal özellikleri [9] ve diğer kullanımları [10-12] nedeniyle boyarmadde, ilaç ve plastik sanayi gibi birçok alanda

yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları yapılarında azometin grubu bulundurmaları nedeniyle [13-14] biyolojik aktivite çalışmalarında da çok kullanılmaktadır [12, 15-17]. Ancak aktivite mekanizması tam olarak anlaşılamadığından Schiff bazları ve bileşikleriyle ilgili olarak ileri araştırmalar devam etmektedir [12, 18-22]. Redoks-aktif metal merkezini kullanarak Schiff bazlarının metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar ön ilaç stratejileri için ışık aktiflenebilir- light-activatable- inorganik terapatik ajan olarak biyoorganik ve ilaç kimyasında da kullanımı için umut vericidir [23, 24].

\*İlgili yazar: duysal@eskisehir.edu.tr

21. yy'daki makalelerde genel olarak Schiff bazlarının ve komplekslerinin fonksiyonel materyel özellikleri ve uygulamalarına yoğunlaşmıştır [12, 25]. Son yıllarda deneysel çalışmaların teorik çalışmalarla sıklıkla desteklendiği görülmektedir. Bu nedenlerle Schiff bazlarının ve bileşiklerinin yapısal, fizikokimyasal, deneysel ve teorik özelliklerinin incelenmesine hala ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, iki 2-etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazı sentezlenmiş ve yapıları  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. En kararlı geometrileri teorik hesaplamalarla belirlenerek olası tautomer formları çizilmiştir. Toplam Elektronik ve Termal Enerjileri hesaplanarak tautomer kararlılıkları belirlenmiştir. Tüm tautomer formlarının olası molekül içi H-bağları ve Mulliken yükleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin dipol moment değerleri hesaplanmış, bileşiklerin ve tüm tautomer formlarının çözücüyle erişilebilen yüzey alanları şekilleri, moleküler elektrostatik potansiyel değerlerine ait şekiller, HOMO-LUMO şekilleri ve bant aralığı enerji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin teorik  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve IR spektrumları hesaplanarak deneysel verileriyle uyumu incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kimyasallar ve hazırlama teknikleri

3-Etoksi-2-hidroksibenzaldehit, 2-amino-4-klorofenol, 2-amino-4-metilfenol ve etil alkol Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik safıktadır ve ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

### 2.2. Analizler ve karakterizasyon çalışmaları

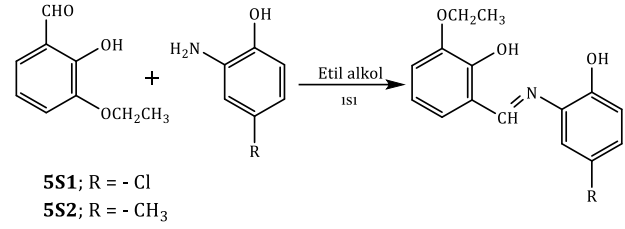
#### 2.2.1. Analizler

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR deneyleri; Agilent 400 MHz NMR Spektrometresi ile dötoralı dimetil sülfoksit (DMSO-d<sub>6</sub>) ile, elementel analiz deneyleri LECO-932 CHNS-O Analizör Elementel analiz ile ve FT-IR spektroskopi deneyleri (KBr pelletleri olarak) Perkin Elmer FT-IR (100) Spektrometresi ile yapılmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik safıktadır ve ileri saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

#### 2.2.2. Sentez ve karakterizasyon

Şekil 1'de sentez reaksiyonu verilen 2-Etoksi-6-[(E)-[(2-hidroksifenil)imino]metil]fenol türevi Schiff bazı 4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (**5S1**) ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (**5S2**) etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve sonrasında bu ürünler vakum

desikatöründe kurutulmuştur. **5S1** ve **5S2**'nin yapıları; Karakterizasyon çalışmaları; FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları ile ilgili ayrıntılar "Sonuç ve Tartışma" bölümünde verilmiştir.



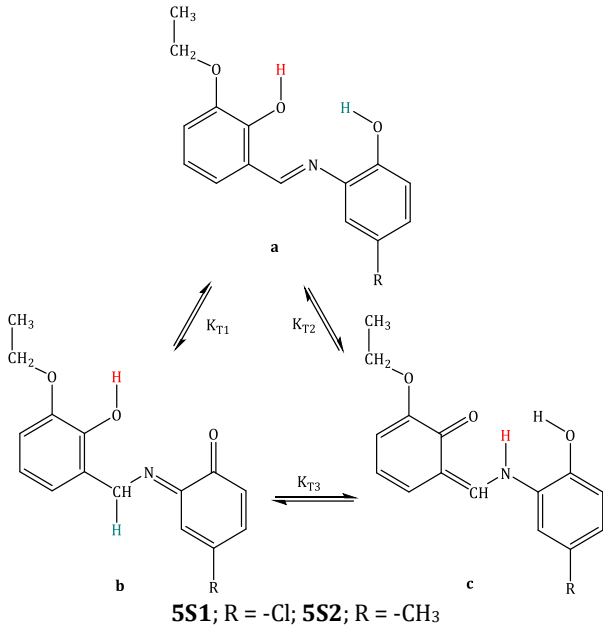
**Şekil 1.** 4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (**5S1**) ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (**5S2**) sentez reaksiyonları

4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (**5S1**): 1,66 g (0,01 mol) 3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 15 mL etil alkolde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözelti; 1,43 g (0,01 mol) 2-amino-4-klorofenol'ün 15 mL etil alkolde çözünmüş çözeltisine ısıtılarak yavaşça eklenmiştir. Oluşan ürünün saflığı (**5S1**) ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Oluşan ürün etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve desikatörde kurutulmuştur.

2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (**5S2**): 1,66 g (0,01 mol) 3-etoksi-2-hidroksibenzaldehit 15 mL etil alkolde çözünmüştür. Bu çözelti; 1,23 g (0,01 mol) 2-amino-4-metilfenol'ün in 15 mL of etil alkolde çözünmüş çözeltisine ısıtılarak ve yavaşça eklenmiştir. Oluşan ürünün saflığı (**5S2**) ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Oluşan ürün etil alkol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırılmış ve desikatörde kurutulmuştur.

### 2.3. Teorik hesaplamalar

Teorik hesaplamalar; CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4 for Microsoft Windows [26], Gaussian09 [27], and GaussView 5.0.9 [28], programları kullanılarak yapılmıştır. Intel(R) Core(TM) i7 X 990, 3.33 GHz, L3 Cache 24 MB, LGA 1366 socket, X58 chipset iş istasyonu kullanılmıştır. Teorik hesaplamalarda her bir bileşiğin en kararlı konformasyonunu belirlemek için -CH=N-, -OH ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> grupları baz alınarak farklı geometrilere ait moleküller çizilmiştir. Bu bileşiklerin herbiri Chem3D programına aktarılmış ve "MM2 Minimize" modu ile minimize edilerek aralarında en düşük enerjili olan geometri belirlenmiştir. Hesaplamalar en düşük enerjili geometriler kullanılarak yapılmıştır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin en kararlı konformasyonları ve tautomer formları (**a**, **b** ve **c**) (Şekil 2) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Tüm teorik hesaplamalar vakumda B3LYP/6-311g(2d,p) yöntemi ile yapılmıştır.



**Şekil 2.** Bileşikler ve olası tautomer formları (a, b ve c)

### 3. Bulgular

Sentezlenen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin yapıları; FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve elementel analiz spektroskopik teknikler ile aydınlatılmıştır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve elementel analiz sonuçları aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir. Verilen bilgiler yapıların doğruluğunu kanıtlamaktadır.

#### 3.1. 4-Kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol bileşiğinin karakterizasyonu (5S1)

FT-IR (KBr, disk,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>), 3435 (O-H), 3050 (C-H, aromatik), 2976-2923 (C-H, alifatik), 1639 (C=N), 1506-1429 (C=C, aromatik), 1092 (C-O, aromatik). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, dmsO)  $\delta$  9,53 (s, 1H), 8,92 (s, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,13 (d,  $J$  = 78 Hz, 1H), 7,02 (d,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 6,90 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H), 6,82 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 1H), 6,78 (d,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 4,02 (q,  $J$  = 6,9 Hz, 2H), 1,31 (t,  $J$  = 6,9 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, dmsO)  $\delta$  161,55 (s), 152,62 (s), 149,20 (s), 147,71 (s), 134,20 (s), 128,95 (s), 128,70 (s), 124,30 (s), 120,00 (s), 119,70 (s), 118,27 (s), 116,79 (s), 116,75 (s), 64,38 (s), 15,26 (s). Elementel analiz, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub>, Hesaplanan (Bulunan), %: C, 61,76 (61,36); H, 4,84 (4,94); N, 4,80 (4,85).

#### 3.2. 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol bileşiğinin karakterizasyonu (5S2)

FT-IR (KBr, disk,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>), 3435 (O-H), 3153, 3118, 3079, 3067, 3042, 3012 (C-H, aromatik), 2979, 2914-2872 (C-H, alifatik), 1612 (C=N), 1500 (C=C, aromatik), 1118 (C-O, aromatik). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, dmsO)  $\delta$  13,47 (s, 1H), 11,40 (s, 1H), 9,08 (s, 1H), 8,28 (s, 1H), 8,05 (dd,  $J$  = 9,0, 2,4 Hz, 1H), 7,23 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 1H), 7,11 (d,  $J$  = 3,6 Hz, 1H), 7,08 (s, 1H), 6,86 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 4,04 (q,  $J$  = 7,0 Hz, 2H), 2,47 (s, 2H),

1,32 (t,  $J$  = 6,9 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, dmsO)  $\delta$  164,94 (s), 158,13 (s), 151,78 (s), 147,56 (s), 140,31 (s), 135,69 (s), 124,66 (s), 124,26 (s), 119,70 (s), 118,87 (s), 117,46 (s), 116,75 (s), 115,64 (s), 64,46 (s), 31,14 (s), 15,22 (s). Elementel analiz, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>, Hesaplanan (Bulunan), %: C, 70,83 (70,54); H, 6,32 (6,29); N, 5,16(5,238).

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin FT-IR spektrumunda karakteristik C=N pikleri (**5S1**; 1639 cm<sup>-1</sup>, **5S2**; 1612 cm<sup>-1</sup>) ve beklenen O-H pikleri (**5S1**; 3435 cm<sup>-1</sup>, **5S2**; 3435 cm<sup>-1</sup>) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit karbonil piki (yaklaşık 1660-1700 cm<sup>-1</sup>) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 3440 cm<sup>-1</sup> ve 3360 cm<sup>-1</sup>) pikler gözlenmemiştir. Bu sonuç ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

**5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda karakteristik CH=N pikleri (**5S1**; 8,92 ppm, **5S2**; 9,08 ppm) gözlenmiştir. Beklenen O-H pikleri (**5S1**, etoksi süstitüentinin bulunduğu aromatik halkadaki -OH skala dışında olduğu için gözlenmemiştir, -Cl süstitüentinin bağlı olduğu aromatik halkadaki -OH piki ise 9,53 ppm'de gözlenmiştir; **5S2**; etoksi süstitüentinin bulunduğu aromatik halkadaki -OH 13,47 ppm'de gözlenmiştir, -Cl süstitüentinin bağlı olduğu aromatik halkadaki -OH piki ise 11,40 ppm'de gözlenmiştir) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit hidrojen piki (yaklaşık 10 ppm) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 3;5 ppm) gözlenmemiştir. Bu sonuçlar ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

**5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda karakteristik CH=N pikleri (**5S1**; 161,552 ppm, **5S2**; 164,94 ppm) gözlenmiştir. Bu sonuçlar maddenin sentezlendiğini göstermektedir. Başlangıç maddelerine ait karakteristik aldehit karbonu piki (yaklaşık 195 ppm) ve aromatik amine ait pikler (yaklaşık 150 ppm) pikler gözlenmemiştir. Bu sonuçlar ise maddenin saf olduğunu kanıtlamaktadır.

### 3.3. Teorik hesaplamalar

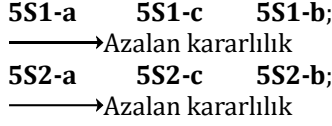
#### 3.3.1. Enerji ve tautomer kararlılık hesaplamaları

Enerji hesaplamaları freq B3LYP/6-311g(2d,p) kullanılarak vakumda yapılmıştır. Hesaplanan Toplam Elektronik ve Termal Enerji (Sum of electronic and thermal Free Energies; SETFE) değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin ve olası tautomer formlarının vakumda SETFE enerjileri

Bileşikler	SETFE (kkal/mol)	Bileşikler	SETFE (kkal/mol)
<b>5S1-a</b>	-828754,736	<b>5S2-a</b>	-564992,788
<b>5S1-b</b>	-828723,483	<b>5S2-b</b>	-564962,718
<b>5S1-c</b>	-828750,326	<b>5S2-c</b>	-564966,258

Tablo 1'den en kararlı bileşiğin -828754,736 kcal/mol ile **5S1-a** ve -564992,788 kcal/mol ile **5S2-a** olduğu gözlenmiştir. Tautomer kararlılığı için **5S1**; **a**, **c** ve **b** şeklinde **5S2**; **a**, **c** ve **b** şeklinde olduğu gözlemlendi. Bileşiklerin kararlılık sıralaması ise aşağıda verildiği gibidir:



Tautomer kararlılığı için; **a-b** tautomeri ( $K_{T1}$ ), **a-c** tautomeri ( $K_{T2}$ ) ve **b-c** tautomeri ( $K_{T3}$ ) olacak şekilde eşitlik 1, 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.



$\Delta G_{K_{T1}}$ 'in artı değeri; olası **a** tautomer formunun kararlı olması,  $\Delta G_{K_{T2}}$ 'nin artı değeri; olası **a** tautomer formunun kararlı olması ve  $\Delta G_{K_{T3}}$ 'ün artı değeri; olası **b** tautomer formunun kararlı olması anlamına gelmektedir.

**Tablo 2.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tautomer dengeleri ( $K_T$ )

Tautomer dengeleri ( $K_T$ ) (kcal/mol)		
$K_{T1}^1$	$K_{T2}^2$	$K_{T3}^3$
31,253	4,411	-26,842
$K_{T1}^1$	$K_{T2}^2$	$K_{T3}^3$
30,070	26,530	-3,540

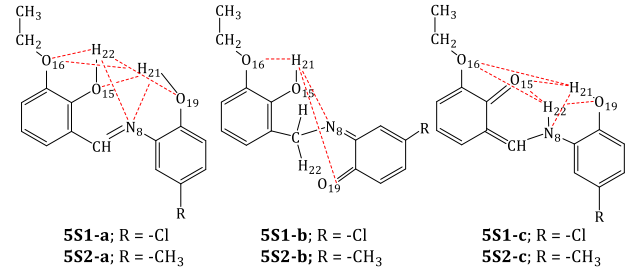
$$^1\Delta G_{K_{T1}} = G_b - G_a; ^2\Delta G_{K_{T2}} = G_c - G_a; ^3\Delta G_{K_{T3}} = G_c - G_b$$

**5S1** bileşiğinin tüm tautomer formları (Şekil 2) içerisinde en kararlı tautomer formunun **a** tautomer formu ( $K_{T1}$  ve  $K_{T2}$ ) olduğu Tablo 2'den görülmektedir. Tablo 2'deki sonuçlardan (**a-b**) ve (**a-c**) tautomer dengelerinde **a** tautomer formlarının baskın olduğu görülmektedir. Fakat  $K_{T2}$ 'nin sayısal değerinin düşük olması (**a-c**) arasındaki olası tautomer formunda denge **a** formundan yana olsa da **c** tautomer formunun da dengede bulunduğu anlamına gelmektedir. (**b-c**) tautomer dengesinde ( $K_{T3}$ ) ise denge **c** tautomer formundan yana baskın olduğu görülmektedir. Tautomer formlarından **b** tautomerin kararlı olmadığı, **c** tautomer formunun kararlı olduğu olduğu söylenebilir. Sonuç olarak **5S1** tautomerlerinden **a** tautomerin en kararlı form olduğu söylenebilir. **5S2**

bileşiğinin tüm tautomer formları (Şekil 2) içerisinde kararlı tautomer formunun hem  $K_{T1}$  (**a-b**) hem de  $K_{T2}$  (**a-c**) **a** tautomer formundan yana ve (**b-c**) tautomer dengesinde  $K_{T3}$ 'de ise denge **c** tautomer formundan yana baskın olduğu olduğu Tablo 2'den görülmektedir. Bu sonuçlardan (**a-b**) ve (**a-c**) tautomer **a** tautomer formlarının ve (**b-c**) tautomer dengesinde ise **c** tautomer formunun kararlı olduğu söylenebilir.  $K_T$  sonuçlarından **b** tautomer formunun kararlı olmadığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak **5S2** tautomerlerinden **a** tautomerin en kararlı form olduğu söylenebilir. **5S1** ve **5S2** tautomer formlarından **b** formunun kararlı olmaması **a** ve **c** formlarının kararlı olması molekül içi H-bağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.3.2. H-bağı ve kararlılık

**5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin olası H-bağları tüm tautomer formları çizilerek işaretlenmiş ve Şekil 3'de verilmiştir.



**Şekil 3.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerini ve olası tautomer formları (**a**, **b** ve **c**)

Molekül içi H-bağları; vakumda "freq B3LYP/6-311g(2d,p)" modu ile yapılan hesaplamalarla belirlenmiş ve Tablo 3'te verilmiştir.

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin olası molekül içi H-bağları incelendiğinde her iki bileşiğin **a** tautomer formunda üç olası H-bağı (**O16...H22**, **N8...H21** ve **O15...H21**) gösterdiği gözlenmiştir (Tablo 3). Bu durum molekül içi H-bağından dolayı **a** tautomer formunun kararlı olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin **b** tautomer formlarında ise sadece bir olası molekül içi H-bağı (**O16...H22**) gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum **b** tautomer formunun diğer tautomer formlara göre daha kararsız olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin **c** tautomer formlarında ise dört olası molekül içi H-bağı (**N8...H21**, **O15...H21**, **O15...H22** ve **O19...H22**) gösterdiği gözlenmiştir. Bu durum **c** tautomer formunun diğer tautomer formlara göre en kararlı olması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin kararlılıklarına geometrilerinin yanı sıra olası molekül

**Tablo 3.** **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin olası molekül içi H-bağlarının değerleri (Å)

Bileşik	<b>N8...H21</b>	<b>O15...H21</b>	<b>O16...H21</b>	<b>O19...H21</b>	<b>O16...H22</b>	<b>O15...H22</b>	<b>N8...H22</b>	<b>O19...H22</b>
<b>5S1-a</b>	2,0027	2,7320	5,3038	-	2,0064	-	3,7314	4,31295
<b>5S1-b</b>	4,7602	-	2,0532	7,0935	-	-	-	-
<b>5S1-c</b>	2,4114	2,4851	4,9748	-	4,1448	1,5371	-	2,5035
<b>5S2-a</b>	2,0046	2,7204	5,2916	-	2,0059	-	3,7321	4,2984
<b>5S2-b</b>	4,8139	-	2,0480	7,18453	-	-	-	-
<b>5S2-c</b>	2,3512	2,7679	5,2053	-	4,2169	1,5985	-	2,6074

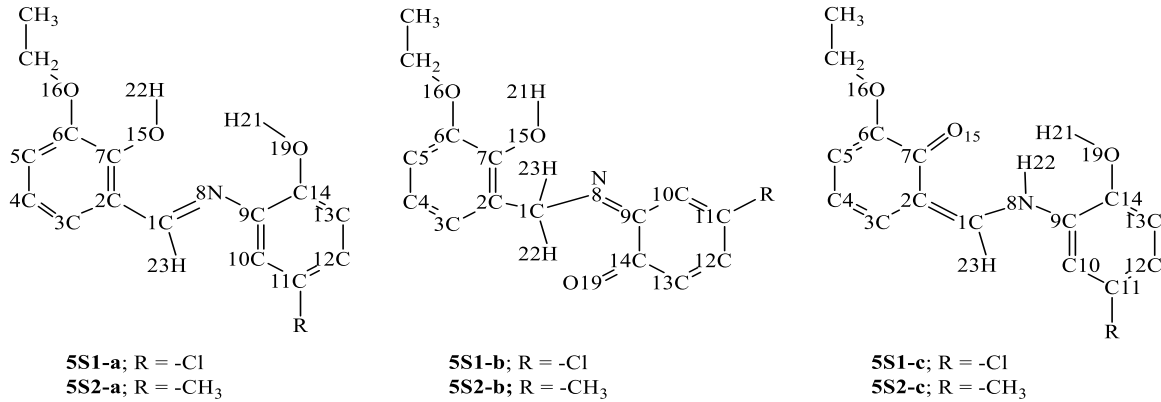
İçerik H-bağının katkısı sağladığı düşünülmektedir. Bileşiklerin hesaplanan tautomer kararlılıklarında **b** tautomer formunun en kararlı form oluşunu; bileşiklerdeki aromatik halkalardan birinin aromatikliğinin bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat **b** tautomer formunda bir molekül için H-bağının bileşiklerin kararlılığını yeterince arttırmadığından en kararlı form olarak gözlenmiştir. Bileşiklerin **c** tautomer formlarında aromatik halkanın bozulmasına rağmen dört olası molekül için H-bağı **c** tautomer formunu kararlı hale getirdiği düşünülmektedir. Bu durumdan dolayı **c** tautomer formlarının **b** tautomer formlarına göre daha kararlı olduğu söylenebilir. Bileşiklerin **a** tautomer formlarındaki her iki aromatik halkanın bozulduğu da gözlenmiştir. Bu duruma ek olarak üç olası molekül için H-bağı **a** tautomer formunu daha da kararlı hale getirmiştir. Sonuç olarak bileşiklerin **a** tautomer formlarının en kararlı formlar olduğu gözlenmiştir.

### 3.3.3. Mulliken yükleri

Atomik yükler bileşikteki elektronca zengin ve elektronca yoksun atomları göstermektedir. Bu atomlar elektrofillerin ve nükleofillerin atak yapacağı merkezlerdir. Bir nükleofilin elektronca hangi en yoksun atoma ve bir elektrofillerin ise elektronca hangi en zengin atoma atak yapacağı tahmin edilebilmektedir. Ayrıca çözücü-çözünen etkileşiminin de hangi atomlar arasında olacağı,

molekül için ve moleküller arası H-bağının hangi atomlar arasında olacağı önceden tahmin edilebilmektedir. Bileşiklerin ligant olarak kullanılması durumunda da koordine kovalent bağın hangi atom veya atomlar arasında olacağı tahmin edilebilmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (**a**, **b** ve **c**) işaretlenmiş şekilleri Şekil 4'de, Mulliken charges değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **a** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 16O, 19O, 8N ve 15O olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. Elektronca yoksun karbon merkezlerinin sırası ile 6C, 14C, 7C, 1C ve 9C olduğu ve nükleofilik saldırıların bu merkezlere olacağı düşünülmektedir. H-bağı yapan hidrojen atomlarının yükleri sırası ile 21H ve 22H olduğu ve bu atomların ile elektronca zengin merkezler arasında H-bağı olduğu anlaşılmaktadır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **b** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 16O, 19O, 16O ve 8N olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. Elektronca yoksun karbon merkezleri sırası ile 14C, 6C, 7C, 9C ve 1C olduğu ve nükleofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. H-bağı yapan atomlarının yüklerinin sırası 21H ve 22H şeklinde olduğu düşünülmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinde **c** tautomer formlarında elektronca en zengin atomların sırasıyla 15O, 19O, 8N ve 15O olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (**a**, **b** ve **c**) olası molekül için H-bağlarının gösterimleri

Tablo 4. **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Mulliken Yük Değerleri

Bileşik	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	9C	10C	11C
<b>5S1-3a</b>	0,206	-0,011	-0,081	-0,097	-0,111	0,316	0,219	0,201	-0,059	-0,053
<b>5S1-3b</b>	0,063	-0,030	-0,057	-0,091	-0,124	0,323	0,242	0,131	-0,040	-0,045
<b>5S1-3c</b>	0,173	-0,112	-0,081	-0,104	-0,117	0,276	0,326	0,147	-0,065	-0,043
<b>5S2-3a</b>	0,197	-0,008	-0,084	-0,098	-0,114	0,316	0,217	0,177	-0,066	-0,033
<b>5S2-3b</b>	0,069	-0,027	-0,057	-0,092	-0,125	0,322	0,236	0,114	-0,045	-0,046
<b>5S2-3c</b>	0,220	-0,249	-0,057	-0,115	-0,108	0,149	0,251	0,173	-0,057	-0,124
Bileşik	12C	13C	14C	8N	15O	16O	19O	21H	22H	
<b>5S1-3a</b>	-0,033	-0,070	0,278	-0,439	-0,433	-0,503	-0,459	0,273	0,262	
<b>5S1-3b</b>	-0,012	-0,077	0,349	-0,344	-0,483	-0,502	-0,354	0,267	0,076	
<b>5S1-3c</b>	-0,038	-0,061	0,269	-0,247	-0,532	-0,414	-0,432	0,270	0,149	
<b>5S2-3a</b>	-0,065	-0,080	0,285	-0,438	-0,432	-0,503	-0,465	0,272	0,260	
<b>5S2-3b</b>	-0,038	-0,086	0,356	-0,353	-0,482	-0,504	-0,362	0,263	0,053	
<b>5S2-3c</b>	-0,066	-0,079	0,141	-0,453	-0,453	-0,324	-0,349	0,243	0,268	

Elektronca yoksun karbon merkezleri sırası ile **5S1** için 7C, 6C, 14C, 1C ve 9C, **5S2** için 7C, 1C, 9C, 6C ve 14C olduğu ve nükleofil atakların bu merkezlere olacağı anlaşılmaktadır. H-bağı yapan hidrojen atomlarının yüklerinin sırası ile **5S1** için 21H ve 22 H, **5S2** için 22H ve 21 H olduğu ve bu atomlar ile elektronca zengin merkezler arasında H-bağı olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.3.4. Dipol moment değerleri

Dipol moment bileşiğin yük dağılımının eşit olup olmadığını anlamamıza yarayan bir değerdir. Dipol momentin sayısal değerinin yüksek olması bileşikte polarlaşmanın fazla olduğunu, düşük olması ise az olduğunu gösterir. Ayrıca dipol moment çözücü-çözünen etkileşiminde de rol oynamaktadır. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin hesaplanan dipol moment değerleri Tablo 5'te verilmiştir.

**Tablo 5.** **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Dipol Moment Değerleri (Debye)

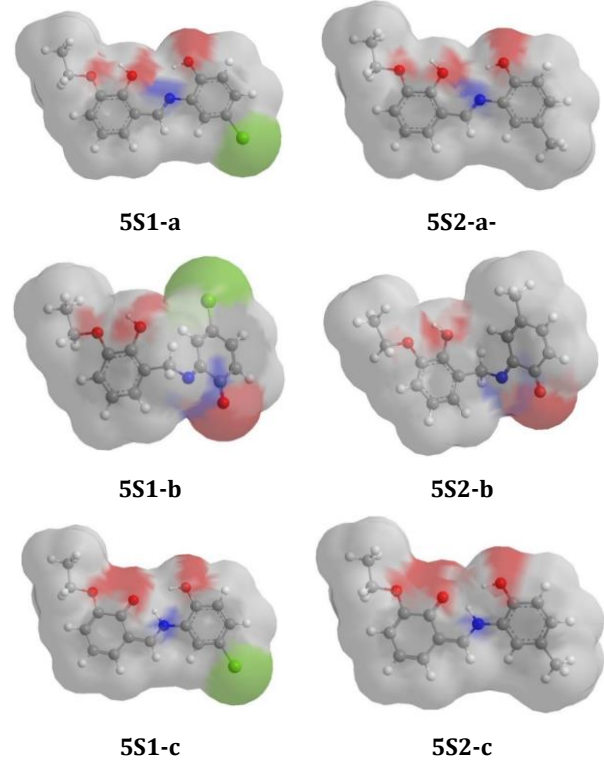
Bileşik	Dipol	Bileşik	Dipol
<b>5S1-a</b>	6,891	<b>5S2-a</b>	4,833
<b>5S1-b</b>	5,171	<b>5S2-b</b>	6,608
<b>5S1-c</b>	2,199	<b>5S2-c</b>	3,116

**5S1** bileşiğinin **a** tautomer formunun dipol momentinin, **5S2** bileşiğinin **a** tautomer formunun dipol moment değerinden daha fazla olmasının R süstitüenti kaynaklı olduğu düşünülmektedir. **5S1** bileşiğinde R süstitüenti -Cl iken **5S2** bileşiğinde ise -CH<sub>3</sub> tür. Cl atomunun C atomundan daha elektronegatif olması, **5S1** bileşiğinin daha polarize olmasına neden olmakta ve bu durum da **5S1** molekülünün dipol momentinin fazla olmasına neden olmaktadır. Fakat bileşiklerin diğer tautomer formlarında (**b** ve **c**) süstitüentlerin bahsedilen etkisinin tam ters olduğu görülmektedir. Bu durum; bileşiğin tautomer yapılarında (**b** ve **c**) aromatikliğin bozulması ile geometrinin düzlemselliğinin bozulması kaynaklıdır. Tautomer form **c**'de dipol momentin düşük olmasının; muhtemel yük dağılımının daha az polarize olacak şekilde olmasından kaynaklandığı söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının polar çözücülerde daha iyi çözünebileceği sonucuna varılabilir.

### 3.3.5. Çözücüyle erişilebilen yüzey alanı (SAS)

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin ve tautomer formlarının "Çözücüyle Erişilebilen Yüzey Alanı" (Solvent Accessibility Surface; SAS) şekilleri, Şekil 5'de verilmiştir. Çözücü ile etkileşim bölgelerini gösteren SAS, spesifik çözünen-çözücü etkileşimlerini açıklamak için çok kullanışlıdır. Kırmızı bölgeler, polar ya da polar protik çözücülerin bileşiklerdeki oksijen atomu ile etkileşeceği bölgelerini gösterir. Mavi bölgeler, polar ya da polar protik çözücülerin bileşiklerdeki azot atomuyla etkileşeceği bölgeleri gösterir. Yeşil bölgeler, polar ya da polar protik

çözücülerin bileşikteki -Cl atomuyla etkileşeceği bölgeleri gösterir. Gri bölgeler, apolar çözücülerin bileşikteki benzen halkaları ve diğer doymuş hidrokarbonlarla etkileşeceği bölgeleri gösterir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin polar ya da polar protik çözücülerin polar atomlar (N, O ve Cl) ile apolar çözücülerin ise polaritesi düşük atomlar (C) ile etkileştiği görülmektedir.

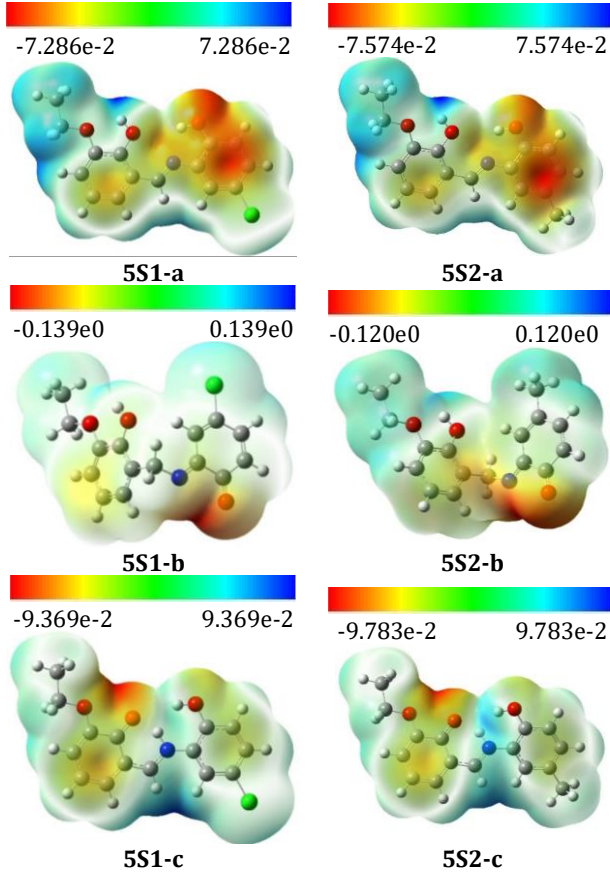


**Şekil 5.** **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Tüm Tautomer Formlarının (**a**, **b** ve **c**) SAS şekilleri

### 3.3.6. Moleküler elektrostatik potansiyel değerleri (MEP)

**5S1** ve **5S2** bileşiklerinin ve tautomer formlarının "Moleküler Elektrostatik Potansiyel Değerleri" ne (Molecular Electrostatic Potentials Values; MEP) ait yüzey şekilleri, Şekil 6'da verilmiştir. MEP, bir molekülün elektrostatik potansiyeli hakkında bilgi verir ve nispi polariteyi anlamak için bir görsel metot sağlar. MEP yüzeyi için kırmızı renk elektron bakımından zengin veya kısmen negatif yüklü bölgeleri, mavi renk elektron eksikliği olan veya kısmen pozitif yüklü bölgeleri ve sarı renk elektronca daha zayıf bölgeleri göstermektedir. Şekil 6'da **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının elektronca en zengin bölgelerin (kısmi negatif) -Cl ve -CH<sub>3</sub> içeren aromatik halkanın, elektronca daha zayıf olan bölgelerin ise imin (-CH=N-) azotu ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın olduğu görülmektedir. Elektronca en zayıf olan bölgelerin ise özellikle -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkadaki -OH, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH=N- ve aromatik halkadaki hidrojenler olduğu görülmektedir. Bileşiklerinin **b** ve **c** tautomer formların da elektronca en zengin bölgelerin karbonil

oksiyeni ile azot atomunda olduğu, elektronza en zayıf -OH, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH=N- ve aromatik halkadaki hidrojenler olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre muhtemel elektrofilik atağın elektronca zengin olan, nükleofilik atağın ise elektronca zayıf olan bu bölgelere olacağı söylenebilir. Ayrıca polaritenin ve dipolün bileşiklerin genelinde yük dağılımının homojen olmadığı ve nispeden düzensiz olduğu görülmektedir.



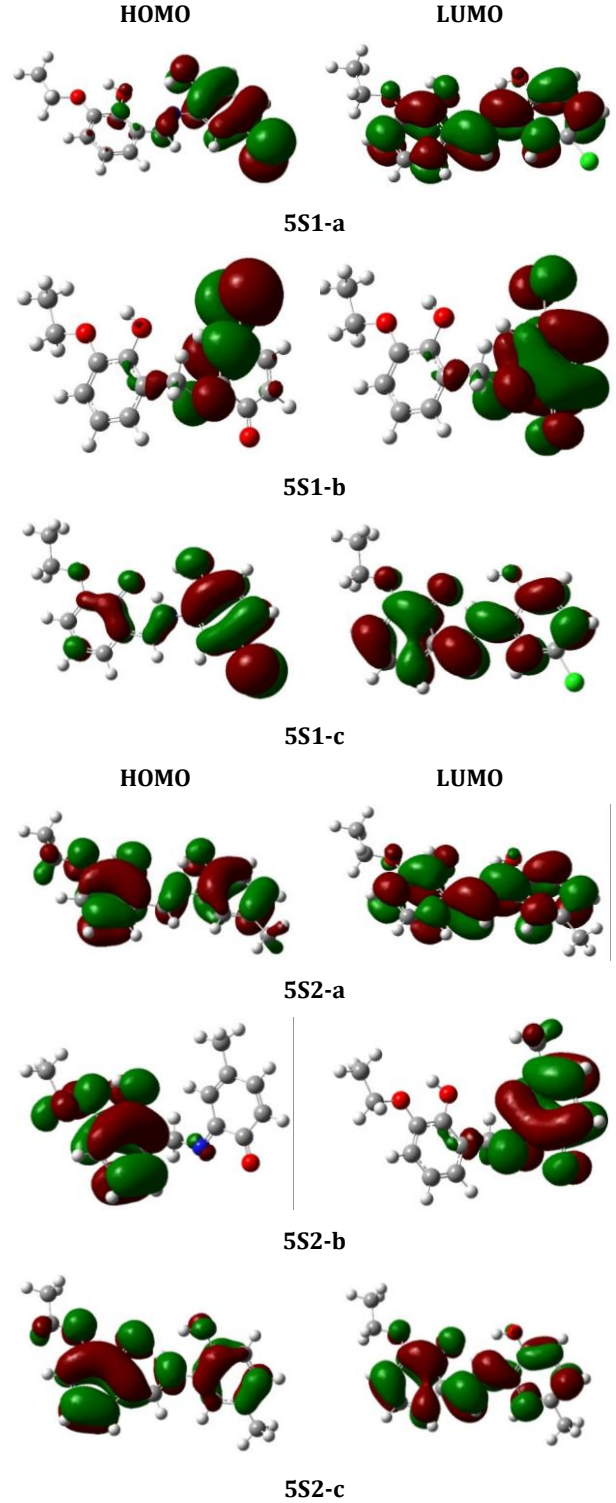
Şekil 6. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (a, b ve c) MEP'e ait şekilleri

### 3.3.7. HOMO, LUMO ve bant aralığı enerjileri

5S1 ve 5S2 bileşiklerinin ve tüm tautomer formlarının "En yüksek enerjili ortaklanmış moleküler orbital" (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO), "En düşük enerjili ortaklanmamış moleküler orbital" (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) ve "Bant Aralığı Enerji" değerleri ( $E_{\text{Gap}} = \text{LUMO-HOMO}$ ) Tablo 6'da, HOMO-LUMO şekilleri ise Şekil 7'de verilmiştir.

Tablo 6. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin HOMO, LUMO ve Bant Aralığı (GAP) Enerji Değerleri

Bileşikler	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)
5S1-a	-8,081	-6,097	1,984
5S2-a	-8,667	-6,097	2,570
5S1-b	-8,479	-6,885	1,594
5S2-b	-8,792	-7,077	1,715
5S1-c	-8,075	-6,179	1,896
5S2-c	-8,459	-6,108	2,352



Şekil 7. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin tüm tautomer formlarının (a, b ve c) HOMO ve LUMO şekilleri

Bant Aralığı Enerji Değerleri; elektron transfer özelliklerini belirlediği için çok önemli bir parametredir. Özellikler bileşiğin iletkenliğini anlamaya ilişkin bilgiler verir.  $E_{\text{GAP}}$  değeri sıfır olan bileşikler iletken, sayısal değeri arttıkça yarı iletken ve yalıtkan özellik göstermektedir [29-32]. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin a tautomer formlarının, her ikisinin de yarı iletken olduğu 5S1'in iletkenliğe daha yakın olduğu söylenebilir. 5S1 ve 5S2 bileşiklerinin b tautomer formlarının iletkenliğe daha yakın olduğu c

tautomer formunun ise **a** tautomer formuna benzer özellik gösterdiği sonucuna varılabilir.

Şekil 7'de **5S1** bileşiğinin **a** tautomer formunda HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkada lokalize olmuşken LUMO, her iki aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **a** tautomer formunda HOMO ve LUMO her iki aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S1** bileşiğinin **b** tautomer formunda HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkanın bir bölümü ile azot atomu üzerinde lokalize olmuşken LUMO, -Cl içeren aromatik halka ile azot atomu üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **b** tautomer formunda HOMO -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın ve oksijen atomlarının üzerinde lokalize olmuşken LUMO -CH<sub>3</sub> süstitüentinin bulunduğu aromatik halkada üzerinde lokalize olmuştur. **5S1** bileşiğinin **c** tautomer formunda

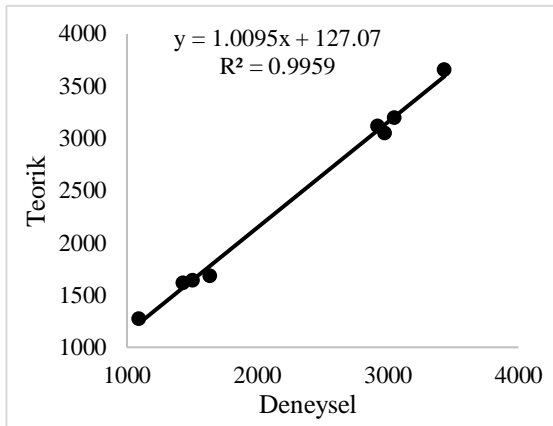
HOMO, moleküler geometrik yapı nedeniyle -Cl içeren aromatik halkanın ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> içeren aromatik halkanın bir bölümü ile imin üzerinde lokalize olmuşken LUMO, her iki aromatik halkanın ve imin grubu üzerinde lokalize olmuştur. **5S2** bileşiğinin **c** tautomer formunda HOMO ve LUMO her iki aromatik halkanın ve imin grubu üzerinde lokalize olmuştur.

### 3.3.8. Deneysel ve teorik IR verileri

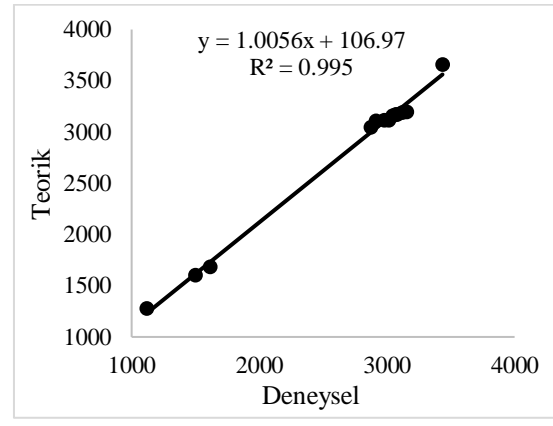
“SONUÇLAR VE TARTIŞMA” bölümünde deneysel IR spektrumlarına ait yapı karakterizasyon bilgileri ayrıntılı olarak verilen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının teorik IR spektrumlarına ait bilgiler, deneysel ve teorik IR korelasyon grafikleri Tablo 7 ve Şekil 8'de görülmektedir. Korelasyon grafiği oluşturulurken teorik sonuçların ortalamaları alınmıştır.

**Tablo 7.** **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Seçilmiş Deneysel ve Teorik IR Verileri ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>)

Fonksiyonel gruplar	Deneysel 5S1	Teorik 5S1-a	Deneysel 5S2	Teorik 5S2-a
O-H, aromatik	3435	3741 3566	3435	3743 3572
C-H, aromatik	3050	3212 3212 3206 3195 3192 3174	3153 3118 3079 3067 3042 3012	3193 3191 3171 3168 3159 3112
C-H, alifatik	2976 2923	3117 3114 3048	2979 2914 2872	3117 3113 3100 3068 3048 3047 3023
C=N	1639	1684	1612	1682
C=C, aromatik	1506 1429	1650 1635 1615 1614	1500	1643 1625 1615 1534
C-O, aromatik	1092	1256 1280 1292	1118	1257 1279 1296



**5S1-5S1-a**



**5S2-5S2-a**

**Şekil 8.** **5S1** ve **5S2** Bileşiklerinin Deneysel-Teorik IR Korelasyon Grafiği ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>) (Teorik değerlerin aritmetik ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)



Tablo 7'den deneysel ve teorik sonuçların yakın olduğu fakat birebir örtüşmediği gözlenmiştir. Çizilen korelasyon grafiğinden sonuçların iyi bir korelasyon gösterdiği gözlenmiştir. Bileşiklerden **5S1**'in korelasyonu  $R^2=0,9950$  ve **5S2**'in korelasyonu  $R^2=0,9912$  olarak hesaplanmıştır. **5S2** bileşiğinin daha iyi korelasyon verdiği gözlenmiştir. Bu bileşikler (ve buna benzer bileşikler) için deneysel-teorik IR verilerinin korelasyon gösterdiği söylenebilir.

### 3.3.9. Deneysel ve teorik NMR veriler

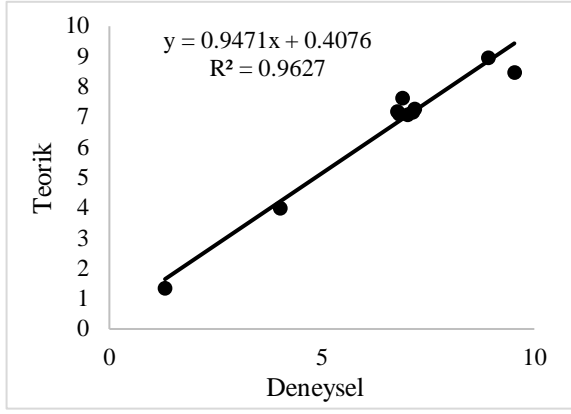
“SONUÇLAR VE TARTIŞMA” bölümünde deneysel  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumuna ait yapı

karakterizasyon bilgileri ayrıntılı olarak verilen **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin deneysel ve teorik (a tautomer formu)  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri ve ilgili korelasyon grafikleri Tablo 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Korelasyon grafiği oluşturulurken teorik sonuçların ortalamaları alınmıştır, her iki bileşik için deneysel ve teorik değerlerden **a** ve **22a** grafikte kullanılmamıştır.

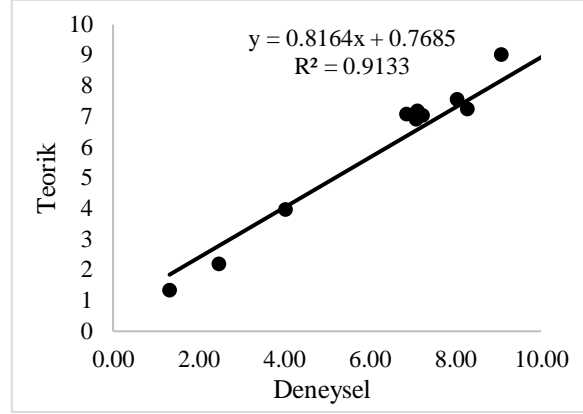
Tablo 8'de her iki bileşiğin **a** ve **22a** atomlarının değerlerinin çok farklı diğer atomların ise birebir örtüşmediği fakat yakın olduğu gözlenmiştir. Tablo 8 kullanılarak çizilen deneysel ve teorik NMR korelasyonu grafiklerinin iyi korelasyon verdiği

**Tablo 8. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin Deneysel ve Teorik NMR Verileri (ppm)**

5S1		5S2	
Atom	5S1 Deneysel	Atom	5S2 Deneysel
<b>a</b>		<b>22a</b>	13,47
<b>b</b>	9,53	<b>21b</b>	11,40
<b>c</b>	8,92	<b>23c</b>	9,08
<b>d</b>	7,18	<b>24d</b>	8,28
<b>e</b>	7,13	<b>28e</b>	8,05
<b>f</b>	7,02	<b>26f</b>	7,23
<b>g</b>	6,90	<b>27g</b>	7,11
<b>h</b>	6,82	<b>25h</b>	7,08
<b>i</b>	6,78	<b>29i</b>	6,86
<b>j</b>	4,02	<b>30j</b>	4,04
		<b>31j</b>	3,985
<b>k</b>	1,31	<b>32k</b>	1,853
		<b>33k</b>	2,361
		<b>34k</b>	2,367
			1,32
			<b>32l</b>
			<b>33l</b>
			<b>34l</b>
			1,281
$^{13}\text{C}$ NMR			
Atom	5S1 Deneysel	Atom	5S2 Deneysel
<b>a</b>	161,55	<b>1a</b>	157,7234
<b>b</b>	152,62	<b>7b</b>	152,7238
<b>c</b>	149,20	<b>14c</b>	159,8256
<b>d</b>	147,71	<b>6d</b>	152,1344
<b>e</b>	134,20	<b>9e</b>	138,3229
<b>f</b>	128,95	<b>12f</b>	132,7771
<b>g</b>	128,70	<b>11g</b>	134,1579
<b>h</b>	124,30	<b>3h</b>	130,4164
<b>i</b>	120,00	<b>10i</b>	116,8660
<b>j</b>	119,70	<b>13j</b>	117,8039
<b>k</b>	118,27	<b>2k</b>	124,7415
<b>l</b>	116,79	<b>5l</b>	115,9040
<b>m</b>	116,75	<b>4m</b>	122,3535
<b>n</b>	64,38	<b>17n</b>	66,0895
<b>o</b>	15,26	<b>18o</b>	14,6266
			15,22
			<b>18p</b>
			14,6794

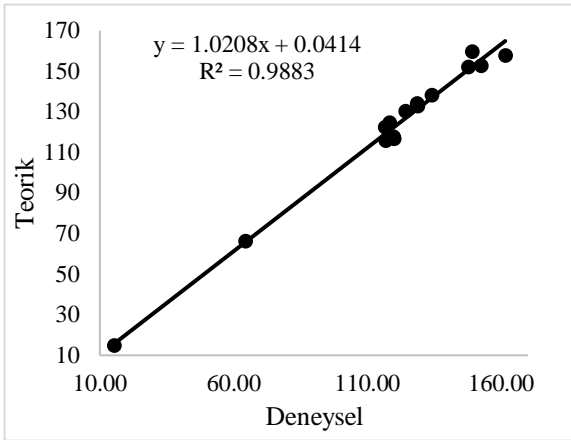


5S1-5S1-a

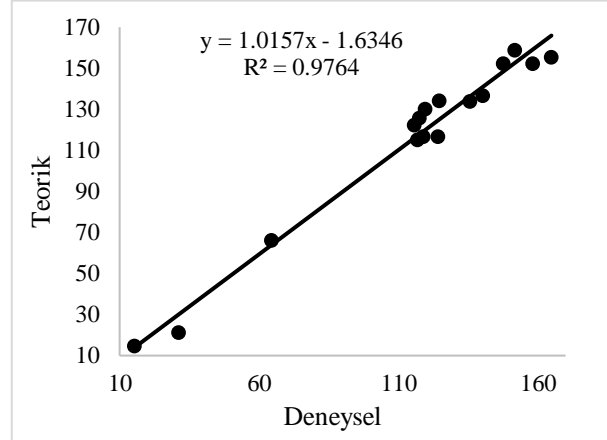


5S2-5S2-a

**Şekil 9.** 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin DeneySEL-Teorik <sup>1</sup>H NMR Korelasyon Grafiği (ppm), (Teorik değerlerin ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)



5S1-5S1-a



5S2-5S2-a

**Şekil 10.** 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin DeneySEL-Teorik <sup>13</sup>C NMR Korelasyon Grafiği (ppm), (Teorik değerlerin ortalaması alınarak grafikler çizilmiştir)

gözlenmiştir. 5S1 ve 5S2 Bileşiklerinin korelasyonları sırası ile <sup>1</sup>H NMR, R<sup>2</sup>=0,9627 ve R<sup>2</sup>=0,9133, <sup>13</sup>C NMR R<sup>2</sup>=0,9883 ve R<sup>2</sup>=0,9764 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre deneysel ve teorik sonuçların iyi bir korelasyon verdiği sonucuna varılabilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

3-Etoksi-2-hidroksibenzaldehit ile 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-4-metilfenol bileşikler kullanılarak, 4-kloro-2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)fenol (5S1) ve 2-((3-etoksi-2-hidroksibenziliden)amino)-4-metilfenol (5S2) bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik teknikler kullanılarak yapıların doğru ve saf olduğu kanıtlandı. 5S1 ve 5S2 bileşiklerin teorik hesaplamaları için ilk önce kararlı konformasyonları belirlendi. Konformasyon için CH=N- grubuna göre cis ve trans geometriler ve aynı zamanda -OH ve -OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> sübstitüentlerin geometrileri değiştirilerek en kararlı bileşiklerin geometrileri belirlendi. Her bir bileşiğin en kararlı geometrileri kullanılarak olası tautomer formları belirlendi. Belirlenen en kararlı enerjiye sahip bileşikler ile tüm teorik hesaplamalar yapıldı.

Bileşiklerin tüm hesaplamaları sonunda SETFE enerjilerine göre tüm tautomerler arasında en kararlı molekülün 5S1-a (-828754,736 kkal/mol) ve 5S2-a (-564992,788 kkal/mol) olduğu belirlendi. SETFE enerjileri kullanılarak hesaplanan tautomerlerde, a-b tautomer dengesinin hem 5S1 hem de 5S2'de a tautomerlerden yana olduğu (5S1 KT<sub>1</sub>=31,253 kkal/mol ve 5S2 KT<sub>1</sub>=30,070 kkal/mol), a-c tautomer dengesinin hem 5S1 hem de 5S2'de yine a tautomerlerden yana olduğu (5S1 KT<sub>2</sub>=4,411 kkal/mol ve 5S2 KT<sub>2</sub>=26,530 kkal/mol) gözlemlendi. Olası b-c tautomerler arasındaki dönüşümde ise tautomer dengenin c tautomerlerden yana olduğu (5S1 KT<sub>3</sub>=-26,842 kkal/mol ve 5S2 KT<sub>3</sub>=-3,540 kkal/mol) gözlemlendi. 5S1 ve 5S2 bileşiklerin a tautomer formlarında N<sub>8</sub>...H<sub>21</sub>, O<sub>16</sub>...H<sub>22</sub> ve O<sub>15</sub>...H<sub>21</sub> arasında kuvvetli (5S1 sırası ile; 2,0027 Å, 2,0064 Å ve 2,7320 Å, 5S2 sırası ile; 2,0046 Å, 2,0059 Å ve 2,7204 Å) molekül içi H-bağları olduğu gözlemlendi. Kuvvetli H-bağlarının varlığı a tautomer formunun kararlılığında oldukça önemli rol oynadığı sonucuna varılır. Atomik yüklerin, 5S1 ve 5S2 bileşiklerinde a tautomer formlarında elektronca en zengin atomların 160, 190, 8N ve 150 olduğu ve elektrofil atakların bu merkezlere olacağı, elektronca yoksun karbon merkezleri 6C, 14C, 7C, 1C ve 9C olduğu ve nükleofil

atakların bu merkezlere olacağı söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının dipol momentlerinin yüksek olduğu gözlemlendi (**5S1**; 6,891 Debye ve **5S2** 4,833 Debye), bu durumda her iki bileşiğin **a** tautomer formlarının polar çözücülerde (protik ve/veya aprotik) daha iyi çözülebileceğini düşündürmektedir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin SAS şekillerine göre, polar ya da polar protik çözücülerin polar atomlar (N, O ve Cl) ile apolar çözücülerin ise polaritesi düşük atomlar (C) ile etkileşim göstereceği sonucuna varılır. Hesaplanan MEP şekillerine göre, **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının elektronca en zengin bölgelerin -Cl ve -CH<sub>3</sub> içeren aromatik halkanın olduğu ve muhtemel elektrofilik atağın elektronca zengin olan bu merkezlerde gerçekleşeceği, elektronca daha zayıf olan bölgelerin ise imin (-CH=N-) azotu ve -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> süstitüentinin bağlı bulunduğu aromatik halkanın olduğu ve muhtemel nükleofilik atağın ise elektronca zayıf olan bu bölgelere olacağı düşünülmektedir. E<sub>GAP</sub> hesaplama sonuçlarına göre **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının, her ikisinin de yarı iletken olduğu **5S1**'in iletkenliğe daha yakın olduğu söylenebilir. **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin **a** tautomer formlarının deneysel-teorik IR grafiklerinden sonuçların bire bir örtüşmediği fakat iyi bir korelasyon gösterdiği gözlemlendi (**5S1**'in korelasyonu R<sup>2</sup>=0,9950 ve **5S2**'in korelasyonu R<sup>2</sup>=0,9912). Bu sonuçlara göre bu ve buna benzer moleküllerin teorik IR verilerinin deneysel IR verileri ile uyumlu olacağı söylenebilir. Benzer şekilde **5S1** ve **5S2** bileşiklerinin NMR sonuçları da bire bir örtüşmediği fakat iyi bir korelasyon gösterdiği gözlemlendi (korelasyonları sırası ile <sup>1</sup>H NMR, R<sup>2</sup>=0,9627 ve R<sup>2</sup>=0,9133, <sup>13</sup>C NMR R<sup>2</sup>=0,9883 ve R<sup>2</sup>=0,9764). Bu değerlere göre deneysel ve teorik sonuçların iyi bir korelasyon verdiği sonucuna varılabilir. NMR korelasyonlarının sonuçlarına göre bu ve buna benzer moleküllerin teorik NMR verilerinin deneysel NMR verileri ile uyumlu olacağı söylenebilir

### Teşekkür

Bu çalışmanın yazarları, 1509F633 and 1102F027 numaralı proje çalışmaları kapsamındaki desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler. Yazarlar bu çalışmada kullanılan Gauss View 5.0 programı (Proje No: 1304F064) nedeniyle de Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler.

### Kaynakça

- [1] Schiff, H., 1864. The syntheses and characterization of Schiff base, Liebigs Annalen der Chemie. 3, 343-349.
- [2] Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., Kim, K.-H., 2019. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 116, 74-91.
- [3] Yu, X., Wang, K., Cao, D., Liu, Z., Guan, R., Wu, Q., Xu, Y., Sun, Y., Zhao, X., 2017. A diethylamino pyridine formyl Schiff base as selective recognition chemosensor for biological thiols, Sensors and Actuators B-Chemical, 250, 132-138.
- [4] Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N., Saini, V., 2013. Review Article: Schiff bases: A versatile pharmacophore, Journal of Catalysis, 893512, 1-14.
- [5] Sidir, I., Sidir, Y. G., Berber, H., Demiray, F., 2019. Electronic structure and optical properties of Schiff base hydrazone derivatives by solution technique for optoelectronic devices: Synthesis, experiment and quantum chemical investigation, Journal of Molecular Structure, 1176, 31-46.
- [6] Sidir, Y. G., Aslan, C., Berber, H., Sidir, I., 2019. The electronic structure, solvatochromism, and electric dipole moments of new Schiff base derivatives using absorbance and fluorescence spectra, Structural Chemistry, 30(3), 835-851.
- [7] Sidir, Y. G., Pirbudak, G., Berber, H., Sidir, I., 2017. Study on Electronic and Photophysical Properties Of Substitute-((2-Phenoxybenzylidene)Amino)Phenol Derivatives: Synthesis, Solvatochromism, Electric Dipole Moments And DFT Calculations, Journal of Molecular Liquids, 242, 1096-1110.
- [8] Liua, Y., Maa, L., Yang, S., Liu, M., Huang, H., Wen, Y., Deng, F., Li, Y., Zhang, X., Wei, Y., 2018. Synthesis and Biological Imaging of Fluorescent Polymeric Nanoparticles with AIE Feature via The Combination of RAFT Polymerization and Post-Polymerization Modification, Dyes and Pigments, 158, 79-87.
- [9] Gowda, A., Roy, A., Kumar, S., 2017. Synthesis and Mesomorphic Properties of Novel Schiff Base Liquid Crystalline EDOT Derivatives, Journal of Molecular Liquids, 225, 840-847.
- [10] Dhar, D. N., Taploo, C. L., 1982. Schiff Bases and Their Applications, Journal of Scientific & Industrial Research, 41, 501-506.
- [11] Alreja, P., Kaur, N., 2018. Probing Anion and Cation with Novel Salicylidene Schiff Base Receptor Appended with 1, 10-Phenanthroline: Mimicking INHIBIT Molecular Logic Gate, Inorganica Chimica Acta, 480, 127-131.
- [12] Liu, X., Hamon, J.-R., 2019. Recent Developments In Penta-, Hexa- And Heptadentate Schiff Base ligands and Their Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 389, 94-118.

- [13] de Souza, A. O., Galetti, F. C. S., Silva, C. L., Bicalho, B., Parma, M. M., Fonseca, S. F., Marsaioli, A. J., Trindade, A. C. L. B., Freitas, G. R. P., Bezerra, F. S., Andrade-Neto, M., de Oliveira, M. C. F., 2007. Antimycobacterial and Cytotoxicity Activity of Synthetic and Natural Compounds, *Quimica Nova*, 30, 1563–1566.
- [14] Guo, Z., Xing, R., Liu, S., Zhong, Z., Ji, X., Wang, L., Li, P., 2007. Antifungal properties of Schiff bases of Chitosan, N-substituted Chitosan and Quaternized Chitosan, *Carbohydrate Research*, 342, 1329–1332.
- [15] Sztanke, K., Maziarka, A., Osinka, A., Sztanke, M., 2013. An Insight into Synthetic Schiff Bases Revealing Antiproliferative Activities in Vitro, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21, 3648–3666.
- [16] Abdel-Rahman, L. H., Abu-Dief, A. M., Aboelez, M. O., Hassan Abdel-Mawgoud, A. A., 2017. DNA Interaction, Antimicrobial, Anticancer Activities and Molecular Docking Study of Some New VO(II), Cr(III), Mn(II) And Ni(II) Mononuclear Chelates Encompassing Quaridentate Imine Ligand, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biolog*, 170, 271–285.
- [17] Utreja, D., Singh, S., Kaur, M., 2015. Schiff Bases and their Metal Complexes as Anti-Cancer Agents: A Review, *Current Bioactive Compounds*, 11(4), 215–230.
- [18] Carreno, A., Zuniga, C., Paez-Hernandez, D., Gacitua, M., Polanco, R., Otero, C., Arratia-Perez, R., Fuentes, J.A., 2018. Study of The Structure–Bioactivity Relationship of Three New Pyridine Schiff Bases: Synthesis, Spectral Characterization, DFT Calculations and Biological Assays, *New Journal of Chemistry*, 42, 8851–8863.
- [19] Berber, H., Uysal, U. D., 2015. Bazı Diimin Türevi Schiff Bazlarının Sentezi, Geometrilere Ve Tautomer Yapılarının Kararlılıklarının DFT Yöntemi ile Hesaplanması, *Anadolu University Journal of Science and Technology B-Theoretical Sciences*, 3(2), 105–107.
- [20] Aydoğdu, A., Uysal, U. D., Berber, H., 2017. Newly Synthesized Schiff Bases: Structure Analysis, Theoretical IR, UV,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra and Structure-Activity Relationship, *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 98. ISSN:2150-3494, DOI: 10.4172/2150-3494-C1-009.
- [21] Ercengiz, D., Berber, H., Uysal U. D., 2017. Theoretical IR, UV,  $^1\text{H}$  And  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra Of Certain Schiff Bases Derived Substituted-2-Aminophenol and Hydroxyl Benzaldehyde, *Chemical Sciences Journal Open Access*, 8(2), 102. ISSN:2150-3494, DOI: 10.4172/2150-3494-C1-009.
- [22] Uysal, U. D., Berber, H., Ercengiz, D., 2018. Theoretical Investigation on Solvent Dependent Shift and Electronic Transition Properties of Certain Schiff Bases, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A*, 4(1), 111–130.
- [23] Erxleben, A., 2018. Transition Metal Salen Complexes in Bioinorganic and Medicinal Chemistry, *Inorganica Chimica Acta*, 472, 40–57.
- [24] Holbrook, R.J., Weinberg, D.J., Peterson, M.D., Weiss, E.A., Meade, T.J., 2015. Light-Activated Protein Inhibition through Photoinduced Electron Transfer of a Ruthenium (II)–Cobalt (III) Bimetallic Complex, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 3379–3385.
- [25] Liu, X., Manzur, C., Novoa, N., Celedón, S., Carrillo, D., Hamon, J.-R., 2018. Multidentate Unsymmetrically-Substituted Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Functional Materials Properties, and Applications to Catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 357, 144–172.
- [26] CS ChemBioDraw Ultra 16.0.1.4 for Microsoft Windows.
- [27] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato, M., Li X, Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., 2009. (Gaussian, Inc., Wallingford CT 06492 USA.)
- [28] Dennington, R., Keith, T. A., Millam, J. M., 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [29] Sıdır, İ., 2017. Density Functional Theory Design D-D-A Type Small Molecule with 1.03 eV Narrow Band Gap: Effect of Electron Donor Unit for Organic Photovoltaic Solar Cell, *Molecular Physics*, 115 (19), 2451–2459.
- [30] Ghomrasni, S., Ayachi, S., Alimi, K., 2015. New Acceptor–Donor–Acceptor (A–D–A) Type Copolymers for Efficient Organic Photovoltaic

Devices, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 76, 105–111.

Organic Solar Cell Application, Synthetic Metals, 198, 314–322.

[31] Azazi, A., Mabrouk, A., Chemek, M., Kreher, D., Alimi, K., 2014. DFT Modeling of Conjugated Copolymers Photophysical Properties: Towards

[32] Ridley, B. K., 1999. Large-Band Gap Semiconductors, Turkish Journal of Physics, TUBITAK, 23, 577-582.

## Potsdam Şehri Hava Sıcaklığının Dalgacık Regresyon Analizi ile Tahmini

Gökçe Nur TAŞAĞIL<sup>1</sup>, Eylem DENİZ<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>Potsdam Üniversitesi, Matematik Fakültesi, Matematik Bölümü, 14469, Potsdam, Almanya

<sup>2</sup>Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 34779, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 21.02.2020, Kabul / Accepted: 11.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

İstatistik,  
Regresyon,  
Ayrık dalgacık dönüşümü,  
Dalgacık regresyon

**Özet:** Belirli bir süreye sahip olan ve bu süre içerisindeki ortalama değeri sıfıra eşit olan dalga şekline Dalgacık (wavelet) adı verilmektedir. Dalgacıklar, zaman alanındaki bir fonksiyonu frekans alanındaki bir fonksiyona çevirerek analiz eden Fourier dönüşümünün yetersiz kaldığı noktalarda kullanılmıştır. Dalgacıkların temel istatistiksel uygulaması "sinyali gürültüden arındırma" veya "düzleştirme" olarak da bilinen parametre kestirimidir. Bu çalışmada dalgacık dönüşümü ve eşiklerdirmenin istatistiksel anlamda değerlendirilmesi üzerinde durulmuştur. Bu kapsamda çalışmada kullanılmak üzere Almanya meteoroloji servisinden ortalama sıcaklık, rüzgar hızı, nem ve basınç değişkenleri alınmıştır. Bu değişkenlere ait grafikler incelendiğinde verilerin gürültülü olduğu görülmüş ve dalgacık dönüşümü ile veriler gürültüden arındırılmıştır. Dönüşüm yapılırken farklı dalgacık türleri uygulanmış ve elde edilen dönüştürülmüş verilere regresyon analizi uygulanmıştır. Her bir dalgacık türü için elde edilen regresyon modeline ait AIC ve RMSE değerlerine göre en iyi regresyon modeli belirlenmiştir.

## The Air Temperature's Estimation for Potsdam City with Wavelet Regression Analysis

### Keywords

Statistics,  
Regression,  
Discrete wavelet transform,  
Wavelet regression

**Abstract:** The wave shape, which has a certain duration and whose average value during this period equals zero, is called wavelet. Wavelets are used at the points where the Fourier transform is insufficient, by analyzing a function in the time domain by converting it into a function in the frequency domain. The basic statistical application of wavelets is parameter estimation, also known as "denoising signal" or "smoothing". In this study, statistical evaluation of wavelet transform and thresholds is emphasized. In this context, average temperature, wind speed, humidity and pressure variables are taken from the German meteorological service for the analysis in the study. When the graphs of these variables are examined, it is seen that the data is noisy. The data is denoised by using wavelet transform. Different types of wavelet are applied for the transformation and regression analysis is applied to the transformed data obtained. The best regression model is determined according to the AIC and RMSEA values of the regression model which is obtained for each wavelet type.

### 1. Giriş

Belirli bir süreye sahip olan ve bu süre içerisindeki ortalama değeri sıfıra eşit olan dalga şekline Dalgacık (wavelet) adı verilmektedir. Dalgacıklar, zaman alanındaki bir fonksiyonu frekans alanındaki bir fonksiyona çevirerek analiz eden Fourier dönüşümünün yetersiz kaldığı noktalarda kullanılmıştır. Zamandan bağımsız sinyalleri filtrelemek için Fourier dönüşümü iyi çalışırken lokal özellikleri olan sinyalleri incelemede Fourier

dönüşümüne alternatif olarak dalgacık dönüşümleri geliştirilmiştir [1].

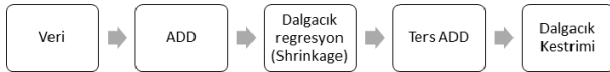
Dalgacık terimi ilk olarak 1982'de Morlet tarafından jeofizik literatürüne girmiş olup günümüze kadar başta matematik olmak üzere istatistik, kuantum fiziği, elektrik mühendisliği, sismik coğrafya, görüntü sıkılaştırma, radar ve deprem tahmini gibi birçok disiplinde uygulama alanı bulmuştur [1-3].

Dalgacıklar, 1990'ların başında istatistik literatürüne belirli bir dalgacık dönüşümü sınıfının

kullanılmasıyla girmistir [4]. Bu dalgacık dönüşümüyle veriler dalgacık katsayılarına ayrıştırılmıştır. Bu ayrışım ile, ayrışım esnasında ortaya çıkan dalgacık katsayılardan bir çoğu sıfıra yaklaşarak önemini yitirirken, geriye kalan dalgacık katsayılarından sadece bir kaç tanesi, veriyle ilgili bilginin önemli bir kısmını barındırdığı görülmektedir (seyreklik, sparse) [3]. Özellikle gürültülü (white-noise) verilerde dalgacık dönüşümü uygulanarak, veri gürültüden arındırılır ve gerçek parametre tahminlerine mümkün olduğunca yakın tahminler elde edilmektedir.

Vidakovic, dalgacıkların istatistikteki uygulamalarına kapsamlı bir bakış açısı sunmuştur [5,6]. Nason, dalgacık ve dalgacık eşiklendirmeye olan katkılarının yanı sıra R bilgisayar programında paketlerinin gelişmesine de katkı sağlamıştır [1,2]. Morettin, dalgacıkların fonksiyonel veri analizindeki gelişmelerinden bahsetmiştir [2]. Ramsay ve Silverman dalgacıkların veri analizindeki kullanımlarından bahsetmiştir [7]. Debnath, dalgacıkları sinyal işleme, istatistiksel model kestiriminde kullanmıştır [8-10]. Fryzlewicz, dalgacıkların ve eşikledirmelerin parametrik olmayan regresyondaki uygulamalarını göstermiştir [3].

Çeşitli veri işleme süreçleri o veriye ait dalgacık katsayılarını işlemeyle yapılabilir. Örneğin, fonksiyonu gürültüden arındırma dalgacık katsayılarının eşiklendirilmesi ve ardından eşiklendirilmiş katsayıları ters dönüşüm ile orjinal tanım aralığına döndürülmesi şeklinde olur. Bu sayede veri gürültüden arındırılır [2]. "Şekil 1." ile dalgacık regresyon analizinin adımları gösterilmiştir.



Şekil 1. Dalgacık regresyon sürecinin aşamaları [2]

Bu çalışmada dalgacık dönüşümü ve eşiklendirme ile elde edilen modellerin istatistiksel olarak karşılaştırılması üzerinde durulmuştur. Farklı dalgacık türleriyle yapılan eşiklendirmenin modeli nasıl etkilediği incelenmiştir. Orjinal model, çeşitli dalgacık türleri (Haar, Db4, Db8, Sym8, Coif. vs ) ile dönüştürülmüştür. Bu dönüşümlerden elde edilen katsayılara iki farklı eşiklendirme yöntemi uygulanmıştır. Bunlar, evrensel-yumuşak eşiklendirme ve evrensel-sert eşiklendirme yöntemleridir. Bu iki eşiklendirme sonucunda veri düzleştirilmiş olup düzleştirilmiş verilere regresyon uygulanarak sonuçların etkinliği AIC ve RMSE değerleri açısından karşılaştırılmıştır ve bu sayede uygulamalarda kullanılan veri için en iyi modele ulaşmak hedeflenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Dalgacık dönüşümü, zamanla veya gözlemle değişen gözlem serisi için doğrusal bir zaman frekansı ya da

yer-dalga dönüşümüdür. Veri, dalgacık alanına dönüştürülür ve sonrasında dalgacık alanından yerel alana ters dönüşüm yapılır. Fourier dönüşümünden farklı olarak dalgacık dönüşümü, hem zamanın hem de yerin yanı sıra frekansın da bir fonksiyonu olmasıdır. Böylece zaman veya konum için ilgili frekans spektrumunu sağlar [11].

Dalgacıklar dönüşümden elde edilen fonksiyonların bir ailesi olarak  $\Psi_{a,b}(x)$  ile ifade edilmektedir. Tek fonksiyonlu germe ya da genişletme işlemine "ana dalgacık" adını verilmiş ve bu ana dalgacığın matematiksel ifadesi  $\Psi(x)$  şeklinde gösterilir. Bir  $\Psi(x) \in L_2(\mathbb{R})$  fonksiyonunun (ana dalgacığının) dönüşümüyle oluşan  $\Psi_{a,b}(x)$  fonksiyon ailesi,  $a \in \mathbb{R} - \{0\}$ ,  $b \in \mathbb{R}$  olmak üzere,

$$\Psi_{a,b}(x) = |a|^{-1/2} \left( \frac{x-b}{a} \right) \quad (1)$$

ile gösterilir. Burada a, ölçeklendirme parametresidir ve sıkıştırmanın (daralma ya da genişleme) derecesini ölçer. b parametresi ise zaman ekseninde ana dalgacığın yerini belirleyen dönüşüm parametresidir [12,13]. Eğer  $|a| < 1$  ise dalgacık ana dalgacığın sıkıştırılmış hali olup genellikle ondan daha yüksek frekanslıdır.  $|a| > 1$  ise  $\Psi_{a,b}(x)$  daha geniş zamanlı hareket eder ve bu ana dalgacıktan daha düşük frekanslı olduğu anlamına gelir [12].

Ayrık dalgacık dönüşümünde a ve b parametreleri yerine, k ve j tam sayılar olmak üzere,  $a = 2^{-j}$  ve  $b = k \cdot 2^{-j}$  olarak alınır. Bu durum çoklu çözünürlük ile dalgacıkların matematiğini birbirine bağlar [2].

### 2.1. Haar dalgacık dönüşümü ve genelleştirilmesi

En temel ve en eski bilinen dalgacık türü Haar dalgacıdır. Haar dalgacı yüz yıldan fazla bir zamandır bilinmekte ve çeşitli matematiksel alanlarda kullanılmaktadır. Haar dalgacı bir matematiksel fonksiyondur ve eşitlik (2)'deki gibi ifade edilir:

$$\psi(x) = \begin{cases} 1 & x \in [0, \frac{1}{2}) \\ -1 & x \in [\frac{1}{2}, 1) \\ 0, & d. d. \end{cases} \quad (2)$$

Haar dalgacı, dalgacıkların bir çok karakteristik özelliklerini içerir. Bunlardan ikisi salınımı ve hızla sıfıra yaklaşmasıdır [4,14,15].

Haar dalgacığın yola çıkılarak j,k tam sayılar olmak üzere, diğer dalgacıklar eşitlik (3) ile genelleştirilebilir.

$$\psi_{j,k} = 2^{j/2} \psi(2^j x - k) \quad (3)$$

Dalgacıklar için gerekli olan bir diğer fonksiyon ölçekleme fonksiyonudur. Ölçekleme fonksiyonu

yaygın olarak  $\mathbb{Z}$  sembolü ile gösterilir.  $\{\phi_{j_0,k}, \psi_{j,k}, j_0 \leq j, k \in \mathbb{Z}\}$  ortonormal tabanı göz önüne alındığında  $\mathbb{Z}$  ölçekleme fonksiyonu,  $\psi_{j,k}$  dalgacık fonksiyonu ile bağlantılıdır ve

$$\phi_{j,k} = 2^{j/2} \phi(2^j x - k) \quad (4)$$

denklemi ile ifade edilir [6]. Örneğin, Haar dalgacı için ölçekleme fonksiyonu,

$$\phi(x) = \begin{cases} 1 & \text{eğer } x \in [0,1] \\ 0 & \text{d.d.} \end{cases} \quad (5)$$

şeklinde gösterilir [6,12]. O halde, bir  $y = (y_0, y_1, \dots, y_{2^n-1})$  vektörünün fonksiyonu  $f \in L^2 [0,1]$  olmak üzere, bu  $f$  fonksiyonunun dalgacık ayrışımı eşitlik (6) ile gösterilmiştir [6].

$$f(x) = c_{00} \phi(x) + \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{k=0}^{2^j-1} d_{j,k} \psi_{j,k}(x) \quad (6)$$

## 2.2. Dalgacık eşiklendirme ile veriyi gürültüden arındırma

Ayrık Dalgacık Dönüşümleri (ADD), verileri zaman alanından (orijinal veya giriş verileri vektörü) dalgacık alanına geçisini sağlar. Çıktı yine aynı boyutta bir vektördür. Dalgacık dönüşümleri doğrusaldır ve  $n$  boyutundaki girdilere uygulanırsa  $n \times n$  boyutlu çıktılar elde edilir.

Sınır koşullarına bağlı olarak, bu matrisler ortogonal olabilir [5]. ADD'de ikilik ölçek ve zaman adımı kullanılır. Bu şekilde elde edilen her bir bileşen iki ve ikinin katları olacak şekilde ölçek değerlerine ait zaman serilerini ya da dalgacık katsayılarını verir [16].

İstatistikte gürültü ile bozulan bir sinyalin tahmini problemi standart bir problemdir [17]. David Donoho'nun dalgacık eşiklendirme yöntemi ile bu problemi çözmek mümkündür. Bu yöntem, belirlenen eşik değerinin altındaki dalgacık katsayılarının yok edilmesi ya da eşik değerine göre düzenlenmesi şeklinde tanımlanabilir [18]. Bu katsayılar, veri setini yeniden oluşturmak için ters dalgacık dönüşümünde kullanılır. Sinyal dönüştürülür, eşiklenir ve ters dönüştürülür. Bu teknik, gürültülü verilerin işlenmesinde önemli bir adımdır, çünkü gürültüden arındırma (denoizasyon) keskin yapıları düzleştirmeden gerçekleşir. Sonuç, hala önemli detayları gösteren temizlenmiş bir sinyaldir [19].

Dalgacık eşiklendirmede amaç, orijinal sinyalin gürültüsünü azaltarak düzgünlüğünü sağlamaktır. Burada eşik seviyesini belirleme üzerinde durulur. Büyük eşik değeri aşırı düzleştirme yaparken küçük eşik değeri bir çok sayıda katsayının tekrar dahil olup gürültünün artmasına neden olabilir.

Eşiğin doğru seçilmesi bu iki durumun dengede olmasını sağlar [18].

Dalgacık katsayılarının eşiklendirilmesi iki aşamaya bölünebilir. Birinci aşamada eşiklendirme fonksiyonu  $T$ 'ye karar verilir [2].  $T$  fonksiyonu için Eşitlik (7) ve (8)'de verilen fonksiyonlardan biri seçilir. Eşitlik (7)'de verilen sert eşiklendirme eşik değerinden büyük katsayı değerlerini sıfır olarak alırken Eşitlik (8)'de verilen yumuşak eşiklendirme ise bir adım daha ileri gider ve kalan katsayıların büyüklüğünü eşik değerine göre azaltır [20].

$$T^{sert}(d, \lambda) = d I(|d| > \lambda) \quad (7)$$

$$T^{yumuşak}(d, \lambda) = (d - \text{sign}(d)\lambda) I(|d| > \lambda) \quad (8)$$

Burada  $\lambda$  eşik seviyesini gösterirken  $d$  genel olarak dalgacık katsayılarını ifade eder.

Eşiklendirme fonksiyonuna karar verildikten sonra ikinci aşamada eşik seviyesi hesaplanır [1]. Bu çalışmada eşik seviyesini belirlemek için evrensel eşiklendirme yöntemi kullanılmıştır.

Donoho ve Johnstone (1992), evrensel eşiklendirmeyi,

$$\lambda^u = \hat{\sigma} \sqrt{2 \log n} \quad (9)$$

olarak gösterir. Buradaki  $\lambda^u$  değerine "evrensel eşik seviyesi" denir. Tahmini  $\hat{\sigma}$  olan gürültü seviyesi  $\mathbb{Z}$ ,  $\mathbb{Z}$  hatalarının standart sapmasıdır ve  $n$  gözlem sayısıdır [1,3,6,21,22].

$\sigma$ 'nın tahmini  $\hat{\sigma}$ ,  $d_{n-1}$  en iyi seviyedeki detay katsayılarının vektörü olmak üzere

$$\hat{\sigma} = \text{med}|d_{n-1} - \text{med}(d_{n-1})|/0.6745 \quad (10)$$

ile elde edilir.

## 2.3. Dalgacıklar ile Regresyon

Veri işlemedeki birçok uygulamada, gözlenen veriler gürültüden etkilenir. Bu bağlamdaki önemli sorulardan biri, gürültülü gözlemlerde gizlenen temiz sinyalin nasıl kestirileceğidir [9].

İstatistiksel dalgacık metotları araştırmalarında regresyon en çok dikkati çeken alandır. Dalgacık metotları genelde regresyonun bir formu olarak kullanıldığında dalgacık büzülme, eğri tahmini (curve estimation) ya da dalgacık regresyon gibi birçok isim alır [1].

Dalgacıkların regresyonda kullanımı, tam dalgacık düzlemi kümesinin bir kısmından fonksiyonların aslına uygun şekilde temsil edilmesiyle oluşur. Ayrıca, bir eğrinin dalgacık ayrışması yereldir. Böylece



tahmin sorunu, bilginin bulunduğu bölümlerde veya kısımlarda boyut azaltılmasını kolaylaştırır [23].

Temel regresyon modelinde,  $g$  bilinmeyen fonksiyon,  $e$  gürültü ve  $y_i$  gürültülü gözlemleri göstermek üzere,

$$y_i = g(x_i) + e_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (11)$$

denklemi için  $x_i = 1/i$ 'ler eşit aralıklı noktalar ve  $e_i$ 'ler sıfır ortalamalı rastgele değişkenlerdir. Aksi belirtilmediği sürece,  $e_i$ 'ler bağımsız normal  $N(0,1)$  dağılımlıdır. Non-parametrik regresyonun amacı bilinmeyen  $g$  fonksiyonunu  $y_i, i = 1, \dots, n$  gözlemleri ile kestirmektir [5].  $W$  bir matris,  $y, g$  ve  $e$  sırasıyla gözlemlerin vektörü olsun. Ayrık dalgacık dönüşümü lineer olduğundan  $d^* = Wy, d = Wg$  ve  $\varepsilon = We$  olacak şekilde dalgacık dönüştürülmüş model,

$$d^* = d + \varepsilon \quad (12)$$

şeklinde yazılabilir [24].

Genel olarak dalgacık regresyonunun özellikleri şöyle sıralanabilir:

1.  $y_i, i = 1, \dots, n$  gözlemlerinin ayrık dalgacık dönüşümü ile  $d_i$  dalgacık katsayıları elde edilir,
2. Gürültünün varyansı  $\sigma^2$  hesaplanır ve bu değer dalgacık katsayılarını eşiklemede kullanılır,
3. Eşikleme işleminde gürültü olarak değerlendirilen dalgacık katsayıları gürültüden arındırılarak ters dalgacık dönüşüm katsayıları elde edilir.
4. Elde edilen son katsayılar regresyon uygulanır ve uygun model kestirilir [1,16].

### 3. Bulgular

#### 3.1. Veri seti

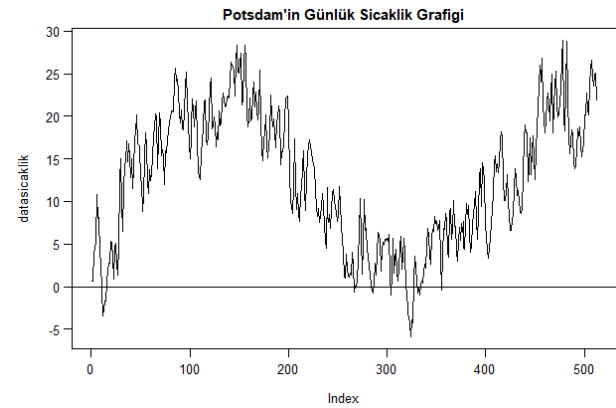
Çalışmada kullanılan veri seti Almanya meteoroloji servisinden (Deutscher Wetterdienst, DWD) alınan Potsdam şehrinin sıcaklık verileridir [25]. Bu sunulan veriler içerisinde yakın tarihli ve günlük olarak ölçülen sıcaklık verileri seçilmiştir. Bu veri R bilgisayar programında "rdwd" paketi yüklenerek elde edilmiştir [26]. Bu paket ile 6 Mart 2018 tarihinden 6 Eylül 2019 tarihine kadar olan 550 günlük veri seçtirilmiş ve dalgacık analizine uyması açısından 512 gün kadar çalışmada kullanılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada 6 Mart 2018 tarihinden 30 Temmuz 2019 tarihine kadar elde edilen günlük sıcaklık verileri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak olan veri setinde bağımlı değişken olarak günlük ortalama sıcaklık ( $^{\circ}C$ ), bağımsız değişken olarak ise günlük ortalama havabasıncı, günlük ortalama bağıl

nem, günlük ortalama rüzgar hızı (m/s) seçilmiştir [27].

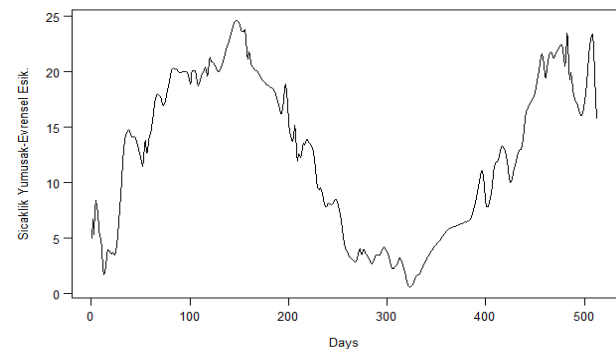
#### 3.2. Analiz

Bu çalışmada, orjinal veriye farklı dalgacık dönüşümleri ve farklı eşiklendirme yöntemleri uygulanmış ve 10 farklı dalgacık dönüşümü ve iki farklı eşiklendirme ile elde edilen modeller arasında Ortalama Hata Kare Kökü (RMSE) ve Akaike Bilgi Kriteri (AIC) değerlerine bakılarak istatistiksel olarak en iyi modele ulaşmak amaçlanmıştır. Bu analizler için R programının "wavethresh" paketi kullanılmıştır.

İlk olarak orjinal veriyi düzleştirmek adına veri setinin bağımlı ve bağımsız değişkenlerine dalgacıkların Haar, Db4, Db8, Db10, Db12, Coif6, Symm8, Symm10, Symm12 ve Symm20 çeşitleri kullanılarak dönüşüm yapılmış ve dalgacık katsayıları elde edilmiştir. Daha sonra farklı dalgacık çeşitleriyle dönüştürülmüş dalgacık katsayılarına 2 farklı eşiklendirme yöntemi uygulanmıştır. Bu eşiklendirme yöntemleri, yumuşa- evrensel eşiklendirme ve sert-evrensel eşiklendirme yöntemleridir. Örnek olarak sadece bağımlı değişken olan sıcaklık değişkeninin orjinal grafiği ve Db8 dönüşümü uygulanmış yumuşak ve sert evrensel eşiklendirilmiş değerlerinin grafiği "Şekil 2.", "Şekil 3." ve "Şekil 4." ile verilmiştir.



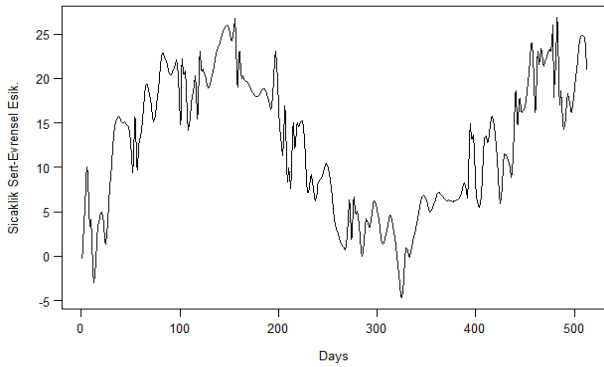
Şekil 2. Sıcaklık değişkeninin grafiği



Şekil 3. Sıcaklık değişkeninin yumuşak-evrensel eşiklendirilmiş değerlerinin grafiği

**Tablo 1.** Dalgacık türlerine ve eşiklendirme çeşitlerine göre AIC, RMSE değerleri ve değişken seçimi

	Dalgacık Türleri	RMSE	AIC	Değişken Seçimi
Yumuşak - Evrensel Eşiklendirilmiş Modeller	Haar	3,2436	2667,933	Rüzgar Hızı, Nem
	Db 4	3,4328	2725,988	Rüzgar Hızı, Nem
	Db 8	2,8928	2551,597	Rüzgar Hızı, Nem, Basınç
	Db 10	3,1104	2624,99	Rüzgar Hızı, Nem
	Db 12	3,5975	2773,963	Rüzgar Hızı, Nem
	Coif 6	3,2616	2673,585	Rüzgar Hızı, Nem
	Sym 8	3,6727	2795,152	Rüzgar Hızı, Nem
	Sym 10	3,1634	2642,292	Rüzgar Hızı, Nem, Basınç
	Sym 12	3,6128	2778,316	Rüzgar Hızı, Nem
	Sym 20	3,4547	2732,486	Rüzgar Hızı, Nem
Sert - Evrensel Eşiklendirilmiş Modeller	Haar	4,3749	2974,301	Rüzgar Hızı, Nem
	Db 4	4,5866	3022,270	Rüzgar Hızı, Nem
	Db 8	3,6472	2788,024	Rüzgar Hızı, Nem
	Db 10	4,9840	3107,795	Rüzgar Hızı, Nem
	Db 12	5,2478	3160,593	Rüzgar Hızı, Nem, Basınç
	Coif 6	5,1813	3147,532	Rüzgar Hızı, Nem, Basınç
	Sym 8	5,3216	3174,893	Rüzgar Hızı, Nem, Basınç
	Sym 10	5,1339	3138,135	Rüzgar Hızı, Nem, Basınç
	Sym 12	5,3340	3177,332	Rüzgar Hızı, Nem, Basınç
	Sym 20	5,1467	3140,679	Rüzgar Hızı, Nem

**Şekil 4.** Sıcaklık değişkeninin sert-evrensel eşiklendirilmiş değerlerinin grafiği

Ters dalgacık dönüşümleri ile yeni değerler elde edilmiş ve bu değerler üzerinden regresyon analizi uygulanmıştır. Sıcaklık verisi üzerinden dalgacık dönüşümleri ve eşiklendirmeleri ile elde edilen 10'ar farklı regresyon modeline ait RMSE, AIC değerleri ve anlamlı olan ( $p < 0,05$ ) değişkenleri belirten değişken seçimi Tablo 1. ile verilmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Dalgacık eşiklendirilmiş regresyon sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1) Yumuşak eşiklendirilmiş modeller genel anlamda daha düşük AIC, RMSE verirken, sert eşiklendirilmiş modeller daha yüksek AIC ve RMSE değerleri verir.
- 2) Yumuşak ve sert eşiklendirme yapılan "evrensel eşiklendirilmiş" modeller arasında, yumuşak eşiklendirme uygulanmış evrensel modelin bütün dalgacık dönüşümler açısından sert eşiklendirilmiş evrensel eşiklendirmeli modeline

göre daha düşük RMSE ve AIC değerlerine sahiptir.

- 3) Dalgacık türleri açısından model karşılaştırıldığında,
  - a) Yumuşak eşiklendirilmiş modeller için en iyi model dalgacık türü Tablo 1.'de görüldüğü gibi Db8 ile elde edilmiştir diyebiliriz.
  - b) Benzer şekilde sert eşiklendirilmiş modeller için en iyi dalgacık türü Db8 dalgacık türü ile elde edilmiştir diyebiliriz.
- 4) Toplam 20 model arasında en iyi model Db8 dalgacık türü uygulanmış olan yumuşak-evrensel eşiklendirilmiş modeldir. Elde edilen model %95 güven ile anlamlı çıkmış ( $p = 2e-16 < 0,05$ ) ve modele ait katsayı tahminleri ve katsayıların anlamlılık düzeyleri Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Db8 modelinin R programı ile elde edilen değerleri

	Tahmin	t	p
Sabit	126,6679	4,269	2,34e-05
Rüzgar H.	-5,717	-17,772	2e-16
Nem	-0,3838	-21,545	2e-16
Basınç	-0,0631	-2,155	0,0233

Dalgacık dönüşümü yapılarak elde edilen en iyi regresyon modeli,

$$\hat{y} = 126,6679 - 5,717 \cdot \text{Rüzgar hızı} - 0,3838 \cdot \text{Nem} - 0,0631 \cdot \text{Basınç} \quad (13)$$

olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, Almanya'nın Potsdam şehri için alınan sıcaklık verilerine göre en uygun modele göre rüzgar hızındaki bir birimlik artış

sıcaklık değerini 5,717 birim, nem değerindeki bir birimlik artış sıcaklık değerini 0,3838 birim ve basınçtaki bir birimlik artış sıcaklık değerini 0,0631 birim azaltmaktadır.

Bu çalışmada orjinal veri üzerinden analizler yapılmış ve sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmayı genelleştirmek için ya simülasyon ile elde edilen veri setine dalgacık dönüşümleri ve analizleri yapılarak ya da yine orjinal veri üzerinden çapraz geçerlilik ile farklı dönüşümler ve eşiklendirmeler yapılarak elde edilen modellerin karşılaştırılması hedeflenmektedir.

### Kaynakça

- [1] Nason, G.P. 2008. Wavelets Methods in Statistics with R. Springer. New York, NY, 277s.
- [2] Morettin, P., Pinheiro, A., Vidakovic, B. 2017. Wavelet in Functional Data Analysis. Springer, Brazil, 116s.
- [3] Fryzlewicz, P. 2010. Wavelet Methods. Wires Computational Statistics, 2, 654-667.
- [4] Gomes, J., Velho, L. 2015. From Fourier Analysis to Wavelets. Springer, Switzerland, 210s.
- [5] Vidakovic, B. 1999. Statistical Modeling by Wavelets. John Wiley & Sons Inc, Canada, 394s.
- [6] Vidakovic, B., Mueller, P. 1999. A Introduction to Wavelets, ss 1-18. Mueller, P., Vidakovic, B. ed. Bayesian Inference in Wavelet-Based Models. Lecture Notes in Statistics, 141. Springer. New York, NY, 396s.
- [7] Ramsay, J., Silverman, B.W. 2005. Functional Data Analysis. 2nd edition. Springer, New York, 311s.
- [8] Debnath, L., Shah, F. ed. 2017. Lecture Notes on Wavelet Transforms. Birkhäuser, Basel, 220s.
- [9] Debnath, L. 2001. Wavelet Transform and Time Frequency Signal Analysis. Springer, New York, 424s.
- [10] Debnath, L. 2003. Wavelets and Signal Processing. Springer, New York, 435s.
- [11] Clauser, C. 2018. Grundlagen Der Angewandten Geophysik-Seismik, Gravimetre. Springer, Deutschland, 374s.
- [12] Ray, S., Gupta, A. 2018. Wavelet Methods for Solving Partial Differential Equations and Fractional Differensial Equations. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 273s.
- [13] Özer, E. 2015. Epilepsi Hastalığının Dalgacık Dönüşümleri ve Yapay Sinir Ağları ile Tanılanması. Mimar Sina Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, İstanbul.
- [14] Pathak, R. S. 2009 The Wavelet Transform. Atlantis Press, Paris, 178s.
- [15] Burrus, C., Gopinath, R., Guo, H. 1998. Introduction to Wavelets and Wavelet Transforms. Prectice Hall, New Jersey, 268s.
- [16] Üstündağ, M., Avcı, E., Gökbulut, M. Ata, F. 2014. Dalgacık Paket Dönüşümü ve Genetik Algoritmalar Kullanarak Zayıf Radar Sinyallerinin Gürültüden Arındırılması. Gazi Üniversitesi Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29(2), 375-383.
- [17] Antoniadis, A. 2007. Wavelet Methods in Statistics: Some Recent Developments and Their Applications. Statistics Surveys. 1(11-12), 16-55.
- [18] Yılmaz, T. 2013. Dalgacık Regresyon Kullanılarak Reel Sektör Risk Analizi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 78s. Konya.
- [19] Graph, A. 1995. An Introduction to Wavelets. IEEE Computational Science and Engineering, 2(2), 50-61.
- [20] Abdullah, K. 2018. Wavelet Pakets and Their Statistical Applications. Springer, Singapore 238s.
- [21] Chen, Y., Sun, E., Yu, M. 2015. Improving Model Performance with the Integrated Wavelet Denoising Methods. Studies in Nonlinear Dynamics and Economics, 19(4), 445-467.
- [22] Donoho, D., Johnstone, I. 1992. Ideal Spatial Adaptation by Shrinkage. Biometrika, 81(3), 425-455.
- [23] Deniz, E., Nicolis, O. 2015 Genetic Algorithm in the Wavelet Domain for Large p Small n Regression. Communications in Statistics-Simulation and Computation, 44(5), 1144-1157.
- [24] Reese, S., Li, Y, 2013. Testing for Structural Breaks in the Presence of Data Perturbations: Impacts and Wavelet Based Improvements. Journal of Statistical Computation and Simulation, 85(17), 3468-3479.
- [25] Anonim,[ftp://opendata.dwd.de/climate\\_environment/CDC/observations\\_germany/climate](ftp://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/observations_germany/climate) (Erişim Tarihi: 08.09.2019)
- [26] Boessenkohl, B. 2016. Rdwd. <https://github.com/brry/rdwd> (Erişim Tarihi: 25.06.2019).
- [27] Anonim,[ftp://opendata.dwd.de/climate\\_environment/CDC/observations\\_germany/climate/daily/kl/recent/BESCHREIBUNG\\_obsgermany\\_climate\\_daily\\_kl\\_recent\\_de.pdf](ftp://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/observations_germany/climate/daily/kl/recent/BESCHREIBUNG_obsgermany_climate_daily_kl_recent_de.pdf) (Erişim Tarihi: 08.09.2019).

## İki Parametrelili Madde Tepki Kuramı Modelinde Parametre Değişmezliğinin İncelenmesi

Burcu HASANÇEBİ<sup>1\*</sup>, Yüksel TERZİ<sup>2</sup>, Zafer KÜÇÜK<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik ve Bilgisayar Bilimleri Bölümü, 61080, Trabzon, Türkiye

<sup>2</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 55270, Samsun, Türkiye

(Alınış / Received: 27.02.2020, Kabul / Accepted: 04.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Ölçme,  
Madde tepki kuramı,  
İki parametrelili model,  
Kruskal-Wallis Testi

**Özet:** Ölçme teorisi incelendiğinde, temel olarak iki kurama rastlamak mümkündür. Bunlardan ilki Klasik Test Kuramı, diğeri ise Madde Tepki Kuramıdır. Madde Tepki Kuramını Klasik Test Kuramından ayıran birçok özellik mevcuttur. Bunlardan biri de parametre değişmezliği özelliğidir. Literatür incelendiğinde değişmezlik özelliğinin hala tartışma konusu olduğu görülmektedir. Bu bilgilerden hareketle bu çalışmada, Karadeniz Teknik Üniversitesi İstatistik ve Bilgisayar Bilimleri Bölümü Nesneye Yönelik Programlama dersinin final sınavı verileri incelenmiştir. Sınav 23 maddeden oluşmaktadır ve dersi alan tüm öğrencilere uygulanmıştır. Analizlere başlamadan önce, veri tarafından en çok desteklenen modelin İki Parametrelili Madde Tepki Kuramı Modeli olduğu belirlenmiştir. Madde parametrelerinin değişmezlik özelliğini incelerken, katılımcılar cinsiyet ve dersi alış sayılarına göre alt bölümlere ayrılmıştır. Kişi parametreleri için ise maddeler, güçlük ve ayırt edicilik indekslerine göre ayrılmıştır. Her bir alt test için gerçek veriye benzer karakterde tepki vektörü simülasyon ile elde edilmiştir. Böylelikle, mevcut olan az miktardaki gerçek veri artırılarak daha doğru sonuçlar elde etmek amaçlanmıştır. Analizden elde edilen sonuçlara göre madde ve kişi parametrelerinin tahminlerinin parametre değişmezliği ilkesine uygun olup olmadığı yorumlanmıştır.

## Investigation of Parameter Invariance in Two-Parameter Item Response Theory Model

### Keywords

Measurement,  
Item response theory,  
Two-Parameters model,  
Kruskal-Wallis Test

**Abstract:** When the measurement theory is examined, it is possible to come across two theories. The first of these is Classical Test Theory and the other is Item Response Theory. There are many features that distinguish Item Response Theory from Classical Test Theory. One of these is the parameter invariance feature. When the literature is examined, it is seen that the invariance feature is still the subject of debate. Based on this information, in this study, the final exam data of Karadeniz Technical University Statistics and Computer Science Department Object Oriented Programming course were examined. The exam consists of 23 items and was applied to all students who took the course. Before starting the analyzes, it was determined that the model supported by the data was the Two Parameter Item Response Theory Model. When examining the invariance property of the item parameters, the participants were subdivided according to gender and the number of times they took the course. For the person parameters, the items were divided according to difficulty and discrimination indexes. The response vector for each subtest was obtained by simulation, with a character similar to the real data. According to the results obtained, it is interpreted whether the parameter invariance feature is provided or not.

\*İlgili yazar: burcuhsncb@gmail.com

## 1. Giriş

Ölçme teorisinin tarihine bakıldığında, ilk olarak Klasik Test Kuramı (KTK)'nin etkilerine rastlanmaktadır. KTK'da madde istatistikleri, ölçeğin uygulandığı gruba göre farklılık göstermektedir. Aynı maddelerin ilgili istatistikleri farklı özellikteki gruplara uygulandığında farklı sonuçlar vermektedir. Bu durumun tam aksine, Madde Tepki Kuramında (MTK), elde edilen madde istatistikleri grupların özelliklerinden bağımsızdır. İndeksler, ölçek hangi gruba uygulanırsa uygulansın değişmemektedir. Benzer şekilde, ölçeği alan kişilerin yetenek parametreleri de madde parametrelerinden bağımsız olarak elde edilir [1,2,3]. Yetenek ve madde parametreleri için söz konusu değişmezlik ilkesi ancak MTK varsayımlarının sağlanması ile mümkündür.

MTK'nın kullanılabilmesi için sağlanması gereken varsayımlar; tek boyutluluk, yerel bağımsızlık ve normallik varsayımlarıdır. Tek boyutluluk ölçeğin tek bir örtük özelliği ölçtüğü anlamına gelir. Tek boyutluluğun sağlanması için ölçekte baskın tek bir faktör yapısının gözlemlenmesi beklenir. Yerel bağımsızlık varsayımı, maddelere verilen tepkilerin istatistiksel olarak birbirinden bağımsız olması anlamına gelir. Yapılan tek boyutluluk testinin sonuçlarına göre, tek boyutluluk kriteri 0.9964 bulunmuştur. Yapının tek boyutlu olduğunu söyleyebilmek için tek boyutluluk kriterinin 1'e yakın çıkması gerekmektedir [4]. Tek boyutluluk varsayımının sağlanması halinde yerel bağımsızlık varsayımının da sağlandığı ortaya konulmuştur [3, 5-7]. Son varsayım normallik varsayımıdır. Normallik, KTK ile ortak tek varsayım olup ölçülen özelliğin normal dağılmasına dayanır. Ancak, MTK ile ölçme yapılırken artık lojistik regresyon modelleri kullanıldığından bu varsayım ortadan kalkmıştır.

Değişmezlik özelliği günümüzde tartışma konusu olmaya devam etmektedir. Bazı çalışmalarda değişmezlik sağlanırken bazısında belirli parametreler için sağlanmıştır. Bazı çalışmalarda ise bu ilke sağlanamamıştır. Doğan ve Kılıç, 3 parametrelili model (3PL) ile yapılan çalışmalarında yetenek parametresinin değişmezlik ilkesini sağladığını ortaya koymuşlardır. Bunun yanında çalışmada madde parametreleri için yapılan analiz sonucunda, ayırıcılık ve şans parametresine göre güçlük parametresinin değişmezliği daha iyi sağladığı sonucuna varılmıştır [8]. Sünbül ve Erkuş, değişmezlik ilkesinin farklı örnek büyüklüklerinden ne derecede etkilendiğini araştırmış, *a* ve *b* parametrelerinin değişmezlik özelliğinin büyük ölçüde sağladığı sonucuna ulaşmıştır [9]. Reyhanlıoğlu Keçeoğlu, farklı boyut ve örnek büyüklüklerinde değişmezlik ilkesi incelenmiş, yapının tek boyutlu ya da çok boyutlu olmasıyla örnek büyüklüklerinin farklı olması durumlarında değişmezlik ilkesinin etkilendiğini ortaya koymuştur

[10]. Acar ve Kelecioğlu, Genelleştirilmiş Aşamalı Doğrusal Model (GADM) ve Rasch modelden tahmin edilmiş kişi ve madde parametrelerinin değişmezlik özelliğini incelemişler ve iki modelde de madde parametreleri yüksek düzeyde değişmez iken, yetenek parametresi için değişmezliğin GADM ile tam olarak sağlandığını öne sürmüşlerdir [11]. Kelkar vd., Tıp Fakültesi sınavları için sadece güçlük parametresi içeren 1 parametrelili (1PL) model, güçlük ve ayırt edicilik parametrelerini içeren 2 parametrelili (2PL) model ve güçlük ayırt edicilik ile şans parametresi içeren 3 parametrelili (3PL) MTK modellerinde değişmezlik ilkesini incelemişlerdir. Madde parametreleri için cinsiyet, etnik grup ve dile göre alt gruplar oluşturmuş, yetenek parametresinin değişmezliği için ise güçlüğü göre alt testlere ayrılmıştır. 1PL'den elde edilen tahminler en küçük standart hataya sahipken, 2PL ve 3PL modeller arasındaki fark oldukça küçük bulunmuştur. Tüm modeller için değişmezlik sağlanmasına rağmen en güçlü değişmezlik 1PL modelde sağlanmıştır [12]. Custer vd., 1PL ve 3PL modelde değişmezlik ilkesini incelemişlerdir. Veriden en fazla desteği alan modelin 3PL olmasına rağmen değişmezlik ilkesini düşük, orta ve yüksek yetenek gruplarının hepsinde ve madde parametrelerinde 1PL model sağlamıştır [13]. Adedoyin, yetenek parametresinin değişmezliğini KTK ve MTK anlamında karşılaştırmıştır. KTK ile tahmin edilen kişi parametrelerinde değişmezlik gözlenmezken, MTK ile yapılan tahminlerde değişmezlik özelliği saptanmıştır [14]. Adedoyin vd., madde parametrelerinin değişmezliği MTK ve KTK'ya dayalı araştırmışlardır. KTK ile yapılan analizler sonucu güçlük parametresinin örnekten örneğe farklılık gösterdiğini, MTK ile yapılan tahminlerin ise farklı örneklerde değişmez olduğunu ortaya koymuşlardır [15].

Bu çalışmada, Nesneye Yönelik Programlama dersinin final sınavı verileri üzerinde değişmezlik çalışması yapılmıştır. Analizler hem madde hem kişi parametreleri için yapılmış, her durumda veri çeşitli özelliklere göre alt testlere bölünmüştür. Ölçek, 81 kişiye uygulanmıştır. Ancak, elde edilen alt testlerde çok az sayıda örnek bulunması sebebiyle her alt test için, gerçek veriye benzer karakterde cevap verisi simülasyon ile elde edilmiştir. Böylelikle, her bir alt test için 1000'er kişilik tepki vektörü oluşturulmuştur. Literatürde, model veri uyumunun en yüksek olduğu modeller genelde 3PL model olarak seçilmiş ancak, değişmezliğin en iyi 1PL modelle sağlandığı görülmüştür. Çalışmada, veriden en yüksek desteği alan model 2PL model olarak belirlenmiş ve 2PL modelde değişmezlik ilkesi incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Karadeniz Teknik Üniversitesi İstatistik ve Bilgisayar Bilimleri Bölümü 2018-2019 Eğitim Öğretim yılı Bahar döneminde verilen Nesneye

Yönelik Programlama dersinin final sınavı analiz edilmiştir. Ölçek, 23 maddeden oluşmaktadır. Her bir madde 4 seçeneğlidir. Test, dersin kazanımları baz alınarak hazırlanmıştır. Ölçek, dersi alan 81 öğrenciye uygulanmış ve öğrencilerden elde edilen veriler 0-1 şeklinde ikili sisteme dönüştürülmüştür. Yetenek ve madde parametrelerinin her biri için değişmezlik ilkesi incelenmiştir. Bunu yaparken, herhangi bir cinsiyet grubunun veya dersi bir ya da birden fazla kez almış olmanın parametre tahmininde etkili olup olmadığını araştırabilmek için madde parametrelerinin değişmezliği incelenirken öğrenciler, cinsiyetleri ve dersi alış sayılarına göre gruplandırılmıştır. Benzer şekilde, yetenek parametresinin değişmezliği için ise ölçek, maddelerin güçlük ve ayırt edicilik düzeylerine göre alt testlere bölünmüştür. Böylelikle, benzer ya da farklı maddelerin yetenek parametresinin tahminini değiştirip değiştirmeyeceği incelenmiştir. Mevcut tüm alt testler için gerçek veriye benzer karakterde yapılan simülasyon çalışması ile tüm alt testlerde örnek sayısı 1000'e çıkarılmıştır.

**Tablo 1.** Grup ve test için betimsel istatistikler

Örnek Sayısı	Madde Sayısı	Dizi Genişliği	Ortalama Güçlük
8000	23	22	0.05

Tablo 1'de grup ve test için bazı betimsel istatistikler verilmiştir. Ölçek 81 kişiye uygulanmış ancak yapılan simülasyon çalışması ile örnek sayısı 8000'e çıkarılmıştır. Testin ortalama güçlüğü 0.05 olarak hesaplanmıştır. Testin ortalama güçlüğü 0.5'den küçük olması, ölçekteki maddelerin öğrenciye zor geldiği ya da düşük düzeyli öğrencilerin çoğunlukta olduğu biçiminde yorumlanabilir. Ölçek 23 maddeden oluşmaktadır ve ranj aralığı 22 olarak hesaplanmıştır.

Ölçme teorisinde kullanılan bir ölçeğin geçerliliğinin ve güvenilirliğinin düşük olması da analizlerden elde edilecek kestirimlerin objektifliğine, hassaslığına ve doğruluğuna şüphe düşürmektedir. Buradan doğan ihtiyaçla, mevcut veriye güvenilirlik analizi yapılmış ve Cronbach alfa katsayıları her bir madde için 0.92 civarında bulunmuştur. Böylelikle, geliştirilen ölçeğin yüksek düzeyde güvenilir olduğunu söylemek mümkündür.

Analizlerden önce modele karar vermek en önemli adımdır. Verilerden en yüksek desteği alan modeli seçmek yapılacak kestirimlerin doğruluğu açısından oldukça önemli bir rol oynar. Bu sebeple, 1PL, 2PL ve 3PL modellerin çeşitli uyum kriterleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, AIC, BIC ve DIC değerlerinin en küçük, log likelihood değerinin ise en büyük olduğu model olan 2PL modelin en uygun model olduğu Tablo 2'de verilmiştir. 2PL modelde madde parametresi olarak

güçlük parametresinin yanında ayırt edicilik parametresi de mevcuttur. Kişi parametresi olarak yetenek parametresi her modelde bulunmaktadır.

$$P_i(\theta) = \frac{\exp[a_i(\theta - b_i)]}{1 + \exp[a_i(\theta - b_i)]} \quad (1)$$

Eşitlik 1. ile 2PL model matematiksel olarak ifade edilmektedir [16]. Burada,  $i$ , madde sayısı olmak üzere;  $a_i$ ,  $i$ . maddenin ayırt edicilik parametresidir. Ayırt edicilik parametresi, maddenin ölçülmek istenen özelliğe sahip olan öğrenci ile olmayan öğrenciyi birbirinden ayırabilme becerisidir.  $b_i$ ,  $i$ . maddenin güçlük indeksidir. Bu indeks ile, maddenin zorluk derecesi hakkında kolay, orta ya da zor biçiminde yorum yapılmasını sağlar. Kişi parametresi  $\theta$  ise öğrencilerin yetenek düzeylerini gösteren parametredir.

Kişilere uygulanan ölçeklerin ana amacı ilgili kişilerin ölçülmek istenen örtük özelliklere sahip olup olmadıklarını, sahipler ne kadar sahip olduklarını belirlemektir. Böylece, kişilerin yetenek ölçeği üzerindeki konumları belirlenir. Yetenek parametrelerinin tahmini için madde parametrelerinin bilinmesi gerekmektedir. Kişilerden elde edilen cevap vektörü ve madde parametreleri yardımıyla kişi yeteneklerinin tahminleri yapılır [8]. Yetenek parametresinin kestirimi yapılırken öncelikle ham puanlar mı tüm cevapların örüntüsü mü kullanılacak buna karar verilmelidir. Örüntü yönteminde, aynı sayıda fakat farklı güçlük düzeylerindeki maddeleri doğru cevaplayanlar farklı yetenek tahminine sahip olabilmektedirler. Toplam puan ile toplam doğru cevap sayıları kullanılarak yetenek kestiriminde bulunmaktadır. Bu yöntemde aynı doğru cevap puanına sahip öğrenciler hangi maddeleri doğru yanıtlarsa yanıtlasınlar her zaman aynı yetenek düzeyine sahip olmaktadırlar. Bu nedenle, toplam puan, örüntü puanlamaya göre daha fazla ölçme hatası içerir [17].

Analizlere başlamadan önce tüm tepki vektöründen madde ve kişi parametreleri kestirilmiştir. Parametre değişmezliği özelliğini incelemek için farklı özelliklere sahip madde ve kişileri bir araya toplayarak alt testler ve alt gruplar oluşturulmuştur. Tüm bu ayrıştırma önceden kestirilmiş parametrelere dayanarak yapılmıştır. Model 2PL olarak seçildiğinden modelde güçlük ve ayırtıcılık olarak 2 madde parametresi mevcuttur. Madde parametreleri için değişmezlik incelenirken kişilerin cinsiyetleri ve dersi kaçınıcı alışı (ilk defa alanlar ve alttan alanlar) olduğuna göre alt gruplara ayrıştırma yapılmıştır. Kişi parametresi (yetenek parametresi) için de güçlükleri

**Tablo 2.** Model veri uyumu

Model	logLikelihood	AIC	BIC	DIC
1PL/Rasch	-907.5408	1863.082	1920.548	1815.082
2PL	-831.5121	1757.024	1869.563	1663.024
3PL	-853.9027	1799.805	1909.950	1707.805

düşük ve yüksek ile ayrıcalıkları düşük ve yüksek olmak üzere ölçek alt testlere bölünmüştür.

Parametrelerin özelliklerine göre tüm alt gruplar ve alt testlerin oluşturulma adımının ardından elde edilen farklı özellikteki grupların değişmezlik özelliğini sağlayıp sağlamadığı incelenmiştir. Örneğin, güçlük parametresinin değişmezliği incelenirken mevcut maddelerin parametreleri bölünmüş her alt grupta aynı mıdır? Yoksa örnekten örneğe istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar göstermekte midir? Bu soruların yanıtı için kestirilen parametrelerin gruptan gruba değişip değişmediği incelenmelidir.

Mevcut veriden elde edilen her bir alt test ve alt gruba normallik testi yapılmıştır. Verinin normal dağılıp dağılmadığının incelenmesi için Shapiro-Wilk Testi kullanılmıştır. Shapiro-Wilk Testinin sonuçlarına göre güçlük, ayırt edicilik ve yetenek parametrelerinin değişmezliğinin analizi için elde edilmiş alt gruplardan kestirilen parametrelerin normal dağılmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumda, alt gruplar arasında fark var mı sorusunun cevabını aramak için parametrik olmayan testlerden Kruskal-Wallis Testi uygulanmış, elde edilen sonuçlara göre değişmezlik özelliği hakkında yorumlar yapılmıştır.

### 3. Bulgular

Bu çalışmadaki ana amaç, her bir alt grup için kestirilen parametrelerin gruptan gruba değişip değişmediğini ölçmektir. Bu amaca yönelik yapılan ilk çalışma belirlenmiş grupların normal dağılıp dağılmadığını ölçmektir. Bunun için Shapiro-Wilk Testi her bir gruba uygulanmıştır.

Analizlere başlamadan önce uygulanan ölçek yapısının tek boyutlu olduğu tek boyutluluk kriterinin 0,9964 bulunmasıyla belirlenmiş ve modelin Tablo 2'deki uyum kriterlerinden hareketle 2PL modele uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Analizler yapılırken bu bilgiler baz alınarak yapılmıştır. Tüm analizler R yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 3.** Güçlük parametresi için Shapiro-Wilk Test sonuçları

Alt gruplar	Test İstatistiği	p
Kız	0.7704	0.0001
Erkek	0.9029	0.0291
İlk defa alanlar	0.9529	0.3357
Altan alanlar	0.7574	8.591e-05

Tablo 3'de ilgili örneklerin normal dağılımdan geldiği yokluk hipotezini test eden ve anlamlılık düzeyi 0.05 olarak seçilmiş Shapiro-Wilk testinin sonuçları

görülmektedir. Bu durumda, güçlük parametresi için elde edilen sonuçlardan sadece ilk defa alanlar grubunun normal dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Geride kalan kız, erkek ve altan alanlar grupları normal dağılımdan gelmemektedir. İlgili örneklerin normal dağılımdan farkı yoktur, yokluk hipotezinin testinde anlamlılık düzeyi 0.05 olarak belirlenmiştir ve Tablo 4'de verilen p değerlerine bakıldığında, örnek içerisindeki tüm grupların normal dağılımdan gelmediğini görmek mümkündür.

**Tablo 4.** Ayrıcalık parametresi için Shapiro-Wilk Test sonuçları

Alt gruplar	Test İstatistiği	p
Kız	0.5607	3.441e-07
Erkek	0.4220	1.671e-08
İlk defa alanlar	0.49617	7.881e-08
Altan alanlar	0.63435	2.199e-06

**Tablo 5.** Yetenek parametresi için Shapiro-Wilk Test sonuçları

Alt gruplar	Test İstatistiği	p
Güçlükler düşük	0.9174	6.24e-23
Güçlükler yüksek	0.9002	5.46e-25
Ayrıcalık düşük	0.9031	1.16e-24
Ayrıcalık yüksek	0.8330	4.51e-31

Tablo 5'de örneklerin normal dağılımdan gelip gelmediğini test eden Shapiro-Wilk testinin test istatistikleri ve p değerleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre hiçbir grup normal dağılımdan gelmemektedir.

Yapılan normallik testlerinden elde edilen bilgilere göre çoklu gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunup bulunmadığının testi için parametrik olmayan testlere başvurulmalıdır. Parametrik testlerden ANOVA'nın karşılığı olan Kruskal-Wallis testi bu veriler için uygun test olacaktır.

**Tablo 6.** Güçlük parametresi için Kruskal-Wallis Testi sonuçları

Kruskal-Wallis rank sum test		
$\chi^2$	Serbestlik derecesi	p
2.8368	3	0.4175

Tablo 6 ile güçlük parametresinin değişmezliği incelenmiştir. Değişmezlik incelenirken gruplar arasında fark olup olmadığına Kruskal-Wallis testi ile bakılmıştır. Test, kestirilen parametrelerin gruptan gruba değişmediğini ifade eden yokluk hipotezini test eder ve anlamlılık düzeyi 0.05 olarak belirlenmiştir. Tablo 6'da gösterilen p değerine göre yokluk hipotezi kabul edilir. Bu gruplar arasında kestirilen güçlük parametrelerinin arasında istatistiksel olarak anlamlı

bir fark yok olarak yorumlanır. Yani, güçlük parametresi için değişmezlik ilkesi sağlanmıştır.

**Tablo 7.** Ayırıcılık parametresi için Kruskal-Wallis Testi sonuçları

Kruskal-Wallis rank sum test		
$\chi^2$	Serbestlik derecesi	p
51.517	3	3.796e-11

Tablo 7'de ayırt edicilik parametresinin belirlenmiş alt gruplar için değişmezlik ilkesini sağlayıp sağlamadığına ilişkin test sonuçları görülmektedir. Anlamlılık düzeyi 0.05 olmak üzere; p değerine bakıldığında ayırıcılık indeksinin değişmezlik özelliğini sağlamadığı görülmektedir. Bu durumda; hangi alt grupta farklılık olduğunun belirlenmesi için Kruskal-Wallis testi için çoklu karşılaştırmalar Dunn Testi ile yapılmıştır.

**Tablo 8.** Ayırıcılık parametresi için Dunn Testi sonuçları

Satır ortalaması / Sütun ortalaması		Alttan alanlar	Erkek	Kız
Erkek	Test ist. p	-5.6432 0.0000*		
Kız	Test ist. P	-5.7150 0.0000*	-0.0717 1.0000	
İlk defa alanlar	Test ist. p	-6.1677 0.0000*	-0.5245 1.0000	-0.4527 1.0000

Tablo 8'de ayırıcılık parametresi için Kruskal-Wallis'in çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, erkek ve alttan alanlar grubu, kız ve alttan alanlar grubu ve ilk defa alanlar ve alttan alanlar grubu arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur. Bu durumda, bu alt gruplar için kestirilen ayırıcılık parametresinin değişmezlik ilkesini sağlamadığı söylenebilir. Yani, bu gruplarda örnekten örneğe kestirilen ayırıcılık değerleri farklı olacaktır.

**Tablo 9.** Yetenek parametresi için Kruskal-Wallis Testi sonuçları

Kruskal-Wallis rank sum test		
$\chi^2$	Serbestlik derecesi	p
242.29	3	2.2e-16

Tablo 9'da yetenek parametresi için yapılmış Kruskal-Wallis testinin sonuçları görülmektedir. Belirlenmiş alt gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur yokluk hipotezini test eden testin p değerine göre en az bir grupta farklılık olduğu sonucuna varılmıştır. Hangi gruplar arasında farklılık olduğunu belirlemek için çoklu karşılaştırma testlerinden Dunn Testi kullanılmıştır.

**Tablo 10.** Yetenek parametresi için Dunn Testi sonuçları

Satır Ortalaması / Sütun Ortalaması		Ayırıcılığı yüksek	Güçlüğü düşük	Güçlüğü yüksek
Güçlüğü düşük	Test ist. p	-11.3187 0.0000*		
Güçlüğü yüksek	Test ist. P	-10.7772 0.0000*	0.5414 1.0000	
Ayırıcılığı düşük	Test ist. p	-14.6340 0.0000*	-3.3153 0.0027*	-3.8568 0.0000*

Kruskal-Wallis Testinde bazı gruplarda istatistiksel olarak anlamlı farklılık gözlemlendiği Tablo 9 ile belirlenmiştir. Tablo 10'da ise bu anlamlı farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu belirlemek için Dunn Testi yapılmış ve sonuçları gösterilmiştir. Tablo 10'a göre, ayırıcılığı yüksek ile güçlüğü düşük grup, güçlüğü yüksek grup ve ayırıcılığı yüksek grup ayrıca da güçlüğü düşük grupla ayırıcılığı düşük grup arasında yapılmış kestirimlerde anlamlı farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu durumda, belirlenmiş bu gruplardan elde edilen yetenek kestirimleri değişmezlik ilkesini sağlamayacaktır sonucuna ulaşılır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Karadeniz Teknik Üniversitesi İstatistik ve Bilgisayar Bilimleri Bölümünde verilen Nesneye Yönelik Programlama dersinin final sınavı verileri kullanılmıştır. Değişmezlik ilkesinin incelenmesi için yetenek ve madde parametrelerine göre alt gruplar oluşturulmalı ve bu alt gruplardan elde edilen parametre kestirimlerinin değişmez olup olmadığı incelenmelidir. Bu sebeple, madde parametrelerinin değişmezliğinin incelenmesi için cinsiyet ile dersi ilk defa alanlar ve alttan alanlar şeklinde alt gruplar oluşturulmuştur. Yetenek parametresinin değişmezliğinin incelenmesi için ise güçlüğü düşük, güçlüğü yüksek ve ayırıcılığı düşük ve ayırıcılığı yüksek olmak üzere alt testler oluşturulmuştur.

Nesneye Yönelik Programlama dersini alan toplamda 81 öğrenci mevcuttur ve alt gruplar oluşturulduğunda bu sayı daha da azalmaktadır. Bu sebeple, alt gruplara ve alt testlere ayrılmış veri üzerinden, gerçek veri karakterine benzer veri, simülasyon ile elde edilmiştir. Böylelikle her bir alt grupta gerçek veriye benzeyen 1000'er örnek elde edilmiştir. Yapılan tüm analizler R yazılımı ile yapılmıştır.

MTK modelleri ile çalışabilmek için birtakım varsayımların sağlanması gerekmektedir. Bunlardan ilki tek boyutluluk varsayımdır. Bu sebeple veriye Tek Boyutluluk Testi uygulanmış tek boyutluluk kriteri 0.9964 olarak elde edilmiştir. Literatüre bakıldığında, tek boyutluluktan söz edebilmek için hesaplanan kriterin 1'e yakın olması gerektiği görülmektedir. Kriter 1'e ne kadar yakınsa yapının tek boyutlu olduğunun ispatı o kadar güçlüdür [4]. Diğer bir varsayım yerel bağımsızlık varsayımdır. Bir yapının tek boyutluluk varsayımını sağladığı durumda, yerel bağımsızlık varsayımını da karşıladığını söylemek mümkündür [3, 5, 7]. Son varsayım normallik, kullanılan modellerin lojistik regresyon modelleri olması sebebiyle önemini yitirmiş bir varsayımdır.

Varsayımların sağlanmasıyla birlikte hangi MTK modeli ile çalışılacağı sorusu gündeme gelmektedir.



Model-veri uyumunun maksimum olduğu modeli bulmak yapılacak analiz sonuçlarının doğruluğu için oldukça önemlidir. Aksi halde, yanlış kestirimler yapılır ve bundan kaynaklanan yanlış yorumlar kaçınılmaz olur. Bu durumun önüne geçmek açısından çalışmada MTK modelleri çeşitli uyum kriterleri açısından karşılaştırılmış ve en uygun modelin 2PL model olduğu görülmüştür. Ardından, modelde mevcut olan güçlük, ayırıcılık ve yetenek parametrelerinin kestirimi yapılmıştır.

Kestirimleri yapılmış model parametrelerinin normalliği araştırılmış, parametrelere Shapiro-Wilks Testi uygulanmıştır. Test sonuçlarına göre, sadece güçlük parametresi için yapılan testte dersi ilk defa alanlar grubu normal dağılım göstermiş, diğer gruplarda normal dağılıma rastlanmamıştır. Hatta, ayırıcılık için yapılan testte ilk defa alanlar grubu da normal dağılım göstermemiştir. Bu durumda, gruplardan kestirilmemiş madde ve kişi parametreleri arasında fark olup olmadığının test edilebilmesi için Kruskal-Wallis Testi yapılmıştır. Kruskal-Wallis testi sonuçlarına göre, sadece güçlük parametresinin değişmezlik ilkesinin sağlandığı gözlemlenmiştir. Ayırıcılık ve yetenek parametreleri değişmezlik özelliğini sağlamamıştır. Bu durumda, ayırıcılık ve yetenek parametrelerinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık içeren grupların hangisi olduğu sorusu akla gelmektedir. Kruskal-Wallis testinin çoklu karşılaştırma testi Dunn Testidir. Ayırıcılık ve yetenek parametreleri için Dunn Testi yapılmış ve sonuçlar sırasıyla Tablo 8 ve Tablo 10'da verilmiştir.

Literatür incelendiğinde, değişmezlik ilkesi ile ilgili farklı sonuçlar alınmış çalışmalar olduğu görülmektedir. 3PL modellerin veri uyumlarının en yüksek olduğu ancak değişmezliğin 1PL modeller ile en iyi sağlandığı ortaya konulmuştur [13]. Madde parametrelerinden glğu en iyi sağlayan parametrenin ise güçlük parametresi olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında yetenek parametresinin de değişmez olduğu gösterilmiştir [9]. MTK modelleri ile yapılan değişmezlik çalışmasında en güçlü değişmezliğin 1PL model ile sağlandığı sonucuna varılmıştır [12]. Güçlük parametresi için KTK ve MTK çerçevesinde değişmezliğin incelendiği çalışmada, KTK kapsamında kişi parametresi tahminleri, hiçbir alt testte değişmezlik göstermemiştir. Yine KTK çerçevesinde güçlük parametresinin değişmezliği için farklı alt gruplarda değişmezliğin sağlandığı sonucuna varılmıştır. MTK çerçevesinde yapılan tahminlerde ise, güçlük parametresi farklı alt gruplarda değişmez iken, farklı örnek boyutlarında değişmezliği sağlamadığı sonucu ortaya konulmuştur [15]. Yapılan literatür araştırmaları sonunda konuyla ilgili 2PL modelle yapılmış çalışmaların sayıca fazla olmadığı genelde 1PL model ve 3PL modeller ile çalışıldığı, bazı durumlarda iki modelin karşılaştırmasının yapıldığı göze çarpmaktadır. Ayrıca, bu çalışma gerçek veriden hareketle simülasyon verisi üretmesi sebebiyle sadece

simülasyon ile elde edilmiş veri ile yapılan çalışmalardan ve sadece gerçek veri ile yapılmış çalışmalardan ayrılmaktadır. Bu zellikleri ile yapılan çalışmada sadece güçlük parametresinin değişmezliği sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

## Kaynakça

- [1] Hambleton, R., Swaminathan, H. 1985. Item Response Theory: Principles and Applications. Springer Science& Business Media, USA, 332s.
- [2] Embretson, S.E., Reise, S.P. 2000. Item Response Theory for Psychologists. Psychology Press, Los Angeles, 384s.
- [3] De Mars, C. 2010. Item Response Theory. Oxford University Press, New York, 130s.
- [4] Drasgow, F., Lissak, R. I. 1983. Modified parallel analysis: A Procedure for Examining the Latent Dimensionality of Dichotomously Scored Item Responses. Journal of Applied Psychology, 68(3), 363-373.
- [5] De Gruijter, DNM., van der Kamp, LJT. 2008. Statistical Test Theory for the Behavioral Sciences. Psychometrika, 73(4), 791-792.
- [6] Recklase, M.D. 2009. Multidimensional Item Response Theory. Springer, New York, 339s.
- [7] Güler, N. ed. 2016. Madde Tepki Kuramının Temelleri. Pegem Akademi, Ankara, 171s.
- [8] Doğan, N., Kılıç, A.F. 2017. Madde Tepki Kuramı Yetenek ve Madde Parametreleri Kestirimlerinin Değişmezliğinin İncelenmesi. ss 297-314. Demirel, ., Dinçer, S., ed. 2017. Küreselleşen Dünyada Eğitim, Pegem Akademi, Ankara, 902s.
- [9] Sünbül, ., Erkuş, A. 2013. Madde Parametrelerinin Değişmezliğinin eşitli Boyutluluk zelliği Gösteren Yapılarda Madde Tepki Kuramına Göre İncelenmesi. Mersin Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 9(2), 378-398.
- [10] Reyhanlıoğlu Keceoğlu, . 2018. Parametrik ve Parametrik Olmayan Madde Tepki Kuramında Farklı rneklem Büyüklüklerine ve Boyutluluklarına Göre Parametre Değişmezliğinin İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 111s, Ankara.
- [11] Acar, T., Kelecioğlu, H. 2008. Genelleştirilmemiş Aşamalı Doğrusal Model ile Rasch Modelinin Parametre Değişmezliğinin Karşılaştırılması. I. Ulusal Eğitimde ve Psikolojide lme ve Değerlendirme Kongresi, 14-16 Mayıs, Ankara, 181-193.
- [12] Kelkar, V., Wightman, L.F., Luecht, R.M. 2000. Evaluation of the IRT Parameter Invariance Property for the MCAT. Annual Meeting of the

National Council on Measurement in Education,  
25-27 April, New Orleans.

Statistical theories of mental test score, Addison-  
Wesley, USA, 460s.

- [13] Custer, M., Sharairi, S., Yamazaki, K., Signatur, D., Swift, D., Frey, S. 2008. A Paradox Between IRT Invariance And Model-Data Fit When Utilizing the One-Parameter and Three-Parameter Models. Annual Meeting of the American Educational Research Association, 24-28 March, New York, 70-71.
- [14] Adedoyin, O.O. 2010. Investigating the Invariance of Person Parameter Estimates Based on Classical Test and Item Response Theories. International Journal of Education Science, 2(2), 107-113.
- [15] Adedoyin, O.O., Nenty, H.J., Chilasa, B. 2008. Investigating the Invariance of Item Difficulty Parameter Estimates Based on CTT and IRT. Educational Research and Review, 3(2), 83-93.
- [16] Birnbaum, A. 1968. Some Latent Trait Models and Their Use in Inferring an Examinee's Ability. ss 379-398. Lord, F.M., Novick, M.R. ed. 1968.
- [17] Orlando, M., Thissen, D. 2000. New Item Fit Indices for Dichotomous Item Response Theory Models. Applied Psychological Measurement, 24(1), 50-64.

## Seyahat Süresi Değişkenliğinin ve Güvenilirliğinin İstatistiksel Analizi

Sibel SERTOK<sup>1</sup>, Berk ANBAROĞLU<sup>2</sup>, Özgür YENİAY<sup>\*3</sup>

<sup>1,3</sup>Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, 06800, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Geomatik Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara, Türkiye

(Alınış / Received: 13.03.2020, Kabul / Accepted: 22.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Büyük veri,  
Seyahat süresi dağılımı,  
Seyahat süresi güvenilirliği,  
Veri tabanı yönetim  
sistemleri

**Özet:** Şehir içi ulaşım ağlarında bir noktadan başka bir noktaya yapılan yolculukların seyahat sürelerinin istatistiksel olarak modellenmesi ve bunların güvenilirliğinin analiz edilmesi büyük önem arz etmektedir. Gerçekleştirilen kimi çalışmalarda seyahat süresini modellemek için teorik olarak uygun olmayan dağılımlar tercih edilmiştir. Bunun yanında birçok çalışma haftanın günlerini hafta içi ve hafta sonu olmak üzere iki farklı sınıfta değerlendirmektedir. Gelişen sensör teknolojileri ile elde edilen büyük ulaşım verisi üzerinden seyahat sürelerinin istatistiksel dağılımı ve güvenilirliği gibi şehir hayatına etki eden faktörler analiz edilebilmektedir. Bu çalışmada New York şehrine ait açık ulaşım verisi analiz edilerek, birçok çalışmanın varsaydığı hafta içi-hafta sonu ayrımının gerçekçi olmayabileceği ve bir gün içindeki farklı zaman dilimlerinde istatistiksel sonuçların farklı çıkabileceği tespit edilmiştir. John F. Kennedy ve LaGuardia havalimanları arasında 07:00-19:00 arasında gerçekleşen taksi yolculuklarının seyahat süresi değişkenliği ve dağılımları incelendiğinde, seyahat sürelerinin Log-Lojistik (3P) dağılımına uyduğu tespit edilmiştir. Bu dağılım Salı ve Çarşamba günleri baskın dağılım değildir ve bu günlerde seyahat süresi güvenilirliğinin düşük olduğu zaman dilimlerinin bulunduğu tespit edilmiştir.

## Analysis of Travel Time Variability and Reliability in Big Taxi Data

### Keywords

Big data,  
Travel time distribution,  
Travel time reliability,  
Database management  
systems

**Abstract:** Many cities are dealing with traffic problems. One of emerging of these problems is that travel times are longer than estimated values. Variability in travel times leads to disruptions in supply chain and delayed passengers, amongst others. Variability of travel time is a phenomenon dependent on time and space. Determining this variability is important for transportation planning in traffic-intensive times and regions. Such a quest requires big geospatial data. The taxi dataset of New York City has been openly distributed since 2009, which describes each taxi trip with attributes such as the pickup and dropoff location and time, total cost of the trip and number of passengers. The aim of this article is to determine the travel time variability and distributions between John F. Kennedy and LaGuardia airports using the openly available taxi dataset involving approximately 140 million trips that occurred in 2015. The journeys, which take place every day of the week and between 07:00 and 19:00, are analyzed at 15 minute intervals. Log-Normal, Log-Normal (3P), Log-Logistics, Log-Logistics (3P), Weibull, Gamma and Burr distributions were examined. 95% of travel time, buffer time index and planned time index were used as the travel time reliability measurements. According to the results obtained, travel times are consistent with Log-Logistics (3P) distribution. This distribution is not the dominant distribution on Tuesdays and Wednesdays and it has been found that there are times when travel time reliability is low.

### 1. Giriş

Dünya nüfusunun artmasıyla trafik problemleri de çoğalmıştır. Hem gelişmiş hem de gelişmekte olan

ülkelerin başlıca sorunlarından biri de trafiğin etkin bir şekilde yönetilememesidir. Bir şehirde yaşayan kişi sayısının ve dolayısıyla ekonomik faaliyetlerin artmasıyla, trafik ağlarındaki yoğunluk da

artmaktadır. Böylece, bir noktadan başka bir noktaya yapılan yolculukların süresi de etkilenmektedir. Bir başka deyişle, seyahat süresi mekâna ve zamana bağlı bir olgu olarak değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenliğin belirlenmesi ve analiz edilmesi de araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Seyahat süresi dağılımının belirlenmesiyle, trafiğin etkin bir şekilde yönetimi kapsamında önemli bir adım atılmış olacaktır.

Bazı araştırmacılar seyahat sürelerini ifade etmek için Normal dağılım gibi simetrik dağılımların daha uygun olacağını belirtmektedirler. Örneğin; Taylor Fransa'daki metro ve otobüslerin seyahat süresi dağılımını normal dağılım olarak tespit etmiştir [1]. Bir diğer örnekte ise Avustralya'nın Melbourne şehrindeki otobüs seyahat süreleri analiz edilmiştir ve normal dağılımın seyahat sürelerini modellemek için değerlendirilebileceği tespit edilmiştir [2]. Ancak, Normal dağılımın simetrik yapısı dolayısıyla eksi değerler de içerebileceği ve bunun gerçekte bağdaşmayacağı görülmektedir

Kimi araştırmacılar da seyahat sürelerinin pozitif değerli olması gerektiği yönüne dikkat çekerek, Log-Normal dağılım gibi çarpık dağılımları incelemişlerdir. Bu araştırmacıardan Kieu ve arkadaşları seyahat süresi dağılımına en uygun dağılımın Log-Normal dağılım olduğunu iddia etmişlerdir [3]. Bu iddialarını da merkezi limit teoremine dayandırmışlardır. Başka bir makalede Beijing'de dört farklı yol tipiyle yaptıkları çalışmada da Log-Normal dağılımın en iyi dağılım olduğu bulunmuştur [4].

Diğer bir çarpık dağılım olan Log-Lojistik dağılımı da seyahat süresi dağılımı için uygun bir dağılımdır. Log-Normal dağılımı karşılaştırıldığında aslında her iki dağılımın da şekli birbirine benzer ancak Log-Lojistik dağılımın analiz edilmesinin daha kolay olduğu belirtilmektedir [5]. Şili Santiago'daki metro otobüs ve arabaların seyahat süresi değişkenliğini tahmin etmek için Log-Lojistik dağılımından yararlanılmıştır [6].

Diğer dağılımlar kadar çok literatürde karşılığı olmasa da yeni bir istatistiksel dağılım olan Burr dağılımı da seyahat süresini modellemek için önerilmektedir. Taylor ve arkadaşı bu dağılımın esnek bir şekle ve uzun üst kuyrukları tanımlama yeteneğine sahip olduğunu belirtmişlerdir [7]. Bu da seyahat süresi güvenilirliğini çok daha detaylı ölçmeyi sağlayabilmektedir.

Seyahat süresi güvenilirliği ile seyahat süresi dağılımı birbiriyle ilişkili iki konudur. Seyahat süresi güvenilirliğinin araştırılması için, öncelikle seyahat süresi dağılımının belirlenmesi faydalıdır [4]. Seyahat süresi güvenilirliğinin birden fazla tanımı vardır. Örneğin toplu ulaşım araçlarının planlanan zamanda hedeflerine ulaşması durumu olarak ya da bir yoldaki

trafik sıkışıklığının belirsizlik düzeyi olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle seyahat süresi güvenilirliğini, seyahat süresinin zaman içinde ne kadar değiştiğidir. Bu değişimin birçok nedeni olabilir. Örneğin toplu taşımadaki otobüs hatlarının güvenilirliği ile ilgilenilecek olunsaydı, güvenilirliği etkileyen temel faktörler arasında hat güzergâhlarına ait trafik koşulları, hattın uzunluğu ve yolcu nitelikleri (engelli veya bebek arabalı yolcular) gibi değişkenler bulunacak idi [8]. Bunların dışında, hava durumu, trafik kazaları, yol çalışmaları, konserler ve spor maçları gibi olaylar da seyahat süresi güvenilirliğini etkileyebilmektedir. Bu olaylar her gün olmadıkları için güvenilir olmayan seyahat süresi üretmeye de elverişlidirler. Seyahat eden insanlar da bu tür belirsizliklerin seyahat sürelerine etkilerini bildikleri zaman, seyahat seçimlerini nerede, ne zaman ve nasıl yapacaklarını daha etkin bir şekilde belirleyebilirler.

New York Şehrindeki taksi veri setini kullanarak seyahat süresi güvenilirliği, çarpıklık, varyasyon katsayısı ve seyahat süresinin enliği yöntemlerini kullanarak belirlenmiştir [9]. Başka bir makalede ise Japonya'nın Hanshin Otoyolu verilerini kullanarak seyahat süresi güvenilirliği araştırılmıştır. Kullandıkları güvenilirlik ölçümleri ise seyahat süresinin 95'lik yüzdeleri, standart sapma, varyasyon katsayısı ve tampon zaman indeksidir [10].

Bir diğer çalışmada ise farklı seyahat süresi güvenilirlik ölçüm yöntemleri karşılaştırılmıştır. Bu yöntemler arasında %95 seyahat süreleri, standart sapma, varyasyon katsayısı, varyasyon yüzdesi, tampon indeksi, planlama zaman indeksi, seyahat süresi indeksi, çarpıklık katsayısı ve kötü yolculukların gecikme zamanlarını gösteren sefalet (misery) indeksidir. İncelemeler sonucu varyasyon katsayısının seyahat süresi güvenilirliğini standart sapmaya göre daha iyi temsil ettiği tespit edilmiştir [11].

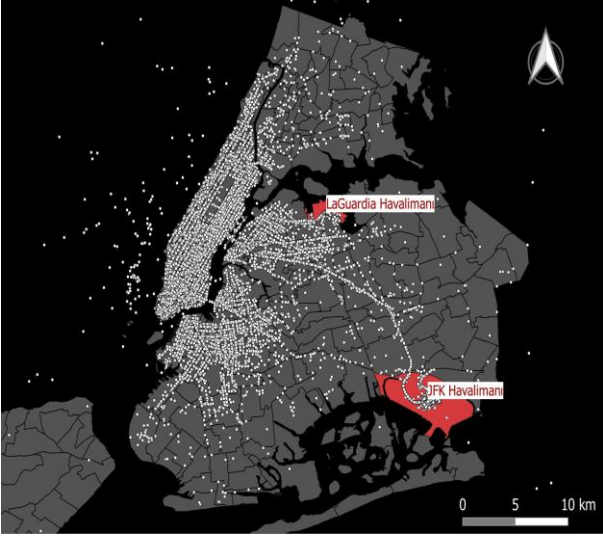
Seyahat süresi güvenilirliğini ölçen genel ölçümlerin dışında, seyahat sürelerinin çarpıklık ve genişliğini kullanarak farklı bir ölçümde önerilmiştir. Bu ölçüm güvenilir olmayan indeks (unreliability index) olarak adlandırılmıştır. Ancak güvenilir olmayan indeks kullanabilmek için rota uzunluğunun bilinmesi gerekmektedir [12].

Seyahat süresinin güvenilirliğinin analizi için büyük ulaşım verisine ihtiyaç duyulmaktadır. Gelişen GPS teknolojisinin kullanımı bu ihtiyacı karşılama yönünde öne çıkmaktadır; çünkü ucuzlayan GPS maliyetleri ile birçok aracın anlık konumu ve hızı gibi veriler kolaylıkla toplanabilmektedir. Her gün yüz binlerce taksi yolculuğunun yapıldığı bir şehirde, GPS alıcısı yerleştirilmiş her aracın (ör. taksi) sabit aralıklarla (ör. dakikada bir) izlenmesi çok maliyetli bir işlemdir. Dolayısıyla, araştırmacılar daha kısıtlı

veri setleri üzerinden de çalışabilecek yöntemler üzerine yoğunlaşmışlardır. Bu tür veri setlerinde yolculukların başlangıç ve bitiş noktalarına ek olarak yolcu sayısı, yolculuğun uzunluğu ve başlangıç/bitiş zamanı gibi öznitelikler de bulunmaktadır. Açık bir şekilde sunulan New York Şehrine ait taksi veri seti de bu alanda bilinen en değerli veri setlerinden biridir [13].

## 2. Materyal ve Metot

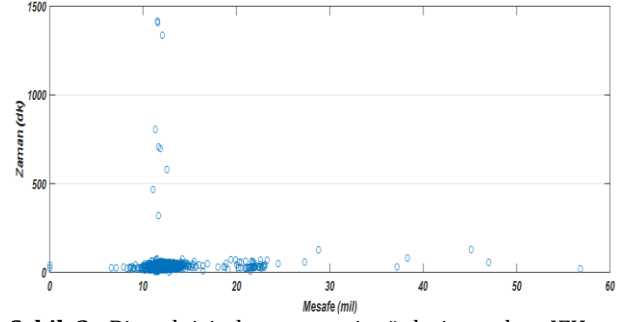
Bu çalışma da New York şehrindeki iki havalimanı olan John F. Kennedy (JFK) ve La Guardia arasındaki seyahat süresi güvenilirliği ve dağılımı araştırılmıştır. İki havalimanının harita üzerindeki görüntüsü Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. New York'taki iki havalimanı: JFK ve LaGuardia ve 23 Aralık 2015 günü yapılan yolculukların başlangıç noktaları

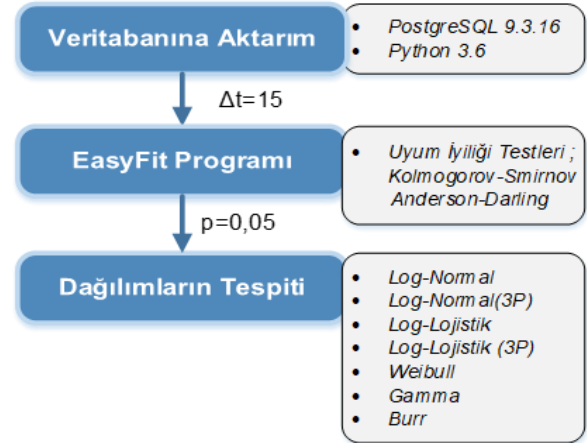
Bu iki havalimanının seçilmesinin nedeni aynı bölge (Queens) içinde bulunmaları ve aralarında tren ulaşımının olmamasıdır.

Güneydeki havalimanı olan JFK'den başlayan ve LaGuardia'da biten yolculukların süresi ve uzunluğu Şekil 2'deki gibi grafiğe döküldüğünde, yolculuk sürelerindeki değişkenlik daha iyi anlaşılmaktadır. Bu iki havalimanı arasında aktarmalı uçuşu olan yolcuların trafik düzensizliğinden sıkıntı çekmemeleri için farklı gün ve saatlerdeki seyahat süresi güvenilirliği üç farklı yöntem kullanılarak tespit edilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Ulaştırma Bakanlığının önerdiği bu yöntemler, i) seyahat sürelerinin 95'lik yüzdeleri, ii) tampon zaman indeksi (buffer time index) ve iii) planlanan zaman indeksidir (planning time index). Haftanın yedi günü 15 dakikalık zaman dilimlerine bölünmüş olup, bu süreçlerde gerçekleştirilen yolculukların belirtilen üç yöntem ile seyahat süresi güvenilirliği analiz edilmiştir. Sonrasında ise, seyahat süresi güvenilirliği ile doğrudan ilişkili bir kavram olan seyahat süresi dağılımı tespit edilmiştir.



Şekil 2. Bir yıl içinde pazartesi günleri yapılan JFK ve LaGuardia arasında yapılan yolculukların zaman ve mesafe ilişkisinin gösterimi

Makale kapsamında önerilen metodoloji Şekil 3'te gösterilmiştir. İlk olarak seyahat süresi dağılımı ve güvenilirlik ölçümü için gerekli verinin hazırlanması için gerekli olan adımlar tanıtılacaktır. Böylece, haftanın her günü için belirli bir bölgeden, başka bir bölgeye ve belirli bir zaman aralığında yapılan yolculukların süresi elde edilebilecektir. İkinci olarak da elde edilen yolculuk sürelerinin hangi dağılıma uyduğunun tespit edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda incelenen dağılımlar Log-Normal, Log Normal (3P), Log-Lojistik, Log Lojistik (3P), Weibull, Gamma ve Burr gibi sadece pozitif değer alabilen dağılımlardır. Seyahat sürelerinin hangi dağılıma uyduğu EastFit programı ile belirlenmiştir. Son olarak da seyahat süresi güvenilirliği yöntemlerinden, Amerika Birleşik Devletleri Ulaştırma Bakanlığının önerdiği üç ölçüm kullanılmıştır. Bunlar seyahat sürelerinin 95'lik yüzdeleri, tampon zaman indeksi ve planlanan zaman indeksidir.



Şekil 3. Seyahat sürelerinin dağılımının tespiti

### 2.1. Veri hazırlığı

İlk aşamada büyük taksi veri setinin bir veri tabanı yönetim sistemine aktarılması gerekmektedir. Bu kapsamda tercih edilen yazılım PostgreSQL olmuştur.

Bunun temel nedeni de üzerine eklenti olarak kurulan ve konumsal sorgulamaya izin veren PostGIS kütüphanesidir. Böylece, enlem ve boylamı verilen yolculuk başlangıç ve bitiş noktalarının hangi

bölgelerden başladığı tespit edilebilir. Nitekim, bu makalenin temel aldığı veri setinde (New York şehrinde 2015 yılına ait sarı taksi veri seti) kaydedilen her yolculuğunun başladığı ve bittiği enlem-boylam verisi bulunmaktadır. Bunun yanında taksi bölgelerini içeren geometrik veri katmanı da bulunmaktadır. Böylece, PostGIS ile birlikte Kod 1’de belirtilen sorgu gerçekleştirilerek, haftanın herhangi bir günü için (örneğin salı), belirli bir zaman aralığında (örneğin 09:15 - 09:30 arasında), JFK havalimanından başlayıp, LaGuardia havalimanına gitmiş tüm taksi yolculuklarının yolculuk süreleri elde edilmektedir.

Şekil 4’de belirtilen sorguda taksi yolculuklarının verisi ‘yolculuklar’ adlı tabloda tutulmaktadır ve taksi bölgelerini içeren tablo da ‘bolge’ adıyla saklanmaktadır. Her bir taksi yolculuğunun başlangıç ve bitiş noktası ‘k\_baslangic’ ve ‘k\_bitis’ adlı özniteliklerde saklanmaktadır. Öncelikle bir bölge içinde kalan nokta sorgusu ile (st\_contains), ‘JFK’ adlı taksi bölgesinden başlayan ve ‘LaGuardia’ adlı taksi bölgesinden tamamlanan yolculuklar tespit edilmektedir. Bunlar içinde de salı günü (son satırdaki 2 ifadesinden anlaşıldığı üzere) 09:15 - 09:30 arasında başlayan tüm yolculuklar belirlenmektedir. Bu yolculukların da yolculuk süresi ilk satırda belirtildiği gibi, yolculuğun bitiş zamanından (t\_bitis) yolculuğun başlangıç zamanı (t\_baslangic) zamanı çıkarılarak bulunabilmektedir.

```
select t_bitis - t_baslangic
from yolculuklar
full join bolge z1 on st_contains(b1.geom, k_baslangic)
full join bolge z2 on st_contains(b2.geom, k_bitis)
where t_baslangic >= '2015-01-01' and t_baslangic < '2016-01-01'
and (extract(hour from t_baslangic) between 9 and 9)
and (extract(minute from t_baslangic) between 15 and 30)
and b1.ad = 'JFK' and b2.ad = 'LaGuardia'
and extract(dow from t_baslangic) in 2
```

**Şekil 4.** Salı günleri 09:15-09:30 arası yapılan yolculuk sürelerinin bulunması

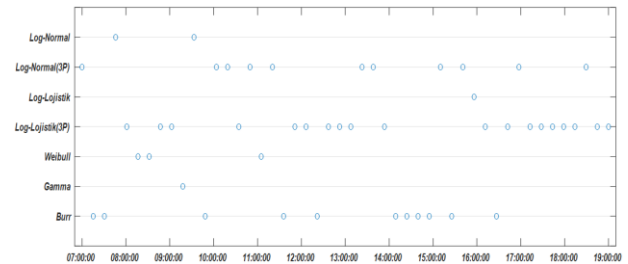
Bu sorgunun birçok zaman aralığında ve farklı günlerde çalıştırılması için ilgili değişkenleri manuel olarak değiştirilmesi maliyetli bir işlem olacaktır. Dolayısıyla, Python programlama dilinde bir betik yazılarak, bu değerlerin geliştirilen yazılım aracılığıyla otomatik olarak elde edilmesi sağlanmıştır. Böylece, haftanın her günü için ayrı ayrı olarak, 07:00 ile 19:00 arasında JFK havalimanından LaGuardia havalimanına yapılan yolculuk süreleri 15 dakikalık zaman aralıklarında incelenmiştir.

## 2.2. Seyahat süresi dağılımları

Bu bölüm de iki bölge arasındaki on beş dakikalık zaman dilimlerinin her birinin dağılımı bulunmaya çalışılmıştır. Seyahat süresi dağılımını bulmak değişkenliğin istatistiksel olarak yapısını ve düzenini anlamamızı sağlar.

Easy Fit programı yardımıyla önceki kısımda elde edilen yolculuk sürelerinin en çok hangi dağılıma uyum sağladığı tespit edilmiştir. Bu programın kullanılmasının sebebi diğer programlara göre daha geniş dağılım seçeneklerine sahip olması ve bu dağılımların içinde seyahat süreleri için ihtiyaç duyulan dağılımları barındırmasıdır.

Verinin hangi dağılıma uyduğunu görmek için örneklem büyüklüğüne göre uyum iyiliği testlerinden Kolmogorov-Smirnov ve Anderson-Darling testlerinin %5 önemlilik derecesi baz alınmıştır. Kolmogorov-Smirnov testi örneklem büyüklüğünün 35’ten büyük olduğu durumlarda kullanılması daha uygun olduğu için kullanılmıştır. Anderson-Darling testi de yirmi ile elli arası örneklem büyüklüğüne uygun olduğu için kullanılmıştır [14]. Haftanın her günü için ve belirlenen zaman aralıklarında elde edilen yolculuk sayıları (örneklem büyüklüğü) 22 ile 138 arasında değişmektedir ve toplamda 336 aralıkta (48 zaman dilimi \* 7 gün), sadece 5 aralıkta 30’un altındadır. Her bir veri seti için her dağılımın olasılık değerine bakılmıştır. Eğer olasılık değeri 0.05’ten küçükse veri o dağılıma uymuyor, 0.05’ten büyükse de veri yukarıdaki dağılımlardan birine uyuyor olarak kabul edilmiştir. Seyahat sürelerinin dağılımının nasıl tespit edileceğini belirten çizim Şekil 3’te gösterilmiştir. Bütün günlerin her zaman aralığı için dağılımı bulunduktan sonra yüzdelenmiştir. Örneğin pazartesi günü on dokuz tane Log-Lojistik (3P) dağılımına uyan zaman dilimi varsa,  $\frac{19}{48} * 100 = \%39.58$  ile pazartesi gününün Log-Lojistik ile modellenebileceği kabul edilmiştir. Pazartesi günü için incelenen tüm zaman aralıklarında hangi dağılımın baskın dağılım olduğu Şekil 5’da gösterilmiştir.



**Şekil 1.** Pazartesi günü için bütün dağılımların zamansal dağılımı

### 2.2.1. Log-Normal dağılım

Normal dağılımın dönüştürülmesinden elde edilen Log-Normal dağılım sağa çarpık bir dağılımdır. Yani yalnızca pozitif değerler alır. İki parametrelili olan bu dağılım ekonomiden biyolojiye değişik alanlarda kullanılabilir [15]. Log-Normal dağılımda x değişken,  $\mu$  ölçüm parametresi ve  $\sigma$  şekil parametresidir ve olasılık yoğunluk fonksiyonu ile kümülatif yoğunluk fonksiyonu sırasıyla denklem 1 ve 2’de belirtilmiştir.

Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu:

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{e^{-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (1)$$

Kümülatif Yoğunluk Fonksiyonu:

$$F(x; \mu, \sigma) = \Phi\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right) \quad (2)$$

$\Phi$ : Standart normal bir değişkenin kümülatif dağılım fonksiyonudur.

### 2.2.2. Log-Normal (3P) dağılım

Log-Normal dağılımın üç parametrelidir. Dağılımda  $x$  değişken,  $\mu$  (ölçüm parametresi) ve  $\sigma$  (şekil parametresi) ve  $\gamma$  (konum parametresi) bulunmaktadır. Log-Normal (3P)'nin olasılık yoğunluk fonksiyonu ile kümülatif yoğunluk fonksiyonu sırasıyla denklem 3 ve 4'de belirtilmiştir

Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu:

$$f(x; \mu, \sigma, \gamma) = \frac{e^{-\frac{(\ln(x-\gamma)-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{(x-\gamma)\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (3)$$

Kümülatif Yoğunluk Fonksiyonu

$$F(x; \mu, \sigma, \gamma) = \Phi\left(\frac{\ln(x-\gamma) - \mu}{\sigma}\right) \quad (4)$$

### 2.2.3. Log-Lojistik dağılım

Bu dağılım Weibull dağılımına alternatif bir dağılımdır. İki parametrelidir. Log-Lojistik dağılımı sürekli ve çarpık bir dağılımdır. Yukarıda da bahsedildiği gibi lojistik dağılımdan dönüştürülmüştür. Bu dağılım seyahat süresi dağılımı dışında hidroloji, ekonomi ve aktüerya alanlarında da kullanılmaktadır [16]. Dağılımda ki  $x$  değişken,  $\mu$  şekil parametresi,  $\sigma$  ölçüm parametresidir. Log-Lojistik dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu ile kümülatif yoğunluk fonksiyonu sırasıyla denklem 5 ve 6'da belirtilmiştir.

Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu

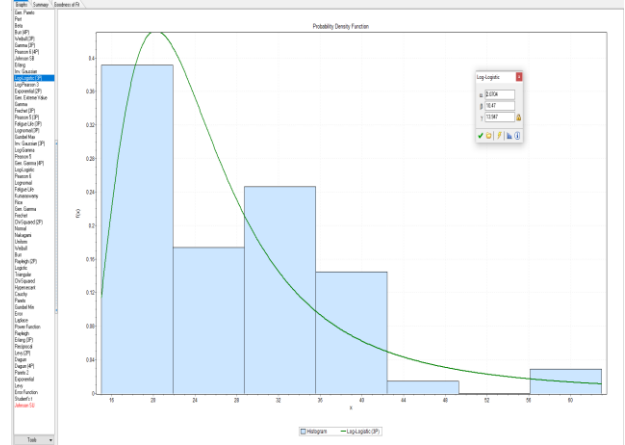
$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{\left(\frac{\mu}{\sigma}\right) \left(\frac{x}{\sigma}\right)^{\mu-1}}{\left(1 + \left(\frac{x}{\sigma}\right)^\mu\right)^2} \quad (5)$$

Kümülatif Yoğunluk Fonksiyonu

$$F(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{1 + \left(\frac{x}{\sigma}\right)^\mu} \quad (6)$$

### 2.2.4. Log-Lojistik (3P) dağılım

Log-Normal (3P)'de olduğu gibi bu dağılımda da konum parametresi ( $\gamma$ ) bulunmaktadır. Örnek olarak pazartesi 12:30-12:45 arası da bu dağılıma uymaktadır. Bu dağılımın Easy-fit gösterimi Şekil 6'de gösterilmiştir. Dağılımda  $\alpha$  ölçüm parametresi,  $\beta$  şekil parametresi,  $\gamma$  ise konum parametresidir. Log-Lojistik (3P)'nin olasılık yoğunluk fonksiyonu ile kümülatif yoğunluk fonksiyonu sırasıyla denklem 7 ve 8'de belirtilmiştir.



Şekil 2. Easy-fit programından bir görüntü (Pazartesi 12:30-12:45 zaman dilimine ait)

Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu

$$f(x; \alpha, \beta, \gamma) = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{x-\gamma}{\beta}\right)^{\alpha-1} \left(1 + \left(\frac{x-\gamma}{\beta}\right)^\alpha\right)^{-2} \quad (7)$$

Kümülatif Yoğunluk Fonksiyonu

$$F(x; \alpha, \beta, \gamma) = \left(1 + \frac{\beta}{x-\gamma}\right)^\alpha \quad (8)$$

### 2.2.5. Weibull dağılım

Sürekli bir dağılım olan Weibull dağılımı pozitif değerler almaktadır. Tıp ve jeofizik alanlarında kullanılmaktadır [17]. Bu dağılımda  $x$  değişken,  $k$  şekil parametresi,  $\lambda$  ölçek parametresidir. Weibull dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu ile kümülatif yoğunluk fonksiyonu sırasıyla denklem 9 ve 10'da belirtilmiştir.

Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu:

$$f(x; k, \lambda) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^k} \quad (9)$$

Kümülatif Yoğunluk Fonksiyonu:

$$F(x; k, \lambda) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^k} \quad (10)$$

### 2.2.6. Gamma dağılımı

Gamma dağılımı pozitif değerlerin analizinde kullanılan sürekli bir dağılımdır. Sağlık, fen bilimleri gibi alanlarda kullanılmaktadır [18]. Bu dağılımda  $x$  değişken,  $k$  şekil parametresi,  $\theta$  ölçek parametresidir. Gamma dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu ile kümülatif yoğunluk fonksiyonu sırasıyla denklem 11 ve 12'de belirtilmiştir.

Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu:

$$f(x; k, \theta) = x^{k-1} \frac{e^{-x/\theta}}{\theta^k \Gamma(k)} \quad (11)$$

Kümülatif Yoğunluk Fonksiyonu:

$$F(x; k, \theta) = \frac{\Gamma(x(k))}{\Gamma(k)} = \frac{\int_0^x t^{k-1} e^{-t} dt}{\int_0^\infty t^{k-1} e^{-t} dt} \quad (12)$$

### 2.2.7. Burr dağılımı

Negatif olmayan değerler için sürekli bir dağılımdır. Rüzgâr enerji potansiyeli tahmin etmede [19] ve aktüerya alanında kullanılmaktadır [20]. Bu dağılımda  $x$  değişken,  $c$  ve  $k$  parametreleri de şekil parametresidir. Burr dağılımının olasılık yoğunluk fonksiyonu ile kümülatif yoğunluk fonksiyonu sırasıyla denklem 13 ve 14'de belirtilmiştir.

Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu:

$$f(x; c, k) = ck \frac{x^{c-1}}{(1+x^c)^{k+1}} \quad (13)$$

Kümülatif Yoğunluk Fonksiyonu:

$$F(x; c, k) = 1 - (1+x^c - k) \quad (14)$$

### 2.3. Seyahat süresi güvenirligi

Farklı seyahat süresi güvenirligi ölçüm yöntemleri bulunmaktadır. Bu makale kapsamında seyahat sürelerinin 95'lik yüzdeleri (95th percentile), tampon zaman indeksi (buffer time index) ve planlanan zaman indeksi (planning time index) değerlendirilmiştir.

İlk güvenirlilik ölçüm yöntemi olarak 95'lik yüzdendir. Yapılan tüm yolculuk süreleri tek bir kümede toplansa, bu değer kümedeki bütün değerlerin %95'inden daha büyüktür. Bir başka deyişle, bu değer üstünde yolculuk süresinin gözlemlenmesinin olasılığı %5'dir [10].

Tampon zaman indeksi, seyahat edenlerin gitmek istedikleri yere zamanında varmaları için ortalamaya eklenmesi gereken ek zamanı verir. Bu ek zaman beklenmeyen gecikmeleri ifade etmektedir. Tapon

zaman indeksinin hesaplanması denklem 15'de belirtildiği gibidir.

$$\frac{\sum_{n=1}^N (SSw, x, 95th - \overline{SSw, x})}{SSw, x} \quad (15)$$

Denklemden belirtilen SS seyahat süresini,  $w$  haftanın günlerini,  $x$  ise zaman dilimlerini belirtmektedir.  $SSw, x$  ise ilgili gün ( $w$ ) ve zaman dilimindeki ( $x$ ) ortalama seyahat süresini, göstermektedir. Bu indeksin süreye çevrilmesi için ortalama değer ile çarpılması gerekmektedir. Örneğin, ortalama seyahat süresinin 20 dakika olduğu bir yolculukta tampon zaman indeksi 0.78 çıktığında, ortalama değeri eklenmesi gereken süre 15.6 olur.

Planlama zaman indeksi, tampon süresi dâhil edildiğinde planlanması gereken toplam seyahat süresini belirtir. Tampon zaman indeksi, gerekli ek zamanı gösterirken, planlanan zaman indeksi gereken toplam seyahat süresini içermektedir. Ayrıca planlanan zaman indeksi hem beklenmeyen gecikmeleri hem de tipik gecikmeleri içermektedir. Bu indeksin hesaplanabilmesi için serbest akış süresinin hesaplanması gerekmektedir. Planlama zaman indeksinin hesaplanması denklem 16'da gösterildiği gibi yapılmaktadır.

$$\frac{\sum_{n=1}^N SSw, x, 95th}{serbest akış seyahat süresi} \quad (16)$$

Bu indeksin de süreye çevrilebilmesi için serbest akış seyahat sürelerinin planlanan zaman indeksiyle çarpılması gerekmektedir. Örneğin serbest akış zamanı 16 dakika, planlanan zaman indeksi de 2.68 çıkarsa planlanması gereken süre 43 dakika olmaktadır.

### 3. Bulgular

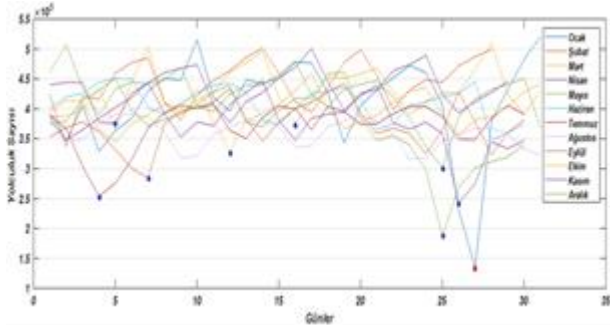
Bu çalışmada seyahat süresi dağılımının ve seyahat süresi güvenirliginin tespiti için New York şehrinin 2015 yılına ait sarı taksi verisi analiz edilmiştir. Bu veriye internet üzerinden açık bir şekilde erişmek mümkündür [21]. Her iki yolculuk için id numarası, yolculuğun başladığı/tamamlandığı konum/saat, toplam tutar, kaç kişinin yolculuk ettiği ve ne kadar yol gidildiği gibi özniteliklerin olduğu veride toplamda on dokuz öznitelik bulunmaktadır. Veri setinde 2015 yılına ait toplamda yaklaşık 144 milyon yolculuk analiz edilmiştir. Bu büyük veri Python aracılığıyla PostgreSQL veri tabanından haftanın her gününü 07:00-19:00 arasında 15 dakika zaman aralıklarında dosyalayacak şekilde çekilmiştir.

Taksi veri setinin indirilebileceği web sayfasından New York taksi bölgelerini içeren shapefile dosyası da değerlendirilmiştir. Bu dosyaya göre New York 263 bölgeye ayrılmıştır. En çok yolculukların yapıldığı bölge ise Manhattan bölgesidir. Analizde



kullanılan veriler New York'un en önemli hava limanlarından John F. Kennedy ve LaGuardia havalimanları arasındaki yolculuk sürelerine odaklanmıştır. Ancak, önerilen metodoloji geliştirilebilir ve herhangi iki bölge arasında da aynı analiz tekrar edilebilir. İncelene zaman aralığı 15 dakikalık zaman dilimlerine bölündüğünden, bir günde 48 zaman dilimi ortaya çıkmaktadır. Bunu bir matris olarak düşünürsek 48x7 boyutlu bir matris oluşmaktadır. Bir başka deyişle, toplamda 336 test yapılmıştır.

Veriler detaylı incelendiğinde her ay belirli gün veya günlerde artış ya da azalışlar olmaktadır. Yolculuk sayılarındaki değişim Şekil 7'te gösterilmiştir. New York için özel olan günlerde örneğin Ocak ayının 19'u Martin Luther King'in doğum gününde, 17 Mart St.Patrick gününde, 5 Nisan Paskalya Bayramında, 4 Temmuz Bağımsızlık günü gibi özel günlerde taksi kullanımını düşürmüştür. 14 Şubat Sevgililer gününde ve 17 Ekim Sweetest gününde ise taksi kullanımını artırmıştır. Yıl içerisinde en fazla düşüş 27 Ocak günü, en fazla artışta 31 Ocak günü olmuştur. Ayrıca hafta içi hafta sonuna göre ve kış aylarında yaz aylarına göre daha fazla yolculuk yapıldığı görülmüştür. Yukarıda belirtildiği gibi, taksi kullanımında düşüş olan özel günler daha sonra serbest akış zamanını hesaplamak için kullanılacaktır.

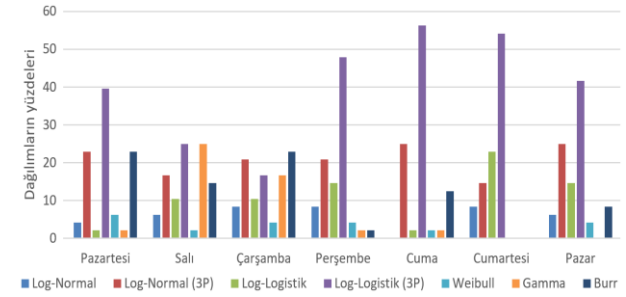


Şekil 3. Yıl içerisinde yapılan yolculuk sayısının aylara göre değişimi ve serbest akış süresi hesaplanması için kullanılan günler

### 3.1. Seyahat süresi dağılımı

Haftanın her günü için tüm zaman aralıkları için seyahat süresinin baskın dağılımı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 8'te sunulmuştur ve buna göre pazartesi, perşembe, cuma, cumartesi ve pazar günleri Log-Logistik (3P) dağılımına uyum sağlamaktadır. Salı günü yarı yarıya Log-Logistik (3P) ve Gamma dağılımına uymaktadır. Çarşamba günü ise en iyi Burr dağılımına uyum sağladığı söylenebilir. Bu duruma göre salı ve çarşamba günlerinin birbirinden farklı olduğu belirtilebilir. Ayrıca dağılımlar arasında en az Gamma dağılımının uyum sağladığı da gözlemlenmektedir. Buradan da görülmektedir ki haftanın her gününün birbirinden bağımsız düşünülmesi daha fayda olacaktır. Böylece hafta içi yolculukları ve hafta sonu gibi genelleştirmeler

yerine, her günün ayrı modellenmesinin daha doğru bir yaklaşım olacağı belirmektedir.



Şekil 4. Dağılımların yüzdelik gösterimi

### 3.2. Seyahat süresi dağılımı

Bu kısımda seyahat süresi güvenilirlik ölçümlerinden, seyahat süresi indeksi, tampon indeksi ve planlanan zaman indeksinin etkinliği araştırılmıştır.

#### 3.2.1. Serbest akış seyahat süresi hesaplanması

New York'ta bazı özel günlerde taksi kullanım sayısı azalmaktadır. Bu günler de serbest-akış zamanı ölçülebilir. Serbest akış seyahat zamanı (free-flow travel time), yolların daha boş olduğu zamanlardaki seyahat sürelerini temsil etmektedir. Bu ölçümün doğru olması için birden fazla gün kullanılmıştır. Bu günler:

- 19 Ocak: Martin Luther King'in doğum günü
- 17 Mart: St.Patrick günü
- 5 Nisan: Paskalya
- 25 Mayıs: Anma günü
- 4 Temmuz: Bağımsızlık günü
- 7 Eylül: İşçi Bayramı
- 12 Ekim: Kolomb Günü
- 26 Kasım: Şükran günü
- 25 Aralık: Noel

Bu günler Şekil 7'te mavi noktayla işaretlenmiştir. Mavi noktaların dışında ki kırmızı nokta ise 27 Ocak gününü göstermektedir. Nitekim o günde de düşüş yaşanmıştır. Ancak bu düşüş o günlerde gerçekleşen kar fırtınasından kaynaklanmaktadır. Bir başka deyişle diğer özel günler gibi her sene aynı gün düşüş yaşanmayabilir. Onun için 27 Ocak günü serbest akış zamanı hesaplamaya katılmamıştır.

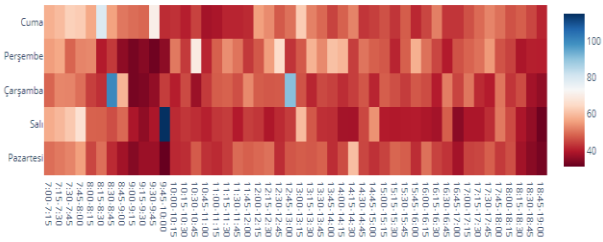
Serbest akış zamanını ölçmek için yukarıda bahsedilen günleri diğer günlerdeki gibi 15 dakikalık aralıklarla 7:00- 19:00 arasında olmak üzere toplanmıştır ve her bir zaman aralığı için ortalama seyahat süresi bulunmuştur. Bu sürelerle serbest akış seyahat süreleri denilebilir.

#### 3.2.2. Serbest akış seyahat süresi hesaplanması

Ölçümlerin sonuçları sıcaklık haritası (heatmap) olarak gösterilmiştir. Sıcaklık haritasına göre mavi ve koyu mavi renkli olanlar seyahat süresi

güvenirliğinin düşük olduğu zaman aralıklarını göstermektedir. Şekil 9'de gösterildiği gibi salı günü 9:45-10:00, çarşamba 8:30-8:45, 12:45-13:00 ve cuma 8:15-8:30 da yaşanabilecek en kötü seyahat süreleri fazla olan zaman dilimleridir. Bu zaman dilimleri daha detaylı incelendiğinde salı günü 9:45-10:00 arası 95'lik yüzdeyi 46 yolculuktan iki yolculuk aşmıştır ve bu iki yolculuğun aynı günlerde olmadığı görülmüştür.

Seyahatlerin 95'lik yüzdeleri



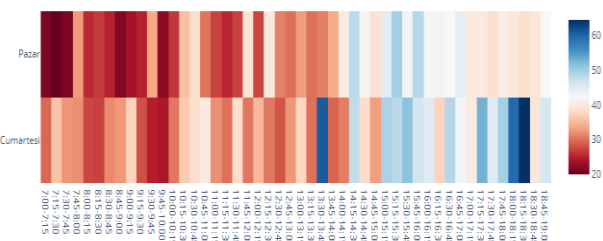
Şekil 5. Hafta içi için seyahatlerin 95'lik yüzdeleri

Çarşamba 8:30-8:45 zaman dilimi incelendiğinde ise 65 yolculuktan üç yolculuk 95'lik yüzdeyi aşmaktadır ve bu yolculukların ikisinin aynı ay içinde olduğu ama aynı gün içerisinde olmadığı görülmüştür.

Aynı ay içerisinde olan yolculuklardan biri 2 Aralık diğer ise 20 Aralık tarihindedir. Çarşamba 12:45-13:00 aralığında ise toplam 74 yolculuktan üçü 95'lik yüzdeyi aşmaktadır ve bu yolculuklardan ikisi aynı gün (28 Ekim) öğle saatlerinde çok yakın saatlerde gerçekleşmektedir. Hafta içi bir diğer incelemeye değer zaman aralığı ise cuma 8:15-8:30 arasındadır. Bu aralıkta 89 yolculuktan dördü 95'lik dilimi aşmaktadır ve bu dört yolculuktan ikisi 8 Mayıs sabah saatlerinde gerçekleşmiştir. Daha detaylı bir inceleme ile belirtilen zaman aralığında trafik kazası gibi beklenmedik bir trafik olayının gerçekleşip gerçekleşmediği incelenebilir

Hafta sonu (Şekil 10) ise cumartesi ve pazar günlerinin öğleden sonraki zamanlarında kötü bir seyahat süresiyle karşılaşılması olasıdır.

Seyahatlerin 95'lik yüzdeleri



Şekil 6. Hafta sonu için seyahatlerin 95'lik yüzdeleri

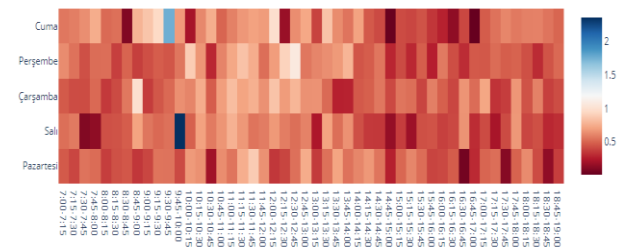
Cumartesi 18:15-18:30 arasında hafta sonu için en fazla olan süre bu zaman dilimindedir. Bu zaman dilimi de ayrıntılı incelendiğinde yirmi iki yolculuktan bir tanesi 95'lik dilimi aşmaktadır. Hafta

sonu ikinci en kötü seyahat süresi ise cumartesi günü 13:30-13:45 arasındadır. Bu aralıktaki 75 yolculuğun dördü 95'lik zaman dilimini aşmaktadır ve bu dört yolculuktan ikisi aynı güne denk gelmektedir. 16 Mayıs tarihine denk gelen iki yolculuk öğle saatlerinde aralarında yaklaşık on dakikalık farkla hareket etmektedirler. Aynı günlere denk gelen yolculukların hepsine bakıldığında denk geldiği günlerle ilgili herhangi özel bir şey bulunmamaktadır. Bu gecikmeler kazalardan, yol çalışmalarından ya da başka bir nedenden dolayı olabilir.

### 3.2.3. Tampon zaman indeksi

Tampon zaman indeksinin hafta içi değerleri Şekil 11'da gösterilmiştir.

Tampon Zaman İndeksi

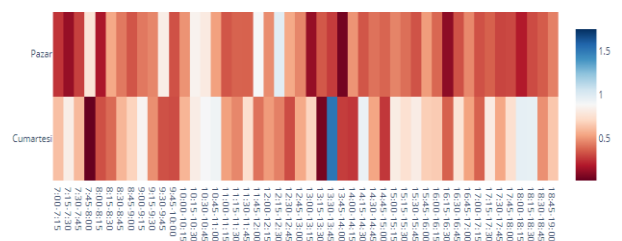


Şekil 11. Hafta içi için seyahatlerin tampon zaman indeksi

Bu değerlere göre hafta içi ortalamaya eklenmesi gereken en çok zaman salı günü 9:45-10:00 arasındadır. Orana göre gezi ortalama değerinden yaklaşık iki kat daha uzun sürebileceğini gösteriyor. Bu zaman diliminden sonra ikinci olarak cuma günü 9:30-10:00 arası gelmektedir. Çarşamba ve perşembe günleri öğle saatleri için de eklenmesi gereken zamanın fazla olduğu söylenebilir. Ortalamaya en az eklenmesi gereken zaman dilimi de cuma günü 16:45-17:00 saat dilimidir. Genel olarak da sabah saatleri akşam saatlerine göre daha az eklenmesi gereken zaman olduğu görülmüştür.

Şekil 12'da gösterildiği üzere cumartesi günü 13:30-13:45 arası ortalama en fazla eklenmesi gereken zaman oluşmaktadır. Bu değer hafta içi eklenecek değer neredeyse yarısı kadardır. En az eklenmesi gereken zaman ise yine cumartesi günü 7:45-8:00 arasındadır

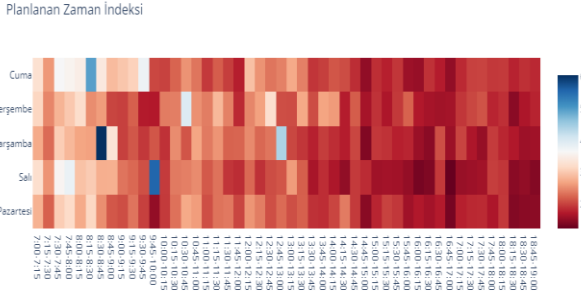
Tampon Zaman İndeksi



Şekil 12. Hafta sonu için seyahatlerin tampon zaman indeksi

### 3.2.4. Planlanan zaman indeksi

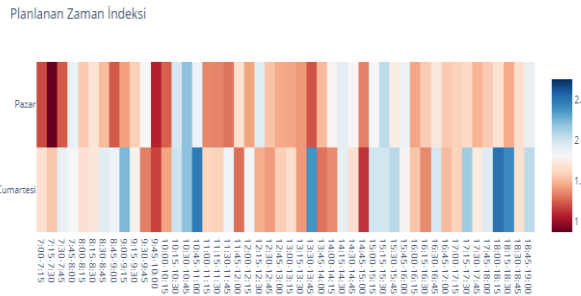
Hafta içi planlanan zaman indeksinin değerleri Şekil 13'de sunulmaktadır. Sonuçlara göre planlanan zaman indeksinin en fazla olduğu zaman dilimi çarşamba günü 8:30-8:45 arasındadır. Tampon zaman indeksinin en fazla olduğu gün ve zaman dilimi planlanan zamanda da yüksektir.



Şekil 13. Hafta içi için planlanan zaman indeksi

Bu da güvenilirlik ölçümlerinin birbirleriyle ilişkili olduklarını göstermektedir. Hafta içi en düşük değer ise salı günü 16:45-17:00 arasındadır.

Şekil 14'de hafta sonu değerleri için baktığımızda da cumartesi günü 18:00-18:15 arası en fazla, pazar da 7:15-7:30 arası en az değeri göstermektedir.



Şekil 14. Hafta sonu için planlanan zaman indeksi

## 4. Tartışma ve Sonuç

Gelişen sensör teknolojisi sayesinde, şehir içi ulaşım ağlarının daha etkin bir şekilde yönetilmesinin önü açılmaktadır. Elde edilen büyük ulaşım veri setleri sayesinde daha etkin bir şekilde seyahat süresi dağılımı ve güvenilirliği tespit edilebilmektedir. Böylece daha etkin bir ulaşım planlaması yapılabilir ve trafik sıkışıklığına bağlı gecikmelerin önüne geçilebilir. New York şehrine ait yaklaşık 144 milyon yolculuğun analiz edilmesi sonucunda seyahat sürelerinin Log-Lojistik(3P) dağılımı ile modellenebileceği görülmektedir. Bunun yanında haftanın her bir günün aynı dağılmadığı, çarşamba ve salı günlerinin farklı olduğu da görülmektedir. Seyahat süresi güvenilirliklerine bakıldığında da salı ve çarşamba günlerinde eklenmesi gereken sürenin diğer hafta içi günlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da birçok mevcut çalışmada olan hafta-içi günlerin aynı değerlendirilebileceği varsayımıyla çelişmektedir.

Tampon zaman indeksinde salı günü ortalamaya eklenmesi gereken zaman en fazladır. Bu planlanan zaman indeksi ölçümünde de belirgin olarak aynı olduğu görülmüştür. Sabah saatleri dışında hafta içi pazartesi ve salı günleri hemen hemen aynı planlanan zamanları takip etmektedirler. Hafta sonu cumartesi günü 13:30-13:45 arasında da ortalamaya eklenmesi gereken zaman en fazladır. Planlanan zaman indeksi de bunu desteklemektedir. Buna göre tampon zaman indeksi ölçümleri ile planlanan zaman indeksi ölçümlerinin birbirleriyle tutarlı oldukları da söylenebilir.

Genel olarak seyahat süreleri ölçümlerinin birbirleriyle ilişkili olduğu söylenebilir; ancak kimi durumlarda da ölçümler arasında tutarsızlıklar da olabilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre hafta içi güvenilirliğin fazla olduğu günler perşembe ve pazartesi günleridir, hafta sonu ise pazar günü cumartesi gününe göre daha fazla güvenilirliğe sahiptir.

Gelecek çalışma olarak ise, sadece başlangıç ve bitiş noktası değil de tüm yolculuğun kaydedildiği veri setlerinin incelenmesi ile, yol bazında seyahat süresi güvenilirliği çalışmaları gerçekleştirilebilir.

## Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 118Y282 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

## Kaynakça

- [1] Taylor, M. A. P. 1982. Travel Time Variability-The Case of Two Public Modes. *Transportation Science*, 16, 507-521.
- [2] Mazloumi, E., Currie, G., Rose, G. 2010. Using GPS Data to Gain Insight into Public Transport Travel Time Variability. *Journal of Transportation Engineering*, 136, 623-631.
- [3] Kieu, L.-M., Bhaskar, A., Chung, E. 2015. Public Transport Travel-Time Variability Definitions and Monitoring. *Journal of Transportation Engineering*, 141, 04014068.
- [4] Chen, P., Tong, R., Lu, G., Wang, Y. 2018. Exploring Travel Time Distribution and Variability Patterns Using Probe Vehicle Data: Case Study in Beijing. *Journal of Advanced Transportation*. 1-13.
- [5] Singh, V. P., Guo, H., Yu, F. X. 1993. Parameter estimation for 3-parameter log-logistic distribution (LLD3) by Pome. *Stochastic Hydrology and Hydraulics*, 7, 163-177.
- [6] Durán-Hormazábal, E., Tirachini, A. 2016. Estimation of travel time variability for cars, buses, metro and door-to-door public transport trips in Santiago, Chile. *Research in Transportation Economics*, 59, 26-39.

- [7] Taylor, M. A. P., Susilawati. 2012. Modelling Travel Time Reliability with the Burr Distribution. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*, 54, 75-83.
- [8] Özuysal, M., Çalışkanelli, S. P., Tanyel, S. 2016. A discussion on the dwell time values at bus stops. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 22, 460-467.
- [9] Yazici, M. A., Kamga, C., Mouskos, K. C. 2012. Analysis of Travel Time Reliability in New York City Based on Day-of-Week and Time-of-Day Periods. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2308, 83-95.
- [10] Higatani, A., Kitazawa, T., Tanabe, J., Suga, Y., Sekhar, R., Asakura, Y. 2009. Empirical Analysis of Travel Time Reliability Measures in Hanshin Expressway Network. *Journal of Intelligent Transportation Systems*, 13, 28-38.
- [11] Pu, W. 2011. Analytic Relationships between Travel Time Reliability Measures. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2254, 122-130.
- [12] Van Lint, J. W. C., Van Zuylen, H. J., Tu, H. 2008. Travel time unreliability on freeways: Why measures based on variance tell only half the story. *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, 42, 258-277.
- [13] Hochmair, H. H. 2016. Spatiotemporal Pattern Analysis of Taxi Trips in New York City. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2542, 45-56.
- [14] Demir, E., Saatçioğlu, Ö., İmrol, F. 2016. Uluslararası Dergilerde Yayımlanan Eğitim Araştırmalarının Normallik Varsayımları Açısından İncelenmesi, 19s.
- [15] Fowlkes, E. B., Srivastava, V. K., Giles, D. E. A., Walker-Smith, M., Basford, K. E. Lognormal Distributions, 408s.
- [16] Lima, S. R., Cordeiro, G. M., Lima, S. R., Cordeiro, G. M. 2017. The Extended Log-Logistic Distribution: Properties and Application. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 89, 3-17.
- [17] Lai, C.-D., Murthy, D. N., Xie, M. 2006. Weibull Distributions and Their Applications. In *Springer Handbook of Engineering Statistics*, ed. Pham, H., pp 63-78. Springer London, London. doi:10.1007/978-1-84628-288-1\_3.
- [18] Demirci Biçer, H., Biçer, C. 2017. Gamma ve Weibull Dağılımları Arasında Kullback-Leibler Uzaklığına Dayalı Ayrım. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 500-505.
- [19] Mert, İ., Karakuş, C. Burr Dağılımı Kullanılarak Rüzgâr Enerjisi Potansiyeli Tahmini, 8s.
- [20] Das, J., Nath, D. 2016. Burr Distribution as an Actuarial Risk Model and the Computation of Some of Its Actuarial Quantities Related to the Probability of Ruin. *Journal of Mathematical Finance*, 6, 213-231.
- [21] About TLC- TLC. Available from <https://www1.nyc.gov/site/tlc/about/tlc-trip-record-data.page> (Erişim Tarihi: 30.05.2020).

## Türkçe Otel Yorumlarıyla Eğitilen Kelime Vektörü Modellerinin Duygu Analizi ile İncelenmesi

Hüseyin AHMETOĞLU<sup>1</sup>, Resul DAŞ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mardin Artuklu Üniversitesi, Midyat Meslek Yüksekokulu, Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, 47500, Mardin, Türkiye  
<sup>1</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4320-0198>)

<sup>2</sup>Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye  
<sup>2</sup>(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6113-4649>)

(Alınış / Received: 11.11.2020, Kabul / Accepted: 19.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Doğal dil işleme,  
Veri kazıma,  
Duygu analizi,  
Yinelenen yapay sinir ağı,  
Word2Vec,  
Kelime gömme

**Özet:** Doğal dil işlemenin ve metin sınıflandırmanın önemli araştırma alanlarından biri de duygu analizidir. Bu alanda çalışmalar hızla büyümektedir. Bu teknik dijital yaşamın her çeşit uygulama alanında kendini göstermektedir. Duygu analizi için geliştirilen birçok teknik vardır ancak son zamanlarda doğal dil işlemenin kelime vektör modeli metotları duygu analizinde yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Word2Vec kelimeleri anlamlı vektörlere dönüştürebilen en kullanışlı kelime vektör modeli yöntemleri arasındadır. Bu yöntem ile kelime vektörleri oluşturabilmek için büyük kelime havuzlarına ihtiyaç vardır. Önceden eğitilmiş modeller duygu analizinde daha doğru sonuçlara ulaşabilmeyi mümkün kılarlar. Bu çalışmada duygu analizinde incelenmek üzere, onaylanmış kullanıcıların Türkçe otel yorumları veri kazıma yöntemleri ile toplanmıştır. Elde edilen bu özgün veriler Word2Vec ile eğitilerek kelime vektörleri oluşturulmuştur. Bu vektörler ile tekrarlanan yapay sinir ağının bir çeşidi olan geçitli tekrarlayan birimler ile bir sınıflandırma modeli geliştirilmiştir. Daha geniş kelime torbalarıyla eğitilmiş kelime vektörleri ile rastgele değerler atanarak oluşturulan vektörler, aynı derin öğrenme yöntemiyle yeniden incelenmiş ve elde edilen sınıflandırma başarıları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre özel alandan bağımsız, daha geniş kapsamlı kelime torbalarının sınıflandırma başarısını artırdığı gözlemlenmiştir.

## Investigation of Word Vector Models Trained with Turkish Hotel Comments by Sentiment Analysis

### Keywords

Natural language processing,  
Data scraping,  
Sentiment analysis,  
Recurrent neural networks,  
Word2Vec,  
Word embeddings,

**Abstract:** One of the important research areas of Natural Language Processing and text classification is sentiment analysis. Studies in this area are growing rapidly. This technique manifests itself in all kinds of applications of digital life. There are many techniques developed for sentiment analysis, but recently, word embedding methods of natural language processing have become widely used in sentiment analysis. Word2Vec is one of the most useful word embedding methods that can convert words into meaningful vectors. In order to create word vectors with this method, large word pools are needed. Pre-trained models make it possible to achieve more accurate results in sentiment analysis. In this study, Turkish hotel reviews of approved users were collected by data scraping methods for examination of sentiment analysis. Obtained from the original data by training with Word2Vec word vectors were created. With these vectors, a classification model has been developed with Gated Recurrent Unit which is a kind of Recurrent Neural Networks. The vectors formed by assigning random values to wider corpus-trained word vectors were re-examined with the same deep learning method and the obtained classification successes were compared. According to the results, it was observed that the broader corpus independent of the private area increased the success of classification.

### 1. Giriş

Duygu analizi, duygusal durumları ve subjektif bilgileri sistematik olarak tanımlamak, çıkarmak, ölçmek ve incelemek için doğal dil işleme, metin analizi, hesaplama,

dilbilimi ve biyometri kullanımı anlamına gelir. Duygu analizi işletmelerin reklam ve pazarlama süreçlerinden sosyal medyadaki alışkanlık analizlerine, bir markanın duyarlılık analizinden, hükümetlerin politik karar alma

süreçlerine kadar birçok alanda önemli rol oynayan pratik bir tekniktir. Duygu analizinde temel görev, verilen bir metnin hangi kutupta yer aldığı belge veya cümle düzeyinde sınıflandırmaktır. Bir belgede ifade edilen görüşün veya bir cümlenin; olumlu, olumsuz veya nötr olup olmadığı duygu analizi işlemleri ile belirlenebilir. Gelişmiş düzeydeki duygu analizleri metinlerdeki duygu durumlarını kızgın, üzgün ve mutlu gibi duygusal durumlara ayırabilir. Metinden duygu analizi yapılırken; veri seti içerisindeki etkisiz kelimeler filtrelenir, her kelimenin sayısal temsili için gösterimler gerçekleştirir, sözcük temsilleri ile kelime modeli eğitilir, bu model yardımıyla her kelimenin vektör karşılıkları belirlenir, bu vektörler kullanılarak sınıflandırma modeli eğitilir ve son olarak bu model yardımıyla duygu sınıflandırması gerçekleştirilir.

Duygu analizinde kullanılmak üzere çok çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Makine öğrenmesi ve özellikle son yıllarda derin öğrenme tekniklerine dayalı sistemler duygu analizinde etkili olarak kullanılmaktadır. Metinden duygu analizi işlemlerinde her kelimenin bir vektör şeklinde gösterimi ile matematiksel temsil elde edilebilir. Kelime vektör modeli uygulamaları sözcüklerin ve belgelerin vektör şeklinde gösterimini sağlayan gözetimsiz derin öğrenme teknikleridir. Bu yöntemler, kelimeler arasındaki sözdizimsel ve anlamsal ilişkileri yakalayabilme yeteneklerinden dolayı metin sınıflandırmada ve duygu analizinde büyük ilgi görmüştür. Derin öğrenmenin en başarılı kelime vektör modeli yöntemlerinden biri Word2Vec'tir [1]. Araştırmacılar bu yöntemi kullanarak duygu analizinde çeşitli uygulamalar geliştirmişlerdir.

Duygu sınıflandırma teknikleri sözlük temelli yöntemler ve makine öğrenimi yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılabilir. Makine öğrenmesi yöntemlerinin temelini de derin öğrenme oluşturmaktadır [2], [3]. Sözlük temelli duygu analizi yöntemleri pozitif ve negatif çağrışımlara sahip sözcük ve cümlelerin listesine dayanmaktadır. Bu yöntemde her bir kelimenin negatif ve pozitif duyarlılık değerleriyle elde edilmiş bir sözlüğe ihtiyaç vardır. Bu yaklaşımla geliştirilen yöntemler basit, ölçeklenebilir ve hesaplama açısından verimlidirler [4], [5], [6]. Derin öğrenme yöntemlerinin doğal dil işlemede aldığı roller son zamanlarda büyük bir artış göstermiştir. Doğal dil işlemedeki (Natural Language Processing-NLP) derin öğrenme yöntemlerinde kelime vektörü kullanımı büyük bir artış göstermiştir [7]. Word2Vec ve GloVe gibi kelime vektör modeli algoritmaları, kelimeleri anlamlı vektörlere dönüştürebilen derin öğrenme teknikleridir. Bu algoritmalar kelimeleri sürekli vektörler şeklinde gösterebilirler. Kelimelerin vektör gösterimleri metin sınıflandırma, kümeleme ve bilgi almada çok kullanışlıdır. Kelime vektör modeli teknikleri, sözcük torbaları gösterimine kıyasla bazı avantajlara sahiptir. Örneğin, anlamı yakın olan kelimeler bu vektörel gösterim sayesinde birbirlerine matematiksel olarak daha yakın hale gelmişlerdir. Bu vektörel gösterim aynı zamanda kelimelerin daha küçük boyutlarda temsil edilmesini ve böylece işlem kabiliyeti kazanmalarına olanak sağlamaktadır [1].

Kelime vektör modellerinin doğruluğu, model eğitilirken kullanılan kelime torbasının büyüklüğüyle doğru orantılıdır. Tang ve ark. [8] Twitter için bir duygu analizi çalışması yapmışlar ve özel bir kelime vektör modeli yöntemi önermişlerdir. Severyn ve Moschitti [9] 50 Milyon tweet ile bir kelime torbası oluşturup Word2Vec ile eğitmişlerdir. Önceden eğitilmiş bu kelime vektörlerini evrişimli bir sinir ağına (Convolutional Neural Network-CNN) girdi olarak uygulamışlardır. Fu ve ark. [10] duygu analizi için özyinelemeli otomatik kodlayıcıyı kullanmışlardır. Kelime vektörleri için İngilizce ve Çince Wikipedia kelime torbasını Word2Vec ile eğitmişlerdir. Qin, Xu ve Guo [11], Word2Vec algoritmasını kullanarak 408 milyon kelimeye sahip olan Wikipedia kelime torbasını eğiterek kelime vektörleri oluşturmuşlardır. Önceden eğitilmiş olan vektörleri kullanarak CNN için girdi katmanı olarak kullandılar. Kim, [12] yine önceden eğitilmiş Word2Vec vektörlerini CNN için girdi olarak kullanmış ve duygu analizi başarısını artırmıştır. Rezaeinia ve ark. [13] kelime vektörleri için yeni bir yöntem önermişlerdir. Önerilen bu yöntemin başarı sonuçlarını diğer yöntemlerle karşılaştırmışlardır. Wang ve ark. [14] ise önceden eğitilmiş vektörleri, en-boy düzeyindeki duygu analizi için dikkat temelli Uzun kısa süreli bellek (Long short-term memory-LSTM) modelinin girdileri olarak uygulamışlardır. LSTM ve GRU gibi tekrarlanan yapay sinir ağı (Recurrent Neural Networks-RNN) tiplerinin kullanılmasındaki amaçlardan biri de RNN'nin değişken uzunluktaki girdilerde öğrenmenin son derece zor ve uzun gerçekleşmesidir. Değişken uzunluklu girdiler, sabit boyutlu bağlam pencereleri ile çözülebilir ancak bağlam pencereleri uzun süreli anlam ilişkilerini yakalayamaz. [15]

Bu çalışmada ise web ortamından toplanmış onaylı Türkçe otel yorumları, yorumların olumlu-olumsuz olma durumlarına göre etiketlenmiştir. Kelime torbası oluşturulmuş ve bu kelime torbası kullanılarak Word2Vec kelime vektörleri elde edilmiştir. Bu kelime vektörleri geçitli tekrarlayan birimler (Gated Recurrent Unit-GRU) için girdi katmanı olarak kullanılmış ve yorumları duygu durumlarına göre sınıflandıran bir model geliştirilmiştir. Sonra Türkçe Wikipedia makaleleri kullanılarak eğitilmiş Word2Vec vektörleri kullanılarak vektör modeli işlemi yeniden yapılmıştır ve bu sefer modele girdi katmanı olarak bu vektörler sunulmuştur. Rastgele oluşturulan kelime vektörleri de modelde kullanılmış ve sonrasında tüm sınıflandırma sonuçları karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan veri seti, veri kazıma yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. Bu veri seti Python'a ait veri işleme kütüphaneleri kullanılarak ön işlemden geçirilmiştir. Word2Vec ile kelime vektörleri oluşturulmuş ve vektörler RNN altındaki GRU ile oluşturulan modele girdi katmanı olarak verilmiştir. Aşağıdaki başlıklarda bu yöntemler açıklanmıştır.

## 2.1. Veri kazıma

Veri kazıma (Data Scraping) özel araçlar kullanılarak web ortamından veri çıkarım işidir. Veri kazıma ile web üzerinde özel amaçlı verilerin toplanması otomatikleşir. Veri çıkarılıp saklandıktan sonra dağıtık halden daha düzenli bir hale geçer. Veri kazıma işlemleri verilerden sonuçlar elde etmek için kullanılır. Bu sonuçlar genelde ticari sonuçlardır. Örneğin bir ürüne ait en düşük fiyat bilgisi web sitelerinden çekilen otomatik fiyat bilgilerinin karşılaştırılması ile bulunabilir. Firmalar bu bilgiler ışığında sattıkları ürünler için değişken fiyat stratejileri belirleyebilirler. Web sitelerinin standart yapısı istenilen verilere ulaşmada kolaylık sağlar. En yaygın metin tabanlı işaretleme dili olan Hiper Metin İşaretleme Dili'nin (HyperText Markup Language-HTML) etiket yapısına hakim olmak bu süreçte önemlidir. Web ortamında veri kazıma işlemleri çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Kullanıcı olay denetimini gerektiren durumlarda devreye bot yazılımları girer. Bu çalışmada gerçekleştirilen daha dar kapsamlı veri kazıma işlemlerinde ise sitenin HTML içeriği indirilmiş ve bu içerik parçalanarak istenilen bilgiler seçilip alınmıştır. Python'un BeautifulSoup kütüphanesi bu iş için kullanılan en güçlü ve en hızlı kütüphanedir [16].

## 2.2. Word2Vec

Word2Vec, kelimeleri vektör uzayında ifade etmeye yarayan gözetimsiz ve tahmin temelli bir derin öğrenme yöntemidir. Google'da araştırmacı Tomas Mikolov ve arkadaşları tarafından 2013 yılında geliştirilmiştir [1]. Word2Vec ile oluşturulan vektörel yapılar üzerine yazılmış araçlar ile anlamsal yönden bir kelimeye en yakın veya en uzak kelimeler listelenebilir ve böylece kelimeler arası analogi kurulabilir.

Tahmini bir kelime vektörü  $\hat{r}$  ve hedef bir kelime vektörü  $w_t$  olarak düşünüldüğünde tahmini vektör ile hedef vektörün olasılık hesabı softmax fonksiyonuna göre Denklem 1 ile hesaplanır.  $W$  tüm hedef vektörlerin kümesidir.

$$P(w_t|\hat{r}) = \frac{\exp(w_t^T \hat{r})}{\sum_{w \in W} \exp(w^T \hat{r})} \quad (1)$$

Word2Vec modellerinin maliyet hesabının minimumlaştırılması Deklem 2 ile gerçekleştirilir.

$$\mathcal{L}(w_t, \hat{r}) = -\log P(w_t|\hat{r}) = \log \left( \sum_{w \in W} \exp(w^T \hat{r}) \right) - w_t^T \hat{r} \quad (2)$$

$\mathcal{L}(w_t, \hat{r})$ 'nin  $w$ 'a göre gradyan hesabı Denklem 3 ile bulunur.

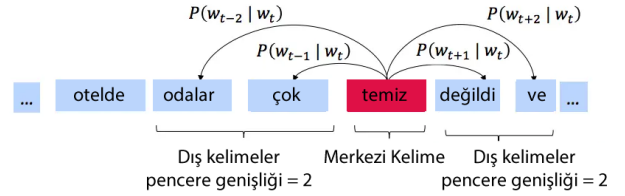
$$g_1(w, w_t, W, \hat{r}) = \frac{\partial}{\partial w} \mathcal{L}(w_t, \hat{r}) = \hat{r} (P(w|\hat{r}) - I\{w = w_t\}) \quad (3)$$

$\hat{r}$ 'ye göre gradyan hesabı ise Denklem 4 ile hesaplanır.

$$g_2(w_t, W, \hat{r}) = \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \mathcal{L}(w_t, \hat{r}) = \sum_{w \in W} [P(w|\hat{r})w] - w_t \quad (4)$$

Word2Vec için modelin yapısını belirleyen en önemli üst parametre pencere genişliği (window size)'dur. Bu parametre bize, metinde vektörel ifadesi belirlenecek merkezi kelimenin sağında ve solunda kaç kelime olabileceğini ifade

eder. Şekil 1'de pencere boyutu 2 seçildiğinde merkezi kelimenin diğer çevre kelimelere göre olasılık hesaplamalarının nasıl gerçekleştiği gösterilmiştir. Word2Vec'in iki farklı alt algoritması vardır. Bunlar CBOW(Continuous Bag of Words) ve Skip-Gram'dır. CBOW ve Skip-Gram modellerinin yapıları birbirlerinden farklıdır. Bu farklılığın ana nedeni girdi ve çıktı katmanlarına verilen verilerdir.



Şekil 1. Pencere genişliği 2 seçildiğinde "temiz" kelimesinin diğer çevre kelimelere göre olasılık durumları

CBOW modelinde pencere genişliğine göre merkez seçilen kelimenin çevresindeki kelimeler girdi katmanını oluşturur. Buna göre bu kelimelerin merkezindeki kelime çıktı katmanında tahmin edilmeye çalışılır. Bu durum Şekil 2'de verilmiştir. CBOW için hedef kelimenin vektörü tüm çevre kelimelerin vektör toplamları alınarak Denklem 5 ile hesaplanır.

$$\hat{r} = \sum_{i-c \leq j \leq i+c, i \neq j} r_j \quad (5)$$

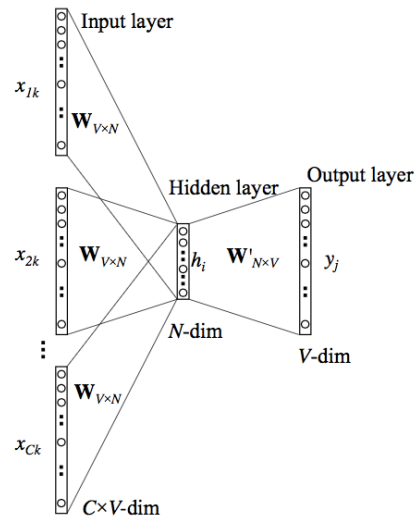
CBOW'un maliyet hesabı Denklem 6 ile yapılır.

$$\mathcal{L}_{CBOW}(c, i) = -\log P(w_i|\hat{r}) \quad (6)$$

Gradyan hesapları ise Denklem 7 ve Denklem 8 ile bulunur.

$$\frac{\partial}{\partial w} \mathcal{L}_{CBOW}(c, i) = g_1(w, w_i, W, \hat{r}) \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_j} \mathcal{L}_{CBOW}(c, i) = g_2(w_i, W, \hat{r}) \quad (8)$$



Şekil 2. CBOW modeli [17]

Skip-Gram modelinde ise yine pencere genişliğine göre merkezdeki kelime girdi katmanını oluşturur ve bu girdi bilgisine göre merkez kelimenin çevresindeki kelimeler çıktı katmanında tahmin edilmeye çalışılır. Bu işlem Şekil 3'te verilmiştir. Skip-Gram için maliyet fonksiyonu Denklem 9 ile hesaplanır.

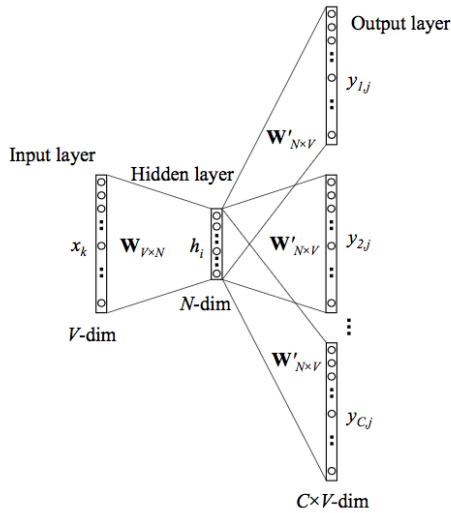
$$\mathcal{L}_{skipgram}(c, i) = \sum_{i-c \leq j \leq i+c, i \neq j} -\log P(w_j | r_i) \quad (9)$$

Gradyan hesapları ise Denklem 10 ve Denklem 11 ile bulunur.

$$\frac{\partial}{\partial w} \mathcal{L}_{skipgram}(c, i) = r_i \sum_{i-c \leq j \leq i+c, i \neq j} g_1(w, w_j, W, r_i) \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_i} \mathcal{L}_{skipgram}(c, i) = \sum_{i-c \leq j \leq i+c, i \neq j} g_2(w_j, W, r_i) \quad (11)$$

Her iki yöntemde de tüm işlemler cümle bitene kadar tekrar edilir. Bir cümleye uygulanan bu işlemler tüm veri setindeki cümlelere de uygulanır. Böylece başlangıçta etiketsiz olarak bulunan veri vektörel olarak haritalanmış olur. Bu model eğitim için kullanmaya hazırdır. CBOW modelleri genel olarak küçük veri setlerinde daha iyi çalışırken, büyük veri setlerinde Skip-gram daha iyi sonuçlar vermektedir. CBOW daha az işlem gücü gerektirirken, Skip-Gram daha fazla işlem gücüne ihtiyaç duyar. CBOW iki veya daha çok anlamlı kelimeleri anlamakta iyi değilken Skip-Gram iki veya daha çok anlamlı kelimeleri daha iyi öğrenebilmektedir.



Şekil 3. Skip-gram Modeli [17]

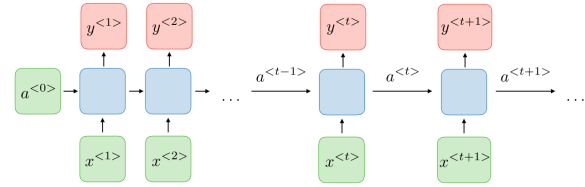
### 2.3. Derin öğrenme ve tekrarlayan sinir ağları

Derin öğrenme; denetimli veya denetimsiz özellik çıkarma, dönüştürme, desen analizi ve sınıflandırma için birçok doğrusal olmayan gizli katmandan yararlanan ve birbirini takip eden bu katmanlarda veriler işlenirken giderek artan şekilde daha kullanışlı gösterimler elde edebilen alt makine öğrenme tekniklerinden biridir. Bu metodun "derinliği" ile birbirini takip eden gösterim katmanlarının sayısı kastedilmektedir. Günümüzde

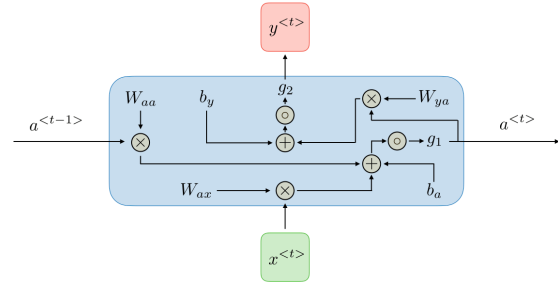
derin öğrenme bir çok disiplin için önemli bir araştırma konusudur [18]. Tekrarlanan yapay sinir ağları (Recurrent Neural Networks-RNN), birimler arasındaki bağlantıların yönlendirilmiş bir döngü oluşturduğu ağlardır. RNN ile dinamik zamansal davranışlar sergilenebilir. İleri beslemeli sinir ağlarından farklı olarak, RNN'ler kendi giriş belleklerini, girdileri işlemek için kullanabilirler. Bu özellik RNN'leri, el yazısı tanıma ve konuşma tanımda, kullanışlı bir yöntem haline getirmektedir. RNN diğer derin öğrenme modellerine göre gizli durumlara sahiptir ve önceki çıktıların girdi olarak kullanılmasına izin veren bir yapısı vardır. Genel yapısı Şekil 4'te verilmiştir. Her bir  $t$  zamanı için  $a^{<t>}$  aktivasyonu ve  $y^{<t>}$  çıktısı Denklem 12 ve Denklem 13 ile ifade edilir.  $W_{aa}, W_{ax}, W_{ya}, b_a, b_y$  geçici olarak paylaşılan katsayılardır ve  $g_1, g_2$  de aktivasyon fonksiyonlarıdır. Şekil 5'te RNN'in iç bloğu verilmiştir.

$$a^{<t>} = g_1(W_{aa}a^{<t-1>} + W_{ax}x^t + b_a) \quad (12)$$

$$y^{<t>} = g_2(W_{ya}a^{<t>} + b_y) \quad (13)$$



Şekil 4. RNN mimarisi [19]



Şekil 5. RNN blok yapısı [19]

RNN'de girdilerinizin uzunlukları önemli değildir. Girdi büyüklüğünün fazla olması modelin boyutunu etkilemez. Geçmiş bilgiler hesaba alındığı için modelin bir hafızası vardır. Bu şekilde zaman içinde paylaşılan ağırlıklar ortaya çıkar. Buna karşın RNN'de hesaplama yavaştır. Modelin bir hafızası olsa da uzun zaman önceki bilgiye erişim zordur. Mevcut durumda gelecekteki herhangi bir girdinin hesaba katılamaması durumu vardır. RNN'de tüm zaman dilimlerindeki kayıp fonksiyonu  $\mathcal{L}$  Denklem 14 ile hesaplanır.

$$\mathcal{L}(\hat{y}, y) = \sum_{t=1}^{T_y} \mathcal{L}(\hat{y}^{<t>}, y^{<t>}) \quad (14)$$

Geriye yayılım, zamanın her noktasında yapılır.  $T$  zaman diliminde, ağırlık matrisi  $W$ 'ye göre  $\mathcal{L}$  kaybının türevi Denklem 15 ile ifade edilir.

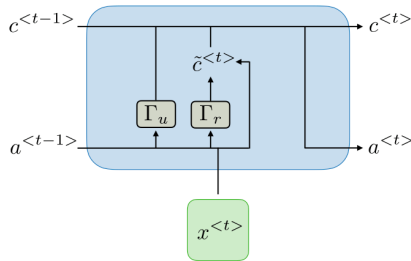
$$\frac{\partial \mathcal{L}^{(T)}}{\partial W} = \sum_{t=1}^T \frac{\partial \mathcal{L}^{(T)}}{\partial W} \Bigg|_{(t)} \quad (15)$$



RNN'ler, önceki bilgiler ile bağlantı kurup anlamlandırma özelliğinden dolayı, zaman bazlı problemlerde başarılı sonuçlar vermektedir. Ancak RNN'lerde, hangi aktiviteler ne kadar süre hatırlanacak bilinmemektedir. Bütün bilgiler, modelin içerisinde tutulmaktadır. Aktiviteler için bazı bilgiler önemliken, bazı bilgiler gereksizdir. Bu yüzden bazı aktivitelerin sınıflandırılmasında, tüm geçmişin saklanması gerek yoktur. Aktivite sınıflandırılmasında, gerekli bilgi çok önceden oluşmuş ise, bu bilgiye ulaşılamaz. RNN'lerin çok önceden olan olayları tahmin edebilmesi için farklı bir mimari yapıya ihtiyaçları vardır. Kaybolan gradyan problemini çözmek için farklı RNN türleri geliştirilmiştir. Bu tür problemlerde daha iyi çalışan RNN'lerin, bir çeşidi olan Uzun Kısa-Süreli Bellek (Long Short Term Memory - LSTM) ağırları kullanılmaktadır. Bu RNN türlerinde belirli kapılar kullanılır, bu kapılar iyi tanımlanmış belirli bir amaca sahiptir.  $\Gamma$  olarak ifade edilen kapı değerleri Denklem 16 ile hesaplanır.  $W, U, b$  kapıya özgü katsayılarıdır ve  $\sigma$  ise sigmoid fonksiyondur.

$$\Gamma = \sigma(Wx^{<t>} + Ua^{<t-1>} + b) \quad (16)$$

Geçitli tekrarlayan birimler (Gated Recurrent Unit-GRU) ise 2014 yılında Cho ve ark. [20] tarafından tanımlanan unutmama ve giriş kapıları tek bir kapı üzerinde birleştirilerek bir güncelleme kapısının oluşturulduğu bir modeldir. Elde edilen model, geleneksel LSTM modelinden, daha basit olduğundan gün geçtikçe GRU daha popüler hale gelmektedir. Şekil 6'da GRU'nun yapısı verilmiştir. Şekil 6'ya göre GRU mimarisinin denklemleri Denklem 17, Denklem 18 ve Denklem 19'da verilmiştir.  $\Gamma_u$  güncelleme kapısı,  $\Gamma_r$  uygunluk kapısıdır.



Şekil 6. GRU blok yapısı [19]

$$\tilde{c}^{<t>} = \tanh(W_c[\Gamma_r * a^{<t-1>}, x^{<t>}] + b_c) \quad (17)$$

$$c^{<t>} = \Gamma_u * \tilde{c}^{<t>} + (1 - \Gamma_u) * c^{<t-1>} \quad (18)$$

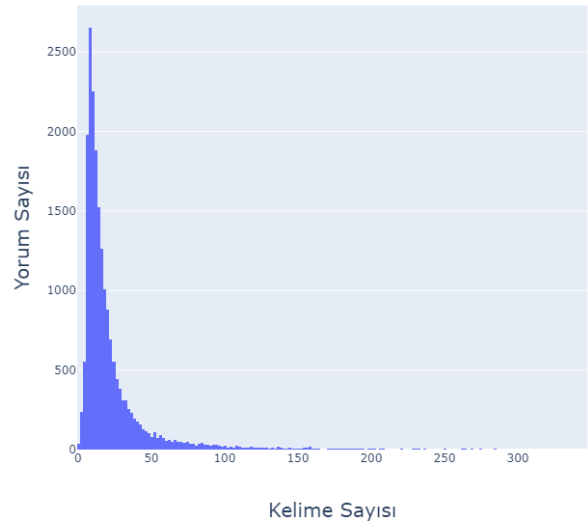
$$a^{<t>} = c^{<t>} \quad (19)$$

### 3. Bulgular

Bu çalışma toplamda üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada web ortamından veri kazıma yöntemleri ile toplanan otel yorumları ve puanlarıyla bir veri seti oluşturulmuş ve bu veri setindeki her bir örnek pozitif ve negatif olarak etiketlenmiştir. İkinci aşamada veri setinin kelime torbası kullanılarak Word2Vec algoritmasıyla kelime gömme modeli oluşturulmuştur. Bu aşamada aynı zamanda Türkçe Wikipedia makaleleri ile geniş bir kelime torbası kullanılarak başka bir kelime gömme modeli daha oluşturulmuştur. Üçüncü aşamada ise veri seti test ve

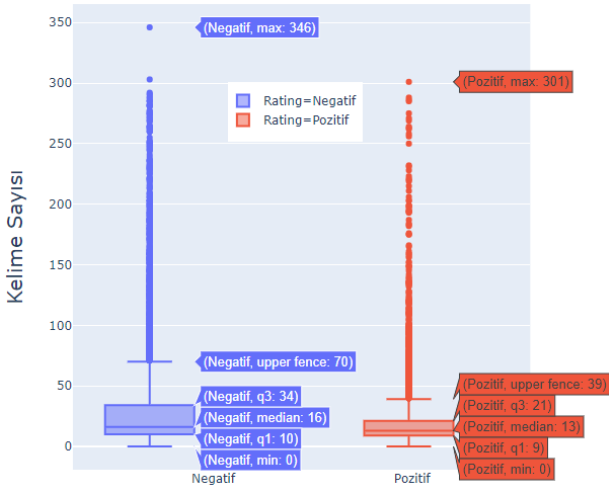
eğitim verisi olarak ikiye ayrılmış ve kelime temsilleri için farklı kelime gömme modelleri yardımıyla farklı vektörler kullanılarak sınıflandırma modellerinin eğitimi gerçekleştirilmiştir.

Web ortamından toplanan otel yorumlarıyla bir veri seti oluşturulmuştur. Veri seti toplamda 20179 adet farklı yorumdan oluşmaktadır. Bu yorumların her biri olumlu ya da olumsuz olarak etiketlenmiştir. Web ortamından toplanmış otel yorumları, kullanıcıların oteller hakkındaki yazıya dökdükleri yorumlar ve otele 10 üzerinden verdikleri yıldız sayılarından meydana gelir. Her yorum işlenirken yıldız sayılarına göre etiketlenmiştir. Etiketleme işlemi yorumların yıldız sayıları üzerinden gerçekleştirilmiştir. 4 ve altı yıldız barından yorumlar negatif, 6 ve üstü yıldız olan yorumlar pozitif olarak etiketlenmiştir. Negatif etiketli yorumların sayısı 7996 (%40), pozitif etiketli yorumların sayısı 12183 (%60) 'tür. Veri setinde yer alan her yorumun kelime uzunlukları farklıdır. Tüm veri seti incelendiğinde yorumların kelime sayılarına göre dağılımları Şekil 7'de verilmiştir. Farklı etiketlere ait yorumların kelime sayılarına göre detaylı durumları Şekil 8'de kutu grafiğinde verilmiştir. Veri setinde tekrar eden kelimeler incelenmiştir. Buna göre veri setinde en çok tekrar eden 20 kelime geçme frekanslarına göre Şekil 9'da verilmiştir. Tüm bu grafikler oluşturulmadan önce veri seti NLP'nin ön işlem adımlarından geçirilmiştir. Buna göre veri setinde yer alan tüm noktalama işaretleri, HTML etiketleri, emoji karakterleri, Türkçe etkisiz kelimeler çıkarılmış ve tüm kelimeler küçük harf formatına getirilmiştir. Şekil 10'da veri setinde yer alan kelimeler geçme sıklıklarına göre kelime bulutunda gösterilmiştir. Bu işlem sırasında veri setindeki noktalama işaretleri kaldırılmış, veri seti tek bir String haline getirilmiş, veri setindeki etkisiz kelimeler atılarak tüm kelimeler bir listeye aktarılmıştır.

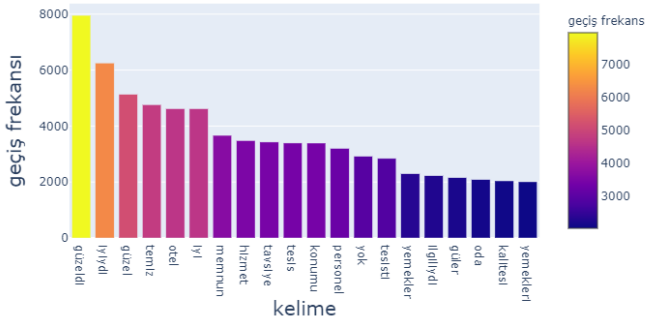


Şekil 7. Kelime sayılarına göre yorum yoğunluğu

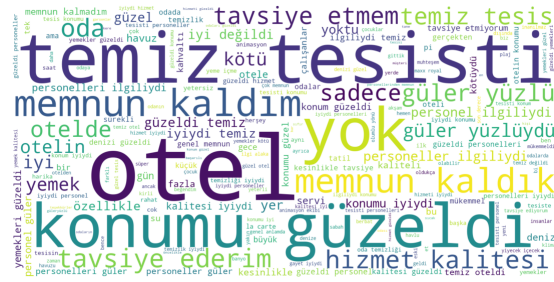
Listeye aktarılmış kelimelerin vektörel karşılıklarını bulabilmek için *Gensim* kütüphanesi [21] kullanılarak Word2Vec ile bir model eğitilmiştir. Bu model eğitilirken her bir kelimenin vektörel gösterim boyutu olarak 400 seçilmiştir. Kullanılacak alt algoritma olarak CBOW



Şekil 8. Kategorilere göre kelime sayıları



Şekil 9. Yorumlarda en çok geçen 20 kelimenin frekansı



Şekil 10. Kelime bulutu

modeli için pencere genişliği 5 olarak seçilmiştir. Eğitilen modelin t-SNE [22] ile 2 boyutlu düzleme aktarılması Şekil 15'te verilmiştir.

Veri setinin sözcük temsilde *Keras Tokenizer* [23] kullanılmıştır. Bu işlem sırasında toplam 39276 farklı sözcük olduğu görülmüştür. Toplam 20179 farklı yorum, giriş matrisinin satır sayısını verecektir. Sütun sayısının belirlenmesi performans-maliyet açısından kritiktir. Bu sayı belirlenirken Denklem 20'den yararlanılmıştır. Bu formül oluşturulurken her yorumdaki kelimelerin sayısı bir listeye aktarılmıştır.  $s$  bu listenin standart sapması,  $m$  bu listenin ortalama değeridir.  $T_{max}$  ise maksimum sözcük sayısıdır.

$$T_{max} = m + 2 * s \quad (20)$$

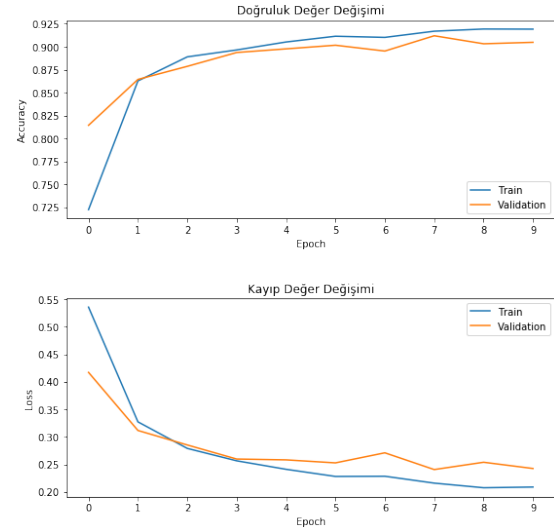
Denklem 20 ile giriş katmanı için sözcük sayısı olarak 86 elde edilmiştir. Bu sayının yorumlardaki tüm kelimeler

düşünüldüğünde temsil değeri %96'dır. Buna göre yorumlardaki kelime sayısı 86 dan az olan yorumlar bu değer tamamlanuncaya kadar sıfır ile doldurulmuştur. Kelime sayısı 86 dan fazla olan yorumlardan rasgele kelimeler atılmıştır. Word2Vec ile eğitilmiş model kullanılarak veri setindeki her bir kelimenin temsil karşılığına göre modelden o kelimenin vektörel gösterimi seçilmiş ve giriş matrisi elde edilmiştir.

Layer (type)	Output Shape	Param #
embedding_1 (Embedding)	(None, 86, 400)	15710800
cu_dnngru_1 (CuDNNGRU)	(None, 86, 32)	41664
cu_dnngru_2 (CuDNNGRU)	(None, 16)	2400
dense_1 (Dense)	(None, 1)	17
Total params: 15,754,881		
Trainable params: 44,081		
Non-trainable params: 15,710,800		

Şekil 11. GRU modeli özeti

Sınıflandırma için oluşturulan GRU modelinin özeti Şekil 11'de verilmiştir. Eğitim için veri setinin %75'i alınmış, bu verilerin de %25'i doğrulama verileri olarak kullanılmıştır. Bu modelin eğitim sırasında gerçekleşen doğruluk ve kayıp değişimleri Şekil 12'de verilmiştir. Eğitim sonu da elde edilen modele test verileri sunulmuş ve sınıflandırma modeli için alınmış başarı sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.



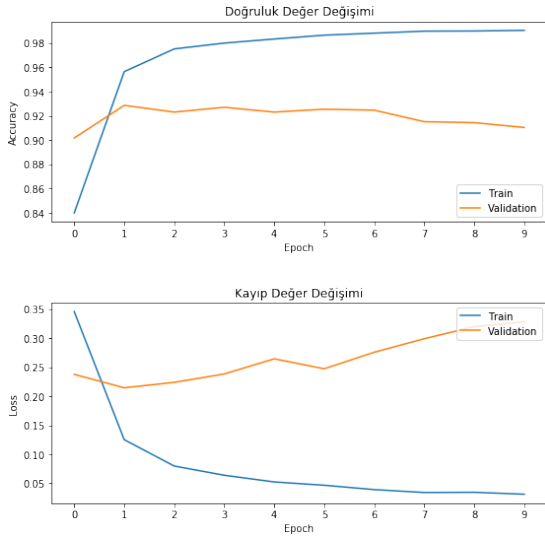
Şekil 12. Otel kelime vektör modeli ile GRU modeli doğruluk-kayıp değişimi

Tablo 1. Özel Kelime vektör modeli ile Test Sonuçları

Sınıf	Tutarlılık	Anma	f1-skor
Negatif	0.89	0.89	0.89
Pozitif	0.93	0.92	0.92

İkinci modelin giriş katmanına her kelime için rasgele atanmış sayılarla oluşturulmuş matrisler verilmiştir. Bu modelin diğerlerinden farkı kelimeler arasındaki anlam ilişkileri, modelin eğitimi gerçekleştirirken belirlenmesidir, yani model eğitilirken kelime vektörleri de aynı anda eğitilmektedir. Dolayısıyla eğitim süresi diğer modellere kıyasla

daha uzun sürmüştür. Bu modelin eğitim sırasında gerçekleşen doğruluk ve kayıp değişimleri Şekil 13'te verilmiştir. Eğitim sonun da elde edilen modele test verileri sunulmuştur. Sınıflandırma modeli için başarı sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 13. Rasgele kelime vektör modeli ile GRU modeli doğruluk-kayıp değişimi

Tablo 2. Rasgele Kelime vektör modeli ile Test Sonuçları

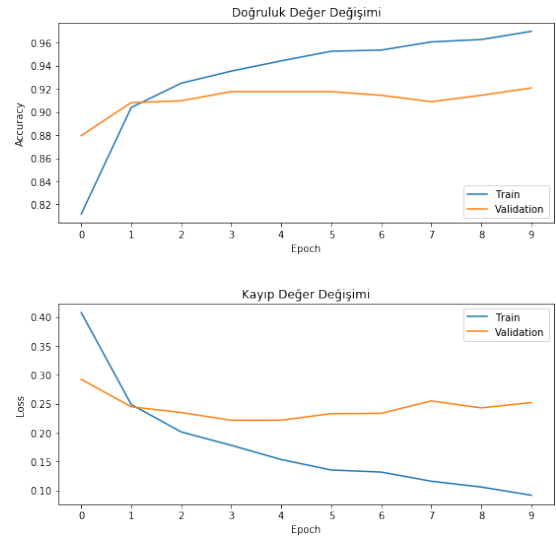
Sınıf	Tutarlılık	Anma	f1-skor
Negatif	0.91	0.88	0.89
Pozitif	0.92	0.94	0.93

Eğitilen üçüncü modele giriş matrisi olarak farklı bir kelime vektör modelinden elde edilmiş vektörel değerler sunulmuştur. Bu kelime vektör modeli Türkçe Wikipedia makalelerinin [24] işlenmesiyle oluşturulmuştur. Word2Vec ile oluşturulan modelde 412457 benzersiz kelimenin 400 sütundan oluşan vektörel karşılıkları bulunmaktadır. Tüm veri setindeki kelimeler bu modelde taranmış ve vektörel karşılıkları bulunarak giriş matrisi elde edilmiştir. Bu modelin eğitim sırasında gerçekleşen doğruluk ve kayıp değişimleri Şekil 14'te verilmiştir. Bulunan ağırlıklara göre eğitim sonun da elde edilen modele test verileri sunulmuştur. Sınıflandırma modeli için başarı sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Genel Kelime vektör modeli ile Test Sonuçları

Sınıf	Tutarlılık	Anma	f1-skor
Negatif	0.90	0.91	0.90
Pozitif	0.94	0.93	0.94

Her üç GRU modelinde de girdi ve çıktı katmanları dahil toplam 4 katman vardır. Kayıp değer için *Binary Crossentropy* ve optimizasyon için *Adam* algoritması kullanılmıştır. Eğitim toplam 10 epok sürmüştür ve *Batch Size* olarak 256 değeri seçilmiştir. Birinci Gizli katmanda birim sayısı 32, ikinci gizli katmanda birim sayısı 16'dır. İkili sınıflandırma



Şekil 14. Wikipedia kelime vektör modeli ile GRU modeli doğruluk-kayıp değişimi

yapıldığı için çıktı katmanında aktivasyon fonksiyonu olarak *Sigmoid* kullanılmıştır. Eğitimler 15135 veri üzerinde gerçekleşirken, 1261 doğrulama verisi kullanılmıştır. Test verileri ise 3784 örnekten oluşmaktadır. Her üç modele sunulan test verilerinin doğruluk ve kayıp değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

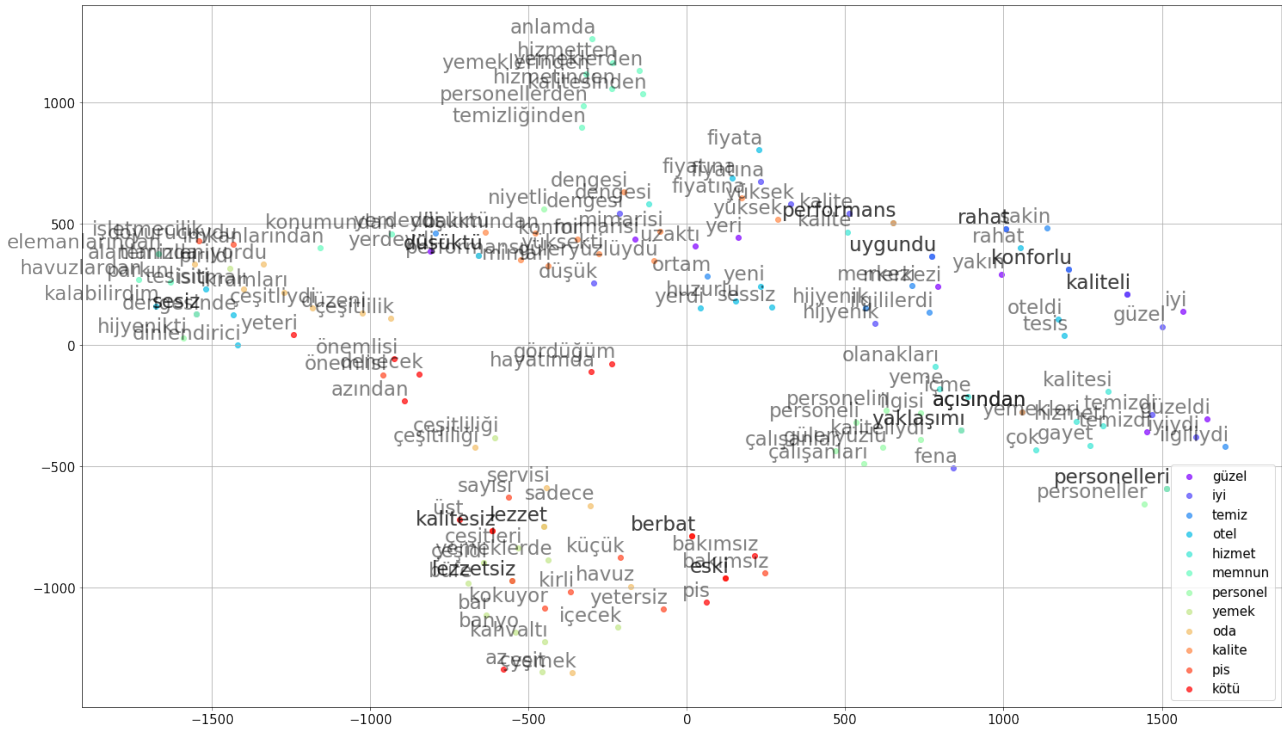
Tablo 4. Test Doğruluk ve Kayıp Sonuçları

Kelime vektör modeli Türü	Doğruluk	Kayıp
Özel	0.91	0.22
Genel	0.92	0.24
Rasgele	0.91	0.34

#### 4. Sonuç

Dil insanların kendilerini ifade edebilmelerini sağlayan güçlü bir mekanizmadır. Makinelerin insanlarla etkileşimi, bu mekanizmanın anlamlandırılması ile gerçekleşir. NLP ile makineler, metinlerin kendilerince daha anlamlı sayısal karşılıkları kullanarak ilişkisel çıkarımlar elde ederler. Bu görevlere hizmet edebilmek için gerçekleştirilen bu çalışmada ham verinin elde edilerek işlenmesi ve analizi, bu verinin sınıflandırılmaya uygun hale getirilmesi ve makine öğrenmesi ile sınıflandırılması işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Word2Vec ile eğitilen modellerin etkin kelime torbalarına ihtiyaçları vardır. Bu çalışmada farklı kapsamlı kelime torbaları ile eğitilmiş modellerin sınıflandırma başarısına etkileri incelenmiştir. Sınıflandırmada kullanılan veri seti kendi içinde eğitilerek kelime vektörleri için bir model oluşturulmuştur. Bu modelin sınıflandırmadaki başarısı ile rasgele oluşturulmuş ve başka bir kelime torbası kullanılarak oluşturulmuş modeller karşılaştırılmıştır. Geniş konu yelpazesine sahip Türkçe makaleler kullanılarak oluşturulmuş kelime gösterim modelinin sınıflandırma başarısının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Rasgele oluşturulmuş kelime vektörleri ile gerçekleştirilen sınıflandırma modelinin başarımları diğer modellere göre



Şekil 15. Word2Vec modelinin t-SNE ile 2 boyutlu düzleme aktarılması

daha azdır. Bu farkın sebebi eğitim sırasında kelimeler arasındaki anlam ilişkilerinin çıkarılmasıdır. Bu durumun kayıp değere etkisi eğitim sırasında gözlemlenmiş ve rasgele kelime vektörleri ile oluşturulmuş modelin kayıp değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Önceden eğitilmiş kelime vektör gösterimlerinin kayıp değer etkisi daha azdır. En düşük kayıp değer veri setinin kendisi kelime modeli olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Bu duruma, sınıflandırma modelinin kullandığı kelimeler arasındaki anlam ilişkisini daha kolay çözebilmesi sebep olmuştur.

Doğal dil işlemede, kelimelerin sayısal temsillerinin oluşturulması aşaması en kritik bölümlerden biridir. Bu sürecin başarısı tüm uygulamayı etkileyecektir. Bu çalışma ile literatüre sözcüklerin sayısal temsilleri noktasında bir bakış açısı kazandırılmak istenmiştir. Kullanılacak kelime torbalarının dar ve geniş kapsamdaki uygulamalarının sonuçları karşılaştırmalı olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, gözetimsiz kelime vektörü çıkarımı işlemleri için bir ön bilgi niteliğindedir.

Bu çalışmanın farklı alanlarda özel geliştirilmiş karar verme sistemleri için örnek teşkil edeceği düşünülmektedir. Çalışmada gerçekleştirilen; verinin toplanması ve analizi süreci, veriler üzerinde gözetimsiz öğrenme algoritmaları ile sözcük temsillerinin oluşturulması süreci ve geliştirilen karar destek modelleri ile bu çalışmanın farklı disiplinlere ilham vermesi beklenmektedir.

#### Kaynakça

[1] T. Mikolov, I. Sutskever, K. Chen, G. Corrado, and J. Dean, "Distributed representations of words and phrases and their compositionality," in *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2013.

[2] Z. Hailong, G. Wenyan, and J. Bo, "Machine learning and lexicon based methods for sentiment classification: A survey," in *Proceedings - 11th Web Information System and Application Conference, WISA 2014*, pp. 262–265, 2014.

[3] W. Medhat, A. Hassan, and H. Korashy, "Sentiment analysis algorithms and applications: A survey," *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 5, no. 4, pp. 1093–1113, 2014.

[4] M. Hu and B. Liu, "Mining and summarizing customer reviews," in *KDD-2004 - Proceedings of the Tenth ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, pp. 168–177, 2004.

[5] X. Ding, B. Liu, and P. S. Yu, "A holistic lexicon-based approach to opinion mining," in *WSDM'08 - Proceedings of the 2008 International Conference on Web Search and Data Mining*, pp. 231–239, 2008.

[6] M. Taboada, J. Brooke, M. Tofiloski, K. Voll, and M. Stede, "Lexicon-based methods for sentiment analysis," *Computational Linguistics*, vol. 37, no. 2, pp. 267–307, 2011.

[7] O. Araque, I. Corcuera-Platas, J. F. Sánchez-Rada, and C. A. Iglesias, "Enhancing deep learning sentiment analysis with ensemble techniques in social applications," *Expert Systems with Applications*, vol. 77, pp. 236–246, 2017.

[8] D. Tang, F. Wei, N. Yang, M. Zhou, T. Liu, and B. Qin, "Learning sentiment-specific word embedding for twitter sentiment classification," in *52nd Annual Meeting of the Association for Computational*

- Linguistics, ACL 2014 - Proceedings of the Conference*, vol. 1, pp. 1555–1565, 2014.
- [9] A. Severyn and A. Moschitti, “UNITN: Training Deep Convolutional Neural Network for Twitter Sentiment Classification,” pp. 464–469, the 38th International ACM SIGIR Conference, 2015.
- [10] X. Fu, W. Liu, Y. Xu, and L. Cui, “Combine HowNet lexicon to train phrase recursive autoencoder for sentence-level sentiment analysis,” *Neurocomputing*, vol. 241, pp. 18–27, 2017.
- [11] P. Qin, W. Xu, and J. Guo, “An empirical convolutional neural network approach for semantic relation classification,” *Neurocomputing*, vol. 190, pp. 1–9, 2016.
- [12] Y. Kim, “Convolutional neural networks for sentence classification,” in *EMNLP 2014 - 2014 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing, Proceedings of the Conference*, pp. 1746–1751, 2014.
- [13] S. M. Rezaeinia, R. Rahmani, A. Ghodsi, and H. Veisi, “Sentiment analysis based on improved pre-trained word embeddings,” *Expert Systems with Applications*, vol. 117, pp. 139–147, 2019.
- [14] Y. Wang, M. Huang, Xiaoyan Zhu, and L. Zhao, “Attention-based LSTM for Aspect-level Sentiment Classification,” pp. 606–615, 2016.
- [15] S. Hochreiter and J. Schmidhuber, “Long Short-Term Memory,” *Neural Computation*, vol. 9, no. 8, pp. 1735–1780, 1997.
- [16] Beautiful Soup, “Beautiful soup documentation.” <https://www.crummy.com/software/BeautifulSoup/bs4/doc/>, 2019. [Online; accessed 12-October-2019].
- [17] Stokastik, “Understanding word vectors and word2vec.” <https://www.stokastik.in/understanding-word-vectors-and-word2vec/>, 2019. [Online; accessed 12-October-2019].
- [18] H. Ahmetoğlu and R. Daş, “Derin Öğrenme ile büyük veri kümelerinden saldırı türlerinin sınıflandırılması,” in *2019 International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium (IDAP)*, pp. 1–9, Sep. 2019.
- [19] Shervine Amidi-Stanford University, “Recurrent neural networks.” <https://stanford.edu/~shervine//en/teaching/cs-230/cheatsheet-recurrent-neural-networks>, 2019. [Online; accessed 12-October-2019].
- [20] K. Cho, B. Van Merriënboer, C. Gulcehre, D. Bahdanau, F. Bougares, H. Schwenk, and Y. Bengio, “Learning phrase representations using RNN encoder-decoder for statistical machine translation,” in *EMNLP 2014 - 2014 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing, Proceedings of the Conference*, pp. 1724–1734, 2014.
- [21] R. Rehurek and P. Sojka, “Software Framework for Topic Modelling with Large Corpora,” in *Proceedings of the LREC 2010 Workshop on New Challenges for NLP Frameworks*, (Valletta, Malta), pp. 45–50, ELRA, May 2010. <http://is.muni.cz/publication/884893/en>.
- [22] L. Van Der Maaten and G. Hinton, “Visualizing data using t-SNE,” *Journal of Machine Learning Research*, vol. 9, pp. 2579–2625, 2008.
- [23] F. Chollet *et al.*, “Keras.” <https://keras.io>, 2015. [Online; accessed 12-October-2019].
- [24] W. Contributors, “Wikimedia downloads.” <https://dumps.wikimedia.org/>, 2019. [Online; accessed 12-October-2019].

## Batı Akdeniz Bölgesi *Crataegus* spp. Taksonlarında Fenolik/ Flavonoit Madde Miktarları, Antioksidan ve Antimikrobiyal Aktivite Değerleri

Nurtaç ÇINAR<sup>1</sup>, Arzu BAYIR YEĞİN<sup>2</sup>, Fırat AYAS<sup>3</sup>, Fatma UYSAL BAYER<sup>4</sup>

<sup>1,2,4</sup>Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Gıda Teknolojisi ve Tıbbi Bitkiler Bölümü, 07110, Antalya, Türkiye  
<sup>3</sup>Yüreğir İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü, 01220, Adana, Türkiye

(Alınış / Received: 04.11.2019, Kabul / Accepted: 01.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

*Crataegus*,  
Fenolik madde,  
Flavonoit,  
Antioksidan,  
Antimikrobiyal

**Özet:** *Crataegus* cinsine ait taksonlar antioksidan, antimikrobiyal ve kardiyovasküler etkileriyle tıbbi önem taşımaktadır. Bu çalışma ile Antalya, Isparta ve Burdur illerinde yayılış gösteren *Crataegus* taksonlarının bazı tıbbi özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmış ve fenolik/ flavonoit madde miktarları, antioksidan ve antimikrobiyal aktivite etkileri, fenolik bileşen (viteksin, hiperosit, rutin, kuersetin, kamferol, kumuronin klorit) içerikleri belirlenmiştir. Toplam fenolik madde, toplam flavonoit miktarı ve antioksidan aktivite için en yüksek değerler, *C. x sinaica* bahar dönemi yapraklarında kuru ağırlıkta sırasıyla 88.82 mg g<sup>-1</sup>, 45.40 mg g<sup>-1</sup> ve %85 olmuştur. Fenolik içerik bakımından çiçeklerde; *C. monogyna* (Yemişen) ve *C. orientalis* (Alıç), yaprak ve meyvelerde ise *C. monogyna* (Yemişen) ve *C. x sinaica* (Çöl Alıcı) öne çıkmış, hiperosit tüm örneklerde baskın bileşen olurken, kuersetin miktarı çiçeklerde, rutin miktarı yapraklarda daha yüksek bulunmuştur. Antioksidan ve antimikrobiyal aktivite analizleri de genel olarak fenolik içeriğe paralel olmuştur. Sonuçlar tıbbi etki bakımından yaprakların çiçek döneminde toplanmasının daha uygun olduğunu göstermiştir. Çalışma bölgede doğal yayılış gösteren *Crataegus* taksonları ve tıbbi kullanım potansiyelleri açısından temel bir araştırma niteliğinde olmuştur.

## Amount of Phenolic/ Flavonoid Substances, Antioxidant and Antimicrobial Activity Values of *Crataegus* spp. taxa Grown in West Mediterranean Region of Turkey

### Keywords

*Crataegus*,  
Phenolic content,  
Flavonoid,  
Antioxidant,  
Antimicrobial

**Abstract:** *Crataegus* genus contains antioxidant, antimicrobial and cardiovascular species. In this study, it was aimed to investigate of phenolic/ Flavonoids, antioxidant and antimicrobial activity determinations and phenolic component (vitexin, rutin, hyperoside, quercetin, kaempferol, cumeronin chloride) contents of *Crataegus* taxa in Antalya, Isparta and Burdur. The highest values for total phenolic content, total flavonoids and antioxidant activity were 88.82 mg g<sup>-1</sup>, 45.40 mg g<sup>-1</sup> and 85 % in *C. x sinaica* spring leaves at dry material, respectively. Phenolic content of flowers; *C. monogyna* and *C. orientalis*, leaves and fruits *C. monogyna* and *C. x sinaica* came to the fore. While the amount of hyperoside was higher in all samples, the amount of quercetin was higher in the flowers and the rutin amount was higher in the leaves. Analysis showed higher value in leaves spring results were higher than autumn. Antioxidant and antimicrobial activity analysis results were also parallel to phenolic content. Our study is a basic study in terms of *Crataegus* taxa showing natural distribution in our region and their potential for medical use.

### 1. Giriş

Bitkisel çeşitliliğimizin önemli kısmını oluşturan yabani meyveler besin, ilaç, kozmetik, peyzaj, hayvancılık ve alternatif tıp gibi pek çok alanda kullanılabilen kaynaklardır. Yabani meyveler içinde

'alıçlar' olarak bilinen *Crataegus* cinsi üyeleri de, içerdikleri fenolik madde ve vitamin değerleri ile sosyal ormancılık açısından da önem taşıyan türlerdir [1]. Farklı yörelerde alıç, akdiken, edran, yemişen, haziran gibi isimlerle bilinmekte olan cins üyeleri, Türkçe isimlendirme sistemi ile türler bazında

\*İlgili yazar: nurtac.cinar@tarimorman.gov.tr

isimler almış ve yaygın 'Alıç' ismi sadece *Crataegus orientalis* Pallas ex. Bieb. için kullanılmıştır [2]. Tarihsel süreçte idrar söktürücü ve böbrek taşı düşürücü olarak kullanılan türler 19. yüzyılın sonlarında kalp- damar sistemi ile ilişkili bulunmuş, içerdikleri flavonoidlerin kalbi besleyen damarları genişleterek kalbe giren kan miktarını artırdığı belirlenmiştir [3].

Dünya'da ve Türkiye'de doğal ürünlere yönelimin artmasıyla *Crataegus* cinsine ait türler de önem kazanmış meyve, yaprak ve çiçeklerinin insan sağlığı üzerine etkilerini araştıran çalışmaların sayısı her geçen gün artmıştır. Yapılan pek çok çalışma türlerin antioksidan, antiinflamatuvar, antihipertensif, kardiovasküler gibi farmakolojik özelliklere sahip olduğunu ve kalp-damar sistemi üzerine pozitif etkiler gösterdiğini doğrulamıştır [4-10]. Mısır'da yapılan çalışma *C. x sinaica*'dan izole edilen flavonoidlerin karaciğer ve kalp-damar hastalıklarına karşı koruyucu drog olarak işlevsel olduğunu [7], 20 alıç genotipinin kullanıldığı diğer bir çalışma ise meyvelerin fenolik içeriklerinin şeftali ve çilekten daha yüksek olduğunu göstermiştir [11]. Yapılan etken madde çalışmalarında da pek çok flavonoid izole edilmiş (viteksin 2"- O - ramnosil, vitexin, ursolik asit, hiperosid, izokuersitrin, epikateşin, klorojenik asit, kuersetin, rutin, prosiyanidin B2, protokateşik asit vb.), zamanla flavonoidler ve faydalı etkilerinin belirlenmesine ilişkin çalışmalar artmıştır [4, 7, 12-16].

Farklı *Crataegus* türleri üzerine yapılan çalışmalar (*C. orientalis* yaprakları [8], *C. aronia*, *C. orientalis*, *C. monogyna* meyveleri [17], *C. meyeri* meyveleri [18], *C. azarolus* yaprakları [10]) doğal antioksidan kaynağı olarak diyetle mutlaka yer almaları gerektiğini göstermiştir. Ayrıca cinsin mikroorganizmalar üzerinde baskılayıcı etkileri olduğunu gösteren çalışmalar da yapılmış ve *C. tanacetifolia* ve *C. x bornmülleri* meyvelerinin *E. coli*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *P. vulgaris* ve *C. albicans*'a karşı [19], *C. tanacetifolia* yapraklarının *L. monocytogenes*, *S. aureus*, *Shigella* ve *B. subtilis*'e karşı [20], *C. azarolus* yaprak ve meyve kabuğunun *S. aureus* ve *S. faecalis*'e karşı [15], *C. monogyna* ve *C.*

*oxyacantha* meyvelerinin *M. flavus*, *B. subtilis* ve *L. monocytogenes*'e [5] karşı etkili olduğu belirtilmiştir.

*Crataegus* türleri dünya genelinde, kalp krizi, damar tıkanıklığı, yüksek kolesterol ve tansiyonu önleyici olarak etkili görülmekte ve hafıza kaybı, dikkat eksikliği, göz kanlanması ve kötü nefes kokusunu tedavi edici olarak kullanılmaktadır [21]. Ülkemizde de halk hekimliğinde uzun yıllardır tercih edildiği ve hafif kalp rahatsızlıklarının tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir [22]. Kalp-damar sistemi sağlığı için hazırlanan gıda takviyelerinde, etken madde standartları belirtilmiş olarak *Crataegus* (yaprak ve çiçek) ekstraları tek ya da karışım halinde bulunmaktadır. Türkiye'de de kimyasal içerik açısından standart ekstre elde etmeye uygun *Crataegus* türlerinin bulunduğu, ancak güvenilir ve olması gereken kalitede bitkisel hammadde teminine yönelik çalışmalar yapılması gerektiği belirtilmektedir [23]. Bu çalışma ile Batı Akdeniz Bölgesi *Crataegus* taksonlarının bitki kısımları bazında fenolik, flavonoid, antioksidan ve antimikrobiyal değer verileri elde edilmiş, bölgede devam edecek çalışmalar için de temel oluşturulmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmanın materyalini Antalya, Isparta ve Burdur illerinde doğal yayılış gösteren *Crataegus* L. taksonları oluşturmuştur (Tablo 1). Her bir ağaçtan meyve, yaprak ve çiçek örnekleri alınmış, genel kullanımları dikkate alınarak; meyve örnekleri taze olarak, yaprak ve çiçek örnekleri ise kurutularak ekstrakte edilmiştir. Yapraklarda bahar ve güz dönemi olmak üzere iki zamanlı örnekleme yapılmış, çalışma 2013- 2016 yılları arasında yürütülmüştür.

### 2.2. Metot

#### 2.2.1. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon işlemleri vorteks yöntemi ile yapılmıştır [24]. Kurutulan örnekler öğütülerek, meyve örnekleri

**Tablo 1.** Örnekleme yapılan takson ve lokasyon bilgileri

Takson	Lokasyon	Genel Özellik	Rakım (m)
<i>C. orientalis</i> var <i>orientalis</i> Pall. Ex M.Bieb.- Alıç	Burdur- Halıcılar	Yayla, dağlık	1399
	Burdur-Günalan	Yol kenarı, tarla	1219
	Isparta Davraz Dağı	Mera, otlaklık	1316
<i>C. monogyna</i> var. <i>monogyna</i> Jacq.-Yemişen	Isparta- Davraz Dağı	Yol Kenarı, Tepelik	1288
	Burdur Beşkonak	Yol Kenarı, Bağ	775
	Antalya-Elmalı	Yol Kenarı, Bağ	1162
	Antalya-Aksu-BATEM	Koleksiyon Bahçesi	15
	Antalya-Aksu-Kumköy	Çam ormanı içi	10
<i>C. monogyna</i> var. <i>lasiocarpa</i> (Lange) K.I.Chr.-Yemişen	Antalya-Elmalı Çukurelma	Yol Kenarı, Bağ	1148
<i>C. azarolus</i> var. <i>azarolus</i> L.(var. <i>minuta</i> )*- Müzmüldek	Isparta Davraz Dağı	Tepelik, otlaklık	1300
<i>C. azarolus</i> var. <i>azarolus</i> L. -Müzmüldek	Isparta- Eğirdir İlçe Girişi	Yol Kenarı, Tepelik	1051
<i>C. x sinaica</i> Boiss.- Çöl Alıç	Isparta Davraz Dağı	Taşlık, Meşelik	1300
<i>C. rhipidophylla</i> var. <i>rhipidophylla</i> Gand.- Kızılıcılık			

\*Sinonim kabul edilmektedir [2] ancak çalışmada bölge endemiği olarak ayrı bir takson şeklinde değerlendirilmiştir.

ise doğranarak 1'er g tartılmış, oda sıcaklığında 10 ml'lik %70'lik metanolla önce 1'er dakika vortekslenmiş, sonra 4000 rpm'de 15 dk santrüfjü edilip, üst faz biriktirilmiştir. İşlem 3 defa tekrarlanmış ve hacim 30 ml'ye tamamlanarak filtre edilmiştir. Ekstraktlar analiz zamanına kadar -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

### 2.2.2. Toplam fenolik madde (TFM) analiz

Toplam fenolik madde (TFM) tayininde spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır [25]. Örneklerden bir tüpe 100 µl alınarak üzerine 900 µl su eklenmiş, 5 ml 0.2 N Folin- Ciocalteau çözeltilisi ve 4 ml doymuş sodyum karbonat çözeltilisi (75 g l<sup>-1</sup>) ilave edilerek, vorteks ardından tüpler 2 saat karanlıkta bekletilmiş, spektrofotometrede 765 nm dalga boyunda okuma ve gallik asit ile hazırlanmış eğri grafiğinden yararlanılarak hesaplama yapılmıştır.

### 2.2.3. Toplam flavonoit miktarının (TFLM) tayini

Toplam flavonoit miktarının (TFLM) alüminyum klorid ile kolorimetrik olarak tayininde Karadeniz vd. [26] tarafından tanımlanan spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. 1 ml örnek 10 ml'lik cam şişe içine konulmuş, üzerine 4 ml distile su ve 0.3 ml % 5 lik NaNO<sub>2</sub> ilave edilerek karıştırılmıştır. 5'er dk sonra 0.6 ml % 10'luk AlCl<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O ve 2 ml 1 mol l<sup>-1</sup>'lik NaOH ilave edilerek toplam hacim distile suyla 10 ml'ye tamamlanmıştır. Homojenize edilip spektrofotometrede 510 nm dalga boyunda okuma ve kateşin ile hazırlanmış eğri grafiğinden yararlanarak hesaplama yapılmıştır.

### 2.2.4. Antioksidan aktivite tayini (DPPH)

Ekstrelerin antioksidan aktiviteleri (AA) 2,2 difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) kullanılarak Lafka vd. [27] tarafından modifiye edilmiş metotla ölçülmüştür. Metanol kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış örnek çözeltilisinin 0.1 ml'si üzerine yine metanolde hazırlanmış (25 mg l<sup>-1</sup>) DPPH çözeltilisinden 3.9 ml ilave edilerek ve vortekste 30 saniye karıştırılarak oda sıcaklığında ve karanlıkta 30 dk bekletilmiştir. Örneklerin absorbansı UV spektrofotometre kullanılarak 515 nm'de metanole karşı ölçülmüştür. Elde edilen % inhibisyon değerleri grafiğe geçirilerek her bir örnek için DPPH'nin etkisini %50 azaltan etkili konsantrasyon (EC<sub>50</sub>) ve % etkisi hesaplanmıştır.

### 2.2.5. Fenolik bileşen içerik analizleri

Örneklerin fenolik bileşenleri Fischer vd. [28] tarafından tanımlanan metot modifiye edilerek LC-MS-MS (High-performance Liquid Chromatography Coupled With Tandem Mass Spectrometry) ile belirlenmiştir. Analizlerde Mass Hunter paket programı ile çalışan Agilent 6430 Triple Quadropole (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) marka

elektrosprey iyon kaynaklı kütle spektrometresi ve Agilent-1290 Infinity (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) marka sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Çalışma pozitif ve negatif iyon modunda ve Zorbax SB-C18 (150x2.1 mm, 1.8 µm) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) kolonda, 0,25 ml dk<sup>-1</sup> akış hızında yürütülmüştür. Örnekler için ekstraktlar 0,45 µm çaplı PVDF (polyvinylidene fluoride) filtreden geçirilerek cihaza 10 µl enjekte edilmiştir. Çalışmada kullanılan mobil faz: Solvent A= (5 95<sup>-1</sup>) Metanol: Su (% 0.01 formik asit ve 5 mM amonyum format içeren) ve Solvent B= Metanol (% 0.01 formik asit ve 5 mM amonyum format içeren) şeklindedir. Kullanılan elüsyon profili: 0- 1 dk % 5 solvent B (sabit akış), 1- 3 dk % 30 solvent B, 3- 4 dk % 60 solvent B, 4- 5 dk % 60 solvent B (sabit akış), 5- 6 dk % 70 solvent B, 6-8 dk % 80 solvent B, 8.01 dk % 5 solvent B, 8.01-10 dk % 5 solvent B (sabit akış) şeklindedir.

### 2.2.6. Antimikrobiyal aktivite (AA) analizleri

Örneklerin antimikrobiyal aktiviteleri, agar disk difüzyon yöntemiyle test edilmiştir [29]. Çalışmada *Listeria monocytogenes* (ATCC 19115), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) ve *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) olmak üzere üç test bakterisi kullanılmıştır. Nutrient Agar besiyeri (Merck) bulunan petrilere üzerine Nutrient broth (Merck) içindeki 22 saatlik test bakterilerinin 0.5 McFarland (10<sup>6</sup>- 10<sup>7</sup> kob ml<sup>-1</sup> bakteri içeren) kültürlerinden 250 µl yayılmış ve kuruması için bekletilmiştir. Petri içine dizilen 6 mm çapındaki steril kağıt disklere ekstraksiyonların %5'lik ve %10'luk konsantrasyonlarından 25 µl damlatılarak emdirilmiş, diskler işaretlenen noktalara pens yardımıyla yerleştirilmiştir Pozitif kontrol olarak bakterilere spesifik antibiyotik diskleri (*Staph. aureus* için Penicillin G, Oxoid CT043B- *L. monocytogenes* ve *S. typhimurium* için Ampicillin, Oxoid CT003B), negatif kontrol olarak ise ekstrakt çözgeni %70 metanol kullanılmıştır. Petrilere 35±1°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmış ve disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zonlarının çapı kumpasla milimetrik olarak ölçülmüştür.

### 2.2.7. Verilerin değerlendirilmesi

Analizler iki tekerrürlü olarak yürütülmüş ve sonuçlar istatistikî farklılıkların belirlenmesi amacıyla Genel Linear Model Esası ile %5 ve %1 önemlilik seviyelerine göre varyans analizine tabi tutulmuştur. Önemli farklar ortaya çıktığında ortalamalar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılarak harflerle gruplandırılmıştır. Antimikrobiyal aktivite analiz sonuçları ortalama± standart sapma şeklinde verilmiş, ayrıca her faktörün (takson, bitki kısmı, konsantrasyon) temel etkisi ve birbirleri ile interaksyonu belirlenerek önemli farklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine tabi tutulmuştur [30].



### 3. Bulgular

Araştırma bölgemizde 7 *Crataegus* taksonu belirlenmiş ve yayılış alanı uygun olan 3 taksonda yapılan örnekleme ile 12 ağaç materyal olarak seçilmiştir (Tablo 1). Analizler bitki kısımları bazında değerlendirilmiş ve tablolar halinde sunulmuştur.

Çiçek örneklerinde (Tablo 2) toplam fenolik/ flavonoit madde miktarı bakımından *C. orientalis* türüne ait iki örnek (SorD ve Kor) en yüksek değerleri vermiştir. Antioksidan aktivite değeri de aynı taksonlarda sırasıyla %70 ve %50 olarak en yüksek bulunmuştur. Fenolik bileşen analizlerinde vitesin, hiperosit, rutin, kuersetin, kamferol ve kumuronin klorit tüm örneklerde belirlenen bileşikler olmuş, miktarları istatistiksel olarak önemli farklılıklar göstermiş ve baskın bileşenin hiperosit olduğu görülmüştür. Az miktarı ile etkili olan ve *Crataegus* cinsi için önem taşıyan vitesinin, en yüksek miktarı 20 mg 100 g<sup>-1</sup> değeri ile *C. monogyna* (Bh) çiçeklerinde olmuştur.

Bahar yaprağı örneklerinde (Tablo 3) toplam fenolik/ flavonoit madde miktarı bakımından *C. x sinaica* ve *C. monogyna* (Davraz ve Burdur) örnekleri, antioksidan aktivite bakımından ise *C. x sinaica* ve *C. rhipidophylla* türleri en yüksek değerleri vermiştir. Fenolik bileşen analizleri, kamferol sonuçları dışında, örnekler arasındaki farklılığının önemli olduğunu göstermiştir. Vitesinin en yüksek miktarı 10.4 mg 100 g<sup>-1</sup> değeri ile *C. orientalis* (Kor) örneğinde olmuştur.

Güz yaprağı örneklerinde (Tablo 4) toplam fenolik/ flavonoit madde miktarı bakımından *C. azarolus* var. *minuta* ve *C. monogyna* türleri en yüksek değerleri vermiş, antioksidan aktivitede ise en iyi değerler *C. monogyna* (Bh %59) ve *C. azarolus* var. *minuta* (%56)

türlerinde hesaplanmıştır. Vitesinin en yüksek miktarı 1.76 mg 100 g<sup>-1</sup> değeri ile yine *C. orientalis* (Kor) yapraklarında olmuş, fenolik bileşen içerikleri de diğer sonuçlar gibi bahar dönemi örneklerinden daha düşük sonuç vermiştir.

Meyve örneklerinde (Tablo 5) *C. monogyna* var. *monogyna* (MonoE) ve *C. monogyna* var. *lasiocarpa* örnekleri en iyi sonucu vermiştir. Antioksidan aktivite değeri *C. monogyna* var. *lasiocarpa* örneğinde en yüksek (%20) olmuş, vitesinin en yüksek miktarı 2.89 mg 100 g<sup>-1</sup> değeri ile *C. monogyna* var. *monogyna* (MonoE) meyvelerinde belirlenmiştir. Bölgemiz flora kayıtlarında olmayan ve tek bir ağaççık olarak bulunan *C. rhipidophylla* türünün çiçek ve yaprak örnekleri çalışmaya dâhil edilmiş, ancak yeterli meyve örneği sağlanamamıştır.

Antimikrobiyal aktivite analiz sonuçlarında (Tablo 6 ve Tablo 7) pozitif kontrol olarak kullanılan antibiyotikler bakteri konsantrasyonu için beklenen zon çaplarını vermiş [32], negatif kontrol olarak kullanılan metanolün etkisi görülmemiş ve mevcut etkinin bitki ekstraktına ait olduğu doğrulanmıştır. Her üç bakteri için de %10'luk konsantrasyon %5'lik konsantrasyondan \*\*(%1) düzeyinde önemle daha yüksek değer göstermiştir. En bariz etki bahar dönemi yapraklarında *Staph. aureus*'a karşı olmuş, ortalama olarak *C. orientalis* (Kor) örneği 21 mm, *C. monogyna* (Bh) ve *C. orientalis* (SorD) örneği 16.5 mm, *C. monogyna* (Davraz) örneği 15.5 mm, *C. x sinaica* örneği 15 mm inhibisyon zonu oluşturmuştur. *S. typhimurium* için bahar yapraklarında etki olmazken, *L. monocytogenes*'e karşı düşük oranda etki görülmüştür. Güz yaprağı örneklerinde *Staph. aureus* için etki azalırken, *S. typhimurium* ve *L. monocytogenes* için daha belirgin olmuştur (Tablo 6).

**Tablo 2.** Çiçek Örnekleri Analizlerine Ait Ortalamalar

Örnek	TFM**** GAE mg g <sup>-1</sup>	TFLM mg CE g <sup>-1</sup>	AA EC <sub>50</sub>	AA %	Vit mg 100g <sup>-1</sup>	Hpy mg 100g <sup>-1</sup>	Rut mg 100g <sup>-1</sup>	Quer mg 100g <sup>-1</sup>	Kamp mg 100g <sup>-1</sup>	Cum mg 100g <sup>-1</sup>
SorB*****	45.34 gh*	21.10 de	2.69 cd	37.15 de	1.84 h	328.16 e	1.36 g	21.68 df	7.44 e	4.64 g
SorD	83.75 a	42.89 a	1.42 g	70.76 a	TE	82.32 ı	1.36 g	10.64 g	6.64 e	TE
Kor	63.02 b	30.94 b	2.06 f	48.58 b	6.32 f	174.48 h	181.44 b	19.60 ef	6.96 e	TE
Min	54.21 dc	24.88 ce	2.51 de	39.8 dc	3.05 g	97.44 ı	1.36 g	24.00 de	7.28 e	34.64 f
Azar	42.37 h	16.29 f	3.53 a	28.36 f	TE	98.96 ı	273.36 a	10.32 g	6.72 e	85.04 ab
Sin	55.93 c	27.19 bc	2.34 ef	42.84 c	7.28 e	376.48 d	136.00 d	57.36 a	26.96 a	66.32 d
MonoD	45.14 gh	20.86 e	2.99 bc	33.5 e	12.8 b	266.99 f	118.55 e	42.24 b	15.28 c	74.56 c
MonoB	46.55 fg	21.59 de	3.05 b	32.79 ef	1.28 ı	93.93 ı	66.08 f	30.16 c	19.20 c	88.32 a
MonoE	52.44 de	26.36 c	2.52 de	39.68 cd	2.25 h	228.16 g	189.68 b	17.68 f	7.84 e	67.28 d
MonoBh	53.96 cd	24.93 cd	2.37 df	42.17 c	20.01 a	768.56 a	159.52 c	21.36 df	12.16 d	81.44 b
Lasio	49.79 ef	24.39 ce	2.59 de	38.71 cd	8.04 d	716.24 b	110.64 e	24.96 d	13.76 d	38.24 f
Rhipi	47.53 fg	22.26 de	2.98 bc	33.6 e	10.00 c	481.04 c	145.60 cd	53.20 a	6.96 e	59.28 e
CV***	2.01	5.15	4.19	3.71	2.27	2.56	3.91	5.53	6.65	2.84
Önem	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**

\*Varyans analizi ve Duncan testine göre aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur (p>0.05), harfler satırlar arası farklılığı göstermektedir.

\*\*(%1) düzeyinde önemli, ÖD: Önemli değil, TE: Tespit edilemedi,\*\*\*CV: Coefficient of Variation- Varyasyon Katsayısı

\*\*\*\*TFM:Toplam Fenolik Madde, TFLM: Toplam Flavonoid Miktarı, AA: Antioksidan Aktivite, Vit: Vitesin. Hpy: Hiperosit, Rut: Rutin, Quer: Kuersetin, Kamp: Kamferol, Cum: Kumuronin klorid

\*\*\*\*\**Crataegus orientalis* var. *orientalis* türü; **SorD**: Sarı meyveli-Davraz, **SorB**: Sarı meyveli-Burdur, **Kor**: Kırmızı meyveli- Burdur, *Crataegus azarolus* türü **Min**: var. *minuta*, **Azar**: var. *azarolus*, **Sin**: *Crataegus x sinaica*, *Crataegus monogyna* var. *monogyna* türü **MonoD**: Davraz, **MonoB**: Burdur, **MonoE**: Elmalı, **MonoBh**: Bahçe, **Lasio**: *Crataegus monogyna* var. *lasiocarpa*, **Rhipi**: *Crataegus rhipidophylla* subsp. *rhipidophylla*.

**Tablo 3.** Bahar Yaprığı Örneklerin Analizlerine Ait Ortalamalar

Örnek	TFM GAE mg g <sup>-1</sup>	TFLM mg CE g <sup>-1</sup>	AA EC <sub>50</sub>	AA %	Vit mg 100g <sup>-1</sup>	Hpy mg 100g <sup>-1</sup>	Rut mg 100g <sup>-1</sup>	Quer mg 100g <sup>-1</sup>	Kamp mg 100g <sup>-1</sup>	Cum mg 100g <sup>-1</sup>
SorB	43.86 f*	15.59 fg	3.83 a	26.11 de	TE	191.76 f	2.56 g	10.08 c	6.72	TE
SorD	57.10 de	21.80 de	2.33 cd	42.85 c	0.8 e	232.4 ed	1.44 g	14.96 ab	6.96	62.72 d
Kor	55.21 de	23.69 de	2.54 bd	39.49 c	10.4 a	261.36 cd	558.80 a	12.64 bc	6.96	75.52 c
Min	63.08 d	27.05 c	2.29 d	43.67 c	3.84 c	271.44 c	3.44 g	10.16 c	6.72	66.96 d
Azar	49.63 ef	19.43 df	2.88 b	34.81 ce	TE	242.64 ce	265.60 e	16.72 a	TE	80.00 bc
Sin	88.82 a	45.40 a	1.19 e	84.95 a	3.44 c	569.6 a	384.00 c	16.56 a	7.44	68.00 d
MonoD	80.74 b	36.45 b	2.54 bd	39.34 dc	3.63 c	220.48 ef	302.32 d	12.40 bc	6.80	77.68 c
MonoB	76.86 bc	34.85 b	2.82 bc	35.50 ce	1.69 d	263.2 cd	319.04 d	14.80 ab	7.20	55.92 e
MonoE	55.39 de	24.06 cd	2.59 bd	38.64 ce	4.41 b	126.08 g	319.04 d	10.00 c	6.80	50.56 e
MonoBh	55.12 de	18.22 fg	2.74 bd	36.51 ce	3.84 c	382.8 b	460.00 b	12.48 bc	6.88	86.48 a
Lasio	42.91 f	13.80 g	3.9 a	25.73 e	TE	108.56 g	277.20 e	10.00 c	6.72	87.76 a
Rhipi	71.85 c	34.56 b	1.69 e	59.90 b	3.44 c	214.24 ef	208.88 f	10.08 c	6.80	85.36 ab
CV	4.15	6.82	6.41	10.17	3.02	4.47	2.33	7.02	5.82	2.70
Önem	**	**	**	**	**	**	**	**	ÖD	**

\*Varyans analizi ve Duncan testine göre aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur (p> 0.05), harfler satırlar arası farklılığı göstermektedir. \*\* (%1) düzeyinde önemli, diğer kısaltmalar Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 4.** Güz Yaprığı Örneklerin Analizlerine Ait Ortalamalar

Örnek	TFM GAE mg g <sup>-1</sup>	TFLM mg CE g <sup>-1</sup>	AA EC <sub>50</sub>	AA %	Vit mg 100 g <sup>-1</sup>	Hpy mg 100g <sup>-1</sup>	Rut mg 100g <sup>-1</sup>	Quer mg 100g <sup>-1</sup>	Kamp mg 100g <sup>-1</sup>	Cum mg 100g <sup>-1</sup>
SorB	26.80 d*	12.51 g	4.82 ab	20.88 bc	TE	51.98 d	10.66 ef	3.26	1.68	21.70
SorD	30.80 cd	17.16 e	2.76 cd	36.75 ac	TE	53.00 d	1.06 g	2.86	1.70	21.80
Kor	17.59 e	9.24 h	5.99 a	16.87 c	1.76 a	81.32 b	55.52 a	2.50	1.78	21.24
Min	58.54 a	27.96 a	1.78 e	56.27 a	TE	86.38 b	TE	2.56	1.66	22.12
Azar	32.43 cd	17.14 e	3.60 bd	27.86 bc	TE	74.64 c	27.44 b	2.54	TE	22.86
Sin	36.74 c	20.72 d	2.48 de	40.45 ac	1.54 a	137.38 a	26.14 b	2.58	1.72	22.60
MonoD	35.33 c	22.42 dc	2.54 de	44.12 ab	0.34 c	55.16 d	18.16 d	2.54	1.72	21.60
MonoB	29.37 cd	15.82 fe	2.78 ce	37.56 ac	0.92 b	70.68 c	22.46 c	3.24	TE	22.60
MonoE	50.14 b	25.84 b	2.79 ce	36.64 ab	0.38 c	73.74 c	16.88 d	2.50	1.68	22.12
MonoBh	51.26 ab	23.30 c	1.71 ce	58.72 a	0.31 c	44.72 e	13.38 e	2.50	1.68	22.06
Lasio	46.08 b	23.04 c	2.30 e	44.01 ab	TE	41.62 e	7.96 f	2.52	1.68	22.00
Rhipi	25.63 d	14.94 f	4.29 ed	23.34 bc	0.46 cb	33.26 f	19.80 cd	2.52	1.68	22.54
CV	7.01	2.92	17.26	21.25	16.95	3.08	5.86	11.32	4.38	4.46
Önem	**	**	**	**	**	**	**	ÖD	ÖD	ÖD

\*Varyans analizi ve Duncan testine göre aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur (p> 0.05), harfler satırlar arası farklılığı göstermektedir. \*\* (%1) düzeyinde önemli, diğer kısaltmalar Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 5.** Meyve Örnekleri Analizlerine Ait Ortalamalar

Örnek	TFM GAE mg g <sup>-1</sup>	TFLM mg CE g <sup>-1</sup>	AA EC <sub>50</sub>	AA %	Vit mg 100g <sup>-1</sup>	Hpy mg 100g <sup>-1</sup>	Rut mg 100g <sup>-1</sup>	Quer mg 100g <sup>-1</sup>	Kamp mg 100g <sup>-1</sup>	Cum mg 100g <sup>-1</sup>	Kuru Madde***%
SorB	3.12 hi*	0.75 f	111.823 b	0.897 f	TE	31.25 ed	0.55 d	1.26	TE	11.4	21.45
SorD	2.83 i	0.56 f	150.972 a	0.668 f	TE	22.57 f	1.47 d	1.25	0.85	11.38	21.95
Kor	3.73 h	0.98 f	79.539 c	1.258 f	TE	27.71 e	14.21 b	1.25	TE	11.28	22.55
Min	7.64 f	2.47 e	28.571 de	3.501 df	0.16 c	9.55 g	0.66 d	1.25	TE	11.08	35.18
Azar	5.88 g	1.95 e	45.294 d	2.228 ef	TE	5.48 h	0.89 d	1.26	0.84	11.08	38.65
Sin	11.68 d	4.83 c	17.371 ef	5.885 cd	TE	48.10 a	11.05 c	1.25	0.84	11.07	30.84
MonoD	13.59 b	5.95 b	9.85 ef	10.32 b	0.03 c	42.13 b	9.92 c	1.27	0.84	11.04	30.30
MonoB	12.76 c	4.90 c	11.923 ef	8.439 bc	TE	31.74 d	9.56 c	1.25	0.84	11.03	29.77
MonoE	14.48 a	6.78 a	8.796 ef	11.377 b	2.89 a	37.86 c	14.91 b	1.27	TE	10.94	33.37
MonoBh	9.60 e	3.65 d	20.484 ef	5.105 ce	1.51 b	50.79 a	22.72 a	1.25	TE	10.62	24.43
Lasio	14.52 a	7.04 a	5.125 f	19.629 a	TE	12.24 g	9.52 c	1.26	0.84	10.59	23.25
Rhipido	Yeterli meyve örneği temin edilememiştir.										
CV	2.55	7.23	16.57	17.31	15.60	3.85	6.90	2.33	7.26	4.88	
Önem	**	**	**	**	**	**	**	ÖD	ÖD	ÖD	

\*Varyans analizi ve Duncan testine göre aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur (p> 0.05), harfler satırlar arası farklılığı göstermektedir. \*\* (%1) düzeyinde önemli, diğer kısaltmalar Tablo 2'de verilmiştir.

\*\*\* Taze materyalde elde edilen sonuçların kuru materyal üzerinden hesaplanabilmesi amacıyla verilmiştir. Meyve örneklerinde Cemeroglu 2007'e [31] göre hesaplanan nem miktarı %64-78 arasında olmuş, çizelgede kuru madde miktarı şeklinde verilmiştir.

**Tablo 6.** Bahar ve Güz Yaprığı Örneklerinde Antimikrobiyal Aktivite Analizlerine Ait Ortalamalar

Örnek	Ekstrakt Konsantrasyonu	BAHAR YAPRAĞI ÖRNEKLERİ (mm)			GÜZ YAPRAĞI ÖRNEKLERİ (mm)		
		<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115	<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115
SorB	%5	6±0	13,5±2,1	6±0	7±0	7,5±0,7	8±0
	%10	6±0	13,5±0,7	6±0	9±0	6,5±0,7	8±0
SorD	%5	6±0	12,5±0,7	6±0	7,5±0,7	11±2,8	7±0
	%10	6±0	16,5±2,1	6±0	7±1,4	10±2,8	8±0
Kor	%5	6±0	9±4,2	8±1,4	7±0	6,5±0,7	7±0
	%10	6±0	21±2,8	9,5±0,7	8±0	7±0	7±0
Min	%5	6±0	7±0	6±0	8±0	8±0	8,5±2,1
	%10	6±0	7±0	8±0	8,5±0,7	10±2,8	8,5±2,1
Azar	%5	7±1,41	8,5±3,5	9,5±0,7	7,5±0,7	10±0	7±0
	%10	6±0	14±5,6	10±0	8,5±0,7	10±0	7±0
Sin	%5	7±0	11,5±0,7	6±0	8±0	9±1,4	7±0
	%10	7,5±0,7	15±1,4	6,5±0,7	8±0	9±1,4	8,5±2,1
MonoD	%5	6±0	10,5±0,7	6±0	7±0	8±1,4	8,5±0,7
	%10	6±0	15,5±0,7	6±0	8±0	8,5±0,7	9,5±0,7
MonoB	%5	6±0	8±1,4	7±0	7,5±0,7	7±0	7±0
	%10	7±0	7±0	7,5±0,7	7,5±0,7	8,5±0,7	7,5±0,7
MonoE	%5	6±0	9,5±3,5	6±0	7±0	6±0	7±0
	%10	7±0	12,5±2,1	6±0	8±0	7±0	9,5±2,1
MonoB	%5	6±0	6±0	6±0	7±0	8±0	8,5±0,7
	%10	6±0	16,5±0,7	6±0	7±0	8,5±0,7	9,5±0,7
Lasio	%5	6±0	12,5±2,1	7±0	7,5±0,7	7±0	8,5±0,7
	%10	6±0	14±5,6	9±0	8,5±0,7	8±0	9±0
Rhipi	%5	6±0	7,5±0,7	6±0	8±0	7±0	8±0
	%10	6±0	15±1,4	6±0	8±0	9±0	8±0
Antibiyotik (Pozitif)		27±0	35±0	24±0	27±0	34,5±0,7	25,5±0,7
Metanol (Negatif kontrol)		6±0*	6±0	6±0	6±0	6,0±0,7	6,0±0,7

\*Kağıt disk çapı 6 mm'dir. Sonuçlar Ortalama ± Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

**Tablo 7.** Çiçek ve Meyve Örneklerinde Antimikrobiyal Aktivite Analizlerine Ait Ortalamalar

Örnek	Ekstrakt Konsantrasyonu	ÇİÇEK ÖRNEKLERİ (mm)			MEYVE ÖRNEKLERİ (mm)		
		<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115	<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115
SorB	%5	6±0	6±0	6±0	6±0	7±0	7,5±0,7
	%10	6±0	7,5±0,7	6±0	6±0	7±0	7,5±0,7
SorD	%5	6±0	7,5±0,7	6±0	6±0	7±0	7±0
	%10	7,5±0,7	8±0	6±0	8±0	7,5±0,7	7±0
Kor	%5	7,5±0,7	7±0	6,5±0,7	8±0	6±0	7±0
	%10	8,2±1,4	8,5±0,7	6±0	7,5±0,7	8±0	7,5±0,7
Min	%5	7±0	7±	6±0	7±0	8,5±2,1	10±0
	%10	7±0	7±	6±0	9,5±0,7	8,5±0,7	9±0
Azar	%5	7±0	6±0	6±0	7±0	7,5±0,7	9,5±2,12
	%10	7±0	6,5±0,7	6±0	8±0	8±0	8,5±0,7
Sin	%5	6±0	6±0	6±0	8±0	6,5±0,7	7±0
	%10	7±1,4	9±1,4	6±0	8±0	9±2,8	8±0
MonoD	%5	7±0	7±0	6±0	8±0	7±0	7±0
	%10	7±0	8±0	6±0	8±0	6,5±0,7	7±0
MonoB	%5	6,5±0,7	6±0	6±0	7±0	7,5±0,7	7±0
	%10	7,5±0,7	7±	6±0	8±0	8±0	9±1,4
MonoE	%5	6±0	7±0	6±0	6±0	6,5±0,7	8,5±0,7
	%10	6±0	7±	6±0	7,5±0,7	8,5±0,7	8,5±0,7
MonoB	%5	6±0	6±0	6±0	8,5±0,7	10±1,4	7,5±0,7
	%10	6±0	10±2,8	6±0	9±0	11,5±0,7	10±0
Lasio	%5	6±0	7±0	6±0	8,5±0,7	10±0	8±0
	%10	6±0	6,5±0,7	6±0	7,5±2,1	10,5±0,7	9,5±0,7
Rhipi	%5	6±0	10,5±0,7	6±0	Yeterli meyve örneği temin edilememiştir		
	%10	Yeterli meyve örneği temin edilememiştir					
Antibiyotik (Pozitif)		25,5±2,1	34,5±3,5	24±2,8	25±0	33,5±0,7	24±0
Metanol (Negatif kontrol)		6±0*	6±0	6±0	6±0	6±0	6±0

\*Kağıt disk çapı 6 mm'dir. Sonuçlar Ortalama ± Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

Çiçek örneklerinde ise *S. typhimurium* için *C. orientalis* türüne ait iki örnek ve *C. monogyna* türüne ait bir örnekte az (7.5-8.2 mm) etki belirlenmiş, *Staph. aureus* için *C. monogyna* (Bh) ve *C. x sinaica* türlerine ait %10'luk konsantrasyonda daha bariz etki (10-9 mm) görülmüş, *L. monogytogenes*'e karşı ise etki görülmemiştir. Meyve örneklerinin antimikrobiyal etkisi çiçek örneklerinden daha belirgin olmuştur. *S. typhimurium* için *C. azarolus* var. *minuta* örneği ve *C. monogyna* (Bh) örneklerinde az (9.5- 9 mm) etki belirlenmiş, *Staph. aureus* için ise; *C. monogyna* (Bh) ve *C. monogyna* var. *lasiocarpa* örneği %10'luk konsantrasyonlarda daha bariz etki (11.5-10.5 mm) görülmüştür. *L. monogytogenes* için *C. azarolus* var. *minuta*, *C. monogyna* (Bh) ve *C. monogyna* var. *lasiocarpa* taksonlarında sırasıyla 10-10-9.5 mm zon ölçülmüştür (Tablo 7). Antimikrobiyal aktivite analiz sonuçlarına uygulanan faktöriyel varyans analizi bakteriler üzerinde taksonların ve bitki kısımlarının \*\*(%1) düzeyinde önemli farklılıkla etki ettiğini göstermiştir (Tablo 8 ve Tablo 9).

**Tablo 8.** Taksonların Bakteriler Üzerine Etkisine Ait Ortalamalar

Örnekler	<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028	<i>Staph. aureus</i> ATCC 25923	<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115
SorB	6.75 dc*	8.63 ef	6.75 d
SorD	6.50 d	10.06 a	6.75 d
Kor	7.25 ab	9.25 be	7.31 bc
Min	7.38 a	7.94 gh	7.81 a
Azar	7.13 ab	8.81 de	7.88 a
Sin	7.44 a	9.44 ad	6.94 cd
MonoD	7.13 ab	8.88 cd	7.06 bd
MonoB	7.13 ab	7.38 h	7.00 bd
MonoE	6.69 cd	8.06 fg	7.31 bc
MonoBh	6.94 bc	9.56 ab	7.44 ab
Lasio	7.00 bc	9.50 ac	7.88 a
Rhipi	Örnek yetersizliğinden istatistiğe dâhil edilememiştir.		
CV	7.03	10.82	8.65

\*Varyans analizi ve Duncan testine göre aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur ( $p>0.05$ ), harfler satırlar arası farklılığı göstermektedir.

**Tablo 9.** Bitki Kısımlarının Bakteriler Üzerine Etkisine Ait Ortalamalar

Örnekler	<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028	<i>Staph. aureus</i> ATCC 25923	<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115
Çiçek	6.59 b*	7.18 c	6.02 c
Meyve	7.59 a	8.02 b	8.07 a
Yaprak	6.25 c	11.93 a	7.00 b
Yaprak (Güz)	7.68 a	8.32 b	8.05 a
CV	7.03	10.82	8.65

\*Varyans analizi ve Duncan testine göre aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak fark yoktur ( $p>0.05$ ), harfler satırlar arası farklılığı göstermektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Batı Akdeniz Bölgesi *Crataegus* taksonlarının bazı tıbbi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada taksonlar ve bitki kısımları bazında değişen sonuçlar alınmıştır. Genel olarak çiçek ve bahar yaprağı örneklerinde yüksek değerler elde edilirken, güz yaprağı örneklerinde değerler düşmüştür. Örneklerde en yüksek değer olarak; fenolik madde miktarı için 1 adet çiçek (SorD) ve 4 adet bahar yaprağı örneğinde (Sin, MonoD, MonoB, Rhipi) 70 GAE mg g<sup>-1</sup> üzerinde, flavonoit madde miktarı için 1 adet çiçek (SorD) ve 1 adet bahar yaprağı örneğinde (Sin) 40 mg CE g<sup>-1</sup> üzerinde sonuç alınmıştır. Antioksidan aktivite analizlerinde ise 2 adet çiçek (SorD ve Kor), 2 adet bahar yaprağı (Sin, Rhipi) ve 2 adet güz yaprağı (MonoBh, Min) örneğinin (kuru ağırlıkta) %50 ve üstünde değer verdiği görülmüştür. Meyve örneklerinde en yüksek değerler ise *C. monogyna* taksonlarında (taze ağırlıkta) 15 GAE mg g<sup>-1</sup>, 7 mg CE g<sup>-1</sup> ve %20 olarak bulunmuştur.

Bahri vd. [33] ve Mraih vd. [34] tarafından kırmızı meyvelerin sarı meyvelerden daha fazla fenolik madde içerdiği belirtilmektedir. Bu çalışmada da, kırmızı renkteki *C. monogyna* ve *C. x sinaica* meyvelerinde diğer taksonlara oranla fenolik madde miktarı daha yüksek olmuş, işleme alınan paçal örnek miktarı içinde daha iri meyvelere oranla kabuk miktarının fazla olmasının fenolik içeriği etkilediği düşünülmüştür. *C. orientalis* türünde kırmızı renkli meyvelerde sarı renkli meyvelerden, daha yüksek fenolik madde ve antioksidan aktivite belirlenmiş, ayrıca rutin miktarı %1 düzeyinde önemle daha yüksek olmuştur. Avrupa'da tıbbi amaçla önemli kullanımı olan *Crataegus oxyacantha* türü üzerine yapılan bir çalışmada; antioksidan aktivite (DPPH) %78.9 ve toplam fenolik madde 244.3 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur [35]. Bu çalışmada en üst değer *C. x sinaica* bahar dönemi yapraklarında antioksidan aktivite (% DPPH) için %85 toplam fenolik madde (mg g<sup>-1</sup>) için 88.82 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuş (Tablo 3), fenolik madde miktarı daha düşük olurken antioksidan aktivite değerinin eşdeğer olduğu görülmüştür. Çoklar ve Akbulut [36] Konya- Beyşehir yöresine ait *C. orientalis* meyvelerinde kuru materyalde yaptıkları çalışmada en yüksek değerleri bu çalışmada da kullanılan metanol: su çözgeni ile almışlar ve toplam fenolik madde miktarını 1245.3 mg GAE 100g<sup>-1</sup> (12.45 mg GAE g<sup>-1</sup>), rutin miktarını 49.7 mg 100 g<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada aynı türe ait 3 genotip için aynı değerler sırasıyla 12.89-16.54 mg GAE g<sup>-1</sup> aralığında ve 2.56- 63.02 mg 100 g<sup>-1</sup> aralığında bulunmuştur (Tablo 5'deki taze ağırlık verileri ve kuru madde değerleri kullanılarak hesaplanmıştır). Beyşehir örnekleri ile kıyaslandığında fenolik madde miktarının her üç genotipte yüksek olduğu, rutin miktarının ise sadece kırmızı meyveli genotipte yüksek olduğu görülmüştür.

Özyürek [37] tarafından yapılan bir çalışmada 17 adet *Crataegus* taksonunun yaprak ve çiçeklerinde antioksidan aktivite miktarları belirlenmiş, en güçlü etki çiçek örneklerinde *C. x sinaica* nothosubsp. *sinaica*'dan, yaprak örneklerinde ise *C. pentagyna*'dan elde edilmiştir. Çalışma genelinde *C. monogyna* örnekleri yüksek antioksidan etki göstermiş ve Bolu'dan toplanan örneklerde daha yüksek sonuç alınmıştır. Bu çalışmada ise Batı Akdeniz Bölgesi'nde bulunan 7 adet taksona ait 12 adet genotip kullanılmış, antioksidan etki bakımından *C. x sinaica* çiçek örnekleri 3. sırada yer alırken, bahar yaprak örnekleri en güçlü etkiyi vermiştir (Tablo 2 ve Tablo 3). *C. monogyna* örnekleri antioksidan aktivite için diğer örneklerle aynı değerlerde sonuç vermiş, ancak fenolik bileşen içeriği bakımından yüksek değerler bu çalışmada da *C. monogyna* örneklerinde olmuştur. Lokasyon bazında yorum yapmak mümkün olmamakla birlikte; Isparta Davraz Dağı, Eğirdir ve Elmalı lokasyonlarından alınan örneklerde antioksidan etkinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

*Crataegus* meyvelerinin antioksidan etkilerine yönelik diğer bir çalışma da Doğu Akdeniz Bölgesi'nde yapılmış ve *C. monogyna* türü toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite (sırasıyla 55.2 mg GAE g<sup>-1</sup> ve %81.9 K.A.) bakımından en yüksek değerleri vermiştir [17]. Bu çalışmada da meyveler içinde *C. monogyna* (subsp. *lasiocarpa*) meyvelerinin en yüksek değeri verdiği görülmüştür (Tablo 5). Meyvelerde kuru madde (%23.25) üzerinden hesaplama yapıldığında fenolik madde değeri 62.45 mg GAE g<sup>-1</sup> antioksidan aktivite %84.30 olarak bulunmuş ve yakın olmakla birlikte Doğu Akdeniz Bölgesi'nden daha yüksek olduğu görülmüştür.

*Crataegus* taksonları için Orhan vd. [14] yaptıkları çalışmada (K.M.) hiperosit miktarını, *C. azarolus* var. *azarolus* (Kazan-Ankara) için yaprak ve meyvede sırasıyla %0.87 (870 mg 100g<sup>-1</sup>) ve %0.06 (60 mg 100g<sup>-1</sup>), *C. monogyna*'ya ait iki genotip (Edremit-Balikesir ve Kazan- Ankara) için yaprak ve meyvede sırasıyla 1. genotipte; %2.5 (2500 mg 100g<sup>-1</sup>), ve %0.12 (120 mg 100g<sup>-1</sup>), 2. genotipte %1.6 (1600 mg 100g<sup>-1</sup>) ve %0.3 (300 mg 100g<sup>-1</sup>) olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada hiperosit miktarı (K.M.) *C. azarolus* var. *azarolus* yaprak örneklerinde 242.64 mg 100 g<sup>-1</sup>, *C. monogyna* için en yüksek olarak Bahçe örneğinde 382.8 mg 100 g<sup>-1</sup> olarak bulunmuş (Tablo 3), meyve örnekleri için ise taze ağırlıkta elde ettiğimiz sonuçlar kuru madde üzerinde hesaplanarak *C. azarolus* var. *azarolus* (kuru madde %38.65) için 14.17 mg 100 g<sup>-1</sup>, *C. monogyna* (kuru madde %24.43) için 207.9 olarak bulunmuştur (Tablo 5). Bu çalışmada taksonları temsilen tesadüfi olarak seçilen örneklerde *C. monogyna* meyveleri benzer sonuç vermiş, diğer örneklerde ise hiperosit oranının daha düşük olduğu görülmüştür. Orhan vd. [14] tarafından seçilen farklı lokasyon örneklerinin ön analizler ile belirlenmiş en ümitvar örnekler olduğu düşünülmektedir.

İran'da *C. microphylla* türü üzerine yapılan bir çalışmada bu çalışma sonuçlarına benzer olarak rutin miktarı yapraklarda, kuersetin miktarı ise çiçeklerde daha yüksek bulunmuştur [38]. İran'da Alirezalua vd. [16] *Crataegus* türleri çiçek ve yapraklarında toplam fenolik madde değerini en yüksek olarak *C. pseudomelanocarpa* çiçeklerinde 87.73 mg GAE g<sup>-1</sup> K.A., *C. pentagyna* yapraklarında 82.74 mg GAE g<sup>-1</sup> K.A. olarak bulmuşlardır. Bu bölgede adı geçen türler bulunmamakla birlikte en yüksek değerler *C. orientalis* çiçeklerinde 83.75 mg GAE g<sup>-1</sup> K.A., *C. x sinaica* yapraklarında 88.82 mg GAE g<sup>-1</sup> K.A. olarak bulunmuş ve üst değerlerin benzer olduğu görülmüştür. Alirezalua vd. [16] toplam flavonoid miktarını (kuersetin eşdeğeri) en yüksek olarak çiçeklerde 17.40 mg g<sup>-1</sup> K.A. (*C. songarica*), yapraklarda 9.90 mg g<sup>-1</sup> K.A. (*C. monogyna*) bulunurken, bu bölgede daha yüksek olarak (katesin eşdeğeri) çiçeklerde 42.89 mg g<sup>-1</sup> K.A. (*C. orientalis*), yapraklarda 45.40 mg g<sup>-1</sup> K.A. (*C. x sinaica*) bulunmuştur. Alirezalua vd. [16] tarafından verilen fenolik bileşen sonuçları ile bu çalışmadaki ortak 3 türe ait (*C. monogyna*, *C. azarolus*, *C. orientalis*) sonuçlar kıyaslandığında; *C. azarolus* çiçekleri dışında tüm örneklerde kuersetin, rutin ve hiperosit miktarı İran örneklerinden daha yüksek bulunmuş, viteksin ise tüm örneklerde daha düşük olmuştur.

Antimikrobiyal aktivite analizlerinde tüm örneklerde *Staph. aureus*'a karşı değişen miktarlarda (6.5-21 mm) etki görülmüş, *S. typhimurium* ve *L. monocytogenes*'e karşı da 10 mm'yi bulan zon çapları elde edilmiştir. Belkhir vd. [15] yaptıkları çalışmada *C. azarolus* yaprak ve meyve örneklerinin *Staph. aureus*'a karşı etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada da %10'luk dozlarda *C. azarolus* var. *azarolus* bahar-güz yaprak örnekleri 14-10 mm. *C. azarolus* var. *minuta* bahar-güz yaprak örnekleri 7-10 mm zon çapı ile etki göstermiştir. Benli vd. [20] de farklı bir *Crataegus* türünün (*C. tanacetifolia*) *Staph. aureus*'a karşı 22 mm zon çapı oluşturduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada metanol çözgeni ve özütlerin %5 ve %10'luk ekstraktları kullanılmıştır. Etanol gibi farklı çözgenlerle ve daha yüksek konsantrasyonlardaki (%20- %30) ekstraktlarda etkinin artacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma ile Batı Akdeniz Bölgesi'nde toplam fenolik madde değerinin *C. x sinaica* bahar yapraklarında ve *C. orientalis* (SorD) çiçeklerinde en yüksek olduğu, *C. monogyna* meyvelerinin *C. orientalis* meyvelerine oranla 4-5 kat, *C. orientalis* çiçeklerinin *C. monogyna* çiçeklerine oranla 2 kat toplam fenolik madde içerdiği belirlenmiştir. Fenolik bileşenlerin (viteksin, hiperosit, rutin, kuersetin, kamferol, kumuronin klorit) bir örnekteki toplam miktarı değerlendirildiğinde *C. monogyna* Bahçe örneği çiçekleri (1062.96 mg 100 g<sup>-1</sup>) ve *C. x sinaica* bahar yaprakları (1049.4 mg 100 g<sup>-1</sup>) en yüksek değer veren örnekler olmuştur. Ülkemizde meyve olarak *C. orientalis* meyveleri, tıbbi amaçla ise *C.*

*monogyna* çiçekleri yaygın olarak tüketilmektedir, ancak sonuçlar *C. monogyna* ve *C. x sinaica* meyvelerinin, *C. orientalis*, *C. x sinaica* ve *C. azarolus* çiçek ve yapraklarının da etkin olarak değerlendirilmesi gerektiğini göstermiştir. Fenolik içerik bakımından güz döneminde daha yüksek sonuç veren birkaç örnekte muhtemel anayol ve tarım uygulamaları gibi çevresel kirlilik stresi etkisiyle artış olduğu ve yaprakların çiçek döneminde toplanmasının tıbbi açıdan daha uygun olacağı görülmüştür. Çalışma taksonları temsil edecek tesadüfi örnek genotipler seçilerek yapılmıştır, daha yaygın örnekleme ile daha yüksek içerikte genotiplerin bulunacağı öngörülmektedir.

### Teşekkür

Bu araştırmayı TAGEM/TBAD/12/A01/P01/007 no'lu proje ile destekleyen Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'ne, taksonların teşhisindeki katkılarından dolayı Prof. Dr. Ali A. Dönmez'e (Hacettepe Üniversitesi), istatistik analizlerdeki katkılarından dolayı Doç. Dr. Mehmet Öten'e (Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü) teşekkürlerimizi sunarız.

### Kaynakça

- [1] Gültekin, H. C. 2007. Yabani Meyveli Ağaç Türlerimiz ve Fidan Üretim Teknikleri. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ağaçlandırma ve Erozyon Kontrolü Genel Müdürlüğü, Fidanlık ve Tohum İşleri Daire Başkanlığı Yayınları, Ankara, 27 s.
- [2] Aslan, S. 2012. *Crataegus* L., ss 798-801. Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, T., ed. 2012. Türkiye Bitkileri (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği yayını, İstanbul, 1290 s.
- [3] Swerdlow, J. L. 2007. Şifalı Bitkiler- Doğanın Eczanesinden 100 Mucize Bitki. Doğu Grubu İletişim Yayıncılık, National Geographic, Mart 2007 eki, Ofset Yapımevi, İstanbul, 104 s.
- [4] Zhang, Z., Chang, Q., Zhuh, M., Huangc, Y., Hoa, W. K. K., Chena, Z. Y. 2001. Characterization of antioxidants present in hawthorn fruits. Journal of Nutritional Biochemistry, 12, 144- 152.
- [5] Tadic, V. M., Dobric, S., Markovic, G. M., Dordevic, S. M., Arsic, I. A., Menkovic, N. R., Stevic, T. 2008. Anti-inflammatory, gastroprotective, free-radical-scavenging, and antimicrobial activities of hawthorn berries ethanol extract. Journal of Agricultural and Food Chemistry Chem, 10/56 (17), 7700-7709.
- [6] Wang, S. Y., Chai, J. Y., Zhang, W. J., Liu, X., Du Y., Cheng, Z. Z., Ying, X. X., Kang, T. G. 2010. HPLC determination of five polyphenols in rat plasma after intravenous administrating hawthorn leaves extract and its application to pharmacokinetic study. Yakugaku Zasshi, 130 (11), 1603- 1613.
- [7] Refaat, A. T. 2010. Phytochemical and biological activities of *Crataegus sinaica* growing in Egypt. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine, 257-261.
- [8] Bor, Z., Arslan, R., Bektaş, N., Pırıldar, S., Dönmez, A. A. 2012. Remove from marked Records Antinociceptive, antiinflammatory and antioxidant activite of the ethanol extract of *C. orientalis* leaves. Turkish Journal of Medical Sciences, 42 (2), 315- 324.
- [9] Rabiei, K., Bekhradnia, S., Nabavi, S. M., Nabavi, S. F., Ebrahimzadeh, M. A. 2012. Antioxidant activity of polyphenol and ultrasonic extracts from fruits of *Crataegus pentagyna* subsp. *elburensis*. Natural Product Research, 26 (24), 2353- 2357.
- [10] Amel, B., Seddik, K., Shtaywy, A., Saliha, D., Mussa AZ, Assia B, Abderahmane B, Smain A. 2014. Phytochemical analysis, antioxidant activity and hypotensive effect of Algerian azarole (*Crataegus azarolus* L.) leaves extracts. Research Journal of Pharmaceutical, Biologica and Chemica Sciences, 5(2), 286- 305.
- [11] García, M. R., Ibarra, E. E., Nieto, A. R. 2013. Antioxidant compounds in hawthorn fruits (*Crataegus* spp.) of Mexico. Revista Mexicana de Biodiversidad, 84(4), 1298-1304.
- [12] Melikoglu, G., Meriçli, F., Meriçli, A. H. 1999. Flavonoits of *C. orientalis*, Bollettino chimico farmaceutico, 138, 351- 352.
- [13] Sözer, U., Dönmez, A. A., Meriçli, A. H. 2006. Constituents from the leaves of *Crataegus davisii* Browicz, Scientia Pharmaceutica, 74, 203- 208.
- [14] Orhan, I. B., Ozelik, B., Kartal, M., Ozdeveci, B., Duman, H. 2007. HPLC Quantification of Vitexine-2"- O-rhamnoside and Hyperoside in Three *Crataegus* Species and Their Antimicrobial and Antiviral Activities, Chromatographia Supplement, 66, 153- 157.
- [15] Belkhir, M., Rebai, O., Dhaouadi, K., Sioud, B., Amri, M., Fattouch, S. 2013. Antioxidant and antimicrobial activities of Tunisian azarole (*Crataegus azarolus* L.) leaves and fruit pulp/pee polyphenolic extracts. International Journal of Food Properties, 16 (6), 1380- 1393.
- [16] Alirezalu, A., Salehi, P., Ahmadi, N., Sonboli, A., Aceto, S. 2018. Flavonoits profile and antioxidant activity in flowers and leaves of hawthorn species (*Crataegus* spp.) from different regions of Iran. International Journal of Food Properties, 21 (1), 452- 470.
- [17] Çaliskan, O., Gündüz, K., Serçe, S., Toplu, C., Kamiloglu, Ö., Sengü, M., Ercisli, S. 2012. Phytochemica characterization of several

- hawthorn (*Crataegus* spp.) species sampled from the Eastern Mediterranean region of Turkey. *Pharmacognosy Magazine*, 8 (29), 16-21.
- [18] Kuliev, V. B. 2013. Studying of antioxidant activity of the fruit extracts of *Crataegus meyeri* (Rosaceae). *Rastitel'nye Resursy*, 49 (2), 275-286.
- [19] Güven, K., Yücel, E., Çetintas, F. 2006. Antimicrobial act. fruits of *Crataegus* and *Pyrus* species. *Pharmaceutical Biology*, 44, 79– 83.
- [20] Benli, M., Yiğit, N., Geven, F., Güney, K., Bingol, K. 2008. Antimicrobial activity of endemic *C. tanacetifolia* (Lam.) Pers and observation of the inhibition effect on bacterial cells. *Cell Biochemistry and Function*, 26, 844– 851.
- [21] Miandji, M. A. 2010. *Tıbbi Bitkiler Atlası*, Bilgi Yayınevi, Ankara, 344 s.
- [22] Ercisli, S., Yanar, M., Sengül M., Yıldız, H., Topdas, E. F., Taskın, T., Zengin, Y., Yılmaz, K. U. 2015. Physico-Chemical And Biological Activity of Hawthorn (*Crataegus* spp. L.) Fruits in Turkey. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, 14 (1), 83- 93.
- [23] İşcan, G. S. 2016. Alıçların Tıbbi Özellikleri ve Alıç Projesi Bilgilendirme Sunusu, I. Ulusal Alıç Çalıştayı, 4- 5 Kasım, Malatya.
- [24] Ayas, F., Toker, R., Çınar, N., Uysal, F. 2014. Alıç (*Crataegus orientalis*) Yaprağında Farklı Ekstraksiyon Uygulamalarının Antioksidan Aktivite, Toplam Fenolik Madde ve Flavonoit Miktarları Üzerine Etkileri. 2. Tıbbi Bitkiler Sempozyumu, 23- 25 Eylül, Yalova, 666-671.
- [25] Spanos, G. A., Wrolstad, R. E. 1992. Phenolics of apple, pear and white grape juices and their changes with processing and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 1478-1487.
- [26] Karadeniz, F., Burdurlu, H. S., Koca, N., Soyer, Y. 2005. Antioxidant activity of selected fruits and vegetables grown in Turkey. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 29, 297- 303.
- [27] Lafka, T. I., Sinanoglou, V., Lazos, E. S. 2007. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chemistry*, 104, 1206- 1214.
- [28] Fischer, U. A., Carle, R., Kammerer, D. R. 2011. Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC. *Food Chemistry*, 127, 807- 821.
- [29] Sağdıç, O., Aksoy, A., Ozkan, G. 2006. Evaluation of the antibacterial and antioxidant potentials of cranberry (*Gilaburu, Viburnum opulus* L.) fruit extract. *Acta Alimentaria*, 35(4), 487- 492.
- [30] Gülümser, A., Bozoğlu, H., Pekşen, E., 2006. *Araştırma ve Deneme Metotları*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Ders Kitabı, No: 48, (2. Baskı), Samsun, 264 s.
- [31] Cemeroglu, B. 2007. "Gıda Analizleri" Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, 480 s, Ankara.
- [32] CLSI (Clinical Laboratory Standarts Institute).2016. *Performance Standards for Antimicrobial Disc Susceptibility Test*. Wayne, PA: National Committee for Clinical Laboratory Standards, M2-A9
- [33] Bahri, S. R., Ammar, S., Grec, S., Harzallah, S. F. 2009. Chemical characterisation of *Crataegus azarolus* L. fruit from 14 genotypes found in Tunisia. *Journal Of Horticultural Science & Biotechnology*, 84 (1), 23- 28.
- [34] Mraih, F., Journi, M., Chérif, J. K., Sokmen, M., Sokmen, A., Trabelsi, A. M. 2013. Phenolic contents and antioxidant potential of *Crataegus* fruits grown in Tunisia as determined by DPPH, FRAP, and  $\beta$ -carotene/linoleic acid assay. *Journal of Chemistry*, Article ID 378264, 1- 6.
- [35] Marcincak, S., Popelka, C., Soltysova L. 2008. Polyphenols and Antioxidative Capacity of Extracts From Selected Slovakian Plants. *Acta Scientiarum Polonorum, Medicina Veterinaria* 7(2), 9-14.
- [36] Çoklar, H., Akbulut, M. 2016. Alıç (*Crataegus orientalis*) meyvesinin antioksidan aktivitesi ve fenolik bileşiklerinin ekstraksiyonu üzerine farklı çözümlerin etkisi. *Derim*, 33(2), 237- 248.
- [37] Özyürek, M., Bener, M., Güçlü, K., Dönmez, A. A, Süzgeç, S., Pırıldar, S., Meriçli, A. H, Apak, R. 2012. Evaluation of Antioxidant Activity of *Crataegus* Species Collected from Different Regions of Turkey. *Records of Natural Products*, 6(3), 263- 277.
- [38] Tajali, A. A, Khazaeipool, M. 2012. Effects of height and organs on Flavonoits of *Crataegus microphylla* C. Koch in Iran. *International Journal of Biosciences*, 2 (7), 54- 58.

## Evaluation of Independent Components Analysis from Statistical Perspective and Its Comparison with Principal Components Analysis

Nurbanu BURSA\*<sup>1</sup>, Huseyin TATLIDIL<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Hacettepe University, Faculty of Science, Department of Statistics, 06800, Ankara, Turkey

(Alınış / Received: 05.03.2020, Kabul / Accepted: 11.05.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Keywords

Independent components analysis,  
Multivariate statistical methods,  
Blind source separation problem,  
Principal components analysis

**Abstract:** One of the most important problems in statistics and related fields is that finding an appropriate representation of multivariate data. Here is meant by representation; to transform the data into a more visible (accessible) form. Independent Components Analysis (ICA) is a statistical method used to find the underlying components of multivariate data and makes its main structure more visible. In this respect, ICA can also be seen as an extension of the Principal Components Analysis (PCA). However, ICA, contrary to PCA, is based on statistical independence rather than unrelatedness and statistical independence is a much stronger feature than unrelatedness. In addition, while the normal distribution of the components obtained in PCA is desired, the independent components of ICA are requested not to distribute normally. In the study, although it is a multivariate statistical method, the subject of ICA, which is not well known in the field of statistics and which is mostly used in engineering, was discussed in detail and contributed to the limited statistical literature on the subject. In the application part, ICA was compared with a similar method, PCA. Both analyzes were applied to an artificial dataset and it was concluded that ICA was much more successful than PCA in detecting non-normal components.

## Bağımsız Bileşenler Analizinin İstatistiksel Bakış Açısıyla Değerlendirilmesi ve Temel Bileşenler Analizi ile Karşılaştırılması

### Anahtar Kelimeler

Bağımsız bileşenler analizi,  
Çok değişkenli istatistiksel yöntemler,  
Kör kaynak ayırıştırma problemi,  
Temel bileşenler analizi

**Özet:** İstatistik ve ilgili alanlardaki en önemli problemlerden biri, çok değişkenli verinin uygun bir temsilinin bulunmasıdır. Burada temsilden kasıt; veriyi, esas yapısı daha görünür (ulaşılır) bir şekle dönüştürmektir. Bağımsız Bileşenler Analizi (BBA); çok değişkenli verinin altında yatan bileşenleri bularak esas yapısını daha görünür hale getiren istatistiksel bir yöntemdir. Bu açıdan BBA, Temel Bileşenler Analizi'nin (TBA) bir uzantısı olarak da görülebilir. Ancak BBA, TBA'nın aksine ilişkisizlik yerine istatistiksel bağımsızlığı temel alır ve istatistiksel bağımsızlık, ilişkisizliğe göre çok daha güçlü bir özelliktir. Ayrıca TBA'da elde edilen bileşenlerin normal dağılması istenirken, BBA'da tam tersi bağımsız bileşenlerin normal dağılmaması istenmektedir. Çalışmada, çok değişkenli istatistiksel bir yöntem olmasına rağmen istatistik alanında pek fazla bilinmeyen ve daha çok mühendislik alanında kullanılan BBA konusu ayrıntılı bir şekilde ele alınmış ve konuyla ilgili kısıtlı istatistik literatürüne katkıda bulunulmuştur. Uygulama bölümünde BBA, benzer bir yöntem olan TBA ile karşılaştırılmıştır. Her iki analiz yapay bir veri kümesine uygulanmış ve BBA'nın normal olmayan bileşenleri ortaya çıkarmada TBA'dan çok daha başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

### 1. Introduction

Independent Components Analysis (ICA) is a statistical method that transforms the underlying structure of multivariate data into a more visible form. Thanks to ICA, multivariate data is expressed

as linear or nonlinear combinations of statistically independent components [1].

Especially in recent years, ICA has become a standard statistical data analysis method that has been applied to many problems in signal processing and machine



learning, as it effectively finds solutions for many real-life problems [2]. Although it is a multivariate statistical method, ICA is widely used in fields such as signal processing and machine learning, which are the sub-branches of engineering, but it is still not much known in the field of statistics. For this reason, ICA is not widely used in studies as much as a similar analysis, Principal Components Analysis (PCA). Particularly, when the Turkish statistical literature in the field of statistics related to the subject is examined, it is noteworthy that there is no study except the study of Ozdamar [3] in which he analyzed EEG signals with ICA and that Bursa [4] proposed a new approach using ICA to solve the multicollinearity problem. It is considered that this situation occurs, due to the fact that,

- In the current studies, mostly in the field of engineering, the statistical structure behind ICA is not brought to the fore in full sense,
- Its differences and strengths are not explained well enough with respect to similar statistical methods like PCA and therefore it is perceived as an analysis used only in the field of engineering.

For this purpose, the study is based on ICA in order to overcome the shortcomings listed above and contribute to the limited statistical literature on ICA. In this study, it is aimed to provide the researchers with detailed information that may be required about the usage of ICA in other fields such as signal processing and machine learning, in addition to increasing the awareness of ICA, especially in statistics.

In the second section of the study, comprehensive information and examples about the development process and application areas of ICA are given. Then, in order to better understand the reason for the emergence of ICA, a problem that ICA offers solutions in the field of statistics is examined. In the third section, ICA model is known as the basic ICA model and the characteristics of this model are discussed. In the fourth section, algorithms and software used for the solution of ICA model are given. In the fifth section, PCA, which is one of the multivariate statistical methods and similar to ICA in terms of operation, is compared with ICA and an exemplary application is carried out on an artificial dataset, in which ICA performed better. Finally, in the sixth and last section, general evaluations are carried out and the contributions of the study are mentioned.

## 2. Development Process and Application Areas of Independent Components Analysis

This method, which was not known as ICA in the first years of its use, was used for the first time to encode the movements of the contracted muscles by Héroult, Jutten and Ans [5]. In the aforementioned study, it

has been shown that the nervous system determines the angle and speed of the stimulus coming from the muscle by realizing an unsupervised learning with the contraction of the muscles. However, the publication of the results in French caused the subject to not become widespread in the international literature at that time and its effect was limited to French researchers only. This method was used as the Héroult-Jutten model in studies published in the following years by French researchers working on signal processing and artificial neural networks. Thanks to the studies published by Jutten and Héroult [6-8] in English in the following years, the subject has gradually become known worldwide.

The name ICA was firstly used in a study published by Comon [9]. Also, in this study, a comprehensive mathematical formulation of ICA is presented for the first time. Since the mid-1990s, the interest in ICA has increased; different ICA models and new algorithms to be used in solving these models have been developed and it has started to be shown that ICA can be used for different purposes other than blind source separation problem. As of the beginning of the 2000s, books about ICA have been published and special congresses have been organized on this subject.

Nowadays, ICA is widely used in,

- Medical imaging (Determining the sources of the signals emitted by the brain and separating the ultrasonography signals [10-12]),
- Geology (Investigating seismic waves and geological mapping [13-15]),
- Fault detection (Detecting faults encountered in quality control processes [16-18]),
- Image processing (Revealing the attributes of the images and deblurring the images [19-21]),
- Telecommunications (Separating radio waves or audio signals [22-24]),
- Econometrics (Determining the components that play a role in the formation of financial series [25-27]),
- Data and text mining (Reducing size [28-30]),
- Bioinformatics and genetics (Ascertaining essential components in gene expression [31-33]),
- Chemistry (Analyzing the components in the NIR spectroscopy used in the production and break down of foods [34-36]).

### 2.1. Statistical Problem Playing a Role in Independent Components Analysis: Linear Representation of Multivariate Data

The most important feature of ICA that differs from other methods is that it searches both statistically

independent and non-normal components in multivariate data. Although the main starting point of ICA seems to be to find a solution to the blind source separation problem, it is essential to have a better representation of multivariate data [1, 4].

How to find a suitable representation of multivariate data is one of the most important problems in statistics and other related fields. Here, what is meant by the expression of representation is the transformation of the main structure of the data into a more visible (accessible) form. Good representation is the main goal of many methods such as data mining, descriptive data analysis and signal processing [1, 4].

To explain the problem of linear representation of multivariate data on an example, consider a set of data that is observed together and consists of several variables. The number of variables is denoted by  $p$ , the number of observations;  $T$ , data;  $x_i(t), i = 1, \dots, p$  and  $t = 1, \dots, T$ . The answer of the question "What could be the linear function that provides the conversion of the dataset, provided that  $k \leq p$  from  $p$  dimensional space to  $k$  dimensional space and where the transformed variables (underlying factors or components that show the main structure in the data) give the hidden information in the data?" will give a good representation of multivariate data. Equation 1 can be used to express this question mathematically:

$$y_i(t) = \sum_j w_{ij} x_j(t), \quad i = 1, \dots, k; j = 1, \dots, p \quad (1)$$

In Equation 1,  $w_{ij}$ s are weight coefficients that state the representation of observed variables. It is possible to express the same problem with the matrix-vector representation as in Equation 2:

$$\begin{bmatrix} y_1(t) \\ y_2(t) \\ \vdots \\ y_p(t) \end{bmatrix} = \mathbf{W} \begin{bmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_p(t) \end{bmatrix} \quad (2)$$

Each  $x_i(t), i = 1, \dots, T$  in Equation 2 is a sample of a random variable and  $\mathbf{W}$  matrix, can be determined using the statistical properties of  $y_i$  transformed components [1].

One of the methods used to determine the  $\mathbf{W}$  matrix is to limit the number of the components of  $y_i$  and to determine  $y_i$  so that  $y_i$  contains the information contained in the data as much as possible. This method also pioneers PCA and Factor Analysis (FA) [1].

Another method used to determine the  $\mathbf{W}$  matrix is independence. According to this method, the  $\mathbf{W}$  matrix is determined provided that the components of  $y_i$  are statistically independent. In other words, the value of any component does not provide information about the values of other components. In fact, the

factors and components obtained in PCA and FA are also independent; however, this is partially true. Because these methods assume that the data is normally distributed. Independent components are easy to obtain if the data is normally distributed, as unrelated components are always independent in the normally distributed data. In reality, the data is not normally distributed usually. This constitutes the starting point of ICA [1, 4].

### 3. Independent Components Analysis

In terms of signal processing and machine learning, the operation of ICA is best explained by the cocktail party problem, which is an example of blind source separation. In the cocktail party problem, to distinguish the voices of more than one person in the same room is aimed. For this purpose, suppose that two people are in the same room and two microphones record the voice of these two people. The aim of the problem is to reveal the speech of each person independently from the mixed sounds recorded by the microphones. Thanks to ICA, each person's speech, or in other words, two original sounds (source signal) can be obtained from the mixture of two signals (from the microphone). Since separating these mixtures is only possible when the source signals are independent of each other, the basic assumption of ICA is that the source signals are independent of each other. Mixtures can consist of sounds, as in the cocktail party problem, or radio waves, brain signals, or images [37].

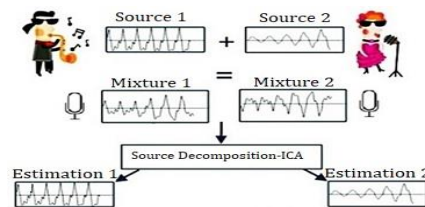


Figure 1. Cocktail party problem [4]

From a statistical point of view, ICA can be considered as a more advanced version of PCA and FA, which define the variability between the related variables in terms of fewer unobserved variables, which are called principal components and factors, respectively. While PCA and FA only use analysis of second-order statistics such as covariance or correlation matrix, ICA uses higher-order statistics of random variables such as kurtosis and skewness. Similar to FA, a hidden variable model is created in ICA too and it is assumed that the variables observed in this model are mixtures of variables that are mutually independent and not normally distributed [38].

#### 3.1. Independent Components Analysis Model

The basic ICA model is expressed as in Equation 3:

$$x_i = a_{i1}s_1 + a_{i2}s_2 + \dots + a_{in}s_n, \quad i = 1, \dots, n \quad (3)$$

Here,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  are random variables with the number of observations  $n$ ; provided that  $i, j = 1, \dots, n$  are real coefficients,  $a_{ij}$ 's are modeled as a linear combination of the random variables  $s_1, s_2, \dots, s_n$  in number  $n$ . In Equation 3, since  $s_j$  independent components are hidden variables, they cannot be observed directly and by definition, they are statistically independent of each other. Also,  $a_{ij}$  mixture coefficients (or weights) are also unknown. The purpose of ICA is to estimate mixture coefficients and independent components using random variables  $x_i$  [1, 4].

It is also possible to express ICA model by vector-matrix notation. In Equation 5, it is seen that  $\mathbf{x}$  random vector consists of  $x_1, x_2, \dots, x_n$  mixtures, while  $\mathbf{s}$  random vector consists of  $s_1, s_2, \dots, s_n$ . Beside,  $\mathbf{A}$  matrix consists of  $a_{ij}$ . In Equation 4,  $\mathbf{a}_i$ 's correspond to the columns of the  $\mathbf{A}$  matrix.

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^n \mathbf{a}_i s_i \tag{4}$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}\mathbf{s} \tag{5}$$

For the case where  $\mathbf{x}^T$  random vectors in number  $p$  exist, ICA model is expressed as in Equation 6:

$$\mathbf{X}_{p \times n} = \mathbf{A}_{p \times p} \mathbf{S}_{p \times n} \tag{6}$$

As can be seen from the equations, there is no error term in the basic ICA model. For this reason, the basic ICA model is also called the noise-free ICA model by some researchers. The basic ICA model that has no error term is sufficient for most applications [1, 4].

In ICA model in Equation 6,  $\mathbf{A}$  and  $\mathbf{S}$  matrices are estimated only by using the  $\mathbf{X}$  matrix. For this, primarily  $\mathbf{W}$  is determined, which is the estimation of the inverse of the mixture matrix ( $\mathbf{A}^{-1}$ ) and is called the decomposition matrix. Afterward, by using  $\mathbf{W}$  matrix,  $\mathbf{U}$  matrix is obtained as Equation 7. Provided that  $k \leq p$ ,  $\mathbf{U}$ ; is the estimation of  $k \times n$  dimensional  $\mathbf{S}$  matrix, in other words, is the estimation of the independent components matrix.

$$\mathbf{U} = \mathbf{W}\mathbf{X} \tag{7}$$

While obtaining the mixture matrix and independent components, many different estimation methods such as maximization of non-normality, maximum likelihood method, minimization of mutual information, tensorial methods, and nonlinear PCA are used.

### 3.2. Assumptions, Constraints and Uncertainties of the Independent Components Analysis Model

The assumptions and constraints required to estimate ICA model and some uncertainties due to the structure of ICA model are listed below.

- *Independent components are assumed to be statistically independent of each other.*

In other words, the joint probability density function of the independent components should be written as  $f(\mathbf{s}) = f(s_1, s_2, \dots, s_p) = \prod_j f(s_j)$ , which is the product of the marginal probability density functions. This is the main assumption for the model to be estimable. For some applications, independence can also be addressed physically. If components are created by physically separate and non-interacting objects, they can be considered statistically independent [39].

- *The distribution of the independent components is not normal.*

It is the most important assumption that distinguishes ICA from other methods such as PCA and FA. Higher-order information is needed to estimate ICA model. However, as is known, the higher-order cumulant (such as kurtosis and skewness) of the normal distribution equals zero, and therefore it is not possible to apply ICA for normally distributed variables.

- *The mixture matrix is assumed to be an invertible square matrix.*

Although this assumption is not essential, it is generally preferred for ease of calculation [1].

- *Variances of independent components cannot be calculated.*

The reason is that both  $\mathbf{S}$  and  $\mathbf{A}$  is not known in the model. Since the mixture matrix  $\mathbf{A}$  is unknown, when the independent component is multiplied by any  $\alpha_i$  coefficient as in Equation 8, this coefficient will be neutralized by  $\mathbf{a}_i$  column of  $\mathbf{A}$  matrix. Consequently, the signs of the independent components are also indefinite.

$$\mathbf{x} = \sum \left( \frac{1}{\alpha_i} \mathbf{a}_i \right) (s_i \alpha_i) \tag{8}$$

- *The order of importance of independent components cannot be determined.*

That is because the model has two unknowns. Any component obtained can be considered the first component [40].

### 4. Approaches and Algorithms Used in Obtaining Independent Components

Most of ICA algorithms perform the estimation of the model in two stages: 'preprocessing' and 'estimation'. During the preprocessing stage, some transformations are applied to the data, thus, time is saved by providing ease of calculation. In the

estimation stage, independent components are revealed from the data prepared by using one of the selected optimization methods [41].

#### 4.1. Preparation of Data to be Used Before Independent Components Analysis

In algorithms to be used for ICA, it is desired that the observed (mixture) values and independent components have a zero mean for ease of operation. If this feature is not provided, it can be achieved through some preprocessing operations. For this, the values observed before applying ICA are subjected to 0 mean by subtracting the differences from their means with Equation 9.

$$\mathbf{x} = \mathbf{x} - E\{\mathbf{x}\} \quad (9)$$

In this way, independent components are made to have a mean of 0. The mixture matrix after this preprocessing operation remains the same as it is seen in Equation 10.

$$E\{\mathbf{s}\} = E\{\mathbf{A}^{-1}\mathbf{x}\} = \mathbf{A}^{-1}E\{\mathbf{x}\} \quad (10)$$

If desired, after the mixture matrix and independent components are estimated from 0 mean data, it can be switched to the original independent components by adding the term  $\mathbf{A}^{-1}E\{\mathbf{x}\}$  to the 0 mean independent components [1, 3, 4].

The whitening process is performed to make the data unrelated and have unit variance. If a random vector ( $\mathbf{x}$ ) with  $\mathbf{0}$  mean is white, its components are unrelated and the covariance matrix  $\Sigma$  is equal to the unit matrix ( $\mathbf{I}$ ).

$$\Sigma = E\{\mathbf{x}\mathbf{x}^T\} = \mathbf{I} \quad (11)$$

It is possible to whiten non-white data using the transformation matrix, thereby freeing them from the effects of first and second-order statistics. For instance, an observed vector  $\mathbf{x}$  can be transformed into a white vector  $\mathbf{z}$  with a linear transformation [1].

$$\mathbf{z} = \mathbf{V}\mathbf{x} \quad (12)$$

There are many different transformations for whitening. The most used among these is the decomposition of the eigenvalues of the covariance matrix. In this method,  $\mathbf{A}$  is the orthogonal matrix of eigenvalues  $E\{\mathbf{x}\mathbf{x}^T\}$ ,  $\mathbf{D} = \text{diag}(d_1, \dots, d_n)$  is a diagonal matrix consisting of eigenvalues.

$$E\{\mathbf{x}\mathbf{x}^T\} = \mathbf{A}\mathbf{D}\mathbf{A}^T \quad (13)$$

In line with Equation 13, the whitening matrix  $\mathbf{V}$  can be created as in Equation 14.

$$\mathbf{V} = \mathbf{A}\mathbf{D}^{-1/2}\mathbf{A}^T \quad (14)$$

Another method other than the decomposition of eigenvalues for whitening is to use ICA. After data in ICA model is whitened, it can be expressed as

$$\mathbf{z} = \mathbf{V}\mathbf{x} = \mathbf{V}\mathbf{A}\mathbf{s} = \tilde{\mathbf{A}}\mathbf{s} \quad (15)$$

The new mixture matrix  $\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{V}\mathbf{A}$  which is obtained as a result of whitening is orthogonal. The orthogonality feature is seen in Equation 16.

$$E\{\mathbf{z}\mathbf{z}^T\} = \tilde{\mathbf{A}}E\{\mathbf{s}\mathbf{s}^T\}\tilde{\mathbf{A}}^T = \tilde{\mathbf{A}}\tilde{\mathbf{A}}^T = \mathbf{I} \quad (16)$$

Thanks to this feature, only the orthogonal matrix space will be explored while searching for the mixture matrix. In other words, instead of  $n^2$  estimating elements of the original  $\mathbf{A}$  matrix, it will be sufficient to determine  $n(n-1)/2$  elements of the orthogonal  $\tilde{\mathbf{A}}$  matrix. In this way, the complexity of the problem will also be reduced for ICA algorithms [1].

#### 4.2. Estimating Independent Components

In ICA, the aim is to estimate the decomposition matrix ( $\mathbf{W}$ ), which is the inverse of the mixture matrix, and then apply this matrix on whitened data to obtain independent components.

After the preprocessing stage of the data is completed, the  $\mathbf{W}$  matrix can be estimated using three different independence approaches. The first of these approaches is based on the assumption of normality and determines the independent components so as to maximize their non-normality. In the second approach, the aim is to minimize mutual information, while in the last approach the maximum likelihood estimate is used. After determining which approach to use when obtaining independent components, it is decided with which algorithm to provide the optimization of the approach. In the study, the method of maximizing non-normality is discussed only. In this method, independent components are revealed by maximizing their non-normality. Kurtosis and negentropy values are used to measure how far the variables are from normality.

- Kurtosis

In this method, independent components are determined so that their kurtosis values are at maximum. For example, assume that from ICA model denoted by  $\mathbf{X} = \mathbf{A}\mathbf{S}$ , two independent components  $\mathbf{s}_1$  and  $\mathbf{s}_2$  are revealed; and  $\mathbf{s}_1$ ,  $\mathbf{s}_2$  and  $\mathbf{S}$  have unit variance. The kurtosis of the independent components can be written as in Equation 18, by using the addition property of the kurtosis coefficient:

$$\mathbf{U} = \mathbf{W}\mathbf{X} = \mathbf{W}\mathbf{A}\mathbf{S} = \mathbf{Q}\mathbf{S} = \mathbf{q}_1\mathbf{s}_1 + \mathbf{q}_2\mathbf{s}_2 \quad (17)$$

$$\begin{aligned} kurt(\mathbf{S}) &= kurt(\mathbf{q}_1\mathbf{s}_1) + kurt(\mathbf{q}_2\mathbf{s}_2) \\ &= \mathbf{q}_1^4 kurt(\mathbf{s}_1) + \mathbf{q}_2^4 kurt(\mathbf{s}_2) \end{aligned} \quad (18)$$

Since independent components have unit variance, for  $\mathbf{q}_1$  and  $\mathbf{q}_2$ , there is also  $E(\mathbf{U}^2) = \mathbf{q}_1^2 + \mathbf{q}_2^2$  constraint. This constraint means that  $\mathbf{Q}$  should be a unit circle in two-dimensional space. So the goal of ICA turns into maximizing the equation  $kurt(\mathbf{S}) = \mathbf{q}_1^4 kurt(\mathbf{s}_1) + \mathbf{q}_2^4 kurt(\mathbf{s}_2)$  on the unit circle. The optimal, that is, the maximum solution is obtained when one of  $\mathbf{Q}$  is 0 and the other is -1 or +1, and these optimal solutions give independent components  $\pm\mathbf{s}_i$ .

If the data matrix is a white matrix ( $\mathbf{Z}$ ), then this time independent components are obtained by maximizing the kurtosis of the independent components in the equation  $\mathbf{U} = \mathbf{WZ}$ . In this case, as  $\mathbf{W}$  and  $\mathbf{Z}$  have unit variance, the kurtosis of the independent components will be denoted by  $kurt(\mathbf{U}) = E\{(\mathbf{WZ})^4\} - 3$  [1, 41].

The most basic algorithm used to maximize kurtosis is the gradient algorithm. Kurtosis gradient value of  $\mathbf{U}$  is  $\frac{\partial |kurt(\mathbf{W}^T\mathbf{Z})|}{\partial \mathbf{w}} = cE\{\mathbf{Z}(\mathbf{W}^T\mathbf{Z})^3\}$  and here  $c$  is a constant. At each iteration, the weight vector which was randomly determined at the beginning is renewed as  $\mathbf{w}_{new} = \mathbf{w}_{old} + \eta E(\mathbf{Z}(\mathbf{w}_{old}\mathbf{Z}))$ . Here  $\eta$  is the learning coefficient. Since the kurtosis is optimized on the unit circle, the obtained weight vector is then divided by its norm to update  $\mathbf{w}_{new}^n = \mathbf{w}_{new}/\|\mathbf{w}_{new}\|$ . The algorithm continues to operate until convergence is achieved [41].

- Negentropy

As a measure of non-normality, because kurtosis is sensitive to outliers, negentropy is preferred instead of kurtosis, although it is often more complex and difficult to calculate. The most important reason behind the difficulty in calculating the negentropy is the necessity to have a nonparametric estimate of the probability density function. Therefore, different approaches have been introduced in which higher-order cumulants are used to calculate the approximate value of negentropy.

$$J(u) \approx \frac{1}{12} E(u^3)^2 + \frac{1}{48} kurt(u)^2 \quad (19)$$

In Equation 19,  $u$  random variable is assumed to have 0 mean and unit variance. However, since there is a kurtosis in this equation, another approach based on maximum entropy has been proposed by Hyvärinen [42] as it may be affected by outliers:

$$J(u) \approx \sum_{i=1}^p k_i \left( E(G_i(u)) \right) - E(G_i(v))^2 \quad (20)$$

In Equation 20,  $k_i$  represents positive constants,  $v$  represents a randomly distributed random variable with zero mean and unit variance, and  $G_i$  represents quadratic functions. As  $G_i$  function, functions in

Equation 21 are selected provided that  $1 \leq a_1 \leq 2$  ( $a_1$  usually equals to 1).

$$G_1(u) = \frac{1}{a_1} \text{logcosh} a_1 u, \quad G_2(u) = -\exp(-u^2/2) \quad (21)$$

Equation 20 can be maximized by using the gradient algorithm so as to maximize negentropy as it was in kurtosis.

### FastICA Algorithm

The fast fixed-point algorithm or FastICA algorithm developed by Hyvärinen [42] reveals the independent components in ICA model. FastICA can be used to optimize all of the estimation methods, where non-normality is maximized, the amount of mutual information is minimized, or the maximum likelihood estimator is used.

When obtaining independent components, other than FastICA algorithm, SOBI (Second-Order Blind Identification) which uses second-order statistics such as delayed correlation matrix, FOBI (Fourth-Order Blind Identification) which uses fourth-order statistics, Infomax which is based on maximization of entropy and JADE (Joint Approximation Diagonalization of Eigenmatrices) which is based on common diagonalization algorithms are also widely used [38]. Studies comparing the mentioned ICA algorithms in terms of efficiency and speed are available in the literature [43-46].

FastICA has been preferred in the application section of the study since it is one of the most preferred algorithms in applications. There are packages that can be used in both MATLAB and R environment for applications of other algorithms and various variations of FastICA. (For R, see. JADE package [48], fICA package [49], ICA package (It is also the R package used in obtaining independent components in the application section of the study) [50], fastICA package [51]).

FastICA is faster than gradient-based algorithms since it has a quadratic convergence rate. Also, it is very easy to apply since the algorithm does not contain any values that need to be determined beforehand, such as the learning coefficient. FastICA can estimate all independent components individually (deflation approach) or simultaneously (symmetric approach). While doing so, it usually uses the negentropy values [52]. Since FastICA, which is based on negentropy, is used in the application section of the study, only the algorithm steps of negentropy based FastICA are included in this section.

- *Steps of Negentropy Based FastICA Algorithm Regarding the Determination of Multiple Independent Components Simultaneously*

Provided that  $1 \leq a_1 \leq 2$  ( $a_1$  usually equals to 1), derivatives of  $G$  function depicted in Equation 21 is denoted by  $g$  as in Equation 22 and Equation 23 and one of these functions is selected.

$$g_1(u) = \tanh a_1 u, \quad g'_1(u) = a_1(1 - \tanh a_1 u) \quad (22)$$

$$g_2(u) = u \exp(-u^2/2), \quad g'_2(u) = (1-u^2) \exp(-u^2/2) \quad (23)$$

To estimate multiple independent components simultaneously, in each iteration  $\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_n$  vectors need to be orthogonalized. The purpose of orthogonalizing vectors is to prevent different vectors from converging to the same maximum point.

The steps of the algorithm are as follows [1]:

- 1) By centralizing and then whitening the dataset, obtain  $\mathbf{z}$ .
- 2) Determine ( $m$ ), the number of independent components to be estimated.
- 3) Randomly select a  $\mathbf{W} = (\mathbf{w}_1, \dots, \mathbf{w}_m)^T$  starting matrix consisting of vectors with unit norms.
- 4) Calculate  $\mathbf{w}_i = E(\mathbf{z}g(\mathbf{w}_i\mathbf{z})) - E(g'(\mathbf{w}_i\mathbf{z}))\mathbf{w}_i$ ,  $i = 1, \dots, m$  by using Equation 23 or Equation 24.
- 5) Perform the orthogonalization  $\mathbf{W}^\circ = (\mathbf{W}\mathbf{W}^T)^{-1/2}\mathbf{W}$ .
- 6) Perform the normalization  $\mathbf{W}^n = \mathbf{W}^\circ / \|\mathbf{W}^\circ\|$ .
- 7) If convergence cannot be achieved, go back to step 4.

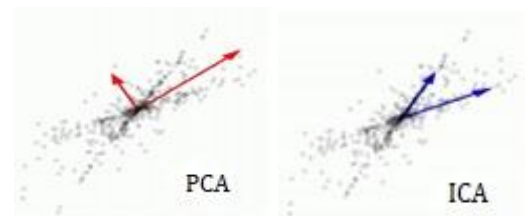
### 5. Comparison of Independent Components Analysis with Principal Components Analysis and An Exemplary Application

In the third part, it was mentioned that ICA can be considered as an advanced version of PCA which is widely used in the field of statistics. However, as it can be understood from what has been described so far, although there are similarities between the two analyzes, these analyzes have many different aspects. In this context, similar and different aspects of these analyzes are gathered under this heading and listed as follows:

- Both PCA and ICA is a statistical transformation technique.
- PCA is based on normal distribution since it uses the information (covariance or correlation values) included in the second-order statistics of the measured data. ICA, on the other hand, uses the information in its higher-order statistics (kurtosis) as it takes advantage of the non-normality features of the data. Therefore, PCA can only eliminate correlations between variables, but not higher-order dependencies. In contrast, ICA eliminates both correlations and high-level

dependencies and is a stronger technique compared to PCA [4].

- If the data is normally distributed, PCA is sufficient, but if the data is not normally distributed, the use of ICA is necessary because higher-order statistics will be required [4].
- The principal components obtained in PCA (eigenvectors of the correlation or covariance matrix) are orthogonal to each other. However, the components obtained in ICA are not orthogonal to each other as seen in Figure 2 [4].
- In PCA, the principal components that best explain the variance in the data are determined and the first principal component explains the greatest part of the variance. Then, the second principal component explains the second largest part of the variance. Moreover, since the first principal component and the second principal component are orthogonal to each other, they are unrelated. In other words, PCA maximizes the variance and therefore the principal components obtained in PCA correspond to the directions in which the variance is at maximum. On the other hand, ICA maximizes the non-normality of the components to be revealed and ensures that independent components are obtained. Therefore, ICA vectors correspond to the axes of the data as demonstrated in Figure 2 [4].



**Figure 2.** An example for components obtained with Principal Components Analysis and Independent Components Analysis

- As prioritization can be done for the principal components obtained in PCA, some components are more important than others. However, since such a ranking cannot be made in ICA, all the independent components obtained are considered to be of equal importance [4].
- While the main purpose of PCA is to provide the data representation in lower sizes, the main purpose of ICA is to ensure that the data is represented by independent orthogonal vectors as much as possible. In short, while PCA gathers and compresses the data, ICA enables the data to be decomposed [2].

This section also includes an exemplary application where PCA and ICA are compared on the same dataset and ICA yields better results. In application, six distinct and non-normally distributed series (signals) of 550 observations ( $t = 1, 2, \dots, 550$ ) are generated in the R software [4, 47]. The functions that the series are produced are given below from Equation 24 to Equation 29. In addition, the graphics of these series can be seen from Figure 3 to Figure 8. Studies of Mutihac and Vun Helle [53] are taken as the basis for the functions used in the production of the series.

$$s_1(t) = 2\sin(t/180)\cos(t/12) + 0.25(\text{uniform}\sim[0,1]) \quad (24)$$

$$s_2(t) = \text{sign}(\sin(12t + 8\cos(2/33))) + 0.15(\text{uniform}\sim[0,1]) \quad (25)$$

$$s_3(t) = (\text{rem}(t, 85) - 13)/32 + 0.15(\text{uniform}\sim[0,1]) \quad (26)$$

$$s_4(t) = ((\text{rem}(t, 29) - 15)/11)^5 + 0.20(\text{uniform}\sim[0,1]) \quad (27)$$

$$s_5(t) = 4\exp(-t/144)\cos(38t) + 0.15(\text{uniform}\sim[0,1]) \quad (28)$$

$$s_6(t) = 3((\text{uniform}\sim[0,1]) < 0.7)\log(\text{uniform}\sim[0,1]) \quad (29)$$

The  $\mathbf{X}$  matrix observed by using these produced series as independent components is created as in Equation 30. While creating the observed  $\mathbf{X}$  matrix, the  $\mathbf{A}$  mixture matrix in Equation 31 is used. Observation graphs of the created  $\mathbf{X}$  matrix can be seen starting from Figure 9.

$$\mathbf{X} = \mathbf{AS} \quad (30)$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 5.09 & 2.46 & 0.94 & 9.90 & 4.68 & 8.74 \\ 9.56 & 9.32 & 3.16 & 4.33 & 8.37 & 1.47 \\ 4.05 & 1.07 & 5.14 & 9.83 & 0.64 & 8.60 \\ 5.53 & 0.10 & 5.03 & 6.26 & 2.87 & 9.64 \\ 4.07 & 1.36 & 2.56 & 6.06 & 6.28 & 0.92 \\ 1.90 & 4.62 & 3.59 & 1.61 & 1.97 & 1.47 \end{bmatrix} \quad (31)$$

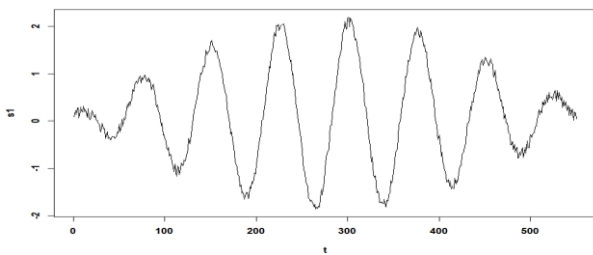


Figure 3.  $s_1$  series produced for  $\mathbf{S}$  matrix

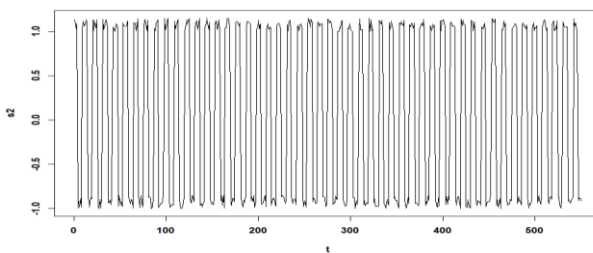


Figure 4.  $s_2$  series produced for  $\mathbf{S}$  matrix

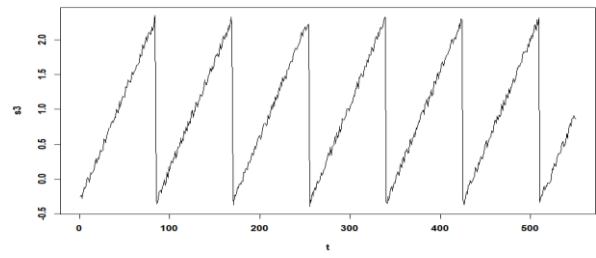


Figure 5.  $s_3$  series produced for  $\mathbf{S}$  matrix

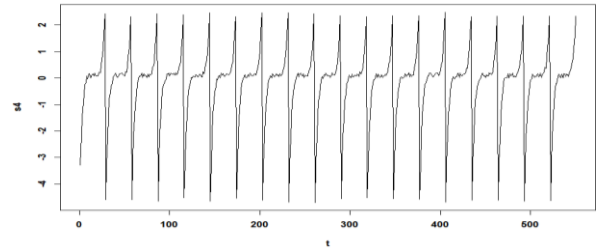


Figure 6.  $s_4$  series produced for  $\mathbf{S}$  matrix

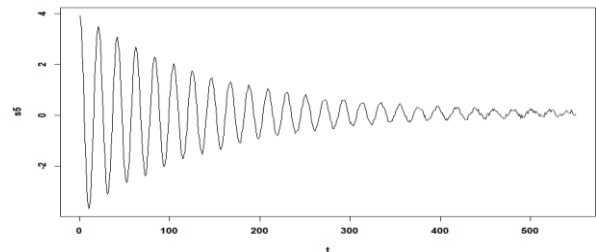


Figure 7.  $s_5$  series produced for  $\mathbf{S}$  matrix

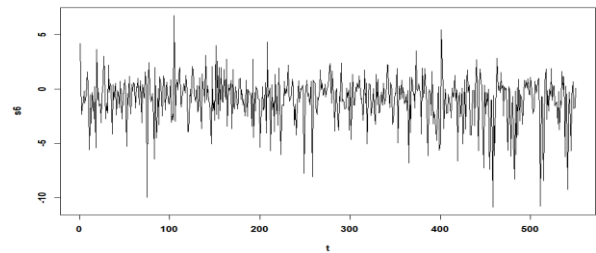


Figure 8.  $s_6$  series produced for  $\mathbf{S}$  matrix

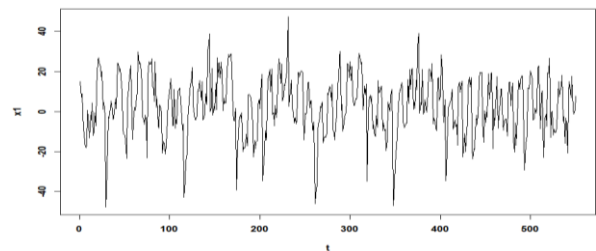


Figure 9. Observed  $x_1$  series in the generated  $\mathbf{X}$  matrix

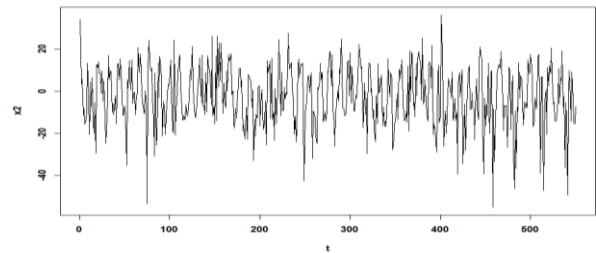


Figure 10. Observed  $x_2$  series in the generated  $\mathbf{X}$  matrix

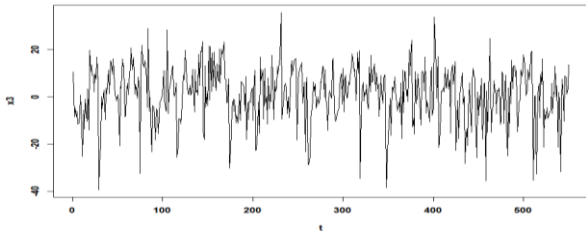


Figure 11. Observed  $x_3$  series in the generated  $X$  matrix

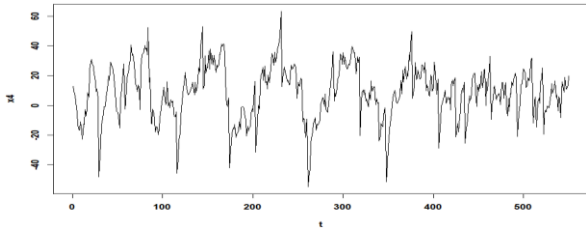


Figure 12. Observed  $x_4$  series in the generated  $X$  matrix

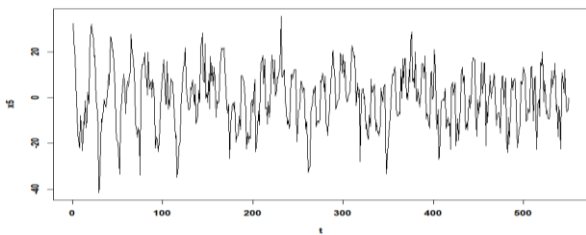


Figure 13. Observed  $x_5$  series in the generated  $X$  matrix

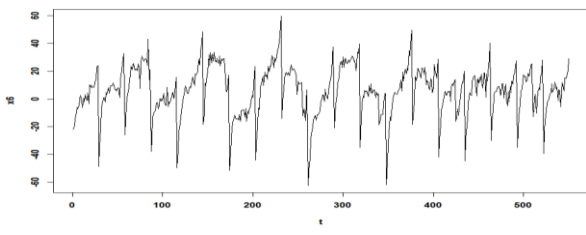


Figure 14. Observed  $x_6$  series in the generated  $X$  matrix

These created observations are then tried to be decomposed into their original components by ICA and PCA. The estimates of the  $A$  matrix obtained as a result of ICA using the FastICA algorithm and PCA are demonstrated in Equation 32 and Equation 33, respectively.

$$\hat{A}_{ICA} = \begin{bmatrix} 9.83 & 9.40 & 3.51 & 4.74 & 8.41 & 2.05 \\ 5.02 & 2.08 & 0.87 & 9.78 & 4.52 & 8.67 \\ 3.73 & 0.80 & 4.87 & 9.22 & 0.36 & 8.08 \\ -5.32 & 0.29 & -4.64 & -5.81 & -2.67 & -9.27 \\ -4.65 & -1.51 & -3.13 & -7.11 & -7.34 & -1.03 \\ -2.59 & -6.22 & -4.99 & -2.53 & -2.53 & -2.50 \end{bmatrix} \quad (32)$$

$$\hat{A}_{PCA} = \begin{bmatrix} -0.44 & -0.30 & -0.32 & -0.52 & -0.35 & -0.47 \\ 0.17 & 0.68 & 0.11 & -0.29 & 0.32 & -0.56 \\ -0.25 & 0.31 & 0.65 & -0.31 & -0.48 & 0.31 \\ 0.60 & -0.36 & 0.10 & -0.65 & 0.17 & 0.21 \\ -0.15 & -0.48 & 0.67 & 0.17 & 0.30 & -0.42 \\ 0.58 & -0.04 & 0.08 & 0.28 & -0.66 & -0.38 \end{bmatrix} \quad (33)$$

Original components estimated by ICA are given starting from Figure 15 and original components estimated by PCA are given starting from Figure 21. When the graphs are analyzed together, it is seen that ICA finds almost the same components (series) as the components of the  $S$  matrix and therefore is more successful than PCA in the determination of original components that do not exhibit a normal distribution.

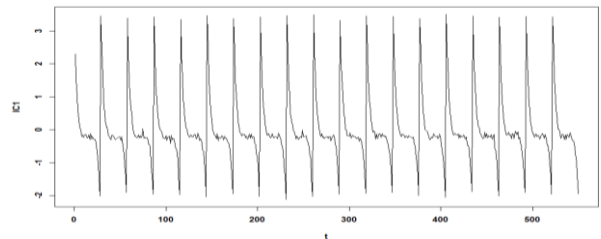


Figure 15. Independent component-1 estimated by ICA (IC1)

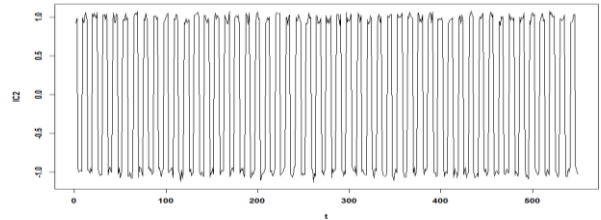


Figure 16. Independent component-2 estimated by ICA (IC2)

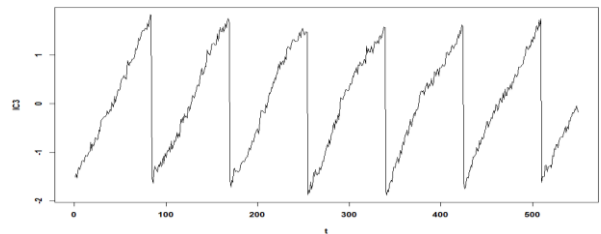


Figure 17. Independent component-3 estimated by ICA (IC3)

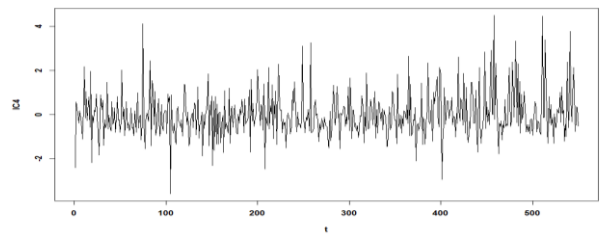


Figure 18. Independent component-4 estimated by ICA (IC4)

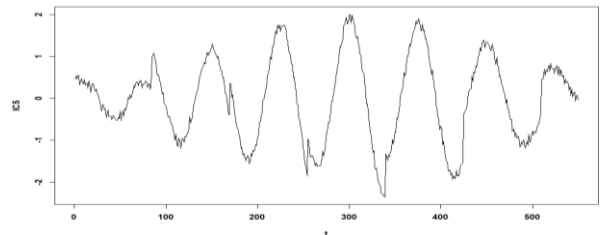


Figure 19. Independent component-5 estimated by ICA (IC5)

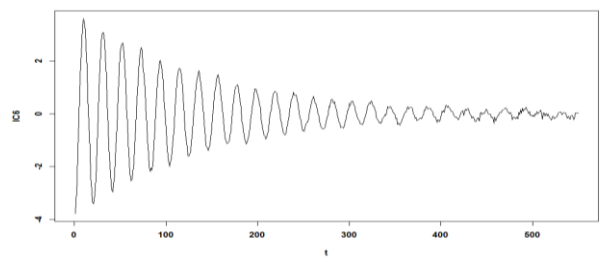


Figure 20. Independent component-6 estimated by ICA (IC6)



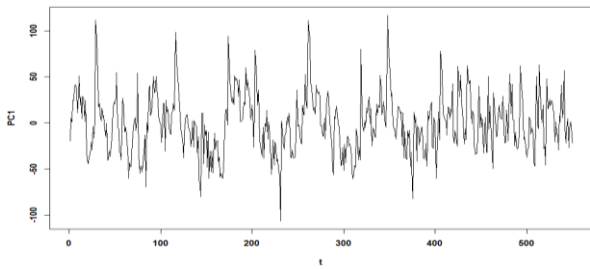


Figure 21. Principal component-1 estimated by PCA (PC1)

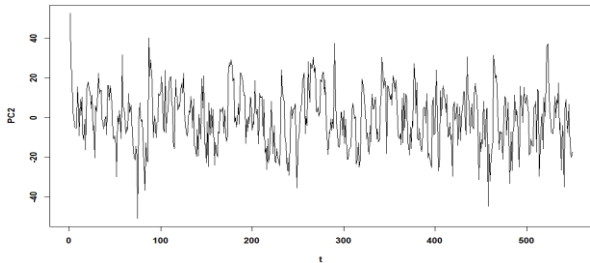


Figure 22. Principal component-2 estimated by PCA (PC2)

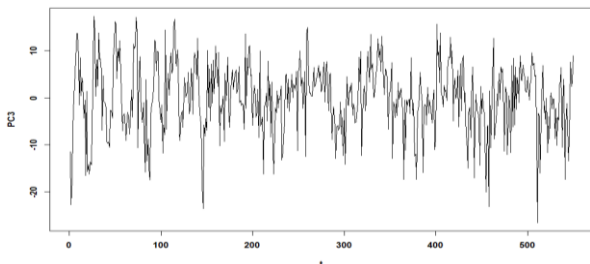


Figure 23. Principal component-3 estimated by PCA (PC3)

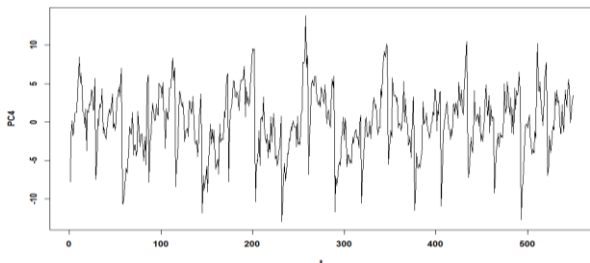


Figure 24. Principal component-4 estimated by PCA (PC4)

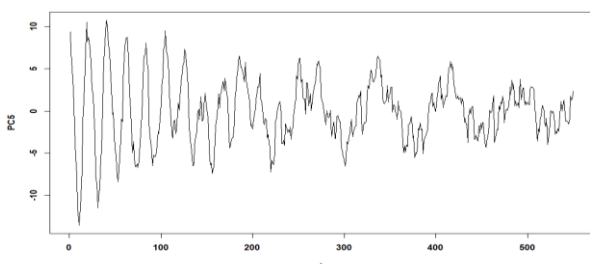


Figure 25. Principal component-5 estimated by PCA (PC5)

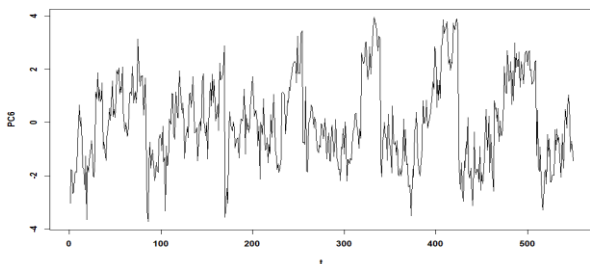


Figure 26. Principal component-6 estimated by PCA (PC6)

It is also seen in the correlation matrices in Table 1 and Table 2 that ICA is more successful than PCA in the determination of original components.

**Table 1.** Pearson correlation coefficients between the independent components and the original components

	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$s_5$	$s_6$
<b>IC1</b>	-0.003	0.013	-0.038	<b>-0.999</b>	0.005	0.009
<b>IC2</b>	0.005	<b>0.999</b>	0.009	-0.005	-0.001	0.004
<b>IC3</b>	0.269	-0.001	<b>0.993</b>	0.002	0.045	-0.002
<b>IC4</b>	0.009	-0.004	-0.019	0.041	-0.036	<b>-0.999</b>
<b>IC5</b>	<b>0.963</b>	-0.007	-0.108	-0.006	-0.006	-0.013
<b>IC6</b>	0.013	-0.001	-0.008	0.001	<b>-0.998</b>	0.019

**Table 2.** Pearson correlation coefficients between the principal components and the original components

	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$s_5$	$s_6$
<b>PC1</b>	-0.483	-0.423	-0.429	-0.499	-0.293	-0.354
<b>PC2</b>	-0.313	<b>0.617</b>	-0.328	-0.470	0.108	0.503
<b>PC3</b>	-0.333	-0.330	0.132	0.253	-0.473	<b>0.660</b>
<b>PC4</b>	-0.449	0.354	-0.407	<b>0.654</b>	-0.157	-0.320
<b>PC5</b>	<b>-0.490</b>	-0.306	0.079	0.126	<b>-0.796</b>	0.104
<b>PC6</b>	-0.342	0.334	<b>0.721</b>	-0.146	-0.140	-0.269

When Table 1 is examined, it is observed that the components estimated by ICA have almost 100% relationship with the components in the  $S$  matrix. According to Table 1, the fifth independent component (IC5) estimated by ICA corresponds to  $s_1$ , second independent component (IC2) corresponds to  $s_2$ , third independent component (IC3) corresponds to  $s_3$ , first independent component (IC1) corresponds to  $s_4$ , sixth independent component (IC6) corresponds to  $s_5$ , and fourth independent component (IC4) corresponds to  $s_6$ . In addition, it is obviously seen that Figure 15 is the opposite of Figure 6, since IC1 has a negative relationship with the corresponding component. Similar comments are also valid for IC4 and IC6.

When Table 2 is examined, it is evident that the components estimated by PCA do not have very high level relations with the components in the  $S$  matrix. For example, the first principal component (PC1) estimated by PCA; has almost the same amount of relationships with  $s_1, s_2, s_3,$  and  $s_4$ . For this reason, it cannot be determined which original components correspond to the basic components obtained as a result of PCA.

## 6. Conclusion

The main aim of the study is to increase the awareness of ICA, which is not known by statisticians although it is a multivariate statistical method and to contribute to the limited literature on the subject. In this context, firstly, the historical process and application areas of ICA are discussed in detail. Afterward, a comprehensive resource is created on the subject by including the reason for the emergence of ICA, the basic ICA model, the features of the model, the algorithms used in the solution of the model, and

related software. In the application part, the comparison of ICA and PCA, which is a method similar to ICA and is frequently used in statistics, is evaluated on an artificial dataset. As a result of the application, it is concluded that ICA is much more successful than PCA in finding original components (sources) that are not distributed normally. As is known, ICA is a powerful technique that gives better results in cases where PCA fails. This is because, unlike PCA, it is based on statistical independence rather than unrelatedness, and statistical independence is a much stronger technique than unrelatedness.

When evaluated in general, it is thought that the study will meet the detailed resource needs of researchers on ICA who work or will work in a wide range of fields from telecommunications to chemistry, geology to the economy, lead new studies in the field of statistics related to ICA, and additionally, it will contribute to the widespread use of this alternative and stronger technique in researches that do not yield results with PCA.

### Acknowledgment

This study was produced from a part of the doctoral thesis prepared by the first author under the supervision of the second author. Therefore, thanks to thesis jury members for their valuable contributions and suggestions.

### References

- [1] Hyvärinen, A., Karhunen, J., Oja, E. 2001. *Independent Component Analysis*. John Wiley&Sons, New York, 504p.
- [2] Shlens, J. 2014. *A Tutorial on Independent Component Analysis*. <https://arxiv.org/pdf/1404.2986.pdf> (Accessed Date: 01.21.2019).
- [3] Ozdamar, E.O. 2009. *EEG Analizinde Bağımsız Bileşenler*. Mimar Sinan University, Graduate School of Science and Engineering, Doctoral Thesis, 125p, Istanbul.
- [4] Bursa, N. 2019. *Bağımsız Bileşenler Analizi ile Çoklu Bağlantı Sorununa Bir Yaklaşım*. Hacettepe University, Graduate School of Science and Engineering, Doctoral Thesis, 151p, Ankara.
- [5] Héroult, J., Jutten, C., Ans, C. 1998. *Détection de Grandeurs Primitives dans un Message Composite par une Architecture de Calcul Neuromimétique en Apprentissage non Supravisé*. [http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/10937/AR12\\_9.pdf?sequence=1](http://documents.irevues.inist.fr/bitstream/handle/2042/10937/AR12_9.pdf?sequence=1) (Accessed Date: 05.23.2019).
- [6] Jutten C., Héroult, J. 1991. *Blind Separation of Sources, Part I: An Adaptive Algorithm Based on Neuromimetic Architecture*. *Signal Processing*, 24(1), 1-10.
- [7] Jutten, C., Héroult, J. 1991. *Blind Separation of Sources, Part II: Problems Statement*. *Signal Processing*, 24(1), 11-20.
- [8] Jutten, C., Héroult, J. 1991. *Blind Separation of Sources, Part III: Stability Analysis*. *Signal Processing*, 24(1), 21-29.
- [9] Comon, P. 1994. *Independent Component Analysis, a New Concept?*, *Signal Processing*, 36(3), 287-314.
- [10] Artoni, F., Delorme, A., Makeig, S. 2019. *A Visual Working Memory Dataset Collection with Bootstrap Independent Component Analysis for Comparison of Electroencephalographic Preprocessing Pipelines*. *Data in Brief*, 22, 787-793.
- [11] Tierney, J.E., Wilkes, D.M., Byram, B.C. 2019. *Independent Component Analysis-Based Tissue Clutter Filtering for Plane Wave Perfusion Ultrasound Imaging*. *Medical Imaging: Ultrasonic Imaging and Tomography*, 17-18 February, San Diego, 2.
- [12] Baker, B.T., Abrol, A., Silva, R.F., Damaraju, E., Sarwate, A.D., Calhoun, V.D., Plis, S.M. 2019. *Decentralized Temporal Independent Component Analysis: Leveraging Fmr1 Data in Collaborative Settings*. *NeuroImage*, 186, 557-569.
- [13] Albert, S.A., Bowman, D.C. 2018. *Tracking Scattered Signals in the Acoustic Coda Using Independent Component Analysis in a Topographically Complex Setting*. *Geophysical Journal International*, 216(2), 767-776.
- [14] de Lauro, E., Petrosino, S., Falanga, M. 2018. *Independent Component Analysis as a Monitoring Tool in Geophysical Environment: The Case of Campi Flegrei (Italy)*. *IEEE Workshop on Environmental, Energy, and Structural Monitoring Systems*, 21-22 June, Salerno, 1-6.
- [15] Cohen-Waeber, J., Bürgmann, R., Chaussard, E., Giannico, C., Ferretti, A. 2018. *Spatiotemporal Patterns of Precipitation-Modulated Landslide Deformation from Independent Component Analysis of InSAR Time Series*. *Geophysical Research Letters*, 45(4), 1878-1887.
- [16] Garcia-Bracamonte, J.E., Rangel-Magdaleno, J., Ramirez-Cortes, J.M., Gomez-Gill, P., Paregrina-Barreto, H. 2018. *Induction Motors Fault Detection Using Independent Component Analysis on Phase Current Signals*, *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 14-17 May, Houston, 1-6.
- [17] Yu, J., Yoo, J., Jang, J., Park, J.H., Kim, S. 2018. *A Novel Hybrid of Auto-Associative Kernel Regression and Dynamic Independent*

- Component Analysis for Fault Detection in Nonlinear Multimode Processes. *Journal of Process Control*, 68, 129-144.
- [18] Li, Z., Yan, X. 2018. Adaptive Selective Ensemble-Independent Component Analysis Models for Process Monitoring. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(24), 8240-8252.
- [19] Lahaw, Z.B., Essaidani, D., Seddik, H. 2018. Robust Face Recognition Approaches Using PCA, ICA, LDA Based on DWT and SVM Algorithms. 41st International Conference on Telecommunications and Signal Processing, 4-6 July, Athens, 1-5.
- [20] Wang, Y., Guo, Y. 2019. A Hierarchical Independent Component Analysis Model for Longitudinal Neuroimaging Studies. *NeuroImage*, 189, 380-400.
- [21] Koush, Y., Masala, N., Scharnowski, F., De Ville, D.V. 2019. Data-Driven Tensor Independent Component Analysis for Model-Based Connectivity Neurofeedback. *NeuroImage*, 184, 214-226.
- [22] Jiang, C., Zhang, H., Ren, Y., Han, Z., Chen, K., Hanzo, L. 2017. Machine Learning Paradigms for Next-Generation Wireless Networks. *IEEE Wireless Communications*, 24(2), 98-105.
- [23] Wang, C., Xu, Y., Tang, M., Wang, L. 2018. Blind Source Separation Based on Variational Bayesian Independent Component Analysis. *IEEE 3rd Advanced Information Technology, Electronic and Automation Control Conference*, 12-14 October, Chongqing, 1614-1618.
- [24] Aveta, F., Refai, H., Lo Presti, P., Tedder, A.S., Schoenholz, B.L. 2018. Independent Component Analysis for Processing Optical Signals in Support of Multi-User Communication. *Free-Space Laser Communication and Atmospheric Propagation XXX*, 29-30 January, San Francisco, 1-9.
- [25] Gouriéroux, C., Monfort, A., Renne, J.P. 2017. Statistical Inference for Independent Component Analysis: Application to Structural VAR Models. *Journal of Econometrics*, 196(1), 111-126.
- [26] Chowdhury, U.N., Chakravarty, S.K., Hossain, M.T. 2018. Short-Term Financial Time Series Forecasting Integrating Principal Component Analysis and Independent Component Analysis with Support Vector Regression. *Journal of Computer and Communications*, 6(3), 51-67.
- [27] Chen, Y., Niu, L., Chen, R.B., He, Q. 2019. Sparse-Group Independent Component Analysis with Application to Yield Curves Prediction. *Computational Statistics & Data Analysis*, 133, 76-89, 2019.
- [28] Witten, I.H., Frank, E., Hall, M.A., Pal, C.J. 2016. *Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques*, Elsevier, San Francisco, 525p.
- [29] Thomas, M.C., Zhu, W., Romagnoli, J.A. 2018. Data Mining and Clustering in Chemical Process Databases for Monitoring and Knowledge Discovery. *Journal of Process Control*, 67, 160-175.
- [30] Gultepe, E., Makrehchi, M. 2018. Improving Clustering Performance Using Independent Component Analysis and Unsupervised Feature Learning. *Human-centric Computing and Information Sciences*, 8(25), 1-19.
- [31] Zhou W., Altman, R.B. 2018. Data-Driven Human Transcriptomic Modules. *BMC Bioinformatics*, 19(327), 1-25.
- [32] Kamal, M.S., Trivedi, M.C., Alam, J.B., Dey, N., Ashour, A.S., Shi, F., Tavares, J.M.R. 2018. Big DNA Datasets Analysis Under Push Down Automata. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 35(2), 1555-1565.
- [33] Ghosh, M., Adhikary, S., Kanti Ghosh, K., Sardar, A., Begum, S., Sarkar, R. 2019. Genetic Algorithm Based Cancerous Gene Identification from Microarray Data Using Ensemble of Filter Methods. *Medical & Biological Engineering & Computing*, 57(1), 159-176.
- [34] Liu, Y., Xu, H., Xia, Z., Gong, Z. 2018. Multi-Spectrometer Calibration Transfer Based On Independent Component Analysis. *Analyst*, 143(5), 1274-1280.
- [35] Alves, F.C.G.B.S., Coqueiro, A., Março, P.H., Valderrama, P. 2019. Evaluation of Olive Oils from the Mediterranean Region by UV-Vis Spectroscopy and Independent Component Analysis. *Food Chemistry*, 273, 124-129.
- [36] Delaporte, G., Cladière, M., Bouveresse, D.J.R., Camel, V. 2019. Untargeted Food Contaminant Detection Using UHPLC-HRMS Combined with Multivariate Analysis: Feasibility Study on Tea. *Food Chemistry*, 277, 54-62.
- [37] Stone, J.V. 2004. *Independent Component Analysis: A Tutorial Introduction*. MIT Press, London, 191p.
- [38] Nordhausen K., Oja, H. 2018. *Independent Component Analysis: A Statistical Perspective*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 10(5), 1-23.
- [39] Hyvärinen, A. 2013. *Independent Component Analysis: Recent Advances*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371, 1-19.
- [40] Hyvärinen, A., Oja, E. 2000. *Independent Component Analysis: Algorithms and Applications*. *Neural Networks*, 13(4-5), 411-430.
- [41] Tharwat, A. 2018. *Independent Component Analysis: An Introduction*, *Applied Computing*

- and Informatics.  
<https://doi.org/10.1016/j.aci.2018.08.006>  
 (Accessed Date: 01.28.2018).
- [42] Hyvärinen, A. 1999. Fast and Robust Fixed-Point Algorithms for Independent Component Analysis. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 10(3), 626-634.
- [43] Matthias, K., Haueisen, J., Ivanova, G. 2009. Independent Component Analysis: Comparison of Algorithms for the Investigation of Surface Electrical Brain Activity. *Medical & Biological Engineering & Computing*, 47(4), 413-423.
- [44] Naik, G.R. 2011. A Comparison of ICA Algorithms in Surface EMG Signal Processing. *International Journal of Biomedical Engineering and Technology*, 6(4), 363-374.
- [45] Dharmapran, D., Nguyen, H.K., Lewis, T.W., DeLosAngeles, D., Willoughby, J.O., Pope, K.J. 2016. A Comparison of Independent Component Analysis Algorithms and Measures to Discriminate Between EEG and Artifact Components. 38th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 16-20 August, Orlando, 825-828.
- [46] Sahonero-Alvarez, G., Calderon, H. 2017. A Comparison of SOBI, FastICA, JADE and Infomax Algorithms. 8th International Multi-Conference on Complexity, Informatics and Cybernetics, 21-24 March, Orlando, 17-22.
- [47] R Core Team. 2019. R: A Language and Environment for Statistical Computing. <https://www.r-project.org/> (Accessed Date: 03.01.2020).
- [48] Miettinen, J., Nordhausen, K., Taskinen, S. 2017. Blind Source Separation Based on Joint Diagonalization in R: The Packages JADE and BSSasymp, *Journal of Statistical Software*, 76(2), 1-31.
- [49] Miettinen, J., Nordhausen, K., Oja, H., Taskinen, S. 2017. fICA: Classical, Reloaded and Adaptive Fastca Algorithms. <https://cran.r-project.org/web/packages/fICA/index.html> (Accessed Date: 08.11.2019).
- [50] Helwig, N.E. 2015. Ica: Independent Component Analysis. <https://cran.r-project.org/web/packages/ica/index.html> (Accessed Date: 08.11.2019).
- [51] Marchini, J.L., Heaton, C., Ripley, B.D. 2017. fastICA: FastICA Algorithms to Perform ICA and Projection Pursuit. <https://cran.r-project.org/web/packages/fastICA/index.html> (Accessed Date: 09.11.2019).
- [52] Naik, G.R., Kumar, D.K. 2011. An Overview of Independent Component Analysis and Its Applications. *Informatica*, 35(2011), 63-81.
- [53] Mutihac, R., Van Hulle, M.M. 2004. Comparison of Principal Component Analysis and Independent Component Analysis for Blind Source Separation. *Romanian Reports in Physics*, 56(1), 20-32.

## Eskişehir Lületaş Atıklarından Sütunlanmış Kil Üretimi ve Karakterizasyonu

Naile KARAKEHYA\*<sup>1</sup>, Ceyda BİLGİÇ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma ve Kontrol Programı, 26480, Eskişehir, Türkiye

<sup>2</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 09.02.2020, Kabul / Accepted: 14.07.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Sepiyolit,  
Montmorillonit,  
Sütunlanmış-kil,  
Ters gaz kromatografisi,  
Atık değerlendirme

**Özet:** Kil mineralleri, pek çok endüstriyel uygulamada çok eski çağlardan beri kullanılan doğal nano-maddelerdir. Bu mineralleri, adsorban veya katalizör olarak daha kullanışlı hale getirmek için uygulanan işlemlerden biri de hidroksi metal katyonlar ile sütunlamadır. Bu işlem ile tabakalı yapıların gözenek boyutu değiştirilebilir. Bu çalışmada iki tür sütunlanmış kil incelenmiştir. Birincisi, Eskişehir lületaş tesisi atıklarından alfa-sepiyolit kullanılarak üretilen Al-sütunlanmış sepiyolittir. Diğer sütunlanmış kil (Al-sütunlanmış montmorillonit) ise ticari bir üründür. Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin bir lineer alkan serisi ile bazı yüzey etkileşimlerini değerlendirmek için sonsuz seyrelme koşullarında ters gaz kromatografisi (TGK) uygulanmıştır. Sütunlanmış killerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını kırınım (XRD) metodu ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımıyla değerlendirilmiştir.

## Preparation and Characterization of Pillared Clay from Eskişehir Meerschaum Wastes

### Keywords

Sepiolite,  
Montmorillonite,  
Pillared-clay,  
Inverse gas chromatography,  
Waste utilization

**Abstract:** Clay minerals are natural nano-materials that have been used in many industrial applications since ancient times. One of the processes applied to make these minerals more useful as adsorbent or catalyst, is pillaring with hydroxy metal cations. Through this process, the pore size of the layered structures can be changed. In this study, two kinds of pillared clays were examined. The first one was Al-pillared sepiolite produced using alpha-sepiolite from Eskişehir meerschaum facility wastes. The other pillared clay (Al-pillared montmorillonite) was a commercial product. Inverse gas chromatography (IGC) at infinite dilution conditions was applied to evaluate the some surface interactions of Al-pillared sepiolite and Al-pillared montmorillonite with a series of linear alkane. Various physical and chemical properties of the pillared-clays have been evaluated with the aid of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) method and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy.

### 1. Giriş

Sepiyolit ( $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$ ) Türkiye'de bol miktarda bulunan fillosilikat türü kil minerallerinin bir üyesidir [1]. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olduğundan hem akademik çalışmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda ilgi çekmektedir. Sepiyolit, alfa-sepiyolit (lifli tip) ve beta-sepiyolit (laminar tip) olarak ikiye ayrılır. Alfa-sepiyolit Almanca'da "meerschaum", Osmanlı Türkçesinde "derya köpüğü" olarak bilinir [2]. Sepiyolit, Somali, Çekya, ABD, Yunanistan, İspanya, Çin ve Fransa gibi ülkelerde bulunur [2]. Ancak en

kaliteli alfa-sepiyolit yani lületaş Eskişehir'de bulunmaktadır [3]. Ayrıca dünya sepiyolit rezervinin büyük bir kısmı Türkiye'de bulunmaktadır [4]. Eskişehir'de lületaş, pipo, süs eşyaları ve diğer eşyaların yapımında kullanılır. Lületaş'ın %30-%40'ı işleme sırasında atığa dönüşür [3]. Bu atık oranı oldukça yüksektir. Ayrıca lületaş gibi çok az ülkede bulunan bir doğal hammadde sadece süs eşyası üretiminde değil, katma değeri yüksek uç ürünlerin elde edilmesinde de kullanılmalıdır.

Son yıllarda, çeşitli katılarda gözenek oluşturma, gözenek miktarını ve boyutunu kontrol etmeye

\*İlgili yazar: nkarakehya@ogu.edu.tr

yönelik işlemlere sokma, doğadaki gözenekli maddelerin benzerini üretme gibi işlemler oldukça ilgi görmektedir. Sütunlama da bir çeşit gözenek oluşturma çalışmasıdır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), bu işlemi şöyle tanımlar: "Sütunlama, katmanlı bir bileşiğin, tabaka yapısı korunarak ısı olarak kararlı mikro ve/veya mezo-gözenekli bir malzemeye dönüştürüldüğü bir işlemdir" [5]. Eğer bu işlemde kullanılan katı kil minerali ise elde edilen ürüne sütunlanmış kil denir. Sütunlanmış killer, sütun tipine göre geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacimlerinin elde edilebildiği yeni bir malzeme sınıfıdır [6]. Bu katılar, adsorpsiyon uygulamaları ve katalitik süreçler için oldukça önemli bir potansiyele sahiptir [7]. Sütunlama işlemi, açılabilen kil tabakalarının arasındaki küçük kationların ( $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  gibi), büyük inorganik polikasyonlarla yer değiştirmesi sağlanarak yapılır. Daha sonra ısıtma işlemiyle (kalsinasyon) gerçekleşen dehidrasyon ve dehidroksilasyonla polikasyonlar, ısıya dayanıklı ve sağlam metal sütunlara dönüştürülürler. Böylece kil tabakalarının arasındaki mesafe genişletilmiş olur. Günümüzde en çok kullanılan sütunlama ajanlarından biri  $\text{Al}_{13}$  polioksokasyonudur (Keggin molekülü olarak bilinir,  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ ) [8,9].

Yirmi yılı aşkın bir süredir kullanılan ters gaz kromatografisi (inverse gas chromatography, IGC) geleneksel gaz kromatografisinin bir türevidir, ancak yaygın kullanılan kromatografinin aksine, incelenen malzeme gaz kromatografi kolonundaki sabit fazdadır. Mobil fazın (prob) tutulma hacmi, prob ile kolondaki malzemenin yüzeyi arasındaki etkileşimi gösterir [10,11]. TGG, pürüzlü ve gözenekli tozların yüzey enerjisini ölçmek için mükemmel bir yöntem sağlar [12]. Yüzey enerjisi, katının yüzeyindeki dengelenmeyen moleküler kuvvetlerin sonucudur. Serbest yüzey enerjisinin iki bileşeni olduğu düşünülebilir: dağılım ve spesifik [13]. Bir dizi homolog n-alkanın tutulma süresi, sütunlu killerin dağılım yüzey enerjisini ( $\gamma_s^d$ ) belirlemek için kullanılır. TGG çalışmalarında  $\gamma_s^d$  değeri yaygın olarak Schultz ve Lavielle tarafından verilen aşağıdaki Eşitlik 1'den belirlenir [10]:

$$RT \ln(V_N) = 2Na(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_L^d)^{1/2} + C \quad (1)$$

Burada, R, ideal gaz sabiti, T, mutlak kolon sıcaklığı (K), A, adsorbatın (bu çalışmada alkan serisi) kapladığı moleküler yüzey alanı, N, Avogadro sayısı,  $\gamma_L^d$ , adsorbatın yüzey serbest enerjisi, C, seçilen standart duruma bağlı olan bir sabit ve  $V_N$  ise adsorbatın net alıkonma hacmidir.  $V_N$  için hesaplama yöntemi daha önceki çalışmamızda verilmiştir [14]. Net alıkonma süresi pik maksimumlarından hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun standart entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve standart serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), alıkonma hacminin sıcaklığa bağlılığından türetilmiştir [15,16].

$\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri sırasıyla Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\Delta H = -R \frac{d \ln(V_N)}{d(1/T)} \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{V_N P_0}{m S \pi_0}\right) \quad (3)$$

Burada, m, sabit fazın ağırlığı, S, toplam yüzey alanı,  $P_0$ , adsorbatın buhar basıncıdır ve 1 atm olarak alınmıştır,  $\pi_0$ , iki boyutlu referans yüzeyin basıncıdır ve  $3,38 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^{-1}$  kabul edilmiştir [17]. Adsorpsiyon standart entalpi değişimi ( $\Delta S$ ), Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (4)$$

Bu çalışmada, atık lületaşından birçok alanda kullanılan bir ürün (adsorban, katalizör) olan Al-sütunlanmış sepiyolit üretilmiştir. Al-sütunlanmış sepiyolit çeşitli fizyokimyasal parametreleri ters gaz kromatografisi yardımıyla belirlenerek ticari bir ürün olan Al-sütunlanmış montmorillonit ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca SEM, XRD ve FT-IR yöntemleri kullanılarak incelenen maddelerin yapısal özellikleri karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Al-sütunlanmış montmorillonit Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Alfa-sepiyolit, Sivrihisar/Eskişehir bölgesinden (Türkiye) alınmış ve Al-sütunlanmış sepiyolit üretiminde kullanılmıştır. Sepiyolit, bazı safsızlıklar içerdiğinden bir dizi saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Sepiyolit bol miktarda saf su ile karıştırılmış ve çökmeye bırakılmıştır. Bir gün bekletildikten sonra dipteki tortu uzaklaştırılmıştır. Aynı işleme safsızlık kalmayınca ve tanecik boyutu  $2 \mu\text{m}$ 'nin altındaki kısım elde edilinceye kadar devam edilmiştir [18]. Elde edilen saf sepiyolit etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. Bu çalışmada, incelen maddelerin tanecik boyut aralığı  $150\text{-}300 \mu\text{m}$ 'dir.

### 2.2. Sütunlama işlemi

Sütunlama işlemi için ilk olarak 400 ml ve 0,1 M NaOH çözeltisi çok yavaş bir şekilde damla damla (dakikada yaklaşık 30 damla hızında), 200 ml ve 0,1 M  $\text{AlCl}_3$  çözeltisine eklenmiştir. Damlatma işlemi bittikten sonra çözelti 2 saat  $60^\circ\text{C}$ 'de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu sütunlama çözeltisinden 500 ml alınarak içine 10 gram sepiyolit (suda çözünmüş halde) eklenmiştir. Karışım 2 saat  $60^\circ\text{C}$ 'de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Sonrasında santrifüjle katı madde çözeltiden alınarak defalarca distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen sütunlanmış kil etüvde kurutulduktan sonra 400 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir.

### 2.3. Karakterizasyon

İnce toz haline getirilmiş sütunlu killerin X-ışını kırınımı (XRD) modelleri, 40kV/30mA CuK $\alpha$  radyasyonunda Rigaku Ultima-IV difraktometresi kullanılarak 2° dk<sup>-1</sup> tarama hızında ve 1° - 12° (2 $\theta$ ) aralığında kaydedilmiştir. Sütunlanmış killerin soğurma kızılötesi spektrumları bir Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin mikroskopik görüntüleri JEOL 5600 LV taramalı elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiştir. Görüntümeden önce numunelere altın kaplama işlemi yapılmıştır.

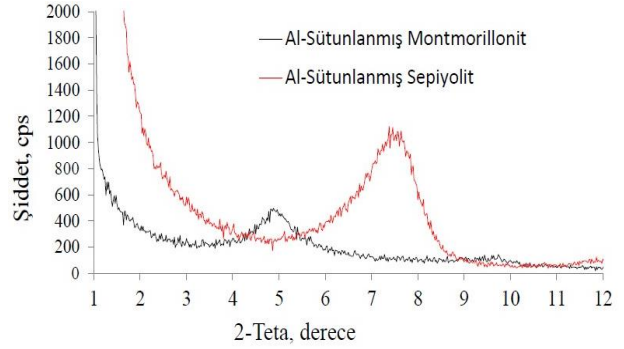
Ters gaz kromatografisi analizleri Agilent 7890 kromatografi cihazı kullanılarak 300, 310, 320 ve 330 °C kolon sıcaklıklarında yapılmıştır. Kolon giriş sıcaklığı 250 °C ve detektör sıcaklığı 350 °C olarak ayarlanmıştır. Kolonda sürükleyici gaz olarak 40 ml dk<sup>-1</sup> akış hızında yüksek saflıkta N<sub>2</sub> kullanılmıştır. Paslanmaz çelik gaz kromatografisi kolonuna 2 gram numune konularak bir kompresör yardımıyla iki ucu cam yünü ile kapatılmıştır. Adsorbat olarak bir alkan serisi (analitik saflıkta heksan, heptan, oktan ve nonan) kullanılmıştır ve sonsuz seyrelme yani sıfır yüzey kaplanması koşullarında çalışılmıştır. Alıkonulmadan (adsorpsiyon - desorpsiyon olmadan) kolonu geçme süresi metan yardımıyla belirlenmiştir. Analizlere başlanmadan önce kolon 2 saat 330 °C'de şartlanmıştır. Ters gaz kromatografisi analizlerinde, piklerin simetrik olmasına ve pik maksimum noktasının alkan enjeksiyon hacminden bağımsız olmasına dikkat edilmiştir. Böylece sonsuz seyrelme bölgesinde ve alkan moleküllerinin sadece incelenen katı yüzeyi ile etkileşiminin dikkate alındığı dolayısıyla kendi aralarındaki etkileşimlerin ihmal edilebildiği çalışma koşulu sağlanmıştır. Net alıkonma süreleri pik maksimumlarından belirlenmiştir. Her analiz en az üç kez tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır.

### 3. Bulgular

Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin düşük 2 $\theta$  bölgesindeki XRD desenleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

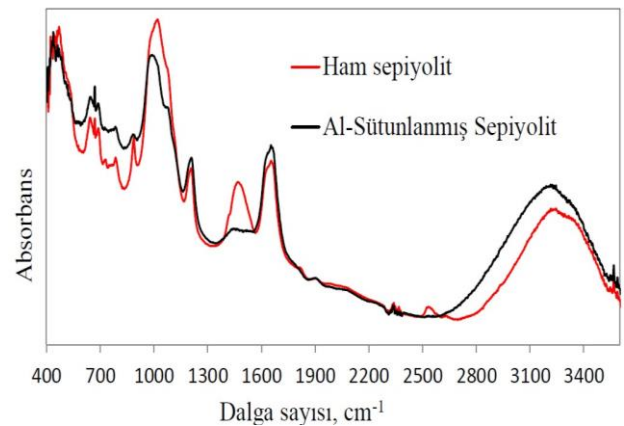
Al-sütunlanmış sepiyolit, 7,2°'de (2 $\theta$ ) bazal mesafesi 12,33 Å olan ve (110) düzlemine karşılık gelen yoğun bir yansıma göstermiştir. Önceki çalışmalar incelendiğinde, sepiyolit (110) düzlemindeki bazal mesafesinin 12,3 Å olarak bulunduğu görülmüştür [19]. Bu nedenle, sütunlaşma sonrasında, sepiyolit temel yapısının ve kristal özelliğinin korunduğu söylenebilir. Al-sütunlanmış montmorillonitin bazal mesafesinin değeri 4,9°'de (2 $\theta$ ) 18,07 Å'dur.

Termodinamiksel parametrelerin belirlenmesi için katının yüzey alanının kesinlikle bilinmesi gerekir. Daha önceki çalışmamızda, Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin BET tek noktalı yüzey alanı sırasıyla 288 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve 211 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [20]. Ham sepiyolit yüzey alanı da, genellikle ham montmorillonitin yüzey alanından daha yüksektir.



Şekil 1. Al-sütunlanmış montmorillonit ve Al-sütunlanmış sepiyolit için XRD kırınım desenleri Şekilde sunulan bilginin açıklaması [2].

Ham sepiyolit ve Al-sütunlanmış sepiyolit için 400-3500 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmektedir. Ham sepiyolit spektrumunda 1490 cm<sup>-1</sup>'de görülen ama Al-sütunlanmış sepiyolitte bulunmayan bant dolomitten oluşan safsızlıktan kaynaklanmaktadır [21]. Ayrıca, Al-sütunlanmış sepiyolit spektrumunda, 3300 cm<sup>-1</sup>'deki bandın yayvanlaşması Keggin iyonlarının varlığına bağlanabilir [22]. Geri kalan pikler ise (440 cm<sup>-1</sup>, 670 cm<sup>-1</sup>, 1030 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup> ve 1210 cm<sup>-1</sup>) sepiyolit FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik piklerdir.



Şekil 2. Ham sepiyolit ve Al-sütunlanmış sepiyolit için FT-IR spektrumları.

Tabakalı kil yapısına sahip olan Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin yüzey morfolojileri SEM ile gözlenmiştir ve her madde için 1000 ve 5000 büyütme oranında Şekil 3'de verilmiştir.

Sepiyolit, oluşma koşulları ve bulunduğu coğrafyanın sonucu olarak farklı kristal kusurlara, safsızlıklara,

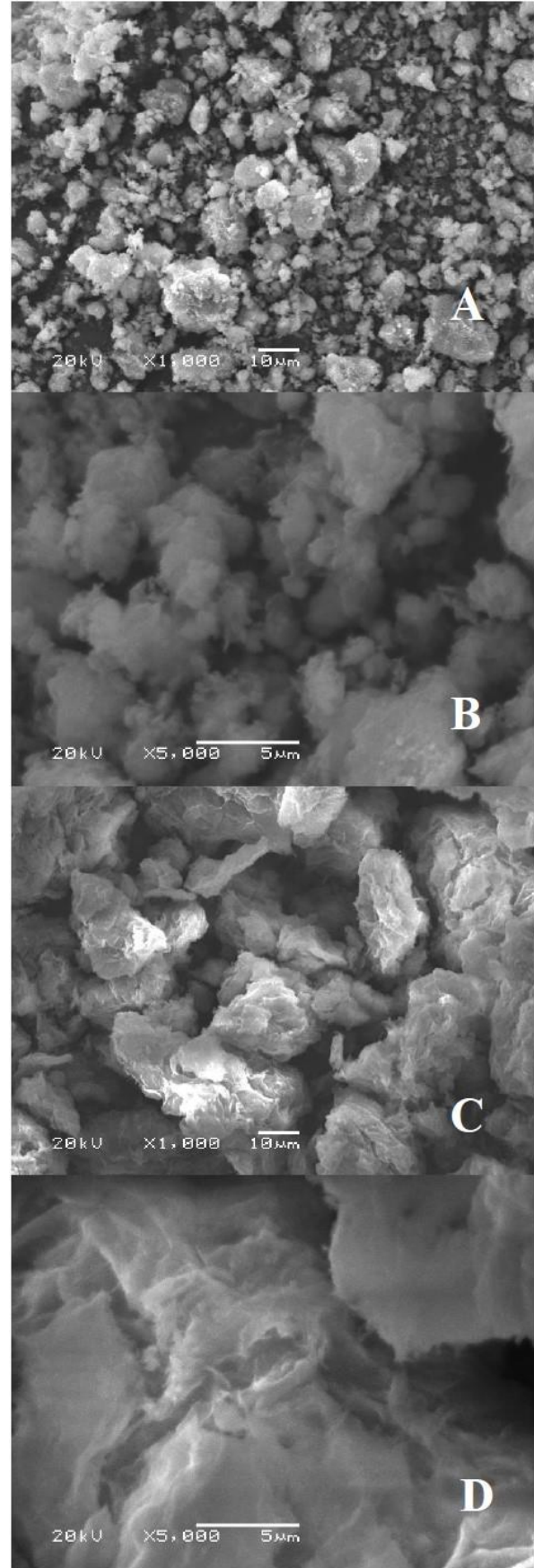
değişken büyüklüğe ve farklı topaklanma şekillerine sahip olabilir [21]. Aynı durum montmorillonit için de geçerlidir. Şekil 2'de görülebileceği gibi, Al-sütunlanmış sepiyolit paralel ve yassı lif demetlerinin oluşturduğu birbirine bağlı düzlemsel yapılar (plakalar) sergilemektedir [19]. Plakaların uçlarındaki saçaklar rahatlıkla görülebilir. Sepiyolit için benzer görüntüler diğer çalışmalarda da bulunabilir [23,24].

TGK ile  $\gamma_s^d$  değeri, çizilen  $RTInV_N - a(\gamma_L^d)^{1/2}$  grafiğinin eğiminden hesaplanır (Eşitlik 1). Deneysel verilerin eşitliğe uygunluğunu ölçmek için çizilen grafiğin doğrusallığına bakılır. Bu çalışmada çizilen tüm grafiklerde belirleme katsayısının ( $R^2$ ) değeri 0,999'dan yüksektir. Al-sütunlanmış montmorillonit ve Al-sütunlanmış sepiyolit için kolon çalışma sıcaklıklarında hesaplanan  $\gamma_s^d$  değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Her iki maddenin de serbest yüzey enerjisi sıcaklık artışıyla birlikte azalmaktadır. Al-sütunlanmış sepiyolit için  $\gamma_s^d$  değeri 63 mJ/m<sup>2</sup> (300 °C) ile 54 mJ/m<sup>2</sup> (330 °C) arasında değişirken, bu değer Al-sütunlanmış montmorillonit için daha yüksektir, 73 mJ/m<sup>2</sup> (300 °C) ile 70 mJ/m<sup>2</sup> (330 °C) arasındadır.

İncelenen her iki maddenin de yüzey enerjisi sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Sıcaklık artışıyla kohezyon kuvvetlerinin azaldığı düşünülürse bu beklenen bir durumdur. Ancak görüldüğü üzere Al-sütunlanmış montmorillonitin serbest yüzey enerjisi sıcaklıkla çok az değişmektedir. Al-sütunlanmış sepiyolitte ise serbest yüzey enerjisi sıcaklıkla çok daha fazla değişmektedir. Bu da alkanların yüzey adsorpsiyonunun yanı sıra sepiyolit liflerinin arasına girdiğinin göstergesi olabilir [25]. Bildiğimiz kadarıyla, Al-sütunlanmış sepiyolit için  $\gamma_s^d$  değeri daha önceki çalışmalarda verilmemiştir. Ancak saf sepiyolit için yapılan birçok TGK çalışması mevcuttur. Aşkın ve Yazıcı [26], Sivrihisar sepiyolitinin  $\gamma_s^d$  değerini 320 °C'de 84 mJ/m<sup>2</sup> ve 330 °C'de 80 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplamışlardır. Bu sonuçlara bakarak sütunlama işlemi neticesinde sepiyolit yüzey enerjisinin düştüğünü söyleyebiliriz. Lazarević ve arkadaşları [16], sepiyolit için  $\gamma_s^d$  değerini 220 °C'de 144 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplamışlardır. Bandosz ve arkadaşları [27], Al-sütunlanmış simektitin  $\gamma_s^d$  değerini 150 °C'de 153 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplamışlardır.

**Tablo 1.** İncelenen maddeler için  $\gamma_s^d$  değerleri.

Sıcaklık (°C)	$\gamma_s^d$ , Al-sütunlanmış montmorillonit	$\gamma_s^d$ , Al-sütunlanmış sepiyolit
300	73,0	62,8
310	71,8	59,4
320	70,7	57,2
330	69,9	54,3



**Şekil 3.** Al-sütunlanmış montmorillonit (A, B) ve Al-sütunlanmış sepiyolit için FT-IR spektrumları (C, D).



Alkanlar, petrolün temel bileşenleridir. Bu nedenle alkan adsorpsiyonu, endüstride gaz akımlarının işlenmesi, hava kirliliği açısından uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve iç ortam havasının temizlenmesi ve yakıt teknolojisi açısından doğal gaz depolanması gibi birçok sürece konu olmaktadır. Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonit için her bir kolon çalışma sıcaklığında hesaplanan alkan serisi (C6-C9) adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin ortalamaları sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir. İncelenen her iki madde içinde  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri hep negatiftir bu da sırasıyla adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.  $\Delta S$ 'nin negatif olması sütunlanmış kil yüzeyinde adsorplanan derişiminin arttığını gösterir. Bu azalışın nedeni adsorplanan maddenin gaz haldekine göre daha düzenli bir hale geçmesi ve kargaşanın veya rastlantısallığın azalmasıdır [28]. Alkan serisinde zincir uzunluğu arttıkça alıkonma süresi uzamaktadır. Bu da alkanın karbon sayısı arttıkça  $\Delta S$  değerindeki düşüşün nedeni olabilir. Benzer sonuçlara Aşkın ve Yazıcı [26] tarafından da ulaşılmıştır.

**Tablo 2.** Al-sütunlanmış sepiyolitinin alkan serisi adsorpsiyonunun termodinamiği.

Adsorbat	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (kJ/molK)	$-\Delta G$ (kJ/mol)
n-Hekzan	64,4	0,099	6,2
n-Heptan	72,4	0,107	9,6
n-Oktan	81,8	0,117	13,0
n-Nonan	87,5	0,122	16,0

**Tablo 3.** Al-sütunlanmış montmorillonitinin alkan serisi adsorpsiyonunun termodinamiği.

Adsorbat	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (kJ/molK)	$-\Delta G$ (kJ/mol)
n-Hekzan	60,0	0,086	9,6
n-Heptan	68,5	0,094	13,1
n-Oktan	75,5	0,101	16,3
n-Nonan	82,5	0,107	19,5

Diğer taraftan, incelenen maddelerdeki bu üç termodinamiksel parametrenin mutlak değeri alkan zincirindeki karbon sayısı ile doğrusal bir artış göstermektedir [29]. Kısa zincirli alkanlar uzun zincirliye göre yüzeye daha güçlü tutunurlar. Alkan zincirindeki karbon sayısının artması adsorpsiyon enerjisinin de artmasına neden olur [30]. Buna ek olarak, Al-sütunlanmış sepiyolitinin  $-\Delta H$  ve  $-\Delta S$  değerleri Al-sütunlanmış montmorillonite göre daha yüksektir. Al-sütunlanmış sepiyolitinin alkan serisi ile daha kuvvetli bir etkileşiminin olduğu yani ilgisinin daha fazla olduğu söylenebilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonit incelenmiş ve bazı özellikleri karşılaştırılmıştır. Ham sepiyolit ve Al-sütunlanmış sepiyolitinin FT-IR spektrumları,

saflaştırma işlemi ile ham sepiyolitte bulunan dolomit safsızlığının giderildiğini ve sütunlama işlemi ile Keggin molekülünün eklendiğini göstermektedir. SEM görüntüleri ise Al-sütunlanmış sepiyolitinin, lifsi yapısının birleşerek oluşturduğu üst üste yerleşmiş plaka katmanlarını göstermektedir.

Alkanlar kimya endüstrisinin temelini oluşturmaktadırlar. Sayısız kimyasal maddenin üretim aşamasında yardımcı veya hammadde olarak kullanılmaktadırlar. Bu nedenle alkanların adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi endüstriyel katıların karakterizasyonu açısından önem teşkil etmektedir. Ters gaz kromatografisi kullanılarak incelenen maddelerin, yüzey serbest enerjisi, alkan serisi için adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplanmıştır. Bu değerler incelenen maddelerin alkanlarla etkileşim kabiliyetlerindeki farklılıkları göstermektedir. Her iki madde için de adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği (spontane) söylenebilir. Ayrıca Al-sütunlanmış sepiyolitinin serbest yüzey enerjisi, Al-sütunlanmış montmorillonite göre daha düşüktür ve sıcaklıktan daha fazla etkilenmektedir.

Bu çalışma, ülkemizde hammaddesi yaygın ve ucuz olarak bulunabilen ve katalizör veya adsorban endüstrisinde kullanılacak bu iki maddenin şekil, yapı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması, ayrıca daha önce rapor edilmeyen adsorpsiyon termodinamik verilerinin hesaplanması açısından önem teşkil etmektedir.

#### Kaynakça

- [1] Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D., Petrović, R. 2007. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid-activated sepiolites. Applied Clay Science, 37, 47-57.
- [2] Uz, N. 2013. Stone carving in the locality of eskişehir with its natural and cultural properties: meerschaum. Journal of Arts and Humanities, 2, 140-148.
- [3] Işık, İ. 1995. Lületaş (meerschaum) atıklarının pipo filtresi olarak kullanılabilirliği ve aktif karbon filtre ile karşılaştırılması. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan, İzmir, 247-255.
- [4] Balci, S., Dinçer, Y. 2002. Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 41, 79-85.
- [5] Vicente M. A., Gil A., Bergaya F. 2013. Pillared clays and clay minerals. ss 523-557. Bergaya, F., Lagaly, G. ed. 2013. Development in Clay Science: Handbook of Clay Science, Elsevier, Amsterdam, 813s.

- [6] Figueras, F. 2012. Pillared clays as catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 30, 457-499.
- [7] Carriazo, J. G. 2007. Influence of iron removal on the synthesis of pillared clays: a surface study by nitrogen adsorption, XRD and EPR. *Applied Clay Science*, 67-68, 99-105.
- [8] Kloprogge, J. T. 1998. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review. *Journal of Porous Materials*, 5, 5-41.
- [9] Manohar, D. M., Noeline, B. F., Anirudhan, T. S. 2006. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31, 194-206.
- [10] Cordeiro, N., Gouveia, C., Moraes, A. G. O., Amico, S. C. 2010. Natural fibers characterization by inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers*, 84, 110-117.
- [11] Matsushita, Y., Wada, S., Fukushima, K., Yasuda, S. 2006. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. *Industrial Crops and Products*, 23, 115-121.
- [12] Hole, B. B., Keller, D. S., Burry, W. M., Schwarz, J. A. 2011. Surface energetics of bone mineral and synthetic hydroxyapatite using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography B*, 879, 1847-1850.
- [13] Pérez-Mendoza, M., Almazán-Almazán, C., Méndez-Liñán, L., Domingo-García, M., López-Garzón, F. J. 2008. Evaluation of the dispersive component of the surface energy of active carbons as determined by inverse gas chromatography at zero surface coverage. *Journal of Chromatography A*, 1214, 121-127.
- [14] Bilgiç, C., Karakehya, N. 2016. Inverse gas chromatographic characterization of polystyrene and organo-montmorillonite/polystyrene nanocomposites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30, 1945-1956.
- [15] Díaz, E., Ordóñez, S., Vega, A., Coca, J. 2004. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1049, 139-146.
- [16] Lazarević, S., Radovanović, Ž., Veljović, Dj., Onjia, A., Janačković, Dj. Petrović, R. 2009. Characterization of Sepiolite by Inverse Gas Chromatography at Infinite and Finite Surface Coverage. *Applied Clay Science*, 43, 41-48.
- [17] Santos, J. M. R. C. A., Guthrie, J. T. 2005. Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 50, 79-107.
- [18] Gil, A., Vicente, M. A., Lambert, J. -F., Gandía, L. M. 2001. Platinum catalysts supported on Al-pillared clays: application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone. *Catalysis Today*, 68, 41-51.
- [19] Yeniyoğlu, M. 2014. Characterization of two forms of sepiolite and related Mg-rich clay minerals from Yenidoğan (Sivrihisar, Turkey). *Clay Minerals*, 49, 91-108.
- [20] Bilgiç, C., Karakehya, N. 2017. Preparation and characterization of pillared clays, 15<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, 31 August - 2 September, Rhodes, Greece, 5s.
- [21] Tabak, A., Eren, E., Afsin, B., Caglar, B. 2009. Determination of Adsorptive properties of a Turkish sepiolite for removal of reactive blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1087-1094.
- [22] Kumararaja, P., Manjaiah, K. M., Datta, S. C., Sarkar, B. 2017. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment. *Applied Clay Science*, 137, 115-122.
- [23] Ongen, A., Ozcan, H. K., Ozbas, E. E., Balkaya, N. 2012. Adsorption of astrazon blue FGRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 40, 129-136.
- [24] Viseras, C., Lopez-Galindo, A. 1999. Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Applied Clay Science*, 14, 69-82.
- [25] Schmitt, P., Koerper, E., Schultz, J., Papirer, E. 1988. Characterization, by inverse gas chromatography, of the surface properties of calcium carbonate before and after treatment with stearic acid. *Chromatographia*, 25, 786-790.
- [26] Aşkın, A., Yazıcı, D. T. 2005. Surface Characterization of Sepiolite by inverse gas chromatography. *Chromatographia*, 61, 625-631.
- [27] Bandosz, T. J., Jagiello, J., Amankwah, K. A. G., Schwarz, J. A. 1992. Chemical and structural properties of clay minerals modified by inorganic and organic material. *Clay Minerals*, 27, 435-444.
- [28] Yan, Y., Gao, Y., Tang, W., Li, Q., Zhang, J. 2016. Characterization of high-alumina coal fly ash based silicate material and its adsorption performance to CO<sub>2</sub>. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 1369-1379.

- [29] Bilgiç, C., Tümsek, F. 2007. Determination of the acid/base properties of MgY and NH<sub>4</sub>Y molecular sieves by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1162, 83-89.
- [30] Wetterer, S. M., Lavrich, D. J., Cummings, T., Bernasek, S. L. , Scoles, G. 1998. Energetics and Kinetics of the Physisorption of Hydrocarbons on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 9266-9275.

## Bir İnsansız Kara Aracı İçin Yüksek Verimli Fırçasız Doğru Akım Motoru Tasarımı

Ömer Cihan KIVANÇ\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>İstanbul Okan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 34959, İstanbul, Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0880-134X>)

(Alınış / Received: 19.12.2018, Kabul / Accepted: 17.06.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

İnsansız kara aracı,  
Fırçasız doğru akım motoru,  
Sonlu elemanlar yöntemi,  
Araç dinamiği,  
Mekanum tekerlek,  
İtki sistemleri

**Özet:** İnsansız kara araçları (İKA) sahip oldukları farklı modüller sebebiyle araştırmacılara çeşitli çalışma alanları sunmaktadır. Bu modüller sensör teknolojileri, gömülü sistemler, haritalandırma ve konumlama, yörünge takibi, mekanik tasarım, elektrik motoru ve batarya teknolojileri gibi alanlardan oluşabilmektedir. Bu araştırma alanlarından elektrik motoru teknolojisinde her ne kadar bahsedilen diğer alanlara göre daha fazla limit tasarım değerlerine ulaşılmış olsa da insansız araçların sahip oldukları karmaşık ve kendine özgü kısıtlar sebebiyle farklı tasarım yaklaşımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan çalışmada çok yönlü hareket kabiliyetli, düşük sürtünmeli ve yüksek titreşimli bir İKA için özel bir dış rotorlu fırçasız doğru akım motoru (FDAM) tasarlanmıştır. Yapılan tasarımda düşük hız, yüksek moment ve yüksek verimde bir FDAM'ı kısıtlı alan ve hacim koşulları göz önünde bulundurularak kolay imal edilebilir bir yapıda geliştirilmiştir. Çalışmada analitik çözümler ANSYS RMXprt, 2 ve 3 boyutlu analizler ise sonlu elemanlar yöntemine (SEY) dayanan ANSYS Maxwell ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, başlangıç motivasyonu ile tasarım çıktıları arasındaki uygunluğu göstermiş ve üretilebilir bir elektrik motoru geliştirilmiştir.

## High Efficiency Brushless Direct Current Motor Design for an Unmanned Ground Vehicle

### Keywords

Unmanned ground vehicle,  
Brushless direct current motor,  
Finite element method,  
Vehicle dynamics,  
Mecanum wheels,  
Propulsion systems

**Abstract:** Unmanned ground vehicles (UGV) offer different study areas to researchers due to their various modules. These modules can be included sensor technologies, embedded systems, mapping and localization, trajectory tracking, mechanical design, electric motor and battery technologies. Although electric motor technology from these research areas has reached more limit design values than the other areas mentioned, different design approaches are needed due to the complex and specific constraints of unmanned vehicles. In this study, a special outer rotor brushless direct current motor (BLDC) has been designed for UGV which has multi-axis movement, low friction and high vibration. Low speed, high torque and high efficiency in the design of a BLDC is restricted to space and volume can be easily manufactured. In the study, analytical solutions by ANSYS RMXprt, 2 and 3 dimensional analyzes are performed based on finite element method (FEA) using ANSYS Maxwell. The results obtained show the validity between the initial motivation and the design outputs and an electric motor which is producible, has been developed.

### 1. Giriş

Son yıllarda akıllı ulaşım sistemleri alanında yapılan akademik çalışmaların odak noktalarının başında, insansız kara araçları (İKA) ve bileşenlerinin geliştirilmesi gelmektedir [1], [2]. İKA'lar insan desteği olmadan belirlenen bir taktik, görev ya da seyrişerferi gerçekleştirebilen otonom sistemler bütünü olarak tanımlanmaktadır [3]. Bu sistemler sadece bireysel kullanımlara yönelik olmadığı gibi endüstriyel ve askeri amaçlar için de kullanılabilir [4], [5]. Bu uygulama alanları gerek mekanik gerekse de elektrik/elektronik bileşenlerin tasarım kısıt ve kısıtlarına

doğrudan etki etmektedir. Özellikle itki sistemleri ve manevra kabiliyetleri mekanik tasarım sürecini belirlerken, çevresel tanıma ve karar verme kabiliyetleri ise sensör, gömülü sistem ve kontrol algoritmalarını tayin etmektedir [6]. Literatürde İKA çalışmaları çoğunlukla haritalandırma ve konumlama [7], yörünge takibi [8], sensör bütünleştirme ve teknolojilerine [9] yönelik olmakta, buna karşılık itki ve mekanik sistemler genellikle geleneksel araç tasarımı yaklaşımına göre geliştirilmektedir. Ancak İKA'lar sahip oldukları sıradışı geometri, dinamik etkilerin fazlalığı ve tolerans paylarının azlığı sebebiyle daha

karmaşık bir tahrik sistemine sahiptirler [10]. İKA'lar için geleneksel araç tasarımı yaklaşımlarının yerine göreve göre eyleyici, tahrik ve tekerlek tipi seçilmektedir. Bilhassa dar alan çalışmaları, lojistik uygulamaları [11], havacılıkta ve askeri uygulamalarda [12], [3] çok yönlü doğrudan tahrikli tekerlekler tercih edilmektedir [13], [14]. Bu sistemlerin en önemli avantajı çok çekişli kontrol, direksiyondan bağımsız dönüş kabiliyeti ve farklı operasyonel görevlere hızlıca uyum sağlayabilmeleridir [15].

Yapılan çalışmada mekanum tekerleklerle sahip bir İKA'nın güç, moment talebi ve mekanik sınırları dikkate alınarak dış rotorlu özel bir fırçasız doğru akım motoru tasarlanmıştır. Şekil 1'de gösterilen İKA'da kullanılan mekanum tekerlekler 45°'lik farklarla birbirine paralel yerleştirilmiş ve bir seri mini silindir tekerleğin çemberin etrafına sarılmasından oluşmaktadır [16]. Çok eksenli hareket kabiliyetini kazandıran bu mini silindirler genellikle tekerlek düzlemi ve hareket eksenini ile 45°'lik açı yapacak şekilde konumlandırılmaktadır. Bu mini tekerlekler hem kullanılan malzeme hem de sahip oldukları geometri sebebiyle geleneksel tekerlekler kadar sürtünme kuvvetine maruz kalmazlar [12]. Sürtünme kuvveti değeri düşük olduğundan ötürü ivmelenme becerisi ya da mekanum tekerleklerle özgü hareketlerin yüksek verimde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca mekanum tekerleklerin yapısından kaynaklanan kayma ve serbest dönüşler diğer bir tahrik sistemi problemi olarak görülmektedir [12], [16]. Bu ihtiyaçları karşılayabilmek ve dezavantajları giderebilmek için yüksek hassasiyetli moment ve frenleme kuvvetinin sağlanması gerekmektedir. Tasarlanan dış rotorlu fırçasız doğru akım motoru ile ani moment değişimlerinde ortaya çıkabilecek problemler giderilirken düşük sürtünmeden kaynaklı verimsiz hız minimuma indirgenerek daha başarılı bir yörünge takibi yapılabilecektir [17].

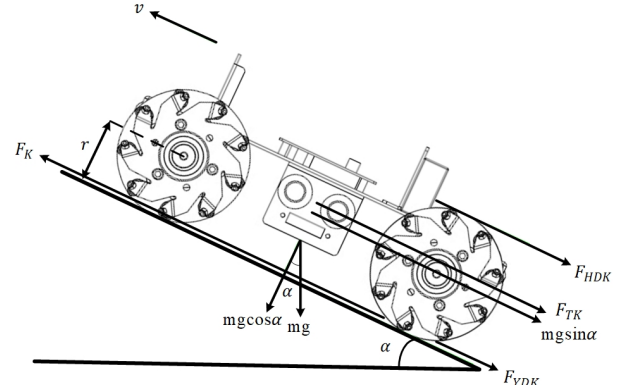
Çalışmada İKA'nın dinamik modellenmesinin ardından talep edilen güç, moment ve hız değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler ile Şekil 1'de yer alan İKA'nın fiziksel sınırları dikkate alınarak motor temel büyüklükleri belirlenmiştir. Literatürde yer alan doğrudan tahrikli FDAM tasarımları incelenerek seçilen 36/42 oluk/kutup yapısına göre tasarım başlangıç motivasyonu oluşturulmuştur [18], [19], [20], [21]. Temel plaka değeri ve parametrelerinin belirlenmesinin ardından tasarım parametreleri ve kullanılacak malzemelerin seçimi detaylıca açıklanmış ve ANSYS RMXprt ile analitik çözümler gerçekleştirilmiştir. Tasarım moment, hız, doyma ve verim gibi başlıca çıktılar açısından değerlendirildikten sonra ANSYS Maxwell elektromanyetik analiz programına aktarılmış, iki ve üç boyutlu olarak analiz edilerek optimize edilmiştir.

## 2. İnsansız Kara Aracının Dinamik Modellenmesi

Motor tasarımı için gerekli olan başlangıç tasarım kriterleri ile güç, moment ve hız değerleri İKA'nın dinamik modelinin elde edilmesiyle ortaya çıkmaktadır [22]. Şekil 2'de x-y yönünde hareket eden bir İKA'nın doğrusal ekseninde üzerine etkiyen kuvvetler gösterilmektedir. İKA'nın talep ettiği çekiş kuvvetini,  $F_K$ , elde etmek için yuvarlanma direnci kuvveti,  $F_{YDK}$ , tırmanma kuvveti,  $F_{TK}$ , hava direnci kuvveti,  $F_{HDK}$  ve ivmelenme kuvvetinin,  $F_A$ , bulunması gerekmektedir. İKA modeli oluşturulurken mekanum



Şekil 1. Tahrik sistemi geliştirilen çok eksenli hareket edebilen insansız kara aracı.



Şekil 2. İnsansız kara aracına etkiyen kuvvetlerin gösterimi.

tekerlekler silindirik olarak kabul edilmiş ve çekiş gücü kuvveti Denklem (1) kullanılarak elde edilmiştir.

$$F_K = F_{YDK} + F_{HDK} + F_{TK} + F_A \quad (1)$$

Denklem (1)'de görülen  $F_{HDK}$ ; İKA üzerinde hava sürtünmesi ile oluşan harekete ters yöndeki hava direnci kuvvetini göstermektedir. Denklem (2)'de bu kuvvetin bileşenleri gösterilmektedir.

$$F_{HDK} = \frac{1}{2} \rho A_f C_D v^2 \quad (2)$$

Denklem (2)'de  $A_f$ , İKA'nın ön yüzey izdüşüm alanını,  $\rho$ , havanın kütsel yoğunluğunu,  $C_D$ , aerodinamik sürüklenme katsayısını,  $v$  ise İKA'nın doğrusal hızını göstermektedir. Denklem (3)'de ise yuvarlanma direnci kuvvetine ait ifade sunulmaktadır.

$$F_{YDK} = f_r mg \quad (3)$$

Denklemden yer alan  $f_r$ , mekanum tekerleklerin silindirik malzemesine ve dolgu oranına bağlı bir katsayı olarak kullanılmaktadır. Tekerlek yuvarlanma direnci; İKA'nın her bir tekerleğinde ki normal yük, tekerlek ile yol arasında ki sürtünme katsayısı ile çarpılarak hesaplanmaktadır. İKA'nın tırmanma kuvveti ise İKA ağırlığının eğim doğrultusunda ki bileşenine eşit olmaktadır. Hareketin yokuş aşağı olması durumunda bu bileşen negatif değer almaktadır.

$$F_{TK} = mg \sin \alpha \quad (4)$$

$$F_A = ma \quad (5)$$

Denklem (4)'de tırmanma kuvvetine ait ifade gösterilmektedir. Hız değişimi durumunda, İKA ivmelenmek için ekstra kuvvete ihtiyaç duymaktadır. Bu kuvvete ait ifade Denklem (1)'de  $F_A$  ile gösterilmekte ve hesaplanma biçimi ise Denklem (5)'de sunulmaktadır. Tablo 1'de İKA'nın güç ve moment talebini elde etmek için kurulan modelde kullanılan parametreler gösterilmektedir.

**Tablo 1.** İnsansız kara aracının dinamik eşitliklerinde kullanılan parametreler.

Parametre	Değer
İKA ağırlığı (m)	100 kg
Tekerlek yarıçapı (r)	161.5 mm
İKA ön yüzey alan ( $A_f$ )	$0.35 m^2$
Yuvarlanma direnç katsayısı ( $f_r$ )	0.00025
Aerodinamik direnç katsayısı ( $C_D$ )	0.01
Yerçekimi ivmesi (g)	$9.81 m/s^2$
Hava yoğunluğu ( $\rho$ )	$1.2754 kg/m^3$
Maksimum eğim ( $\alpha$ )	$20^\circ$

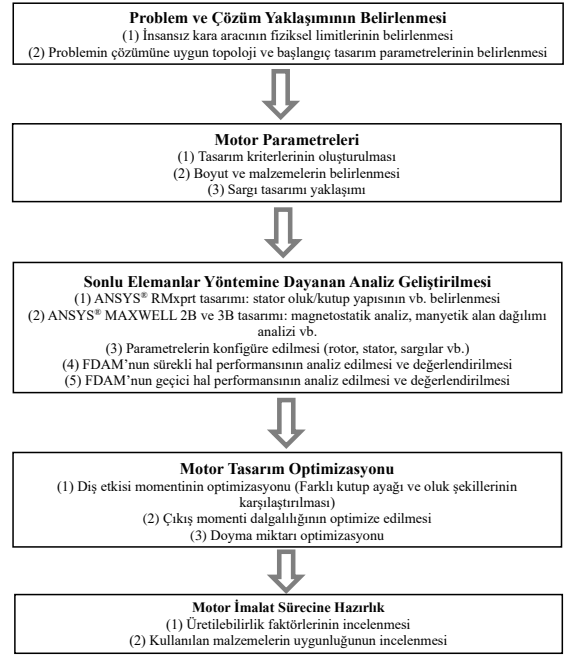
Tablo 1'de verilen İKA özellikleri dikkate alınarak yapılan hesaplamaların sonucunda toplam 36.8 Nm'lik bir momente ihtiyaç duyulduğu ortaya çıkmıştır. İKA'nın 3 km/sa'lık maksimum hıza erişeceği düşünülerek ihtiyaç duyulan güç belirlenmiştir. Hesaplanan değerler dört motorun toplamına eşit olup her bir motorun sahip olması gereken güç ve moment değeri elde edilmiştir. Elektrik motorunun dişli kullanılmadan doğrudan tahrikli tasarlanacağı düşünüldüğünde, sahip olması gereken devir sayısı ise 207 dev/d (maksimum 3 km/sa) olarak belirlenmiştir. Hesaplanan nominal moment ve hız değerlerinin sağlanabilmesi için ihtiyaç duyulan güç aralığı 650-750 W olarak bulunmuştur. Ani ivmelenmeler, mekanum tekerleğe özgü ek güç ihtiyacı ve kayıplar dikkate alındığında 800 W gücün yeterli olacağı öngörülmüştür. Bu durumda her bir tekerlek için ayrı tasarlanacak elektrik motorunun gücü 200 W olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ile motorun başlangıç tasarım değerleri elde edilmiş ve Tablo 2'de sunulmuştur.

**Tablo 2.** FDAM başlangıç tasarım değerleri.

Parametre	Değer
Nominal güç	200 W
Nominal hız	207 dev/d
Maksimum rotor çapı	176 mm
Nominal moment	9.2 Nm

### 3. Tasarım Yaklaşımı ve Analiz Sonuçları

Motor boyutlarının belirlenmesinde başlangıç yaklaşımında motor gücü referans alınmaktadır [23]. Tasarım sürecinde takip edilen akış Şekil 3'de gösterilmektedir. Motor tasarım optimizasyonunda ana hedef olarak dış etkisi momentinin minimuma indirilmesi, çıkış momentinde ki dalgalılığın azaltılması, yüksek verim elde edilmesi ve optimum doyma değerlerine erişilmesi amacıyla farklı yapılar da ki kutup ayağı, oluk geometrileri için analiz çalışmaları yürütülmüştür. Buna ek olarak farklı kutup/oluk sayısı ve mıknatısların şekli ve yerleşimi ile ilgili farklı modeller benzetim programında koşutularak en ideal tasarım elde edilmiştir. Tasarlanacak motorun moment



**Şekil 3.** Motor tasarım yaklaşımı.

ihtiyacı rotor çapı, rotor aksel uzunluğu ile doğru- dan ilişkilidir. Moment ifadesi rotor boyutlarına bağlı olup TRV (moment üretme kapasitesi), moment, güç ve hacim ilişkisinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [24]. Literatürde yer alan değerler incelendiğinde yüksek performanslı motorlarda motor tasarımında kullanılan K sabitinin,  $11.8-39 kNm/m^3$ ,  $K_{TRV}$ 'nin ise  $15-50 kNm/m^3$  arasında olduğu görülmektedir [24]. Üretilcek momentin hesaplanması için kullanılan ifade Denklem (6)'da gösterilmektedir [24], [25].

$$T = KD_r^2 L_r \quad (6)$$

$$K_{TRV} = \frac{2NB_g Ni}{\pi D_r} \quad (7)$$

Denklem (6) ve (7)'de  $D_r$ ,  $L_r$ ,  $N$ ,  $B_g$ ,  $Ni$  sırasıyla rotor çapı, rotor aksel uzunluğu, sarım sayısı, hava aralığı akı yoğunluğu ve amper-sarımı ifade etmektedir. Tasarımda ki diğer bir faktörde, rotor dış çapı ve iç çapının belirlenmesinde hava aralığı uzunluğu, mıknatıs sırt demiri kalınlığı ve moment katsayısını sağlayacak uygun kalınlıktaki mıknatısların seçimidir. Yapılan tasarımda ise mekanum tekerleklerin çapı ve genişliği referans alınarak Denklem (1)'e uygun stator ve rotor uzunlukları belirlenmiştir. Stator iç çapı ise yapılan tasarım optimizasyonlarına bağlı olarak stator boyunduruğuna ve oluk yüksekliklerine bağlı olarak belirlenmiştir. Stator boyunduruğu ve oluk yükseklik, genişlikleri ise analizler sonucu elde edilen akı yoğunluklarına göre optimize edilmiştir. Rotor dış çapı ve iç çapı ise hava aralığı, mıknatıs kalınlığı ve mıknatıslar arası izolasyon miktarına bağlı olarak belirlenmiştir. Hava aralığının belirlenmesinde ise aracın titreşimli bir alanda çalışacağı göz önünde bulundurulmuştur. Bu sebeple 1 mm'nin altına inilmemiş ve 1 mm olarak seçilmiştir. Motor tasarımında kullanılan fiziksel büyüklükler Tablo 3'de gösterilmektedir.

**Tablo 3.** Tasarlanan motorun fiziksel büyüklükleri.

Parametre	Değer
Stator dış çapı	159 mm
Stator iç çapı	100 mm
Rotor uzunluğu ( $L_r$ )	40 mm
Hava aralığı	1 mm
Rotor dış çapı ( $D_r$ )	176 mm
Rotor malzemesi	Çelik
Mıknatıs kalınlığı	3 mm
Mıknatıs genişliği	9.14 mm
Mıknatıs tipi	NdFe35

Tasarımda dağıtılmış sargı yerine konsantrik sargı yapısı kullanılmıştır. Bu yapının seçilmesinde ana amaç, moment üretme kapasitesini arttırmak ve moment dalgalılığını minimuma indirmektir. Ayrıca düşük hız/yüksek moment uygulamalarında karşılaşılan bakır kayıplarının minimuma indirilebilmesi için konsantrik sargı tercih edilmiştir. Seçilen 36/42 oluk/kutup yapısı kesirli oluk sargılı fırçasız doğru akım motorlarında kullanılan bir konfigürasyon olup, 24/26 ve 18/20 oluk/kutup yapısı konfigürasyonları ile Tablo 4’de karşılaştırılmıştır. Seçimi yapılan 36/42 oluk/kutup yapısı akı dağılımının ve moment yoğunluğunun optimum olduğu yapı olarak belirlenmiş ve İKA için en uygun motor yapısı olduğu kanaatine varılmıştır.

**Tablo 4.** Farklı oluk/kutup kombinasyonlarının analiz sonuçları.

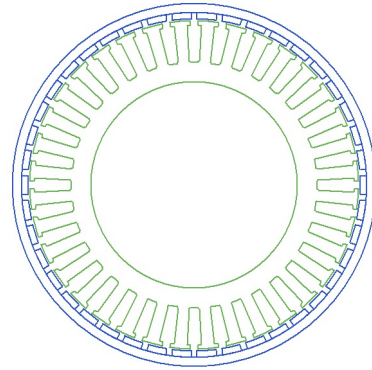
Oluk/Kutup	18/20	24/26	36/42
Diş etkisi momenti (Nm)	0.0023	0.0011	0.0042
Verim (%)	82.63	84.32	87.15
Ağırlık (kg)	5.63	5.18	3.89

Rotor sırt demirinin seçiminde manyetik geçirgenliğinin yüksek bir malzemeden olması sebebiyle 1010 çelik tercih edilmiştir. Stator da ise yüksek kaliteli sac malzeme seçilmiştir. Bunun amacı manyetik geçirgenliğin yüksek olmasını sağlamaktır. Bu sebeple M3629G tipi sac malzeme tercih edilmiştir. Mıknatıslar ise yüksek akı yoğunluğu sağlayabilen, sıcaklığa ve yüklenmeye karşı dayanımı yüksek NdFe35 tipi seçilmiştir [23]. Fırçasız doğru akım motorunun Şekil 1’de yer alan tekerlekler için tasarlandığı düşünüldüğünde stator dış çapı 159 mm, stator iç çapı 100 mm, rotor uzunluğu 40 mm, rotor dış çapı 176 mm, mıknatıs kalınlığı 3 mm ve mıknatıs genişliği 9.14 mm olarak belirlenmiştir. Yapılan tasarımda hava aralığı uzunluğu, akının maksimum olmasını sağlayacak şekilde minimum seçilmiştir. Hava aralığı uzunluğu Denklem (6)’da görülen K değeri ile doğrudan ilişkilidir [24]. Diğer bir ifadeyle, motorda hava aralığı arttıkça manyetik alan azalır ve motor istenen momenti veremez. Ayrıca bu durumda motorun boşta çalışma hızı da artmaktadır. Hava aralığının belirlenmesinde ki ikinci faktör ise mekanik kısıtlardır. Özellikle motor hızının çok arttığı, çapın büyüdüğü ve titreşimli ortamlarda çalışan motorlarda 1 mm değerinin altına düşülmemesi gerekmektedir [26]. Özellikle mekanum tekerleklerin sahip olduğu titreşim oldukça yüksek değerlere erişmektedir. Bu sebeple hava aralığı seçimi önem arz etmektedir. Yapılan tasarım da hava aralığı değeri 1 mm olarak belirlenmiştir. Tasarımda performansı belirleyen

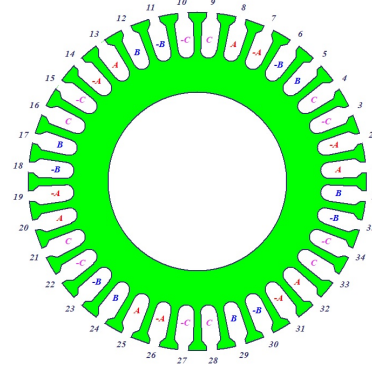
bir diğer kriter ise tel çapı ve sarım sayısının belirlenmesidir [27]. Denklem (8)’de tel çapının belirlenmesinde kullanılan ifadeye yer verilmektedir.

$$D_t = \sqrt{\frac{A_s F_s}{N}} \quad (8)$$

Denklem (8)’de  $D_t$ ,  $A_s$ ,  $F_s$  sırasıyla tel çapını, oluk kesit alanını ve stator oluk doluluk oranını belirtmektedir. Belirlenen oluk kesit alanı ve doluluk oranına göre farklı oluk tiplerini kullanmak mümkün olmaktadır. Ancak oluk doluluk oranının belirlenmesinde imalat koşulları göz önünde bulundurulmalı ve akım yoğunlukları, iletken kesiti, oluk dış kalınlığı ve oluk yüksekliği bu değere göre belirlenmelidir [21]. Tasarımda ise stator akım yoğunluğunun  $6 \text{ A/mm}^2$  değerini geçmemesi hedeflenmiştir [25]. Ayrıca tasarımda mekanik kısıtlar hayli büyük etken olduğu için ve sargılarda meydana gelecek taşmayı önlemek için optimum iletken kesiti ve sarım sayısı kullanılarak oluk doluluk oranı %60’ın altında tutulmuştur [21]. Yapılan tasarımda stator oluk doluluk oranı %57.84 olarak ayarlanmış ve her bir olukta 37 iletkene müsaade edilmiştir. İletkenlerin çapı ise 0.912 mm olarak belirlenmiştir. Şekil 4 ve 5’de sırasıyla motor stator ve rotor yapısı ile sargı bağlantı şeması gösterilmektedir.



**Şekil 4.** Rotor ve statorun gösterimi.



**Şekil 5.** Sargı şemasının gösterimi.

Çalışmanın ana motivasyonlarından birini oluşturan verim değeri farklı tasarım kombinasyonları denenerek elde edilmiştir. Tasarımda verimi arttırabilmek için bakır kayıplarının minimum tutulması gerekmektedir. Bakır kayıplarının belirlenmesinde direnç değeri önemli rol oynamakta ve bakır kayıplarını minimuma indirmenin yolu ise

mümkün olan en kalın teli kullanmakla sağlanabilmektedir. Dolayısıyla tel çapının artışıyla akım yoğunluğu azalmaktadır. Denklem (9) ve (10)'da direnç değerini,  $R$ , ve akım yoğunluğunu,  $J$ , belirlemek için kullanılan eşitlikler gösterilmektedir.

$$R = \frac{\rho L_r N}{\frac{\pi}{4} D_t^2} \quad (9)$$

$$J = \frac{I}{\frac{\pi}{4} D_t^2} \quad (10)$$

Denklem (9)'da  $\rho$  bakırın öz direncini ifade etmektedir. Tasarlanan motorun terminal direnç değeri  $0.37 \Omega$ , akım yoğunluğu ise  $3.89 \text{ A/mm}^2$  olarak elde edilmiştir. Denklem (11) ve (12)'de gösterilen kesirli kutup oluklu motorlarda endüklenen gerilim ifadesinde,  $N_f$ , bir fazdaki sarım sayısı,  $f_s$ , stator alanı frekansını,  $k_w$ , sargı faktörünü,  $\phi$  ise mıknatıslardan kaynaklı temel hava aralığı akısını göstermektedir [25]. Denklem (11)'de de görüldüğü gibi endüktans ve endüklenen gerilim üzerinde akım yoğunluğunun etkisi bulunmamakta ve sarım sayısı ile değişim göstermektedir.

$$E = 2\pi \frac{f_s N_f k_w \phi}{\sqrt{2}} \quad (11)$$

Denklem (12)'de hesaplanan stator endüktans değeri,  $L_s$  ise havanın geçirgenlik katsayısı,  $\mu_0$ , motorun aksel uzunluğu,  $L_r$ , oluk genişliği,  $b_s$ , ve stator oluk derinliğine,  $h_{s2}$ , bağlı değişmektedir. Endüktans üzerinde en büyük etken ise sarım sayısıdır,  $N$ , ve endüktans, sarım sayısının karesiyle orantılıdır.

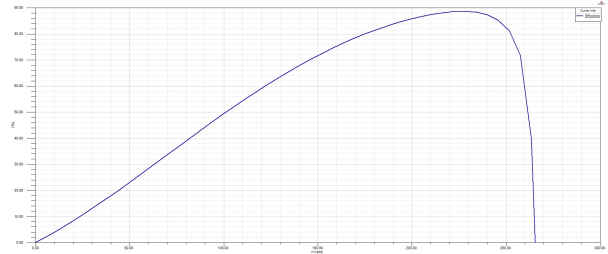
$$L_s = \frac{\mu_0 h_{s2} L_r 4N^2}{3b_s} \quad (12)$$

**Tablo 5.** Tasarlanan motorun özellikleri.

Parametre	Değer
Nominal güç	200 W
Nominal gerilim	48 V
Oluk/kutup sayısı	36/42
Oluk doluluk oranı	%57.84
Ağırlık	3.89 kg
Direnç	0.37 $\Omega$
Endüktans	2.1 mH
$B_{dis}$	1.03 T
$B_{stator}$	0.32 T
$B_{rotor}$	0.88 T
$k_e$	1.71 $V_s/\text{rad}$
$k_t$	1.92 $\text{Nm/A}$
Dış etkisi momenti	0.0041 Nm
Faz akımı	4.78 A
Akım yoğunluğu	3.89 $\text{A/mm}^2$
Verim	%87.15
Nominal hız	208 dev/d
Boşta hız	269 dev/d
Nominal moment	9.17 Nm
Maksimum moment	108.6 Nm

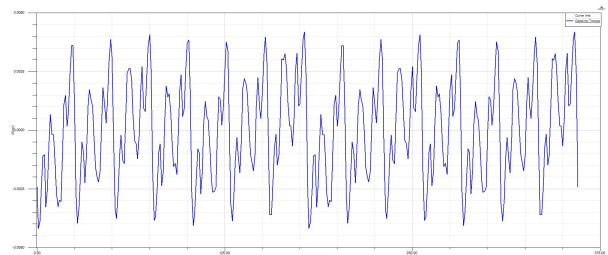
Fırçasız doğru akım motorlarında bakır, demir kayıpları doğru geometrinin belirlenmesi ve uygun malzeme seçimi ile küçültülebilmektedir ancak motor gücünün azalması

ile kayıplarda aynı oranda azalmamaktadır. Bu oran literatürde ölçekleme faktörü ile ifade edilmektedir [25]. Bu sebeple küçük güçlü motorlarda kayıplar sebebiyle verimin çok yüksek değerlere ulaşmasının zor olduğu görülmektedir. İKA için tasarlanan motorun yüksek moment gereksinimine ihtiyaç duyması ve düşük güçlü olması sebebiyle baskın olan bakır kayıpları motorun çok yüksek verimlere ulaşamayacağını göstermektedir. Ancak tasarım için tercih edilen yüksek kutup sayılı motorda, istenilen momentin sağlanması için oluklarda daha az sargının bulunması gerekmektedir [20]. Kutup sayısının yüksek olması sebebiyle bakır ve demir ağırlıklarının azaltılması amaçlanmıştır. Ayrıca sarım sayısının azaltılması ile direnç ve endüktans değerinin azaltılması sağlanmış ve direnç değerinin azaltılmasıyla mümkün olan en yüksek verim değeri elde edilmiştir. Yapılan tasarımlar sonucunda verim değeri %87.15 olarak elde edilmiştir. Tasarlanan motorun hız-verim eğrisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Ayrıca tasarlanan motorun önemli özelliklerine Tablo 5'de yer verilmiştir.



**Şekil 6.** Tasarlanan motorun hız-verim eğrisi.

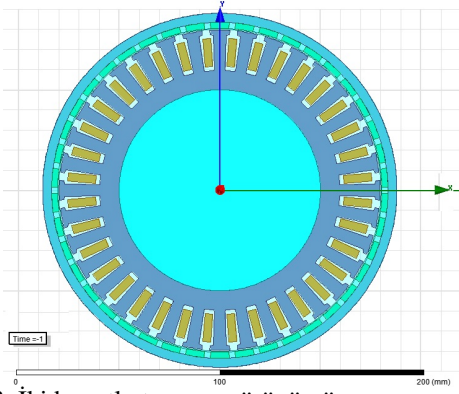
Tasarım yaklaşımında dış etkisi momenti ve moment dalgalılığın kabul edilebilir düzeyde olmasına, motorun simetrik olmasına, stator çeliği ve rotor mıknatısı arasındaki etkileşimden doğan net radyal kuvvetin düşük olmasına dikkat edilmiştir. Ek olarak yüksek performanslı bir tasarım için sargı faktörü temel bileşeni yüksek değerde tutulmuştur. Aksi durumda motorda ısınma, ek kayıp ve titreşimler meydana gelebilmektedir. Şekil 7'de RMXprt analizi sonucu elde edilen dış etkisi momenti grafiği verilmiştir. Analiz sonucu  $0.00417 \text{ Nm}$  ortalama değerinde bir dış etkisi momenti hesaplanmıştır.



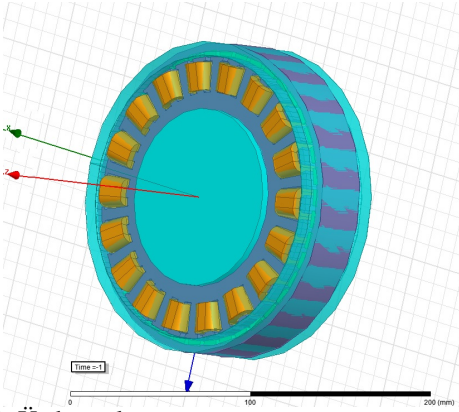
**Şekil 7.** Dış etkisi momenti grafiği.

Analitik tasarımları tamamlanan motorun iki ve üç boyutlu analizleri ANSYS Maxwell programı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 8 ve 9'da tasarlanan motorun sırasıyla iki boyutlu ve üç boyutlu analiz görünümü sunulmaktadır. Şekil 10'da gösterilen manyetik akı çizgilerinin stator dişleri ve sırt demirinde düzgün bir dağılım gösterdiği görülmektedir. İki boyut analizleri sonucunda tasarlanan motorun akı yoğunluğu dağılımı Şekil 11'de gösterilmektedir. Maksimum akı yoğunluğu belirli noktalarda  $2.25 \text{ T}$



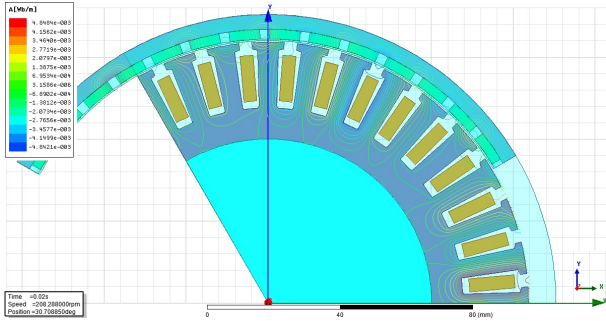


Şekil 8. İki boyutlu tasarım görünümü.

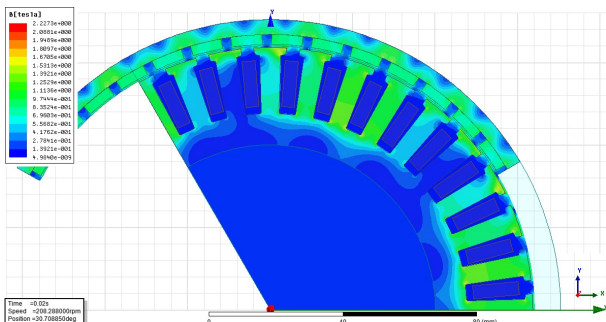


Şekil 9. Üç boyutlu tasarım görünümü.

olarak hesaplanmıştır.



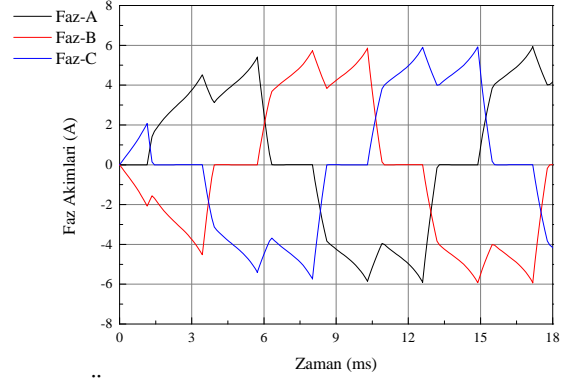
Şekil 10. Manyetik akı çizgilerinin gösterimi.



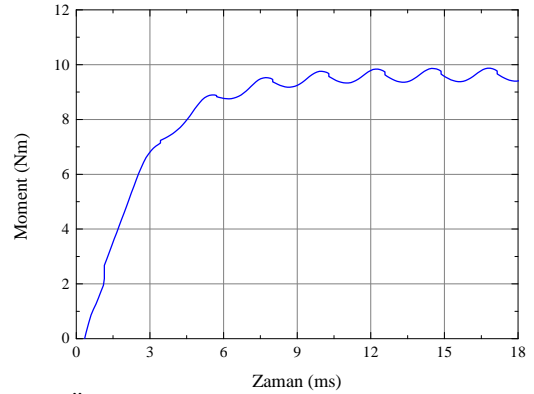
Şekil 11. Akım yoğunluğu dağılımının gösterimi.

Üç boyutlu analizlerin koşturulması sonucu elde edilen faz akım ve moment değerleri analitik hesaplamalarda elde edilen ortalama değerler ile uyuzmaktadır. Tasarlanan motorun faz akımları ve moment değeri grafikleri Şekil 12 ve

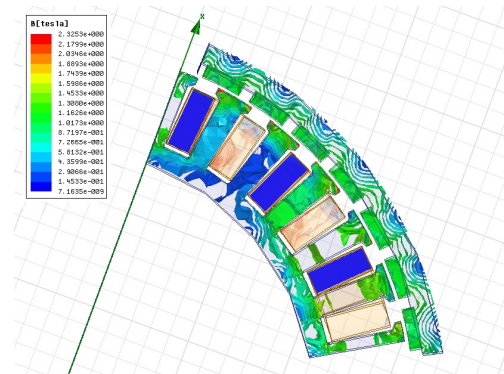
13'te sunulmuştur. Akım değeri ve dalga formu istenilen düzeyde ve düzgün olarak elde edilmiştir. Momente ki dalgalılığın oranı ise kabul edilebilir düzeyde ve düzgündür. Şekil 14'te tasarlanan motorun üç boyut manyetik akı dağılımı incelendiğinde, manyetik akı dağılımının sınır değerleri aşmayan bir analiz sonucuna sahip olduğu, sadece stator dış uçlarında sınır değere yaklaştığı ve 2.25 T civarında olduğu görülmektedir. Manyetik akı yoğunluğu stator boyunduruğunda 0.5-0.6 T, dişlerin en dar kısmında 1.7 T ve diş ortasında 1.5-1.7 T civarında tutulmuştur. Motor dişlerinin boyutları bu değerleri optimize edecek şekilde iteratif tasarım yaklaşımıyla düzenlenmiştir.



Şekil 12. Üç boyutlu analiz sonucu elde edilen faz akımları.



Şekil 13. Üç boyutlu analiz sonucu elde edilen moment grafiği.



Şekil 14. Üç boyutlu analiz sonucu elde edilen manyetik alan dağılımının gösterimi.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan çalışmada bir insansız kara aracına özel dış rotorlu fırçasız doğru akım motoru tasarlanmıştır. Aracın mekanik kısıtları ve yüksek titreşime sahip yapısı sebebiyle hava aralığı geniş tutularak elde edilebilecek maksimum verim sağlanmıştır. Seçilen 36/42 oluk/kutup sayısının optimum tasarım için doğru bir seçim olduğu anlaşılmış ve yapılan iki, üç boyutlu sonlu elemanlar analizi ile doymanın kabul edilebilir düzeyde olduğu gösterilmektedir. İKA'nın dinamik modelinin oluşturulması ile ortaya çıkan güç (200 W), moment (9.17 Nm) ve hız (208 dev/d) değerlerine tasarlanan motor %87.15 verim değeri ile erişmiştir. Çalışmanın bir sonraki aşamasında tasarımı tamamlanan motorun imal edilerek İKA'ya montajının gerçekleştirilmesi ve İKA'nın mekanum tekerleklerinden kaynaklanan kayma, düşük sürtünme, verimsiz hız gibi dezavantajlarının önüne geçilmesi hedeflenmektedir.

#### Kaynakça

- [1] Huang, W., Wen, D., Geng, J., Zheng, N. N. 2014. Task-Specific Performance Evaluation of UGVs: Case Studies at the IVFC. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, 15(2014), 1969-1979.
- [2] Lam, A. Y. S., Yu, J. J. Q., Hou, Y., Li, V. O. K. 2017. Coordinated Autonomous Vehicle Parking for Vehicle-to-Grid Services: Formulation and Distributed Algorithm. *IEEE Transactions on Smart Grid*, 9(2017), 4356-4366.
- [3] Young, S. H., Mazzuchi, T. A., Sarkani, S. 2017. A Framework for Predicting Future System Performance in Autonomous Unmanned Ground Vehicles. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems*, 47(2017), 1192-1206.
- [4] Dickmanns, E. D. 2017. Developing the Sense of Vision for Autonomous Road Vehicles at UniBwM. *Computer*, 50(2017), 24-31.
- [5] Pietras, B. 2015. New frontiers in driverless vehicles. *Engineering & Technology*, 10(2015), 64-67.
- [6] Touchton, B., Galluzzo, T., Kent, D., Crane, C. 2016. Perception and Planning Architecture for Autonomous Ground Vehicles. *Computer*, 39(2006), 40-47.
- [7] Bresson, G., Alsayed, Z., Yu, L., Glaser, S. 2017. Simultaneous Localization and Mapping: A Survey of Current Trends in Autonomous Driving. *IEEE Transactions on Intelligent Vehicles*, 2(2017), 194-220.
- [8] Liu, J., Han, W., Liu, C., Peng, H. 2018. A New Method for the Optimal Control Problem of Path Planning for Unmanned Ground Systems. *IEEE Access*, 6(2018), 33251-33260.
- [9] Silva, O.D., Mann, G. K. I., Gosine, R. G. 2015. An Ultrasonic and Vision-Based Relative Positioning Sensor for Multirobot Localization. *IEEE Sensors Journal*, 15(2015), 1716-1726.
- [10] Kolakowska, E., Smith, S. F., Kristiansen, M. 2014. Constraint Optimization Model of a Scheduling Problem for a Robotic Arm in Automatic Systems. *Robotics and Autonomous Systems*, 62(2014), 267-280.
- [11] Kang, J. W., Kim, B. S., Chung, M. J. 2008. Development of Assistive Mobile Robots Helping the Disabled Work in a Factory Environment. *IEEE/ASME International Conference on Mechatronic and Embedded Systems and Applications*, 12-15 Ekim, Beijing, 426-431.
- [12] Muir, P., Neuman, C. 1987. Kinematic Modeling for Feedback Control of an Omnidirectional Wheeled Mobile Robot. *IEEE/ASME International Conference on Mechatronic and Embedded Systems and Applications*, 31 Mart-3 Nisan, Raleigh, 1772-1778.
- [13] Zhao, D., Deng, X., Yi, J. 2009. Motion and Internal Force Control for Omnidirectional Wheeled Mobile Robots. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 14(2009), 382-387.
- [14] Huang, H. C. 2018. A Hybrid Metaheuristic Embedded System for Intelligent Vehicles Using Hypermutated Firefly Algorithm Optimized Radial Basis Function Neural Network. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, Erken Erişime Açık Yayın(2018), 1-1.
- [15] Yu, Y., ve diğ. 2017. Self-Paced Operation of a Wheelchair Based on a Hybrid Brain-Computer Interface Combining Motor Imagery and P300 Potential. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering*, 25(2017), 2516-2526.
- [16] Tlale, N., Villiers, M. D. 2008. Kinematics and Dynamics Modelling of a Mecanum Wheeled Mobile Platform. *15th International Conference on Mechatronics and Machine Vision in Practice*, 2-4 Aralık, Auckland, 657-431.
- [17] Chau, K. T., Liu, C. L., Jiang, J. Z. 2008. Comparison of Outer-Rotor Stator-Permanent-Magnet Brushless Motor Drives for Electric Vehicles. *International Conference on Electrical Machines and Systems*, 17-20 Ekim, Wuhan, 2842-2847.
- [18] El-Refaie, A. M., Jahns, T. M. 2005. Optimal Flux Weakening in Surface PM Machines Using Fractional-Slot Concentrated Windings. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 41(2005), 790-800.
- [19] El-Refaie, A. M., Zhu, Z. Q., Jahns, T. M., Howe, D. 2009. Winding Inductances of Fractional Slot Surface-Mounted Permanent Magnet Brushless Machines. *The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, 28(2009), 1590-1606.
- [20] Cros, J., Viarouge, P. M. 2002. Synthesis of high performance PM motors with concentrated windings. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 17(2002), 248-253.
- [21] Wiak, S., Krawczyk, A., Dolezel, I. 2008. Advanced computer techniques in applied electromagnetics. *Studies in Applied Electromagnetics (Book 30)*. IOS Press, 472s.

- [22] Lungoci, C. M., Geoergescu, M., Calin, M. D. 2012. Electrical Motor Types for Vehicle Propulsion. 13th International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment, 24-26 Mayıs, Brasov, 635-640.
- [23] Carraro, E., Bianchi, N., Zhang, S., Koch, M. 2018. Design and Performance Comparison of Fractional Slot Concentrated Winding Spoke Type Synchronous Motors With Different Slot-Pole Combinations. IEEE Transactions on Industry Applications, 54(2018), 2276-2284.
- [24] Hanselman, D. C. 2003. Brushless permanent magnet motor design. 2nd edition, The Writers' Collective, 392s.
- [25] Hendershot, J. R., Miller, T. J. E. 2010. Design of brushless permanent-magnet machines. 2nd edition, Motor Design Books LLC, 822s.
- [26] Bianchi, N., Bolognani, S., Luise, F. 2005. Analysis and Design of a PM Brushless Motor for High-Speed Operations. IEEE Transactions on Energy Conversion, 20(2005), 629-637.
- [27] Ishak, D., Zhu, Z. Q., Howe, D. 2006. Comparison of PM Brushless Motors, Having Either All Teeth or Alternate Teeth Wound. IEEE Transactions on Energy Conversion, 21(2006), 95-103.

## Elektrokardiyogram Sinyalinin Uyku / Uyanıklık Evreleri için İstatistiksel Olarak İncelenmesi

Muhammed Kürşad UÇAR<sup>\*1</sup>, Mehmet Recep BOZKURT<sup>1</sup>, Cahit BİLGİN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, 54187, Sakarya, Türkiye  
(ORCID:<sup>\*1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0636-8645>)

(ORCID:<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0673-4454>)

<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi, Tıp Fakültesi, 54187, Sakarya, Türkiye  
(ORCID:<sup>\*2</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2213-5881>)

(Alınış / Received: 18.04.2020, Kabul / Accepted: 05.07.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

İstatistiksel sinyal işleme  
Uyku / Uyanıklık analizi  
Elektrokardiyografi  
İstatistiksel analiz  
Korelasyon hesabı

**Özet:** Uyku evreleme uyku laboratuvarlarında sıklıkla kullanılan hastalık teşhis yöntemlerinin önemli bir aşamasıdır. Bireyden alınan elektroensefalografi, elektrookulogram ve elektromiyografi gibi biyolojik sinyallerin uzman doktor tarafından incelenmesiyle birlikte uyku evreleri tespit edilir. 5 farklı evre vardır. Bunlar Uyanıklık, Evre 1, Evre 2, Evre 3 ve Hızlı Göz Hareketleri evresidir. Bazı hastalıklarda uykunun her evresinin belirlenmesine ihtiyaç yoktur. Sadece Uyku / Uyanıklık durumlarının belirlenmesi yeterlidir. Bu çalışmada, daha kolay elde edilebilir olan elektrokardiyografi sinyali ile Uyku / Uyanıklık durumları arasındaki ilişki istatistiksel olarak incelenmiştir. Bunun için iki bireyden alınan uyku kayıtları sayısal filtreler ile temizlenmiş ve 30 saniyelik epoklara bölünmüştür. Her epoktan 25 adet özellik çıkarılmış ve özelliklerin Uyku / Uyanıklık ile arasındaki istatistiksel ilişki saptanmıştır. 25 özelliğin 21'inin Uyku / Uyanıklık ile istatistiksel olarak ( $p < 0.05$ ) ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak elektrokardiyografi sinyalinin Uyku / Uyanıklık tespitinde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

## Statistical Analysis of Electrocardiogram Signal for Sleep / Awake Stages

### Keywords

Statistical Signal Processing  
Sleep / Awake Analysis  
Electrocardiography Statistical analysis  
Correlation Calculation

**Abstract:** Sleep staging is an important stage of the disease diagnosis methods commonly used in sleep laboratories. Specialist physician detects sleep stages according to biological signals such as electroencephalography, electrocyogram and electromyography. There are 5 different stages. These are Awake, Stage 1, Stage 2, Stage 3 and Rapid Eye Movement Sleep. In some diseases, there is no need to determine each stage of sleep. It is sufficient to determine only the Sleep / Awake stages. In this study, the relationship between electrocardiographic signal and Sleep / Awake states which are more easily available was analyzed statistically. For this purpose, sleep records from two individuals were cleaned with numerical filters and divided into 30 second epochs. Twenty-five features were removed from each epoch and a statistical relationship was found between the features of Sleep and Awake. 21 of the 25 features were found to be correlated with Sleep / Awake ( $p < 0.05$ ). As a result, it has been concluded that electrocardiography signal can be used in sleep / awake detection.

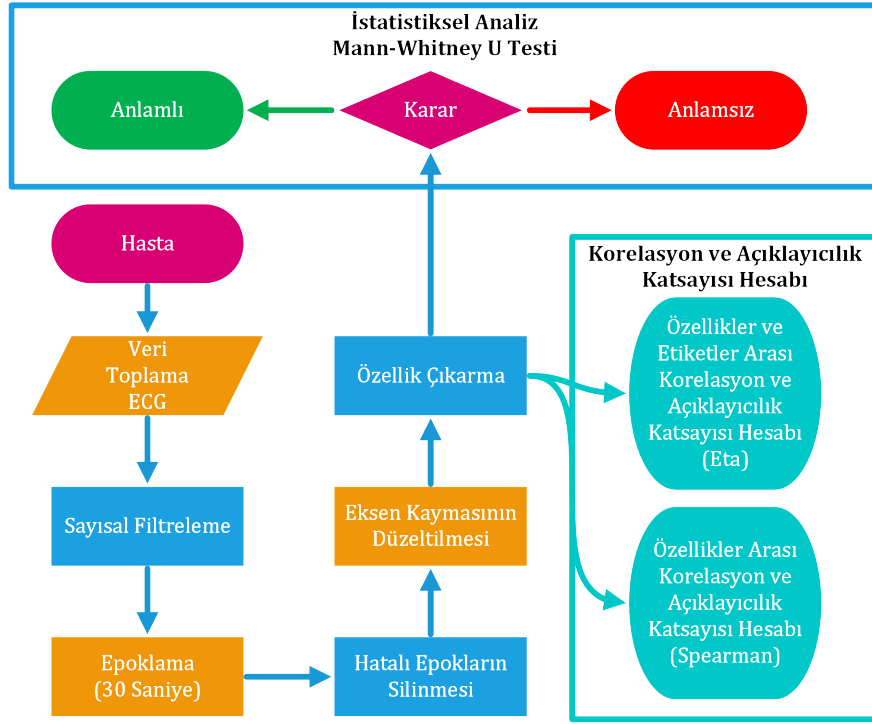
### 1. Giriş

Uyku evreleme, uyku ile ilişkili 80'den fazla hastalığın teşhisinde uyku laboratuvarlarında kullanılan temel ve ilk adım yöntemidir [1]. Uyku evrelemede amaç, hastanın uykuda olup olmadığını, uykuda ise hangi uyku evrelerinde bulunduğunu gece boyunca tespit edebilmektir. Bu temel aşamanın sonrasında hastanın yaşadığı farklı olaylar kayıtlara işlenir. Daha sonra doktor tarafından kayıtlar incelenerek olayların hangi evrelerde meydana geldiği, olayların uyku evreleri ile bir ilişkisi olup olmadığı tespit edilmeye çalışılır [2]. Uyku evreleme bazı hastalıkların

teşhisinde vazgeçilmez bir adımdır.

Uyku evreleri, Elektroensefalogram (EEG), Elektrookulogram (EOG) ve Elektromiyogram (EMG) sinyallerine göre Uyanık, Evre 1, Evre 2, Evre 3 veya REM olarak doktor tarafından etiketlenebilir. Ancak bazı durumlarda bu kadar detaylandırmaya gerek olmayabilir. Bu durumda iş gücünden tasarruf yolu seçilmelidir. Örneğin Obstrüktif Uyku Apne teşhisinde hastanın Uyku / Uyanıklık durumlarının tespit edilmesi yeterlidir [3]. Bu durumdan sonra hastanın uykuda meydana gelen anormal solunumsal olayları belirlenir. Teşhis anormal solunumsal olayların sayısına göre

\* İlgili yazar: [mucar@sakarya.edu.tr](mailto:mucar@sakarya.edu.tr)



Şekil 1. Akış Diyagramı

konur. Ancak önemli nokta bu olayların uykuda meydana gelmiş olmasıdır. Bu yüzden hastanın uykuda geçen süresi ve uykuda meydana gelen anormal solunumsal olaylarının tespit edilmesi yeterlidir [4]. Literatürde uyku evreleme işlemleri EEG [5], Elektrokardiyografi (ECG) [6], Fotopleitizmografi (PPG) [1, 7] sinyalleri ile yapılabilmektedir. Ancak bu çalışmalar genellikle sınıflandırma tabanlıdır [1, 5, 6]. Bu yüzden sinyalleri temsil eden özelliklerin gerçekten uyku evreleri ile olan ilişkisi istatistiksel olarak ispatlanmamıştır.

Bu çalışmada ECG sinyali ile Uyku / Uyanıklık arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak incelenmesi üzerine bir uygulama gerçekleştirilmiştir. Bunun için ECG sinyalini temsil edebilecek 25 adet istatistiksel özellik çıkarılmış ve Mann-Whitney U testi ile istatistiksel  $p$  değeri, korelasyon  $R$  katsayısı ve  $R^2$  açıklayıcılık katsayısı hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak yüksek korelasyona sahip özelliklerin kendi aralarındaki korelasyonları incelenmiştir. Çalışma sonucunda ECG'den çıkarılan 25 istatistiksel özelliğin 21'inin Uyku / Uyanıklık analizlerinde kullanılabilmesi istatistiksel olarak ispatlanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Uygulama Şekil 1'deki adımlara göre gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kliniğe başvuru yapan bireylerden ECG kayıtları alınmıştır. Toplanan veriler işlenebilir hale dönüştürülmüştür. Sinyal üzerinde bulunan gürültü bileşenleri temizlenmiş ve uyku evreleme işlemi için 30 saniyelik epoklara bölünmüştür. Epoklar gözle tek tek kontrol edilmiş ve artefaktlı epoklar silinmiştir. Daha sonra eksenlerde meydana gelen kaymalar giderilmiş ve her epoktan özellik çıkarılmıştır. Nihayetinde çıkarılan özellikler istatistiksel olarak incelenmiştir.

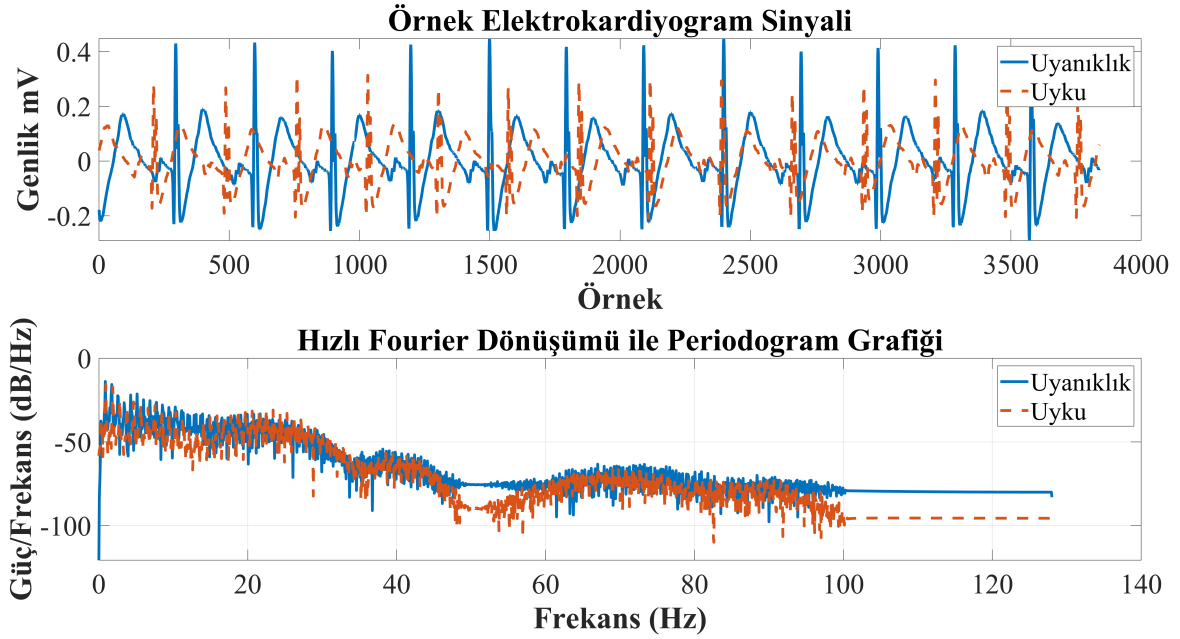
## 2.1. Verilerin Toplanması ve Sinyal Ön İşleme

Tıbbi veriler Hendek Devlet Hastanesi, Uyku Laboratuvarında uzman doktor ve uyku teknisyeni gözetiminde 33 kanal SOMNOScreen Plus Polisomnografi (PSG) cihazı ile iki bireyden toplanmıştır. Bireylere ait kayıtlar ortalama 8 saatlik sinyalleri kapsar. Bu çalışmada sadece ECG sinyali kullanılmıştır ve sinyalin örnekleme frekansı 256 Hz'dir. Bireylere ait demografik bilgiler Tablo 1'de özetlenmiştir. Toplanan kayıtlar uzman doktor tarafından incelenmiş ve EEG'ye göre Uyanık, Evre 1-2-3 veya REM olarak evrelenmiştir. Ancak bu çalışmada uyku / uyanıklık analizi gerçekleştirilmeye çalışıldığı için Uyanıklık / Uyku olarak etiketler birleştirilmiştir.

Tablo 1. Demografik bilgiler

Cinsiyet	Erkek	Kadın
Yaş (YBİ)	64	58
Ağırlık (kg)	98.1	117
Boy (cm)	175	167
Vücut Kitle İndeksi ( $kg/m^2$ )	32	42
Apne Hipopne İndeksi (AHI)	12.7	10.9

Sinyal filtreleme üç adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 0.1 - 100 Hz Chebyshev Type II filtresi ile genel gürültüler temizlenmiştir. Daha sonra şebeke gürültüsünün bastırılması için 50 Hz'lik çentik filtre uygulanmıştır. Son olarak Moving Average Filtresi ile sinyal üzerindeki dalgalanmalar temizlenmiştir. Filtreleme sonrası sinyal 30 saniyelik epoklara ayrılmıştır. Epoklanan her ECG sinyali gözle kontrol edilerek artefaktlı epoklar çalışma dışı bırakılmıştır. Daha sonra eksenlerde meydana gelen dalgalanmalar giderilmiştir. Bunun için ECG sinyali üzerine düşük dereceli bir polinom denklem uydurulur. Daha



Şekil 2. Elektrokardiyogram için periodogram grafiği

sonra bilinen denklem dalgalı sinyalden çıkarılarak eksen dalgalanması temizlenmiş olur. Temizlenen ECG sinyallerinden birer epok (Uyku / Uyanıklık) Şekil 2'de Hızlı Fourier Dönüşümü alınarak periodogram grafiği ile birlikte gösterilmiştir. Epoklar temizlendikten sonra iki bireyden toplam 1511 epok elde edilmiştir. Bireylerden alınan kayıtların dağılımı Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Verilerin Dağılımı

Cinsiyet	Erkek	Kadın	Toplam
Uyanıklık	529	199	728
Uyku	249	534	783
Toplam	778	733	1511

Her epok 30 saniyelik ECG sinyali içerir.

## 2.2. Özellik Çıkarma

Her epoktan toplam 25 özellik çıkarılmıştır. Bu özelliklerin matematiksel ifadeleri Tablo 3'te özetlenmiştir. İfadelerdeki  $x$  bir epok sinyali,  $i$  ise epoktaki örnek numarasını temsil eder. Örnekleme frekansı 256 Hz olduğunda 30 saniyelik bir epok  $N = 256 \times 30 = 7680$  örnek içerir.

## 2.3. İstatistiksel Analiz

ECG biyolojik bir sinyal olduğu için normal dağılım göstermemektedir [4]. Bu yüzden istatistiksel analiz için Mann-Whitney U Testi kullanılmıştır [8]. Sonuçlara göre özellikler değerlendirilirken  $p > 0.05$  ise anlamsız,  $p < 0.05$  ise anlamlı, yani "özellik gruplar için ayırt edici" olarak değerlendirilmiştir.

## 3. Sonuçlar

Çalışmanın amacı, genel olarak uyku laboratuvarlarında kullanılan hastalık teşhisleri için ön bir adım olan uyku

evreleme işlemini pratik bir şekilde gerçekleştirilebilecek sinyal özelliklerini belirlemektir. Bunun için iki hastaya ait ECG kayıtlarından çıkarılan 25 adet özellik istatistiksel olarak analiz edilmiştir.

Çıkarılan özelliklerin birbiriyle ve gruplar (Uyku / Uyanıklık) arası ilişkisinin gözlenebilmesi için saçılım grafiği hazırlanmıştır (Şekil 3). Bu grafikte, Uyku / Uyanıklık ile korelasyonu en yüksek olan 18 adet özellik 2'şerli şekilde görselleştirilmiştir. Grafikler üzerinde verilen korelasyon  $R$  ve çoklu açıklayıcılık katsayısı  $R^2$  değerleri, değişkenler sürekli sayısal değişken olduğu için Spearman Korelasyon katsayısına göre hesaplanmıştır. 6 grup özellikler arası korelasyon çok kuvvetli derecede ( $0.90 < R < 1$ ) ilişkidir. 1 grup kuvvetli ilişkiye ( $0.70 < R < 0.89$ ), 1 grup orta ilişkiye ( $0.40 < R < 0.69$ ), 1 grup ise zayıf ilişkiye ( $0.20 < R < 0.39$ ) sahiptir (Şekil 3).  $R = 0.5$  veya  $R = -0.5$  olması ilişki derecelerinin aynı ancak yönlerinin farklı olduğu anlamına gelir.

ECG sinyali normal dağılım göstermediği için sonuçlar tablosunda özelliklere ait değerler  $ort \pm std$  şeklinde ifade edilmiştir. Analiz sonucunda 25 özellikten 21'i anlamlı ( $p < 0.05$ ) yani, bu özelliklerin Uyku / Uyanıklık için ayırt edici olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca özellikler ile Uyku / Uyanıklık etiketleri arasındaki korelasyon  $R$  ve açıklayıcılık katsayısı  $R^2$  hesaplanmıştır.

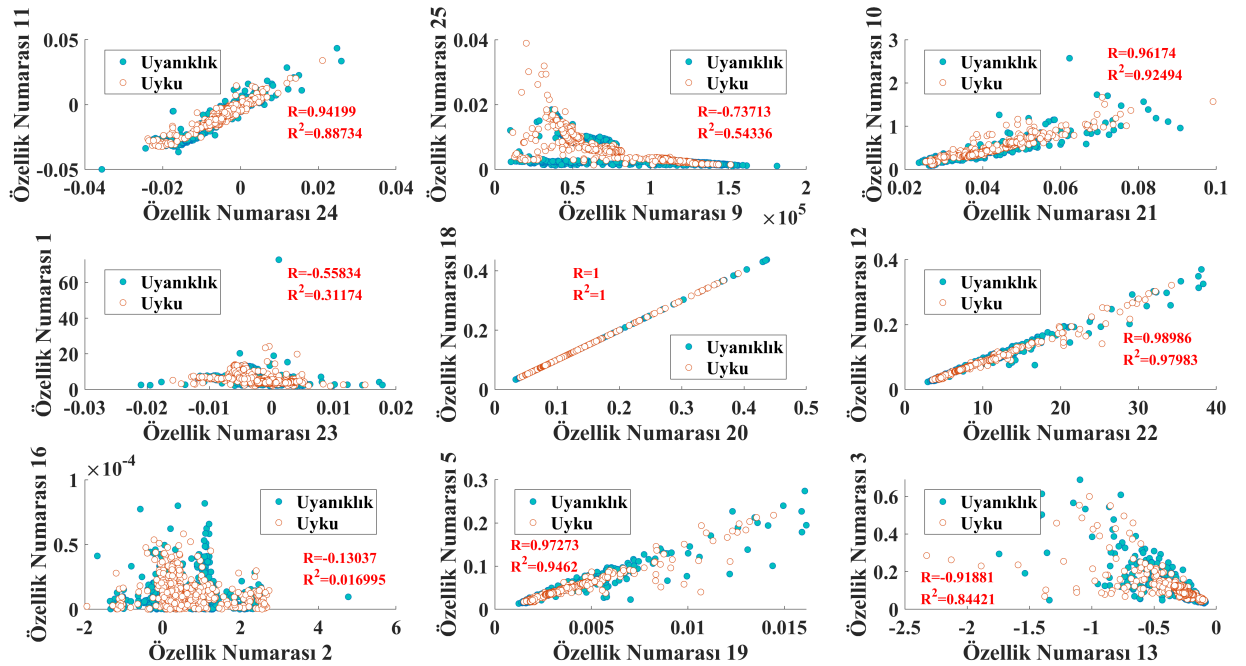
21 anlamlı özellikten 4 tanesi Uyku / Uyanıklık etiketleri ile zayıf ilişkiye ( $0.20 < R < 0.39$ ) ilişkiye sahiptir. 17 tanesi ise bireysel olarak önemsenmeyecek kadar düşük ilişkiye ( $0.00 < R < 0.19$ ) sahiptir. İstatistiksel analiz sonuçları Tablo 4'te gösterilmiştir.

## 4. Tartışma

Otonom sinir sisteminin vücudu yönetmesi ile birlikte ECG sinyali otomatik olarak belirlenir. Bu durumda ECG vücudun bir nevi göstergesidir. Pek çok hastalığın teşhisi ECG sinyali üzerinden yapılabilmektedir [9, 10].

**Tablo 3.** ECG özellikleri ve formülleri

Özellik Numarası	Özellik	Elde Edilişi
1	Basıklık	$x_{kur} = \frac{\sum_{i=1}^n (x(i) - \bar{x})^4}{(n-1)S^4}$
2	Çarpıklık	$x_{ske} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{(n-1)S^3}$
3	Çeyrekler arası genişlik	$IQR = iqr(x)$
4	Değişim katsayısı	$DK = (S/\bar{x})100$
5	Geometrik ortalama	$G = \sqrt[n]{x_1 + \dots + x_n}$
6	Harmonik ortalama	$H = n / (\frac{1}{x_1} + \dots + \frac{1}{x_n})$
7	Hjort parametresi - Aktivite	$A = S^2$
8	Hjort parametresi - Hareketlilik	$M = S_1^2 / S^2$
9	Hjort parametresi - Karmaşıklık	$C = \sqrt{(S_2^2 / S_1^2)^2 - (S_1^2 / S^2)^2}$
10	Maksimum	$x_{max} = \max(x_i)$
11	Medyan	$\tilde{x} = \begin{cases} x_{\frac{n+1}{2}} & : x \text{ tek} \\ \frac{1}{2}(x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1}) & : x \text{ çift} \end{cases}$
12	Ortalama ya da Meydan Mutlak Sapma	$MAD = mad(x)$
13	Minimum	$x_{min} = \min(x_i)$
14	Moment, Merkezi moment	$CM = moment(x, 10)$
15	Ortalama	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n}(x_1 + \dots + x_n)$
16	Ortalama eğri uzunluğu	$CL = \frac{1}{n} \sum_{i=2}^n  x_i - x_{i-1} $
17	Ortalama enerji	$E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2$
18	Ortalama karekök değeri	$X_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n  x_i ^2}$
19	Standart hata	$S_{\bar{x}} = S / \sqrt{n}$
20	Standart sapma	$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$
21	Şekil faktörü	$SF = X_{rms} / (\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{ x_i })$
22	Tekil değer ayrışımı	$SVD = svd(x)$
23	%25 kırpılmış ortalama	$T25 = trimmean(x, 25)$
24	%50 kırpılmış ortalama	$T50 = trimmean(x, 50)$
25	Ortalama Teager Enerjisi	$TE = \frac{1}{n} \sum_{i=3}^n (x_{i-1}^2 - x_i x_{i-2})$

**Şekil 3.** Özelliklerin saçılım grafiği

**Tablo 4.** İstatistiksel analiz sonuçları

Özellik Numarası	Grup											R	R <sup>2</sup>	p	
	Uyanıklık					Uyku									
	Min	Maks	Ort	Std	95% CI		Min	Maks	Ort	Std	95% CI				
				LB	UB					LB	UB				
24	-0.0238	0.0211	-0.0044	0.0058	-0.0049	-0.0040	-0.0356	0.0259	-0.0042	0.0072	-0.0047	-0.0037	0.318	0.101	0.000
11	-0.0324	0.0340	-0.0078	0.0087	-0.0085	-0.0071	-0.0499	0.0434	-0.0075	0.0120	-0.0082	-0.0067	0.293	0.086	0.000
9	11567.3	151377.0	74157.1	29456.6	71818.7	76495.5	9976.6	181189.5	85315.5	42531.9	82531.5	88099.5	0.281	0.079	0.000
25	0.0014	0.0389	0.0066	0.0043	0.0062	0.0069	0.0010	0.0184	0.0058	0.0050	0.0055	0.0061	0.210	0.044	0.000
21	0.0253	0.0992	0.0393	0.0096	0.0386	0.0401	0.0236	0.0907	0.0381	0.0111	0.0373	0.0388	0.194	0.038	0.000
10	0.1100	1.6678	0.4250	0.2206	0.4074	0.4425	0.0889	2.5717	0.4085	0.2441	0.3926	0.4245	0.179	0.032	0.000
23	-0.0159	0.0150	-0.0013	0.0036	-0.0016	-0.0010	-0.0210	0.0178	-0.0020	0.0038	-0.0022	-0.0017	0.158	0.025	0.000
1	1.9470	24.2083	5.6016	2.9631	5.3664	5.8368	1.8802	72.7676	6.6634	3.6681	6.4233	6.9035	0.138	0.019	0.000
20	0.0407	0.3908	0.0971	0.0529	0.0929	0.1013	0.0336	0.4367	0.0944	0.0593	0.0905	0.0983	0.116	0.013	0.000
18	0.0407	0.3908	0.0971	0.0529	0.0929	0.1013	0.0336	0.4373	0.0944	0.0593	0.0905	0.0983	0.116	0.013	0.000
22	3.5681	34.2497	8.5053	4.6376	8.1371	8.8734	2.9447	38.3197	8.2719	5.1971	7.9317	8.6121	0.116	0.013	0.000
12	0.0295	0.3214	0.0714	0.0411	0.0681	0.0746	0.0234	0.3701	0.0687	0.0460	0.0657	0.0717	0.110	0.012	0.000
2	-1.9462	2.7319	0.5458	0.7774	0.4841	0.6075	-1.6786	4.7673	0.8334	0.8421	0.7783	0.8885	0.108	0.012	0.002
16	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.108	0.012	0.000
19	0.0015	0.0144	0.0035	0.0019	0.0034	0.0037	0.0012	0.0161	0.0034	0.0022	0.0033	0.0036	0.106	0.011	0.000
5	0.0170	0.2179	0.0438	0.0274	0.0417	0.0460	0.0133	0.2740	0.0427	0.0308	0.0407	0.0447	0.100	0.010	0.000
13	-2.3250	-0.0940	-0.3005	0.2392	-0.3195	-0.2815	-1.9690	-0.0861	-0.2764	0.2107	-0.2902	-0.2626	0.082	0.007	0.000
3	0.0406	0.5995	0.1032	0.0690	0.0977	0.1087	0.0323	0.6884	0.0996	0.0753	0.0947	0.1046	0.058	0.003	0.000
6	-30.1556	6.9068	-0.0413	1.3155	-0.1457	0.0631	-16.0687	25.5265	0.0111	1.3455	-0.0770	0.0991	0.052	0.003	<b>0.542</b>
4	-6.3E+06	5.0E+06	-3.1E+04	4.4E+05	-6.6E+04	4.0E+03	-2.4E+07	8.5E+06	-2.5E+04	1.0E+06	-9.3E+04	4.4E+04	0.040	0.002	<b>0.596</b>
7	0.0017	0.1527	0.0122	0.0181	0.0108	0.0137	0.0011	0.1907	0.0124	0.0202	0.0111	0.0137	0.032	0.001	0.000
17	0.0017	0.1527	0.0122	0.0182	0.0108	0.0137	0.0011	0.1912	0.0124	0.0202	0.0111	0.0137	0.031	0.001	0.000
14	0.0000	1.7963	0.0074	0.1033	-0.0008	0.0156	0.0000	7.2802	0.0130	0.2504	-0.0033	0.0294	0.021	0.000	0.000
8	1327.9	6132.6	4429.5	380.3	4399.3	4459.7	1194.8	6521.8	4436.8	434.9	4408.3	4465.3	0.011	0.000	<b>0.923</b>
15	-0.0170	0.0117	0.0000	0.0015	-0.0001	0.0001	-0.0199	0.0235	0.0000	0.0020	-0.0001	0.0001	0.004	0.000	<b>0.652</b>

Min Minimum, Maks Maksimum, Ort Ortalama, Std Standart Sapma, CI Güven aralığı, LB Alt Limit, UB Üst Limit, R Eta, R<sup>2</sup> Eta Kare, p İstatistiksel Değer

ECG ölçümünün pratik şekilde yapılabilir olması kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Uyku / Uyanıklık durumlarında otonom sinir sistemi etkin bir şekilde çalışır. Durumlar arası değişimlerde ECG sinyalinden çıkarılan 25 özellikten 21'inin değiştiği istatistiksel olarak ( $p < 0.05$ ) ispatlanmıştır. Bu durum uyku ve uyanıklık sırasında kalbin farklı şekilde tepki verdiğinin bir göstergesidir. Çıkarılan özellikler ile Uyku / Uyanıklık durumları arasındaki korelasyon ilişkisinin düşük gibi görünmektedir. Ancak düşük korelasyona sahip özelliklerin bir araya getirilerek makine öğrenmesi yöntemleriyle teşhis sistemlerinde yüksek performans gösterdikleri rapor edilmiştir [4]. Sonuç olarak, ECG'nin farklı durumlardaki biçimleri kullanılarak pratik teşhis veya Uyku / Uyanıklık durumunun belirlenmesi için sistemler geliştirilebileceği söylenebilir.

## References

- [1] Muhammed Kürşad Uçar. *Obstrüktif Uyku Apne Teşhisi için Makine Öğrenmesi Tabanlı Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi*. PhD thesis, Sakarya Üniversitesi, 2017.
- [2] Richard B Berry, Rohit Budhiraja, Daniel J Gottlieb, David Gozal, Conrad Iber, Vishesh K Kapur, Carole L Marcus, Reena Mehra, Sairam Parthasarathy, Stuart F Quan, Susan Redline, Kingman P Strohl, Sally L Davidson Ward, and Michelle M Tangredi. Rules for scoring respiratory events in sleep: update of the 2007 AASM Manual for the Scoring of Sleep and Associated Events. Deliberations of the Sleep Apnea

Definitions Task Force of the American Academy of Sleep Medicine. *Journal of clinical sleep medicine : JCSM : official publication of the American Academy of Sleep Medicine*, 8(5):597–619, oct 2012.

- [3] Muhammed Kürşad Uçar, Mehmet Recep Bozkurt, Cahit Bilgin, and Kemal Polat. Automatic sleep staging in obstructive sleep apnea patients using photoplethysmography, heart rate variability signal and machine learning techniques. *Neural Computing and Applications*, 29(8), 2018.
- [4] Muhammed Kürşad Uçar, Mehmet Recep Bozkurt, Cahit Bilgin, and Kemal Polat. Automatic detection of respiratory arrests in OSA patients using PPG and machine learning techniques. *Neural Computing and Applications*, 28(10):2931–2945, oct 2017.
- [5] Muhammed Kürşad Uçar, Kemal Polat, Mehmet Recep Bozkurt, and Cahit Bilgin. Uyku EEG ve EOG Sinyallerinin Sınıflandırılmasında Zaman ve Frekans Domeni Özelliklerinin Etkisi. In *Tıp Tekno 2014 - Tıp Teknolojileri Ulusal Kongresi Bildirisi*, pages 163–166, Kapadokya, Nevşehir, Türkiye, 2014.
- [6] Hemant Sharma and K.K. Sharma. An algorithm for sleep apnea detection from single-lead ECG using Hermite basis functions. *Computers in Biology and Medicine*, 77:116–124, 2016.
- [7] Cahit Bilgin, Unal Erkorkmaz, Muhammed Kursad Uçar, Nese Akin, Ahmet Nalbant, and Ali Nihat Annakkaya. Use of a portable monitoring device (Somnocheck Micro) for the investigation and diag-



nosis of obstructive sleep apnoea in comparison with polysomnography. *Pakistan journal of medical sciences*, 32(2):471–5, 2016.

- [8] Reha Alpar. *Uygulamalı istatistik ve geçerlilik güvenirlik: Spor, sağlık ve eğitim bilimlerinden örneklerle*. Detay Yayıncılık, Ankara, 2 edition, 2016.
- [9] Muhammed Kürşad Uçar, İnanç Moran, Deniz Turgay Altılar, Cahit Bilgin, and Mehmet Recep Bozkurt. Kronik Obstrüktif Akciğer Hastalığı ile Elektrokardiyogram Sinyali Arasındaki İlişkinin İstatistiksel Olarak İncelenmesi. *Journal of Human Rhythm*, 4(3):142–149, sep 2018.
- [10] Nazif Onur Olcay. *Acil Serviste Sağlık Çalışanlarının Elektrokardiyogram Bilgi Düzeyinin Değerlendirilmesi*. Acil tıp uzmanlık tezi, T.C. Sağlık Bakanlığı, 2017.

## Yanıt Yüzey Metodolojisi Şartlarında Karabaş Otu Yağının Kompleks Koaservasyon Yöntemi İle Enkapsülasyonu

Okan BAYRAM<sup>\*1</sup>, Elif KÖKSAL<sup>2</sup>, Fethiye GÖDE<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 32000, Isparta, Türkiye

<sup>3</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32000, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 12.02.2020, Kabul / Accepted: 02.08.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Karabaş otu,  
Kompleks koaservasyon,  
Enkapsülasyon,  
Mikro teknoloji,  
Nano teknoloji.

**Özet:** Çalışmamızda karabaş otu yağı yanıt yüzey metodolojisi (YYM) ile oluşturulan bir deney setinde kompleks koaservasyon yöntemi ile enkapsülasyon yapılmıştır. Deney seti YYM'e üç bağımsız değişken (çekirdek maddesi miktarı, surfaktan konsantrasyonu, karıştırma hızı) girilerek oluşturulmuştur. Üretilen numunelerden enkapsülasyon verimi (%EV) hesaplanmıştır. Bulunan deneysel verimler YYM'e cevap yanıtı olarak girilerek analiz edilmiştir. YYM analizi sonucunda ulaşılan model önemlidir ( $p < 0,05$ ),  $R^2$  değeri %99,15, uyum eksikliğinin p değeri 0,217 ( $p > 0,05$ ) bulunmuştur. Elde edilen verilerden YYM'e girilen üç bağımsız değişkenin cevap yanıtı olan %EV'yi etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Deney setinden üretilen numuneler optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında karakterize edilmiştir. Elde edilen görüntülerde kapsüller, büyük çoğunluğu mikron ( $10^{-6}$ ), az miktarda nano ( $10^{-9}$ ) boyutunda gözlenmiştir. Yapılan çalışmanın kullanım alanlarının geniş, ekonomik değeri yüksek olan karabaş otu yağının enkapsülasyonunda ve farklı uygulama alanlarında değerlendirilmesinde önemli bir adım olacağı düşünülmektedir.

## Encapsulation of Karabas Herb Oil with Complex Coacervation Method in Response Surface Methodology Conditions

### Keywords

Karabas herb,  
Complex coacervation,  
Encapsulation,  
Micro technology,  
Nano technology.

**Abstract:** In our study, encapsulation was performed with complex coacervation method in an experimental set created with Karabas herb oil response surface methodology (RSM). The experiment set was created by entering three independent variables (core material amount, surfactant concentration, stirring speed) in RSM. The encapsulation efficiency (EV%) was calculated from the produced samples. The experimental efficiencies found were analyzed by entering RSM as a response response. The model reached as a result of RSM analysis was significant ( $p < 0,05$ ),  $R^2$  value was 99,15%, and lack-of-fit p value was found as 0,217 ( $p > 0,05$ ). The collected data indicated that three independent variables entered in RSM affect the response response EV%. Samples produced from the experimental set were characterized under optical microscope and scanning electron microscope (SEM). The vast majority of the images obtained were observed in micron ( $10^{-6}$ ) and a small amount of nano ( $10^{-9}$ ) in size. It is believed that the study will be an important step in the encapsulation of karabaş herb oil, which has a wide range of economic value, and different application areas.

### 1. Giriş

Çalışmamızda karabaş otu yağı, yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak oluşturulan deney setinde kompleks koaservasyon yöntemi ile enkapsülasyonlanmıştır. Enkapsülasyon verimi hesaplanarak istatistiksel analiz yapılmıştır. Optik

mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile üretilen mikrokapsüller karakterize edilmiştir. Çalışmamız kompleks koaservasyonla yapılacak enkapsülasyon işleminde yanıt yüzey metodolojisi yardımı ile oluşturulacak deney setinin sonuçlara etkisini istatistiksel olarak araştırmaktadır. Bu da ileride yapılacak çalışmalar için deneysel

\*İlgili yazar: okan.bayram.32@gmail.com

tasarım açısından literatüre fayda sağlayacaktır. Ayrıca deneysel tasarımıyla birlikte elde edilecek sonuçlar üretilen enkapsülasyon ürünlerinin farklı uygulamalarda kullanılmasında ve deney tasarımının oluşturulmasında yardımcı olacaktır.

Lavandula cinsi Lamiaceae ailesine aittir ve birçok türden oluşur. Lavandula cinsinin farklı türleri Türkiye dâhil birçok Akdeniz ülkesinde yetiştirilmektedir [1, 2]. Türkiye'de genellikle karabaş otunun *L. stoechas* ve *L. stoechas ssp. cariensis* türleri yetiştirilmektedir. *L. stoechas*, çalı tipi, dayanıklı, çok yıllık, koyu mor çiçekleri olan ve 45-50 cm yüksekliğinde olan endemik bir bitkidir [3-5]. Karabaş otu geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bunlardan biri kozmetik ve parfüm sanayisidir [6-8]. Yapılan bir çalışmada antibakteriyel aktiviteye sahip karabaş otu esansiyel yağı ile yapılan masaj uygulamasının doğum sonrası yara iyileşmesinde etkili olduğu ortaya koyulmuştur. [9,10]. Yapılan başka bir çalışmada, organik domateslerden izole edilen *V. dahliae* mikroorganizmalarına karşı etkili bir biyofungisit olduğu ortaya koyulmuştur [11]. Diğer bir çalışmada ise karabaş otu yağı, bazı bakterilere karşı antibakteriyel etki göstermiştir [12-14]. Literatürdeki diğer çalışmalar ışığında karabaş otu yağının geniş kullanım alanına sahip önemli bir esansiyel yağ olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bir çekirdek maddesinin enkapsülasyonu için kullanılan birçok kimyasal ve fiziksel enkapsülasyon yöntemi vardır. Koaservasyon, kontrollü şartlar altında ortam değişikliği ile indüklenen ilişkiyel faz ayırma işlemini belirtmek için kullanılan bir terimdir. Koaservasyon basit ve kompleks olarak ikiye ayrılır [15]. Kaplanan malzemeye çekirdek maddesi, materyali vb. denilmektedir ve sıvı, gaz veya katı olabilir. Kaplama malzemesine ise duvar maddesi, materyali vb. denilmektedir [16]. Bu çalışmada karabaş otu yağının enkapsülasyonu için kompleks koaservasyon yöntemi kullanılmıştır. Kompleks koaservasyon ile kapsüllerin oluşumu, polimer konsantrasyonu ve oranına, pH, sıcaklık gibi bazı faktörlere bağlıdır [17,18].

Yanıt yüzey metodolojisi (YYM), farklı girdi faktörlerinin bir veya daha fazla çıktı yanıtlarını nasıl etkilediğini ortaya çıkarmak için kullanılan deney tasarımlarından biridir [19]. Bu çalışmamızda kompleks koaservasyonu etkileyebilecek üç faktör seçilmiştir. Bunlar; çekirdek maddesi miktarı, surfaktan konsantrasyonu ve karıştırma hızıdır. Bu üç farklı değişkenin, kompleks koaservasyon ile hazırlanan enkapsülasyon aktivitesi üzerine etkisi yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan deneysel tasarımın ve birlikte üretilen karabaş otu yağı içeren mikrokapsüllerin ileride kozmetik, gıda gibi alanlarda kullanılabilmesi düşünülmektedir. Deney tasarımının amacı, gereksiz tekrarlardan kaçınarak ekonomik ve hızlı bir sonuca ulaşabilmektir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Deneysel tasarım

Karabaş otu yağının enkapsülasyonundaki deneysel tasarım, yanıt yüzey metodolojisi aracılığıyla üç bağımsız değişken ile tasarlanmıştır. Tasarımın oluşturulmasında CCD (merkezi kompozit tasarım) kullanılmıştır. Tasarıma girilen değişkenler; (A) 3g-7g çekirdek maddesi miktarı, (B) 0,3%-0,7% a/h surfaktan konsantrasyonu ve (C) 1000rpm-2000rpm aralığında karıştırma hızıdır. Deney tasarımı, MINITAB 16 (Geçerlilik Tarihi: Süresiz) yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

### 2.2 Deneysel aşamada kullanılan kimyasal malzemeler

Deneysel aşamada hazırlanan ve kullanılan kimyasallar Tablo 1'de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan kimyasallar

Materyal	Marka	Bazı Özellikleri
Jelatin	Merck	%12,5 a/h
Arap Zamkı	Merck	%12,5 a/h
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	Merck	%0,5 a/h HLB Değeri: 40
Glutaraldehit	Merck	%10 h/h
Asetik Asit	Merck	%10 h/h
Sodyum Hidroksit	Merck	%10 a/h
Karabaş Otu Yağı		Üretim Yöntemi: Su buharı distilasyonu

### 2.3 Karabaş otu yağının GC analizi

Ticari olarak satılan ve piyasadaki temin edilen karabaş otu yağına GC analizi yapılmıştır. Kullanılan cihaz Shimadzu GC- 2010 Plus ve kullanılan dedektör Shimadzu GCMS-QP2010 SE'dür.

### 2.4 Kompleks koaservasyon yöntemi ve enkapsülasyon

Kimyasal enkapsülasyon işlemi kompleks koaservasyon yöntemi ile yapılmıştır. Tüm deneyler aynı sıcaklıkta yapılmıştır (55 °C). Çekirdek maddesi olarak kullanılan karabaş otu yağının etrafına kapsül duvarı jelatin ve Arap zamkı karışımı ile oluşturulmuştur. Öncelikle jelatin (%12,5 a/h) ve karabaş otu yağı 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye sırasıyla SDS (%0,5 a/h) ve Arap zamkı (%12,5 a/h) eklenerek 15'er dakika daha karıştırılmıştır. Çözeltideki jelatin/Arap zamkı oranı 1:1'dir. Daha sonra karışımın pH'ı asetik asit (%10 a/h) ile pH=4'e getirilmiştir. Karışıma daha sonra glutaraldehit (%10 h/h) eklenmiş ve çapraz bağlanma sağlanmıştır. Sonraki aşamada ise karışımın bulunduğu ısıtıcı kapatılarak yaklaşık 300 mL soğuk deiyonize su eklenmiş ve karışımın ani soğuması sağlanmıştır. Karışım 3 saat süre ile karıştırıldıktan sonra sodyum hidroksit (%10 a/h) ile pH=9,5 olacak şekilde tekrar ayarlanmıştır. Elde

edilen karışım oda sıcaklığında bir gün bekletilmiştir. Bir gün sonra süzülerek yıkama, kurutma, tartım, boyut ölçümü gibi işlemler yapılmıştır. Yıkama işlemi ile numunede kalan safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır [20].

## 2.5. Karabaş otu yağı içeren kapsüllerin karakterizasyonu

Deneysel aşamada üretilen kapsüller fiziksel yöntemlerle çözeltilerinden ayrılmıştır. Daha sonra optik mikroskop (Bueco BM-2000) ve SEM (Quanta™ 250 FEG) cihazları altında incelenmiştir. Yapılan bu işlem üretilen kapsüllerin boyutu, yapısı, şekli ve morfolojik yapısı hakkında bilgiler vermiştir. Optik mikroskop altında inceleme yapılırken numuneler iki cam lamel arasında ince bir tabaka halinde koyulmuştur. SEM altında inceleme yapılırken tek cam lamel üzerine çok ince bir tabaka halinde yayılarak görüntüler elde edilmiştir. Numunelere kaplama yapılmamıştır. SEM görüntülerinin hepsi kabin içi 60 pA - 70 pA basınç altında alınmıştır. Numunelerin iletkenliğini sağlamak için düşük vakum modu kullanılmış ve içeri eser miktarda su molekülleri gönderilmiştir.

## 2.6. Enkapsülasyon verimi

Deneysel tasarım ile birlikte üretilen numunelerden elde edilen mikrokapsüllerin enkapsülasyon verimliliği benzer çalışmalardan yararlanılarak oluşturulan denklem 1 yardımı ile hesaplanmıştır. Denklemdeki %EV, enkapsülasyon verimini, yüzey yağı miktarı ise kurutulmuş numunede bulunan enkapsüle edilememiş karabaş otu yağı miktarını temsil etmektedir.

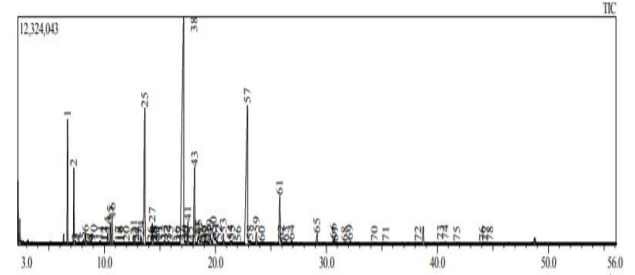
$$\%EV = \frac{\text{Toplam Yağ Miktarı} - \text{Yüzey Yağı Miktarı}}{\text{Toplam Yağ Miktarı}} \times 100 \quad (1)$$

Hazırlanan farklı kapsül numunelerindeki toplam yağ miktarı hesaplanırken, literatürdeki benzer çalışmalara göre 1 g kurutulmuş kapsül numunesi tartılmış ve 50 mL n-hekzan çözücü içeren erlen şişelerine eklenmiştir. n-hekzan içerisindeki numune 1 gün boyunca çalkalanmış ve çözelti filtre kâğıdı yardımı ile süzülmiştir. Daha sonra n-hekzan rotary evaporatör yardımı ile buharlaştırılmıştır. Yüzey yağı miktarı literatürdeki benzer çalışmalardan yola çıkarak; 50 mL n-hekzan içeren bir erlen şişesine 1 g kapsül numunesi koyulmuş ve karışım, kapsül yıkımı olmadan ve yapısı bozulmadan 10 dakika boyunca hafifçe çalkalanmıştır. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdı ile süzülmüş ve n-hekzan rotary evaporatör kullanılarak buharlaştırılmıştır. Yüzeyde bulunan karabaş otu yağı miktarı ve toplam karabaş otu yağı miktarı gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Bu işlemler deney setindeki tüm deneyler için tekrarlanmış ve hesaplamaları yapılmıştır [21-27].

## 3. Bulgular

### 3.1 Karabaş otu yağının GC analizi sonuçları

GC analiz sonuçlarında karabaş otu yağının GC kromatogramı Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1: Karabaş otu yağının GC kromatogramı

Kromatogramdaki büyük alanlı bileşikler Tablo 2'de verilmiştir. GC sonuçları literatürdeki çalışmalarla benzer bulunmuştur [28,29].

Tablo 2. GC analizi sonuçları

Bileşik	Alıkönma Süresi	%Alan
α-Pinen	6,686	5,78
Kampen	7,255	3,62
Fençon	13,642	11,40
Kâfur	17,139	35,02
p-Menthan-3-one, (1R,4R)-(+)-	18,124	5,74
Isopulegone	22,889	18,72
Bornil asetat	25,804	3,63

### 3.2 Enkapsülasyon Aşamasının Deneysel Tasarımla Optimizasyonu

Karabaş otu yağının enkapsülasyon koşulları için deneysel çalışmalar yanıt yüzey metodolojisi ile üç bağımsız değişken yardımı ile oluşturulmuştur. YYM yardımı ile üç faktörlü ve yirmi adetlik deney seti elde edilmiştir. Üç değişken kimyasal bir yöntem olan kompleks koaservasyonu deneysel olarak etkileyebilecek değişkenlerden seçilmiştir. Bu faktörler sırasıyla; çekirdek maddesi miktarı (3,00000 g - 7,00000 g), surfaktan konsantrasyonu (%0,300000 a/h - %0,700000 a/h) ve karıştırma hızı (1000,00 rpm - 2000,00 rpm) şeklindedir. Yirmi adet deney için belirtilen koşullar altında hesaplanan deneysel verimler belirlenmiş ve YYM'e eklenerek analiz edilmiştir. Hesaplama sonucunda elde edilen eşitlik denklem 2'de verilmiştir. Denklemde çekirdek maddesi miktarı (A), surfaktan konsantrasyonu (B), karıştırma hızı (C) ile gösterilmiştir.

$$\% \text{Enkapsülasyon Verimi} = -51,2927 + 10,3481A - 51,6789B + 0,0955016C - 1,10901A^*A + 5,32970B^*B - 0,0000281669C^*C + 6,49688A^*B - 0,00118125A^*C + 0,0248125B^*C \quad (2)$$

YYM'de oluşturulan deney seti, deneysel verim miktarları ve analiz sonucunda elde edilen denkleme göre hesaplanan verim miktarları birlikte Tablo 3'te

verilmiştir. Tablo 3'te A; çekirdek maddesi miktarını g cinsinden, B; surfaktan konsantrasyonunu %a/h cinsinden, C; karıştırma hızını rpm cinsinden, %DV; yüzde deneysel verimi, %HV; yanıt yüzey metodolojisinden elde edilen denklem yardımıyla hesaplanan (tahmin edilen) yüzde verimi belirtmektedir.

**Tablo 3.** Karabaş otu yağının enkapsülasyonu için yanıt yüzey yöntemi ve sonuçları

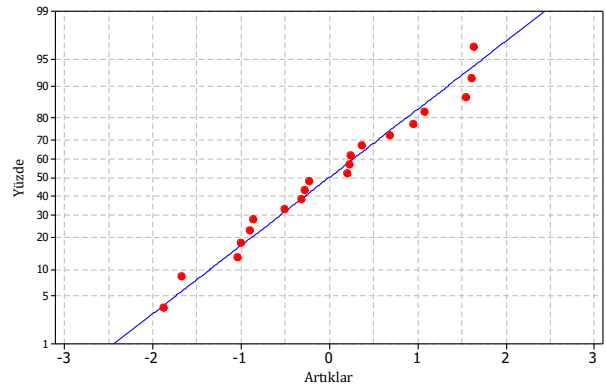
#	A (g)	B (%a/h)	C (rpm)	%DV	%HV
1	5,00000	0,836359	1500,00	61,51	62,54
2	7,00000	0,700000	2000,00	63,25	61,60
3	5,00000	0,500000	1500,00	54,32	54,08
4	3,00000	0,700000	2000,00	56,21	55,83
5	7,00000	0,300000	2000,00	42,36	42,10
6	5,00000	0,500000	1500,00	52,21	54,08
7	7,00000	0,300000	1000,00	32,89	31,93
8	5,00000	0,500000	1500,00	55,64	54,08
9	8,36359	0,500000	1500,00	43,12	44,00
10	5,00000	0,163641	1500,00	45,98	46,83
11	5,00000	0,500000	1500,00	53,59	54,08
12	1,63641	0,500000	1500,00	38,07	39,06
13	5,00000	0,500000	1500,00	54,29	54,08
14	5,00000	0,500000	2340,90	47,22	48,88
15	7,00000	0,700000	1000,00	41,23	41,50
16	3,00000	0,300000	2000,00	48,34	46,72
17	5,00000	0,500000	659,10	19,23	19,45
18	5,00000	0,500000	1500,00	54,78	54,08
19	3,00000	0,700000	1000,00	32,09	31,00
20	3,00000	0,300000	1000,00	31,52	31,82

Tablo 3 incelendiğinde oluşturulan deney setinden elde edilen deneysel verimler ile yanıt yüzey metodolojisinden elde edilen denklem ile hesaplanan verim değerleri arasındaki fark genellikle küçük bulunmuştur. Elde edilen deneysel sonuçların durumunu ve önemli değişkenlerini belirlemek için ANOVA testi yapılmıştır. Yapılan ANOVA testinin sonuçları Tablo 4'te gösterilmiştir.

Yapılan analiz sonucunda ulaşılan model önemlidir ( $p < 0,05$ ). Model ( $p < 0,05$ ) doğrusallık göstermektedir. A (çekirdek maddesi miktarı,  $p < 0,05$ ), B (surfaktan konsantrasyonu,  $p < 0,05$ ), C (karıştırma hızı,  $p < 0,05$ ) doğrusallık göstermektedir. Modelde kare önemlidir ( $p < 0,05$ ) ve A\*A ( $p_{A*A} < 0,05$ ) ve C\*C ( $p_{C*C} < 0,05$ ) kareleri önemli iken B\*B ( $p_{B*B} = 0,588$ ) karesinde bir önemlilik göstermemektedir. Modelde iki yönlü etkileşim ( $p_{A*B} < 0,05$ ,  $p_{A*C} < 0,05$ ,  $p_{B*C} < 0,05$ ) önemlidir. Uyum eksikliğinin p değeri 0,217 ( $p > 0,05$ ) bulunmuştur. Uyum eksikliği değerinin  $p > 0,10$  olması veriyile modelin uyduğuna göstermektedir.  $R^2$  değeri 99,15% bulunmuştur. Artıkların dağılımı incelenmiş ve yapılan normallik testi grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.** Karabaş otu yağının enkapsülasyonu işleminden elde edilen YYM sonuçları için ANOVA sonuçları

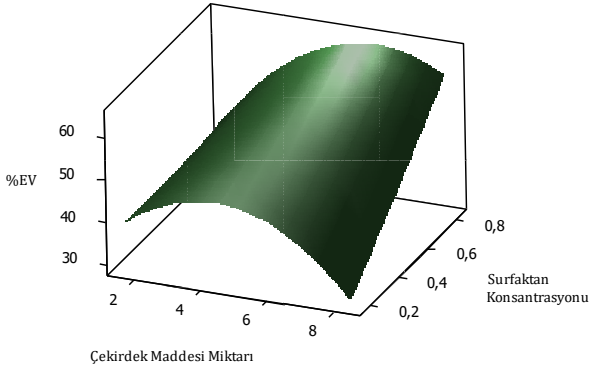
	Ardışık	Kareler	Kareler	Kareler	F-	P-
	s	Toplam	Toplam	Ortalama	Değer	Değer
	d	ı	ı	sı	i	i
Model	9	2428,33	2428,33	269,81	129,09	0,000
<b>Doğrusal</b>	3	1373,12	1373,12	457,71	218,99	0,000
A	1	29,47	29,47	29,47	14,10	0,004
B	1	297,94	297,94	297,94	142,55	0,000
C	1	1045,71	1045,71	1045,71	500,31	0,000
<b>Kare</b>	3	940,77	940,77	313,59	150,04	0,000
A*A	1	214,05	283,59	283,59	135,68	0,000
B*B	1	12,12	0,65	0,65	0,31	0,588
C*C	1	714,60	714,60	714,60	341,90	0,000
<b>2-Yönlü Etkileşim</b>	3	114,44	114,44	38,15	18,25	0,000
A*B	1	54,03	54,03	54,03	25,85	0,000
A*C	1	11,16	11,16	11,16	5,34	0,043
B*C	1	49,25	49,25	49,25	23,56	0,001
<b>Hata</b>	16	20,90	20,90	2,09		
Uyum Eksikliği	5	14,16	14,16	2,83	2,10	0,217
Saf Hata	5	6,74	6,74	1,35		
<b>Toplam</b>	20	2449,23				
<b><math>R^2</math></b>			<b><math>R^2</math>(düzeltilmiş)</b>		<b><math>R^2</math>(tahmin)</b>	
		99,15%		98,38%		95,01%



**Şekil 2:** Artıkların olasılık grafiği

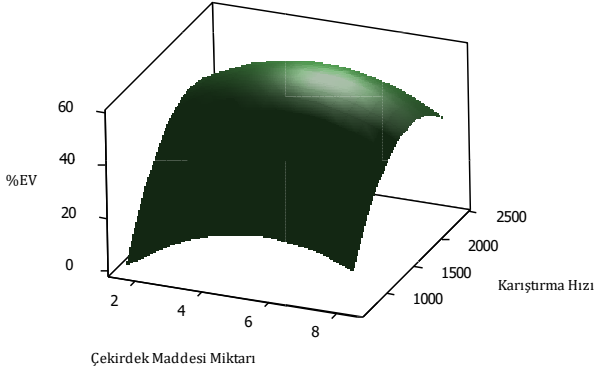
Grafiğin analizinde artıkların ortalaması ve standart sapması  $0,0 \pm 1,049$  ( $n=20$ ) bulunmuştur. Normallik testlerinden biri olan AD testine göre  $p=0,801$  bulunmuştur. Artıklar normal dağılım göstermektedir. Kompleks koaservasyon yöntemi ile enkapsülasyon işlemi için seçilen üç parametrenin (çekirdek maddesi miktarı, surfaktan konsantrasyonu, karıştırma hızı) bir fonksiyonu olarak enkapsülasyon verimliliği için bağımsız

değişkenler ile nasıl ilişkili olduğu üç boyutlu yüzey grafikleri; Şekil 3'te gösterilmiştir.



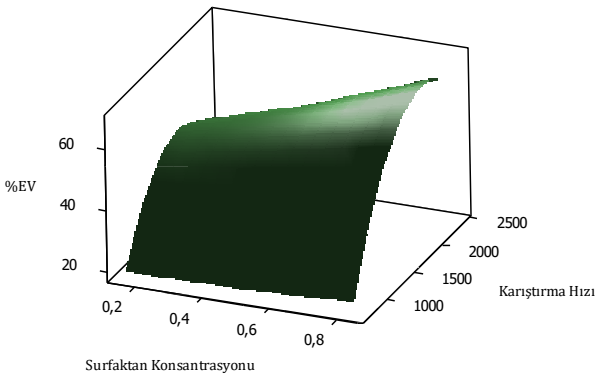
**Şekil 3(a).** X ekseninde çekirdek maddesi miktarı (g), Y ekseninde surfaktan konsantrasyonu (a/h), Z ekseninde %EV'e bağlı fonksiyon grafiği.

Şekil 3(a) incelendiğinde; surfaktan konsantrasyonunun çekirdek maddesi ile birlikte artmasıyla elde edilen %EV genellikle artmıştır.



**Şekil 3(b).** X ekseninde çekirdek maddesi miktarı (g), Y ekseninde karıştırma hızı (rpm), Z ekseninde %EV'e bağlı fonksiyon grafiği.

Şekil 3(b) incelendiğinde; karıştırma hızının çekirdek maddesi miktarı ile birlikte artmasıyla elde edilen %EV genellikle artmıştır.



**Şekil 3(c).** X ekseninde surfaktan konsantrasyonu (a/h), Y ekseninde karıştırma hızı (rpm), Z ekseninde %EV'e bağlı fonksiyon grafiği

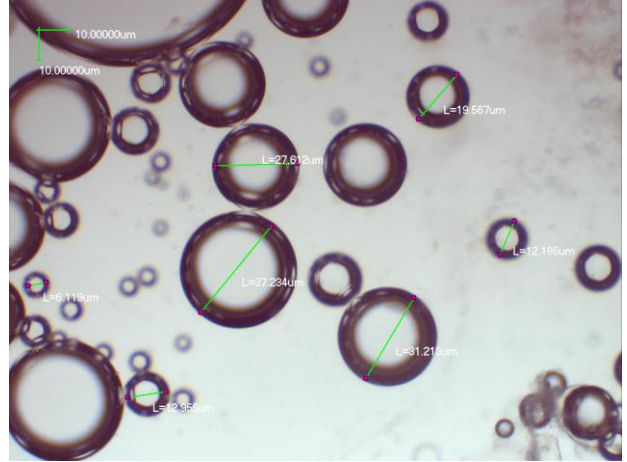
Şekil 3(c) incelendiğinde; karıştırma hızının surfaktan konsantrasyonu ile birlikte artmasıyla elde edilen %EV genellikle artmıştır.

### 3.3. Mikrokapsüllerin Morfolojik Analizleri

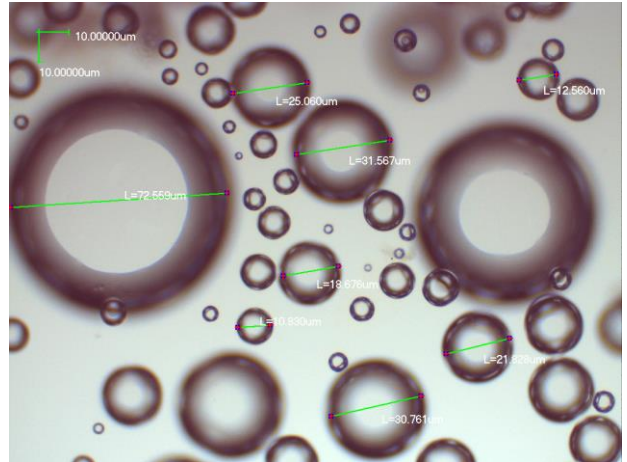
Deney setindeki değişken parametreler ile üretilen numunelerdeki mikro kapsüller optik mikroskop ve SEM cihazı altında farklı büyütme oranlarında incelenmiştir. Numunelerin rastgele bir yerinden alınan 0,01 - 0,5 g aralığındaki numune cihazlarda görüntülenmiştir. Yapılan ölçümlerde kapsüller mikron ve az miktarda nanometre boyutunda ölçülmüştür. Yüksek verim alınan deneye ait bazı optik mikroskop görüntüleri Şekil 4'te gösterilmiştir.



**Şekil 4(a).** Yüksek verimli numuneden alınan optik mikroskop görüntüsü

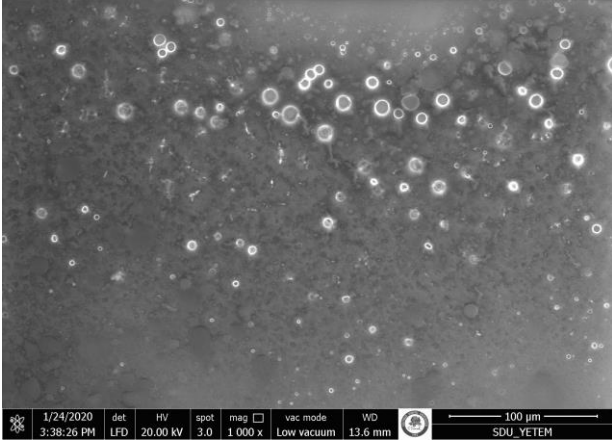


**Şekil 4(b).** Yüksek verimli numuneden alınan bazı ölçümleri alınmış optik mikroskop görüntüsü

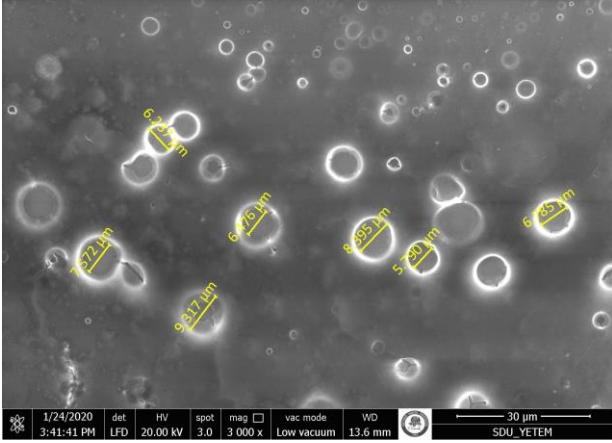


**Şekil 4(c).** Yüksek verimli numuneden alınan bazı ölçümleri alınmış optik mikroskop görüntüsü

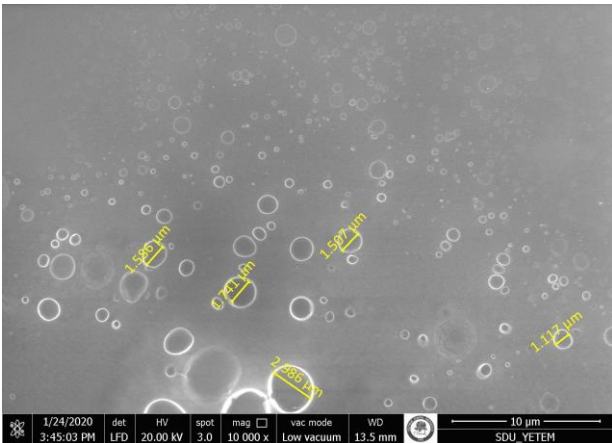
Optik mikroskoptan alınan görüntüler incelendiğinde kapsül şekillerinin düzgün, yuvarlak olduğu anlaşılmıştır. Yüksek verimli numunelerden alınan örneklerle ait bazı SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir.



**Şekil 5(a).** Yüksek verimli numunenin 1000x büyütme altındaki görüntüsü



**Şekil 5(b).** Yüksek verimli numunenin 3000x büyütme altındaki görüntüsü



**Şekil 5(c).** Yüksek verimli numunenin 3000x büyütme altındaki görüntüsü

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmamızda karabaş otu yağı kompleks koaservasyon yöntemiyle üç farklı faktör ile yanıt yüzey metodolojisinde oluşturulmuş yirmi adet deney ile enkapsüle edilmiştir. Deneysel sonuçları etkileyen üç faktör dışındaki tüm faktörler tüm deneyler için aynı tutulmuştur. YYM tarafından oluşturulan koşullar göz önüne alınarak üretilen tüm numuneler optik mikroskop ve SEM cihazları ile görüntülenmiş, kaydedilen görüntüleri ile yüzey morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Optik mikroskop [30,31] ve SEM [21,32] görüntüleri literatürdeki benzer çalışmalar ile yakın bulunmuştur [33]. Optik mikroskop ve SEM görüntülerinde görüntülenen kapsüllerin boyutları yardımcı programlar yardımıyla ölçülmüş ve büyük çoğunlukla mikron ( $\mu\text{m}$ ) boyutunda bulunmuştur. Sayıca az olmakla birlikte nanometre (nm) boyutundaki nanokapsüllerde görüntülerde rastlanmıştır. Bazı SEM görüntülerinde kapsül duvarlarının parlamasının sebebinin altına koyulan lamel olduğu, gönderilen elektron demetinin lamelden geri yansiyarak kapsül kabuğuna parlaklık verdiği düşünülmektedir. Hesaplanan istatistiksel sonuçlar incelendiğinde, surfaktan konsantrasyonunun ve karıştırma hızının, çekirdek maddesi miktarı ve çekirdek maddesi miktarının ikili olarak birlikte artmasının elde edilen verimi genellikle artırdığı görülmüştür. Yapılan analiz sonucunda ulaşılan model önemlidir ( $p < 0,05$ ). Bulunan  $R^2$  ve uyum eksikliği değerleri literatürde kabul gören değerler içerisindedir. En yüksek deneysel verim 7,00000 g çekirdek maddesi, surfaktan konsantrasyonu %0,700000 ve karıştırma hızı 2000,00 rpm şartlarında yapılmış olan iki numaralı deneyde elde edilmiştir. Karabaş otu yağının jelatin/Arap zamkı duvar materyalinde kompleks koaservasyon yöntemi ile enkapsülasyonunda belirlenen üç faktöründe deneysel sonuçlarda etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tablo 4'teki uyum eksikliği ve  $R^2$  değerleri incelendiğinde yapılan deneysel çalışmaların verim miktarları model ile verinin uyduğuna ortaya koymaktadır. Deneysel tasarımda kullanılan YYM yöntemi bize deneysel süreç tasarımının daha iyi açıklanmasında yardımcı olmuştur. Bu da yapılacak ileriki çalışmalarda hem karabaş otu yağı içeren mikrokapsüllerin kozmetik, gıda, ilaç gibi alanlarda farklı ürünlerde kullanılmasının hem de deneysel tasarım kullanımının kazandırdığı sonuçlar açısından faydalı olacaktır.

#### Kaynakça

- [1] Tutin, T. G., Heywood, V. H., Burges, N. A., Valentine, D. H. (Eds.). 1964. Flora Europaea: Plantaginaceae to Compositae (and Rubiaceae) (Vol. 4). Cambridge University Press.

- [2] Carrasco, A., Ortiz-Ruiz, V., Martinez-Gutierrez, R., Tomas, V., Tudela, J. 2015. Lavandula stoechas Essential Oil From Spain: Aromatic Profile Determined By Gas Chromatography–Mass Spectrometry, Antioxidant And Lipoxigenase Inhibitory Bioactivities. *Industrial Crops And Products*, 73, 16-27.
- [3] Tanker, M., Tanker, N., Sarer, E., Atasü, E., Sener, B., Kurucu, S., Meriçli, F. 1993. Results Of Certain Investigations On The Volatile Oil Containing Plants Of Turkey. In *Proceedings of an International Conference on Essential Oils for Perfumery and Flavors*, Edits. KHC Baser and N. Güller, 16-29.
- [4] Adaşoğlu, N., Dinçer, S., Bolat, E. 1994. Supercritical-fluid Extraction Of Essential Oil From Turkish Lavender Flowers. *The Journal of Supercritical Fluids*, 7(2), 93-99.
- [5] Akgün, N. A., Akgün, M., Dinçer, S., Akgerman, A. 2001. Supercritical Fluid Extraction Of Lavandula stoechas L. ssp. cariensis (Boiss.) Rozeira. *Journal of Essential Oil Research*, 13(3), 143-148.
- [6] Lawless, J. 1992. *Enciclopedia Degli Olii Essenziali. Tecniche nuove*. 321s.
- [7] Atzei, A. D. 2003. *Le Piante Nella Tradizione Popolare Della Sardegna: Documentazione Sugli Usi Alimentari, Aromatizzanti, Profumieri, Artigianali, Cosmetici, Medicinali, Veterinari, Magici, Ornamentali, Rituali, Religiosi, Tintori, Antiparassitari E Vari, Delle Piante*. Delfino Carlo Editore.
- [8] Angioni, A., Barra, A., Coroneo, V., Dessi, S., Cabras, P. 2006. Chemical Composition, Seasonal Variability, And Antifungal Activity Of Lavandula stoechas L. ssp. stoechas Essential Oils From Stem/Leaves And Flowers. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 54(12), 4364-4370.
- [9] Sheikhan, F., Jahdi, F., Khoei, E. M., Shamsalizadeh, N., Sheikhan, M., Haghani, H. 2012. Episiotomy Pain Relief: Use Of Lavender Oil Essence In Primiparous Iranian Women. *Complementary Therapies In Clinical Practice*, 18(1), 66-70.
- [10] Vakilian, K., Atarha, M., Bekhradi, R., Chaman, R. 2011. Healing Advantages Of Lavender Essential Oil During Episiotomy Recovery: A Clinical Trial. *Complementary Therapies In Clinical Practice*, 17(1), 50-53.
- [11] Kadoglidou, K., Lagopodi, A., Karamanoli, K., Vokou, D., Bardas, G. A., Menexes, G., Constantinidou, H. I. A. 2011. Inhibitory And Stimulatory Effects Of Essential Oils And Individual Monoterpenoids On Growth And Sporulation Of Four Soil-Borne Fungal Isolates Of *Aspergillus Terreus*, *Fusarium Oxysporum*, *Penicillium Expansum*, And *Verticillium Dahliae*. *European Journal Of Plant Pathology*, 130(3), 297-309.
- [12] Dadaloğlu, I., Evrendilek, G. A. 2004. Chemical Compositions And Antibacterial Effects Of Essential Oils Of Turkish Oregano (*Origanum minutiflorum*), bay Laurel (*Laurus nobilis*), Spanish Lavender (*Lavandula stoechas* L.), And Fennel (*Foeniculum vulgare*) On Common Foodborne Pathogens. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 52(26), 8255-8260.
- [13] Hui, L., He, L., Huan, L., XiaoLan, L., AiGuo, Z. 2010. Chemical Composition Of Lavender Essential Oil And Its Antioxidant Activity And Inhibition Against Rhinitis Related Bacteria. *African Journal Of Microbiology Research*, 4(4), 309-313.
- [14] Wells, R., Truong, F., Adal, A. M., Sarker, L. S., Mahmoud, S. S. 2018. Lavandula Essential Oils: A Current Review Of Applications In Medicinal, Food, And Cosmetic Industries Of Lavender. *Natural Product Communications*, 13(10),
- [15] Timilsena, Y. P., Akanbi, T. O., Khalid, N., Adhikari, B., Barrow, C. J. 2019. Complex Coacervation: Principles, Mechanisms And Applications In Microencapsulation. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 121, 1276-1286.
- [16] Lam, K. H., Cheng, S. Y., Lam, P. L., Yuen, M. C. W., Wong, R. S. M., Lau, F. Y., Lai, P. B. S., Gambari, R., Chui, C. H. 2010. Microencapsulation: Past, Present And Future. *Minerva Biotecnologica*, 22(1), 23.
- [17] Oliveira, W. D., Araújo, A. D. O., Wurlitzer, N., Bastos, M., Furtado, R. 2019. Effect Of The Reaction Volume On The Formation Of Microparticles Of The Pequi Oil (*Caryocar coriaceum* Wittm.) By Complex Coacervation. *Embrapa Agroindústria Tropical-Artigo Em Periódico Indexado (ALICE)*.
- [18] Eghbal, N., Choudhary, R. 2018. Complex Coacervation: Encapsulation And Controlled Release Of Active Agents In Food Systems. *Lwt*, 90, 254-264.
- [19] Silva, V., Rouboa, A. 2015. Combining A 2-D Multiphase CFD Model With A Response Surface Methodology To Optimize The Gasification Of Portuguese Biomasses. *Energy Conversion And Management*, 99, 28-40.
- [20] Köksal, E. 2016. *Kompleks Koaservasyon Yöntemi İle E Vitamini İçeren Mikrokapsül Üretimi*. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69s, Isparta.
- [21] Ahn, J. H., Kim, Y. P., Lee, Y. M., Seo, E. M., Lee, K. W., Kim, H. S. 2008. Optimization Of Microencapsulation Of Seed Oil By Response Surface Methodology. *Food Chemistry*, 107(1), 98-105.



- [22] Hu, L., Zhang, J., Hu, Q., Gao, N., Wang, S., Sun, Y., Yang, X. 2016. Microencapsulation Of Brucea Javanica Oil: Characterization, Stability And Optimization Of Spray Drying Conditions. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 36, 46-54.
- [23] Li, K., Woo, M. W., Patel, H., Selomulya, C. 2017. Enhancing The Stability Of Protein-Polysaccharides Emulsions Via Maillard Reaction For Better Oil Encapsulation In Spray-Dried Powders By pH Adjustment. *Food Hydrocolloids*, 69, 121-131.
- [24] Ghasemi, S., Jafari, S. M., Assadpour, E., Khomeiri, M. 2017. Production Of Pectin-Whey Protein Nano-Complexes As Carriers Of Orange Peel Oil. *Carbohydrate Polymers*, 177, 369-377.
- [25] Patrickab, K.E., Abbasa, S., Lva, Y., Ntsamad, I.S.B., Zhanga, X. 2013. Microencapsulation By Complex Coacervation Of Fish Oil Using Gelatin/SDS/NaCMC. *Pakistan Journal of Food Sciences*, 23(1), 17-25.
- [26] Velasco, J., Marmesat, S., Dobarganes, C., Márquez-Ruiz, G. 2006. Heterogeneous Aspects Of Lipid Oxidation In Dried Microencapsulated Oils. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 54(5), 1722-1729.
- [27] Aziz, S., Gill, J., Dutilleul, P., Neufeld, R., Kermasha, S. 2014. Microencapsulation Of Krill Oil Using Complex Coacervation. *Journal Of Microencapsulation*, 31(8), 774-784.
- [28] Gören, A.C., Topçu, G., Bilsel, G., Bilsel, M., Aydoğmuş, Z., Pezzuto, J.M. 2002. The Chemical Constituents And Biological Activity Of Essential Oil Of *Lavandula stoechas* ssp. *stoechas*. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 57(9-10), 797-800.
- [29] Öztürk, B., Konyaloğlu, S., Kantarcı, G., Çetinkol, D. 2005. İzmir Yöresindeki Yabani Lavandula *stoechas* L. subsp. *stoechas* Taksonundan Elde Edilen Uçucu Yağın Bileşimi, Antibakteriyel, Antifungal Ve Antioksidan Kapasitesi. *Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 61-72.
- [30] Mancera, D., Allemann, E., Daoud, K. 2018. Metformin Hydrochloride Microencapsulation By Complex Coacervation: Study Of Size Distribution And Encapsulation Yield Using Response Surface Methodology. *Journal Of Drug Delivery Science And Technology*, 45, 184-195.
- [31] Mendanha, D. V., Ortiz, S. E. M., Favaro-Trindade, C. S., Mauri, A., Monterrey-Quintero, E. S., Thomazini, M. 2009. Microencapsulation Of Casein Hydrolysate By Complex Coacervation With SPI/pectin. *Food Research International*, 42(8), 1099-1104.
- [32] Sharifi, F., Hadizadeh, F., Sadeghi, F., Hamed Mosavian, M. T., Zarei, C. 2016. Process Optimization, Physical Properties, And Environmental Stability Of An  $\alpha$ -Tocopherol Nanocapsule Preparation Using Complex Coacervation Method and Full Factorial Design. *Chemical Engineering Communications*, 203(1), 64-74.
- [33] Bayram O., Köksal E., Danaş F., Göde F., Erzenin Ö. U. 2019. A Statistical Investigation Of The Effects Of Different Surfactant Concentrations On The Capsule Size In The Encapsulation Of Grapefruit (*Citrus Paradisi* Macf.) Peel Oil By Complex Coacervation Method. 2<sup>nd</sup> International Health Science And Life Congress, 24-27 April, Burdur, 486-497.

## Optimum Laser Polishing Decision-Making for On-Demand Additive Manufacturing of Spare Parts: An Exploratory Study

Mustafa Hekimoğlu\*<sup>1</sup>, Durul ULUTAN<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Kadir Has Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 34083, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 21.01.2020, Kabul / Accepted: 21.07.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Keywords

Laser polishing,  
Additive manufacturing,  
3D printing,  
Optimization

**Abstract:** Additive manufacturing is increasingly being used for satisfying spare parts needs of capital products using a nearby 3D printer. Such a technology allows inventory managers to start manufacturing after the demand realization which eliminates significant portion of spare parts inventory being held due to random nature of component breakdowns. Quality difference between printed and original parts, which is one of the biggest problems of using 3D printers, can be decreased by the use of laser polishing which alleviates surface roughness and increases reliability of parts in exchange of an additional cost term. Using different parameters, reliability of parts can be altered depending on needs of capital products and systems' status. In this study, the problem where surface roughness and reliability of printed parts are jointly optimized with inventory levels of original spare parts is considered. In the problem setting, a machine part consisting of a constant number of identical products which are subject to random breakdowns over a finite planning horizon is considered. Using mathematical analysis and exhaustive numerical experiments, the relationship between optimum control policy and cost parameters was shown, which might be critical for cost-effective management of the system.

## Yedek Parçaların Talebe Yönelik Eklemeli Üretiminde Lazer Cilalamanın Optimum Karar Verme Politikası Üzerinde Etkisi

### Anahtar Kelimeler

Lazer cilalama,  
Eklemeli üretim,  
Üç boyutlu yazma,  
Optimizasyon

**Özet:** Eklemeli imalatın yakınlarda bulunan bir 3D yazıcı kullanılarak sermaye ürünlerinin yedek parça ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılması giderek yaygınlaşmaktadır. Böyle bir teknoloji, talebe-binaen parça üretimini mümkün kılarak arızaların rassallığı nedeniyle tutulan yedek parça envanterinin önemli bir kısmını ortadan kaldırma imkânı sunmaktadır. 3D yazıcı kullanımının en büyük sorunlarından biri olan basılı ve orijinal parçalar arasındaki kalite farkı, yüzey pürüzlülüğünü hafifleten ve ek maliyet terimi karşılığında parçaların güvenilirliğini artıran lazer parlatma kullanılarak azaltılabilir. Farklı parametreler kullanılarak, parçaların güvenilirliği, sermaye ürünlerinin ihtiyaçlarına ve sistemlerin durumuna göre değiştirilebilir. Bu çalışmada, basılı parçaların yüzey pürüzlülüğü ve güvenilirliğinin orijinal yedek parçaların envanter seviyeleri ile birlikte optimize edilmesi sorunu ele alınmıştır. Çalışmada, sınırlı bir planlama ufku üzerinde rastgele arızalara maruz kalan sabit sayıda özdeş makinadan oluşan bir üretim tesisi dikkate alınmıştır. Matematiksel analiz ve ayrıntılı sayısal deneyler kullanılarak, sistemin uygun maliyetli yönetimi için kritik olabilecek optimum kontrol politikası ve maliyet parametreleri arasındaki ilişki gösterilmiştir.

### 1. Introduction

Additive manufacturing (3D-printing) is a process where final product is created in a layer-by-layer

fashion [1]. Major benefits of methods of additive manufacturing compared to subtractive manufacturing methods are decreased cost in terms of lead time and setup time, decreased process

\*Corresponding author: mustafa.hekimoglu@khas.edu.tr

complexity, and increased product design complexity. Despite the controversial problems additive manufacturing generated such as copyright issues, relative mobility of equipment and capability to implement the technology at low-cost has instigated considerations of innovative application ideas.

One of the biggest technical issues with all additive manufacturing processes is the staircase appearance of the final product due to the layer-by-layer nature of the process [2]. In some cases where tolerances are not constraining (such as rapid prototyping), staircase appearance may not be of great importance and the product can be kept as is. However, in most modern cases, where tolerances better than those for rapid prototyping are required, staircase appearance of the product is not acceptable, therefore must be dealt with in some way. Although there are more complex methods researchers develop such as 5-axis 3D-printing and robotic 3D-printing, employing a relatively inexpensive subtractive technique to post-process the 3D-printed part to required dimensions is a favored method [3, 4]. One of these subtractive post-processing techniques is known as laser polishing, where a laser beam is focused on the part surface to eliminate irregular wavy texture that is created by the staircase appearance [5]. Therefore, the laser beam results in a smoother surface on the product than before.

Smoothness of the product surface is not merely a cosmetic issue. It is established that surface defects such as increased surface roughness result in lowered fatigue life of the end product among other worsened important mechanical properties [6]. Another major issue with 3D-printed products is their significantly lower reliability in the long run and their continuous usage. This issue is related to the reduced surface quality, which makes reducing surface roughness of 3D-printed parts a priority in the industry. Laser polishing can be utilized as an assisting subtractive process to improve surface quality and therefore the reliability of such parts [5]. However, laser polishing parameters need to be selected carefully. With incorrect sets of laser polishing parameters, a) process may not be effective in polishing the surface at all, b) process may be too slow to contribute to cost savings efficiently, or c) laser beam may burn the surface, resulting in unfavorable surface qualities as well as worsened tolerances.

With all these considered, innovative ideas of production as well as innovative ideas of process planning emerge. For example, if 3D-printers are made available more commonly in different areas of the world, different approaches to shipping and logistics can be developed. Instead of shipping finished goods from one place (*e.g.* warehouse) to another (*e.g.* plant) with special and costly packaging and care procedures, companies can ship raw materials to location and convey the design via cyber

communication. This way, many costs incurred by transportation of finished products can be eliminated. Furthermore, holding costs can be reduced significantly since inventory of finished or partially finished goods will not be necessary. Instead, companies can only store raw materials that can be used to create multiple parts whenever necessary. However, in order to facilitate all of these, companies need to have a good understanding of the processes involved in such technologies and how they can benefit from these technologies.

In this study, effect of the total cost incurred by laser polishing of 3D-printed parts on process planning is investigated. First, the theory of laser polishing of 3D-printed parts is presented in Section 2.1. Then, the mathematical model of minimizing the total discounted cost in a finite planning horizon is introduced in Section 2.2. Results of the method are presented in Section 3 with discussions and concluding remarks in Section 4.

## 2. Material and Method

### 2.1. Theory

In this work, a mathematical model that jointly optimizes inventory level and reliability of manufactured parts is presented. Inventory costs increase when multiple parts are stored as backup due to lead time and uncertain reliability considerations. In this study, additive manufacturing of backup parts is discussed, which means that inventory of significantly reduced number of different parts (raw materials) is sufficient. For example, assuming that all parts of a system can be 3D-printed with three different raw materials, total number of inventory parts can be reduced to three. Since commonality between parts is increased, total space requirement for inventory can be minimized. Therefore, with the eliminated requirement of actual part inventory, reduction of inventory costs is aimed. Reliability of spare parts also determines the viability of such a cost reduction. Reliability of parts produced, as measured with fatigue life, has been agreed to strongly depend on their surface quality. When the surface is not sufficiently smooth, cracks can initiate, propagate, and eventually lead to premature part failure due to stress concentrations on defective (non-smooth) portions. The most common method to measure surface quality is its roughness. Therefore, in order to increase reliability of additively manufactured parts, it is essential to improve the surface quality by decreasing surface roughness.

The usage of post-production processes, such as laser polishing or heat treatment, increases the reliability of manufactured spare parts in exchange of increased marginal cost. Researchers considered laser polishing for reducing surface roughness of a part manufactured additively [7, 8]. They found that surface roughness of a spare part can be expressed as a convex function of the laser energy density ( $\xi$ ),

which is the most important factor of the laser polishing technique (Figure 1). This laser energy density ( $\xi$ ) is known to be a function of laser power  $P$ , laser speed  $V$ , and laser spot diameter  $D$ , as given in (1).

$$\xi = \frac{P}{VD} \quad (1)$$

Experimentally, surface roughness was shown to remain high at low laser energy density levels, which was attributed to the ineffectiveness of the laser beam at low power and high speed (laser beam not having an effect at all) [7]. When laser energy density is increased either by increasing laser power, decreasing speed of laser beam, or decreasing the laser spot diameter, surface roughness starts to decrease [8]. After a certain increase in laser energy density, surface roughness is observed to reach a plateau, not changing significantly with further increase in laser energy density. If the laser energy density is increased even further, it is possible that adverse effects of laser polishing (e.g. burning the surface) can outweigh its benefits. Therefore, at extremely high energy density levels, surface roughness can be expected to increase compared to the plateau reached at moderate levels. The inverse quadratic empirical model that was developed represents all of these behaviors successfully [7]. For the reader's reference, the magnitude difference between axes of the two graphics on Figure 1 is due to the different materials used in these two studies.

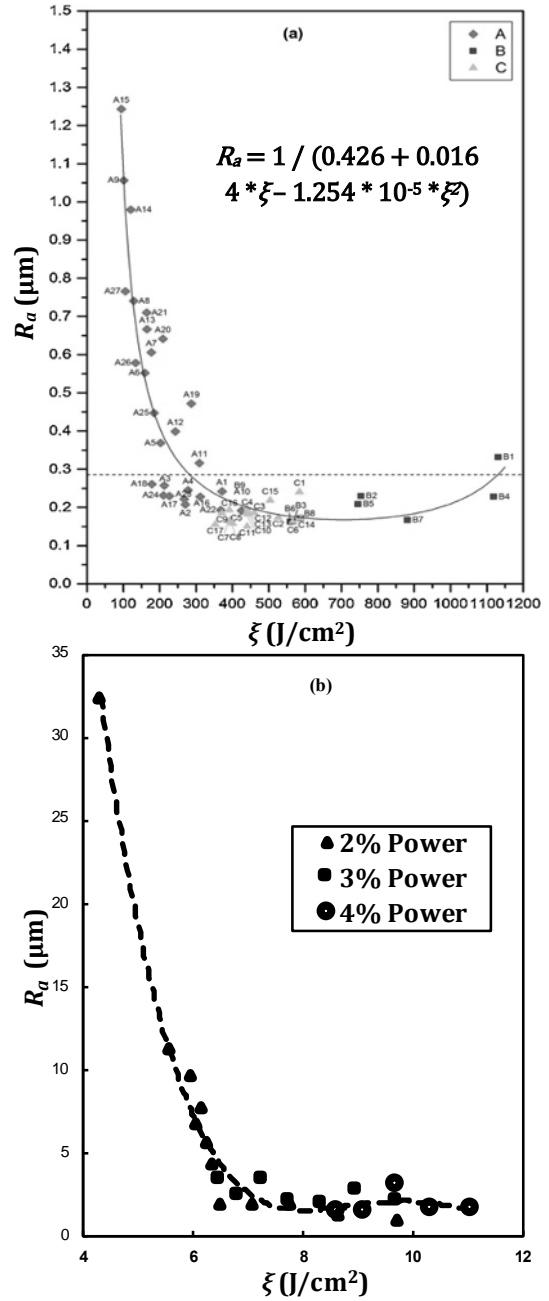
Chang *et al.* [7] suggested that there is a functional relationship between laser energy density and surface roughness. They used an inverse quadratic function where the surface roughness  $R_a$  depends only on the laser energy density  $\xi$ . Their resultant function is provided on Figure 1a, along with the constant values they obtained via the empirical study. In this study, a similar functional relationship is assumed between laser energy density and spare part reliability, which is directly related to the surface quality. This function is given with (2),

$$\tilde{p}(\xi) := p + \frac{1}{a + r\xi + s\xi^2}, \quad (2)$$

where, constants  $a$ ,  $r$ , and  $s$  are found empirically to fit the curve, with boundaries  $a \geq 0$ ,  $r \geq 0$ ,  $s < 0$ , and  $p$  is the failure probability of the original spare part within a fixed time period, such as weeks, months, etc. This mathematical model has important properties given in the following proposition:

**Proposition 1:** The following statements hold:

1.  $\tilde{p}(\xi)$  is a convex function of  $\xi$  and decreasing in  $\left[0, -\frac{r}{2s}\right]$ .
2.  $p - \min_{\xi} \tilde{p}(\xi)$ , which is named as the originality difference, is  $\frac{4s}{\Delta}$ , where  $\Delta$  is the discriminant of the quadratic polynomial in  $\tilde{p}(\xi)$ .



**Figure 1.** Experimental results and empirical approximations of surface roughness with varying laser energy density ( $\xi$ ) by (a) [7], and (b) [8].

### Proof

The first statement will be shown using the second derivative test as  $\tilde{p}(\xi)$  is a continuous function of  $\xi$ . For notational simplicity, define  $A = a + r\xi + s\xi^2$ . Then  $\tilde{p}(\xi) = p + \frac{1}{A}$ ,  $\frac{\partial \tilde{p}(\xi)}{\partial \xi} = -\frac{A'}{A^2}$ , and  $\frac{\partial^2 \tilde{p}(\xi)}{\partial \xi^2} = -\frac{A''A^2 - 2A(A')^2}{A^4}$ , where  $A' = \frac{\partial A}{\partial \xi} = r + 2s\xi$ , and  $A'' = \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} = 2s$ . Using this,  $\frac{\partial^2 \tilde{p}(\xi)}{\partial \xi^2} = -\frac{2}{A^3} [sA - A'^2] = -\frac{2}{A^3} [sa - r^2 - 3\xi sr - 3s^2\xi^2]$ . This equation is positive, if  $J(\xi) := sa - r^2 - 3\xi sr - 3s^2\xi^2 < 0, \forall \xi \in \mathbb{R}$ . Since  $J(\xi)$  is a concave function, it has a single maximum point at  $\bar{\xi} = -\frac{r}{2s}$ . Substituting this value into  $J(\xi)$ , we get  $J(\bar{\xi}) = sa - \frac{r^2}{4}$ .  $s < 0$  and  $a \geq 0$

imply that  $J(\xi) < 0, \forall \xi \in \mathbb{R}$  and  $\frac{\partial^2 \tilde{p}(\xi)}{\partial \xi^2}$  is positive as  $A > 0$  for  $x \geq 0$ . This implies that  $\tilde{p}(\xi)$  is a convex function if the condition holds. Convexity implies that there is a unique minimizer ( $\xi^*$ ) and can be obtained with  $\frac{\partial \tilde{p}(\xi)}{\partial \xi} = \frac{r+2s\xi}{A^2} = 0 \Rightarrow \xi^* = -\frac{r}{2s}$ . Statement 1 is proved.

For statement 2, we calculate  $p - \tilde{p}(\xi^*)$  for  $\xi^* = -\frac{r}{2s}$ . This leads us to  $p - \tilde{p}(\xi^*) = -\frac{4s^2}{4s^2 a - r^2 s}$ . Define  $\Delta = r^2 - 4as$ . Then  $p - \tilde{p}(\xi^*) = -\frac{4s^2}{4s^2 a - r^2 s} = \frac{4s}{\Delta}$ . Q.E.D.

The cost of manufacturing a part in a 3D printer,  $c^p$ , is considered to be lower than the acquisition cost of the original part, denoted by  $c^o$ . In addition, the cost of laser polishing ( $c^{lp}$ ), which is assumed to be an additive cost component for the printing cost of spare parts, is assumed to be an increasing function of the laser energy density as follows:  $c^{lp}(\xi) := c_0 \xi^\gamma$ , where  $\gamma$  is a constant parameter depending on the polishing equipment used.

The study in this work is an exploratory one whereby developing a mathematical model that minimizes the total discounted cost that occurs in a finite planning horizon consisting of fixed time periods such as weeks, months, etc. is aimed. At each period, parts at different quality levels working in a finite amount of identical capital products, denoted by  $N$ , fail with different probabilities. For traceability of the optimal control model, we assume that there is a finite amount of different energy densities, denoted by  $v$ , that can be used in the laser polishing process. From a mathematical point of view, this is equivalent to having a finite amount of quality levels ( $v + 1$  different failure probabilities) that can be selected for printing spare parts during the planning horizon. Two examples of such a discretization of reliability for  $v = 3$  and  $v = 10$  are given in Figure 2 against the continuous case ( $v = \infty$ ).

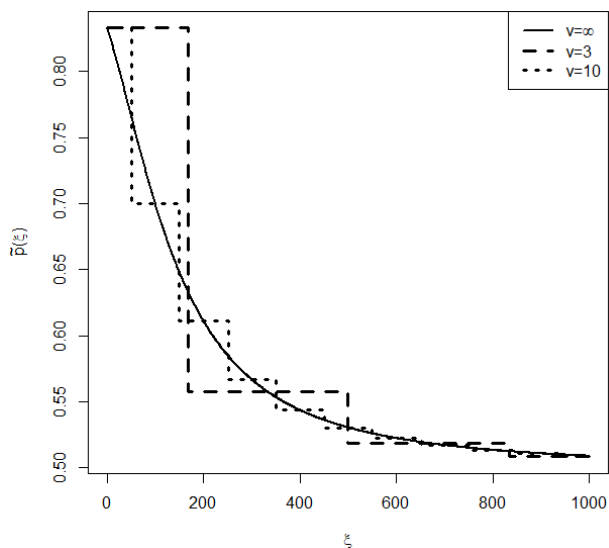


Figure 2. Discretization of laser energy density

In the problem setting, we assume that events occur in the following order. First, delivery of the order that is placed lead time ( $lt$ ) periods ago is delivered. After the delivery, printed parts that are working in the system, if any, are replaced with their originals. A new order,  $q_t^r$ , to the original part supplier is placed. Then random breakdowns (spare parts demand) are realized during the period. Once all random breakdowns are realized, remaining original parts are used for maintenance of those capital products. If there is no original part available, the printing process takes place. The event order of each period is depicted in Figure 3.

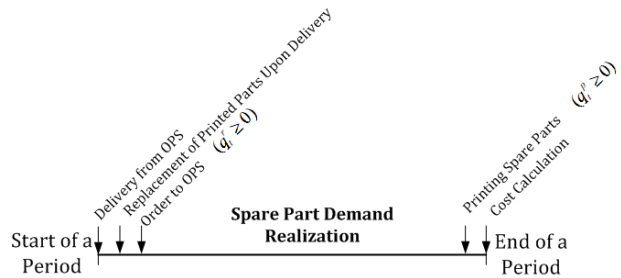


Figure 3. Event order within a review period

At each period of the planning horizon, a periodic cost function in (3), consisting of acquisition cost, printing cost (printing plus laser polishing), holding and downtime costs is incurred. The cost function depends on the amount of parts ordered to the original part supplier (OPS), denoted by  $q_t^o$ , parts printed at different energy densities,  $q_t^p := (q_t^{p_1}, q_t^{p_2}, \dots, q_t^{p_v})$ , and the number of working printed parts at different quality levels denoted by  $\bar{m}$ .

If an original spare part is held at inventory for one period, holding cost is incurred with rate  $h$ . When a capital product stays down for a period due to the lack of available (original or printed) parts, then downtime cost with a rate of  $b$  is incurred. Assuming each machinery has a single spare part, then the conditional expectation of holding and downtime cost of a machinery can be expressed with (3).

$$L(y, q^p, d) = h(y - d)^+ + b(d - y - q^p)^+, \quad (3)$$

where  $\bar{d} = (d_0, d_1, \dots, d_v)$ . On the right-hand-side of the equation, the first term of (3) is the amount of excess inventory at the end of a period whereas the second term is the total downtime cost at the same period given that the amount of original parts broken during a period is  $d_0$  and the number of broken parts from other quality levels are  $d_i, i = 1, 2, \dots, v$ . Mathematical models for the optimum cost of printing and acquisition are given in (4) and (5).

$$\begin{aligned}
V_t(\bar{q}_t^r, y_t, m_0, \bar{m}) = & \min_{q_t^r \geq 0} \left\{ c^r q^r \right. \\
& + \left( y_t + q_{t-lt}^r \right) \wedge \sum_{i=1}^v m_i \Big) \psi \\
& + E \left[ G \left( \bar{q}_{t+1}^r, y_t + q_{t-lt}^r \right. \right. \\
& \left. \left. - \left( y_t + q_{t-lt}^r \right) \wedge \sum_{i=1}^v m_i \right), m_0 \right. \\
& \left. \left. + \left( y_t \right. \right. \right. \\
& \left. \left. \left. + q_{t-lt}^r \right) \wedge \sum_{i=1}^v m_i \right), \bar{m}, D^o, \bar{D}^p \right] \Big\}, \quad (4)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_t(\bar{q}_{t+1}^r, y_t, m_0, \bar{m}, d^o, \bar{d}^p) \\
= & \min_{\substack{q_t^r \geq 0, \\ (d^o + \sum_{i=1}^v d^{p_i} - y)^+ \geq \sum_{i=1}^v q_t^{p_i}}} \left\{ \sum_{i=1}^v c^{p_i} q_t^{p_i} \right. \\
& + L \left( y, \sum_{i=1}^v q_t^{p_i}, d^o + \sum_{i=1}^v d^{p_i} \right) \\
& + \alpha V_{t+1} \left( \bar{q}_{t+1}^r, y - (d^o + \sum_{i=1}^v d^{p_i} \right. \\
& \left. \left. - \sum_{i=1}^v q_t^{p_i} \right), m_0 - (d^o - (y)^+)^+, \bar{m} \right. \\
& \left. \left. - \bar{d}^p + \bar{q}_t^p \right) \right\}. \quad (5)
\end{aligned}$$

The boundary condition for recursive equations (4) and (5) is  $V_T(\bar{q}_T^r, y_T, m_0, \bar{m}) = 0$  for all parameters of the function.

Equation (4) gives the minimization that yields the optimum order to the OPS,  $q_t^r$ , whereas the minimization in (5) gives the optimum printing decisions, denoted by  $\bar{q}_t^p := (q_t^{p_i}, i = 1, 2, \dots, v)$  where  $q_t^{p_i}$  is the amount of printed and polished parts using laser density level  $\xi_i$ . The reason behind optimizing these two decisions in separate minimizations is that part printing takes place after demand realization whereas, orders to OPS are placed at the beginning of a period. Therefore, the number of printed parts is a deterministic outcome of the printing policy whereas orders to OPS are placed using the expected cost.

The optimum cost function  $V_t(\bar{q}_t^r, y_t, \bar{m})$  has three parameters: The first parameter is the outstanding order vector  $\bar{q}_t^r := (q_{t-lt}^r, q_{t-lt+1}^r, \dots, q_{t-1}^r)$  including previous orders that have not been delivered. The second parameter  $y_t$  is the inventory level at the beginning of period  $t$ , whereas the third parameter is the vector  $\bar{m} := (m_1, m_2, \dots, m_v)$  including the amount of printed parts at quality levels  $1, 2, \dots, v$ .

The minimization in (4) yields the optimum order to OPS. The first term in this minimization is the acquisition cost,  $c^r q_t^r$ , whereas the second term represents the cost of changing printed parts upon delivery of original parts (Figure 3). The amount of

changed parts is the minimum of total available original part inventory and the amount of printed parts at work,  $(y_t + q_{t-lt}^r) \wedge \sum_{i=1}^v m_i$ . The total cost of changing parts before they break, which is the product of the total number of parts changed and the cost rate ( $\psi$ ), can be seen as the substitution cost of using (lower quality) printed parts instead of original part demand. The third term in the minimization gives the expected cost of printing spare parts in case of inventory shortage at the end of period  $t$ .

Given the amount of broken original and printed parts, denoted by  $d^o$  and  $\bar{d}^p := (d^{p_i}, i = 1, 2, \dots, v)$ , and the vector of printed parts at work,  $\bar{m}$ , the summation of printing cost and the expected cost from future periods is denoted by  $G_t(\bar{q}_{t+1}^r, y_t, \bar{m}, d^o, \bar{d}^p)$ . The first parameter of this conditional expectation is the outstanding order vector  $\bar{q}_{t+1}^r = (q_{t-lt+1}^r, \dots, q_{t-1}^r, q_t^r)$ . Note that printing decision is made after the delivery of  $q_{t-lt}^r$  and the placement of  $q_t^r$  (Figure 3) so, the pipeline vector is already updated from  $\bar{q}_t^r$  to  $\bar{q}_{t+1}^r$ . The second and the third parameters of the function are the inventory level at the beginning of period  $t$  and the amount of original parts at work at the beginning of period  $t$ . Similarly, the amount of printed parts (at different quality levels) are denoted by the vector  $\bar{m}$  at the beginning of period  $t$ . Importantly, third and fourth parameters of the function  $G_t(\cdot)$  in (5) are  $m_0 + (y_t + q_{t-lt}^r) \wedge \sum_{i=1}^v m_i$  and

$$\begin{aligned}
\bar{m} := & \left( (m_1 - q_{t-lt}^r)^+, (m_2 \right. \\
& \left. - (q_{t-lt}^r - m_1)^+), \dots, \left( m_v \right. \right. \\
& \left. \left. - \left[ (q_{t-lt}^r - \sum_{i=1}^{v-1} m_i)^+ \right]^+ \right) \right) \quad (6)
\end{aligned}$$

Recall that the third parameter gives the number of original parts at the beginning of a period. After the replacement (upon delivery), the amount of printed parts is denoted by  $\bar{m}$  in (4). The last two parameters of the function  $G_t(\cdot)$  are random amount of broken parts.

Total cost of printing is minimized through the vector  $\bar{q}_t^p$ . The minimization in (5) is subject to two constraints: The first constraint is the positivity of  $q_t^{p_i}, i = 1, 2, \dots, v$ . The second constraint assumes that the total number of printed parts cannot be larger than the shortage of spare parts after the demand realization. This constraint is due to our assumption of preclusion of printing to stock. Under the assumption of on-demand production of spare parts with a 3D-printer that can work infinitely fast, inventory holding cost of printed parts becomes redundant.

The first term of the minimization gives the total cost of printing spare parts whereas the function  $L(y, \sum_i q_t^{p_i}, d^o + \sum_i d^{p_i})$  yields the cost of inventory holding and downtime costs. The last term,  $V_{t+1}(\bar{q}_{t+1}^r, y - d^o - \sum_i d^{p_i} + \sum_{i=1}^v q_t^{p_i}, m_0 - (d^o - (y)^+)^+, \bar{m} - \bar{d}^p + \bar{q}_t^p)$ , in the minimization yields the optimum discounted cost starting from period  $t + 1$ . In this term, the first parameter represents the pipeline vector. The second parameter gives the total amount of spare parts inventory that will be available starting from period  $t + 1$ . Note that this formulation of problem allows the possibility of not printing spare parts at the period of shortage. Therefore, the second parameter of the recursive function  $V_{t+1}(\cdot)$  might be negative which indicates the number of capital products that are not working at beginning of period  $t+1$ . The third input parameter of  $V_{t+1}(\cdot)$  is the amount of original parts after demand realization and the usage of available inventory. This variable is denoted by  $m_0 - (d^o - (y)^+)^+$ . The last parameter of  $V_{t+1}(\cdot)$  is the number of printed parts at the beginning of the next period, denoted by  $\bar{m} - \bar{d}^p + \bar{q}_t^p$ .

One important feature of the mathematical model in (4) and (5) is that its state space can be decomposed into two subregions. Since printed parts are replaced upon delivery of original parts and print-to-stock is not allowed, the system can be found in one of the following two states at the beginning of any period in the planning horizon: Either there is positive number of original parts in stock and all capital products are working with original part ( $y_t > 0, m_0 = N$  and  $\bar{m} = 0$ ) or original part inventory is empty and there are some printed parts working ( $y_t = 0, \exists i \text{ s.t. } m_i > 0, i > 1$ ) for the state space  $(\bar{q}_t^r, y_t, m_0, \bar{m})$ . This decomposition of the state space is also utilized by Westerweel *et al.* [9].

In this study, we conduct numerical experiments using (3-5) in order to understand the characteristics of the optimal policy that controls the production of spare parts using additive manufacturing. Also, we would like to investigate the effect of using a larger number of quality levels (higher  $v$ ), which will allow finer control over the system, on total cost.

### 2.2. Methods

In this study, the mathematical models (3-5) are analyzed using meticulously designed numerical experiments in order to explore the optimum inventory control policy. In addition, we would like to understand the effect of increasing the number of laser energy levels on total cost. This investigation indicates the potential cost benefit of laser polishing for on-demand production of spare parts of a constant number of capital products at work.

To this end, the recursive equations (3-5) are coded in C++ with the parameter setting in Table 1. To avoid

violation of the assumption of  $b \geq \psi$ , we remove 24 parameter combinations from a test bed of 192 instances. The resulting test bed consists of 168 different parameter combinations.

**Table 1.** Parameter setting for numerical experiments

horizon ( $T$ )	$p$	$c^r$	$c_0$	$h$	$\gamma$	$b$	$\psi$	$v$
50	0.5	100	10	2.5	0.5	300	50	1
100				5	0.4	200	100	3
					0.3		200	
							300	

In this parameter setting,  $c^r$  represents the acquisition cost of the regular supplier whereas  $c_0$  is the cost of printing without any laser polishing. In our numerical experiments, we consider three different laser energy densities which are 100, 200, and 300 J/cm<sup>2</sup>. For these energy densities, calculated total printing cost and reliability levels are given in Table 2 where  $\tilde{p}(\xi_i)$  are calculated using parameters values  $a = 3, r = 0.01$  and  $s = -10^{-5}$  similar to the model suggested by Chang *et al.* [7].

**Table 2:** Calculated parameter levels for different laser energy densities ( $\xi_i$ )

$\xi_i$	$\tilde{p}(\xi_i)$	$c^{p_i}$		
		$\gamma = 0.5$	$\gamma = 0.4$	$\gamma = 0.3$
100	0.75	100.00	63.10	39.81
200	0.70	141.42	83.26	49.01
300	0.66	173.21	97.91	55.35

For each parameter combination, the recursive equations (4) and (5) are numerically solved by the value iteration algorithm and backward induction [10] on a finite state space of  $\bar{\mathbf{Q}} \times \bar{\mathbf{N}}$ , where  $\bar{\mathbf{Q}} = \{(q_{t-1}^r, y) : 0 \leq q_{t-1}^r \leq N, 0 \leq y \leq D_{max}^\epsilon\}$  and  $D_{max}^\epsilon = \max\{d : \Pr\{D \geq d\} < \epsilon\}$ . In our calculations,  $\epsilon = 0.001$ . Note that such a truncation of the demand distribution, which is also used by [11], is a simplification for avoiding the common problem of *curse of dimensionality* in dynamic programming solutions.

In these runs, we primarily observe the optimum control policy's ordering decisions to the regular supplier,  $q_t^r$ , and printing decisions at quality level  $i$ , denoted by  $q_t^{p_i}$ , for all  $i$ . Also, we are interested in the optimum selection of a quality level (optimum usage of laser energy density for polishing) for on-demand production of spare parts. In the following section, the structure of commonly observed control policy in our numerical experiments are presented.

### 3. Results

In our numerical investigation, we observe the effect of different model parameters on total cost as well as the structure of the optimal control policy for original parts inventory. In this section, we first present our overall results and intuition into the problem derived from these analyses. Next, we discuss the structure of the optimal policy.

### 3.1. Overall results

In our analysis, we find that cost of 3D-printing is the most important factor that determines the primary source of supply. Specifically, in our numerical experiments we find that when  $\gamma = 0.3$  or  $\gamma = 0.4$ , the optimum action is to choose to satisfy spare parts demand using additive manufacturing. Interestingly, all of these parts are printed at the lowest quality level where laser energy density is set to 100. When  $\gamma$  is set to 0.3 or 0.4, total cost of producing a printed part is less than the original part as  $c^r = 100$  (Table 2). When  $\gamma = 0.5$ , the combined use of printing and original parts takes place in the optimum policy. This can be seen in Table 3.

Furthermore, in all of our numerical experiments we find that the optimal cost is invariant to  $b$  since on-demand production of spare parts prevents having an unsatisfied demand during the entire planning horizon (Table 3). This feature of the optimal policy is explained in detail in the following section.

**Table 3:** Average optimum costs for different values of  $b$ ,  $\psi$  and  $\gamma$ .

		$b$		$\gamma$		
		200	300	0.3	0.4	0.5
$\psi$	50	28509	28509	18177	28809	38541
	100	28767	28767	18177	28809	39314
	200	29201	29201	18177	28809	40616
	300		29564	18177	28809	41707

Recall that the number of broken parts in a given review period is a random variable and the original spare parts inventory and 3D printing decisions are made according to a control policy. In the mathematical model given in (4-5), we consider a finite horizon cost minimization problem where decision for  $q_t^r$  is followed by  $q_t^{pi}$  for all  $i$ . The mathematical structure of the optimum control policy is presented in the following subsections.

### 3.2. Structure of the optimum on-demand spare parts production

To understand the mathematical structure of the optimum printing policy, we conduct a mathematical analysis of the model in (4-5). The following result, obtained from these analyses, shows the optimum decision for  $t = T$  (the end of planning horizon).

**Proposition 2:** *At the end of the planning horizon, given that the total number of broken parts (from all quality levels) is  $d := d_0 + \sum_i^v d_i$ , the optimal policy of laser polishing is  $q_T^{p1} = (d - y)^+$ .*

**Proof:** Assume that  $V_T(\cdot) = 0$  for all parameters. For  $t = T$ ,

$$G_T(\bar{q}_{T+1}^r, y_T, m_0, \bar{m}, d^o, \bar{d}^p) \quad (7)$$

$$= \min_{\substack{q_T^r \geq 0, \\ (d^o + \sum_i d_i^{pi} - y)^+ \geq \sum_{i=1}^v q_T^{pi}}} \left\{ \sum_{i=1}^v c^{pi} q_T^{pi} + L \left( y, \sum_i q_T^{pi}, d^o + \sum_i d_i^{pi} \right) \right\}.$$

This implies for a given that the total number of breakdowns is  $d$  the function in the minimization is:

$$\sum_{i=1}^v c^{pi} q_T^{pi} + h(y - d)^+ + \left( d - y - \sum_i q_T^{pi} \right)^+. \quad (8)$$

If  $y \geq d$ , then the constraint of the minimization leads to  $\sum_i q_T^{pi} = 0 \Rightarrow q_T^{pi} = 0, \forall i$ . If  $y < d$ , then minimization leads to  $\sum_i q_T^{pi} = d - y$ . Hence,  $\sum_i q_T^{pi} = (d - y)^+$ . Since the cost is increasing in  $i$ ,  $q_T^{pi} > 0$  is suboptimal for  $i > 1$ . Q.E.D.

Proposition 2 implies that the optimum policy prints parts from the worst quality level (no laser polishing) as it is the cheapest option. This result is quite intuitive in the sense that the end of the planning horizon, there is no point of increasing quality levels of parts in exchange of extra cost.

Importantly, we realized that the result in Theorem 1 also holds for periods before the end of the planning horizon, i.e.  $t < T$  in our numerical experiments. Our detailed investigation into our numerical results reveals that this result primarily stems from our assumption on the exchange of spare parts upon delivery of original parts together with uncapacitated (capacity equal to infinity [12]) OPS. In our system, spare part production with 3D-printing is used in case of the shortage of original parts during maintenance of capital products. Since we assume that OPS is capacitated, these shortages mainly occur due to unexpected spare parts demand in previous or current periods and they are rare. Also, delivery of original parts in pipeline triggers replacements. Therefore, in this system, 3D printing is used as a temporary solution to avoid costly downtimes of capital products and using laser polishing does not create any additional cost reduction.

### 3.3. Structure of the optimum order to OPS

Given that in case of shortage spare parts are printed after the demand realization, the control of original part inventory resembles to classical lost sales problem in the inventory control literature [13] depending on the magnitude of substitution cost. In lost sales problems, customers refuse to wait for delivery of products and leave without buying anything when they cannot find their desired product in stock. The inventory control decisions are made based on the trade-off between costs of lost sales and inventory holding. In our problem setting, printed spare parts stand for lost sales from the perspective



of the inventory manager of original spare parts. The cost of lost sales is equal to  $c^{pi}$  for some  $i$ . This equivalence between the lost sales problem and our problem setting can be seen from [14] for  $\psi = 0$ . As an extra cost element of using 3D printing in case of shortage,  $\psi$  significantly changes the structure of the optimal policy in our problem. To explore these changes, we extend the test bed in Table 1 with new parameter combinations of  $\psi$  and  $b$ . We respectively present results of our numerical experiments for low and high values of  $\psi$  below. In these expositions, we utilized the decomposition of the state space in Section 2. We first explained the optimal orders to OPS when  $y_t = 0$  and  $\bar{m} \neq 0$ . Next, we present the structure of the optimal policy when  $y_t > 0$  and  $m_0 = N$ .

### 3.3.1. The optimum policy when $\psi/b$ is close to 0

In case of low substitution cost, which is incurred due to replacement upon delivery, the summation of printing and substitution cost would be the cost of losing customer in a regular, single-supplier inventory control problem. The optimal control policy of this case has a state-dependent structure in the sense that the total amount of existing inventory level and ordered quantity,  $y_t + q_{t-lt}^r + q_t^r$ , also known as inventory position after ordering, is small for low values of  $y_t + q_{t-lt}^r$  and they are equal to base stock policy for moderate and large values of the summation. Note that the base stock policy is the optimum control policy for inventory control problems where unsatisfied demand is backlogged [12]. The optimal ordering policy to OPS places smaller orders than the base stock policy for low levels of inventory due to the fact that low inventory level leads to shortage which will be satisfied with 3D printing within the same period before the delivery of orders placed in the current period. On the other hand, in case of backlogged demand and a single supply source, where the base stock policy is optimal, unsatisfied demand is carried to the next period and keeps creating backlog cost until it is satisfied with new deliveries. This difference between the optimal orders to OPS for  $y_t = 0$ ,  $\bar{m} \neq 0$  and the base stock policy is depicted in Figure 4 for  $v = 3, T = 50, b = 300, \psi = 50, h = 2.5, \gamma = 0.5$  and  $N = 10$ .

In Figure 4, optimal  $q_t^r$  for different  $y_t$  levels are given for two different  $\bar{m}$  vectors which are  $(1,9,0,0)$  and  $(9,1,0,0)$ . The first vector represents a case where only one of  $N = 10$  of machines works with an original part while the rest works with parts printed without laser polishing. The second vector represents the case with nine original and one printed parts. Obviously, the optimum policy generates the same orders with the base stock policy with the order-up-to level being equal to 21, which is denoted by  $BS(21)$ , when the existing inventory level is larger than equal to 10 for the first vector. For the second vector, the optimum policy is much closer to the base stock policy as the optimum policy generates the

same order sizes when the inventory level is larger than equal to 3. The difference between the two part vector is due to the fact that some of existing inventory level will be used to replace printed parts at work and remaining ones will be available for the satisfaction of broken spare parts within the review period when the number of printed parts at work is higher (as in  $\bar{m}=(1,9,0,0)$ ).

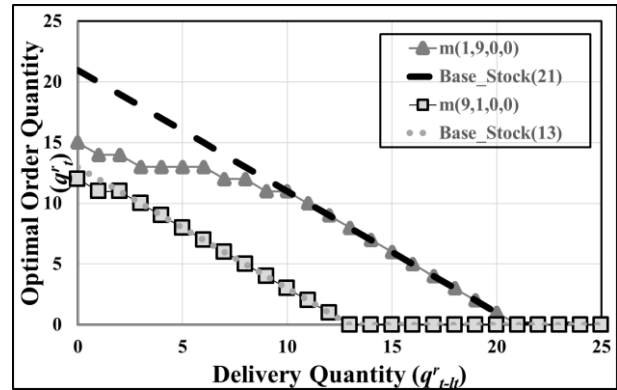


Figure 4. Difference between optimal ordering policy to OPS and the base stock policy for  $v = 3, T = 50, b = 300, \psi = 50, h = 2.5, \gamma = 0.5, N = 10, lt = 1, y_t = 0$  and  $\bar{m} \neq 0$ .

When there is a positive amount of original spare parts in stock (and all capital products are working with original parts  $N = 0$ ), the structure of the optimal policy is much closer to the base stock policy as depicted in Figure 5. In fact, when there are some parts in the pipeline ( $q_{t-lt}^r$ ), the optimal policy orders exactly the same with  $BS(12)$ . When there are no parts in the pipeline, the optimal policy is also the same with  $BS(12)$  except  $y_t = 0$ .

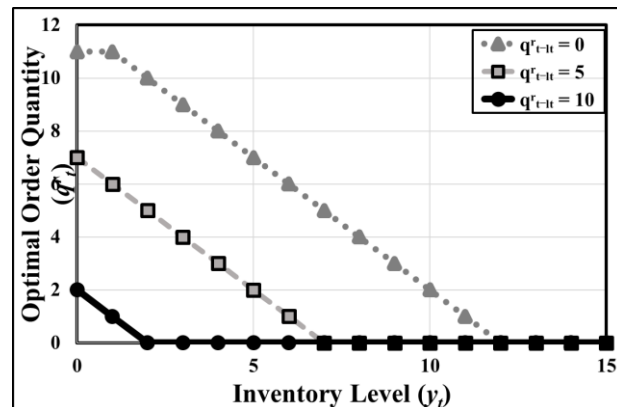
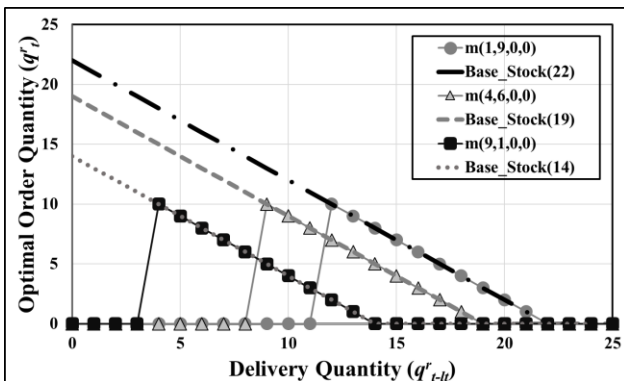


Figure 5. Difference Between Optimal Ordering Policy to OPS for  $v = 3, T = 50, b = 300, \psi = 50, h = 2.5, \gamma = 0.5, m_0 = N = 10$  and  $lt = 1, y_t > 0$  and  $\bar{m} = 0$ .

### 3.3.2. The optimum policy when $\psi/b$ is close to 1

When  $\psi/b$  is close to 1, then the structure of the state-dependent optimal policy significantly changes. When the original part inventory is empty  $y_t = 0$  and  $\bar{m} \neq 0$ , the optimal policy behaves differently depending on the value of  $t$  and  $q_{t-lt}^r$ . During the early periods of the planning horizon ( $\frac{t}{T} < 0.75$ ), the optimum policy is similar to the concave decreasing curve given in Figure 4, i.e. order according to  $BS(\cdot)$ .

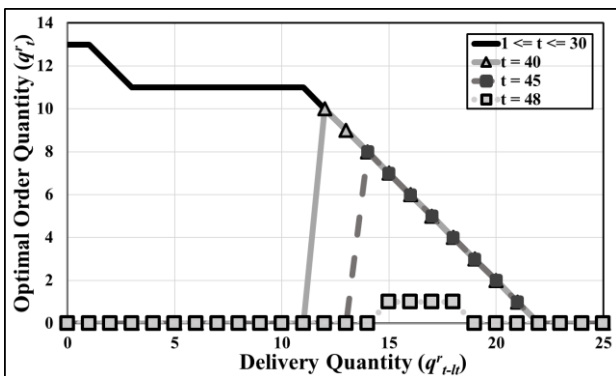
for large values of  $q_{t-lt}^r$  and order less than  $BS(.)$  which we call *correction due to printing*. In case of  $y_t > 0$  and  $\bar{m} = 0$ , the structure of the optimal policy is also the same with Figure 5 for different values of  $y_t$ . Towards the end of the planning horizon ( $0.75 \leq \frac{t}{T}$ ), the optimum policy orders nothing to OPS for low value of  $q_{t-lt}^r$  whereas orders according to BS for moderate or large values of  $q_{t-lt}^r$ . As can be seen in Figure 6, ordering threshold depends on the number of printed parts at work. When there is one printed part in the system, the optimal policy orders according to  $BS(14)$  for  $q_{t-lt}^r \geq 4$ . When the number of printed parts is equal to nine, then ordering with  $BS(12)$  takes place for  $q_{t-lt}^r \geq 12$  (Figure 6).



**Figure 6.** Optimal Ordering Policy to OPS for  $v = 3, T = 50, b = 300, \psi = 150, h = 2.5, \gamma = 0.5, N = 10$  and  $lt = 1, y_t = 0$  and  $\bar{m} = 0$ .

Dependence of the optimal policy on the remaining number of periods is also depicted in Figure 7 for  $\bar{m} = (1,0,0,9)$ . Towards the end of the planning horizon, orders to OPS significantly decreases in the optimum policy and production of spare parts using additive manufacturing becomes the main source of spare parts in the system.

Similar to Section 3.3.1, when there is a positive amount of original parts in the system, the structure of the optimal policy is much closer to  $BS(.)$  as in Figure 5. There is only a minor correction in case of  $q_{t-lt}^r = y_t = 0$ . The rest of the orders are linearly decreasing in the inventory position before ordering, i.e.  $q_{t-lt}^r + y_t$ .



**Figure 7.** Optimal Ordering Policy to for  $v = 3, T = 50, b = 300, \psi = 150, h = 2.5, \gamma = 0.5, N = 10$  and  $lt = 1, y_t = 0$  and  $\bar{m} = (1,0,0,9)$ .

#### 4. Discussion and Conclusion

In this study, we consider a problem setting where spare parts can be produced on-demand using additive manufacturing at a location very close to the working site of a finite number of capital products. Capital products require regular maintenance in order to stay in operation and spare parts are the primary input of these maintenance activities.

Recently, additive manufacturing, specifically 3D printing, is shown to be quite beneficial for spare parts inventory control as it allows on-demand production of spare parts instead of ordering them to OPS [9]. Since such orders are usually delivered after a positive lead time, maintenance companies have to hold spare parts inventory in order to avoid long downtimes of capital products which might lead to loss of customers or failure to satisfy service commitments.

The main drawback of using printed spare parts is that they usually fail quicker than the original ones. This is due to their less favorable mechanical properties, and in particular, fatigue life. A factor significantly affecting reducing fatigue life and thus reliability of a product is surface quality. Therefore, improving surface quality of printed parts can mitigate the difference in reliabilities of original parts and printed parts. Laser polishing has been shown to be a quick and effective method to improve surface quality of printed parts by reducing the surface roughness through eliminating surface waviness caused by the staircase nature of 3D printing process. However, effectiveness of this post-production technique has been shown to be significantly affected by its technical parameters such as laser energy density, a factor that is dependent on laser scan speed and laser power [8]. From the perspective of manufacturing economics, laser polishing is a technique that can increase the reliability of a spare part in exchange of an additive cost of polishing. Hence, parameters of laser polishing (laser power & speed) are decision variables which should be optimized together with other cost elements.

In this study, we consider the problem of joint optimization of inventory management and laser energy density selection in order to decrease the total cost of holding, printing, polishing, and downtime costs. To this end, we develop a recursive, two-stage mathematical model that aims to minimize total discounted cost over a finite planning horizon. We utilize this mathematical model in order to develop exploratory analysis of optimum control policies which are difficult to prove mathematically. Furthermore, we numerically analyzed the effect of having multiple laser energy density level on total cost and control policy. In these analyses, we find that having multiple levels of laser density has no effect on total cost, since in the problem setting spare parts

are replaced with their originals upon delivery from OPS before their failures. Such a preventive replacement strategy might be plausible for mission critical systems such as military sites or aircraft carriers.

Importantly, the sum of exploratory analyses and results presented in this study is an initial step towards rigorous mathematical proofs for optimum control policies of a manufacturing/inventory system consisting of additive manufacturing, laser polishing, and inventory control elements. In our future research, we concentrate on deriving analytical characterization of the numerical results presented here.

## References

- [1] Bellini, A., Güçeri, S. 2003. Material Characterization of Parts Fabricated Using Fused Deposition Modeling. *Rapid Prototyping Journal*, 9(4), 252-264.
- [2] Pandey, P.M., Reddy, N.V., Dhande, S.G. 2003. Improvement of Surface Finish by Staircase Machining in Fused Deposition Modeling. *Journal of Materials Processing Technology*, 132(1-3), 323-331.
- [3] Lee, K., Jee, H. 2015. Slicing Algorithms for Multi-Axis 3-D Metal Printing of Overhangs. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 29(12), 5139-5144.
- [4] Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D., Li, H. 2015, A Multi-Bead Overlapping Model for Robotic Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM). *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 31, 101-110.
- [5] Ma, C.P., Guan, Y.C., Zhou, W. 2017. Laser Polishing of Additive Manufactured Ti Alloys. *Optics and Lasers in Engineering*, 93, 171-177.
- [6] Maiya, P.S., Busch, D.E. 1975. Effect of Surface Roughness on Low-Cycle Fatigue Behavior of Type 304 Stainless Steel. *Metallurgical Transactions A*, 6(9), 1761.
- [7] Chang, C.S., Chen, T.H., Li, T.C., Lin, S.L., Liu, S.H., Lin, J.F. 2016. Influence of Laser Beam Fluence on Surface Quality, Microstructure, Mechanical Properties, and Tribological Results for Laser Polishing of SKD61 Tool Steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 229, 22-35.
- [8] Perez Dewey, M., Ulutan, D. 2017. Development of Laser Polishing As an Auxiliary Post-Process to Improve Surface Quality in Fused Deposition Modeling Parts. *ASME 2017 Proceedings. https://doi.org/10.1115/MSEC2017-3024.*
- [9] Westerweel, B., Basten, R., den Boer, J., van Houtum, G.-J. 2018. Printing Spare Parts at Remote Locations: Fulfilling the Promise of Additive Manufacturing. Working paper. Eindhoven: Eindhoven University of Technology.
- [10] Bertsekas, D.P. 1995. *Dynamic programming and optimal control*, Vol 1. Athena scientific. Belmont, MA.
- [11] Hekimoğlu, M., Van der Laan, E., Dekker R., 2018, Markov-Modulated Analysis of a Spare Parts System with Random Lead Times and Disruption Risks, *European Journal of Operational Research*, 269 (3), 909-922.
- [12] Porteus, E.L. 2002. *Foundations of stochastic inventory theory*. Stanford University Press.
- [13] Zipkin, P. 2008. On the structure of lost-sales inventory models. *Operations Research*, 56(4), 937-944.
- [14] Sheopuri, A., Janakiraman, G., Seshadri, S. 2010. New Policies for the Stochastic Inventory Control Problem with Two Supply Sources. *Operations Research*, 58(3), 734-745.