



ISSN 2564-7377 (Online)



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

**KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ**

Cilt 10 Sayı 2

2020

Volume 10 Issue 2



K F B D

<http://www.dergipark.gov.tr/kfbd>



Cilt 10 Sayı 2
Volume 10 Issue 2 2020

ISSN 2564-7377 (Online)



KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Giresun University
Institute of Natural Sciences

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences

Cilt 10, Sayı 2, Aralık 2020
Volume 10, Issue 2, December 2020

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından yayınlanan uluslararası hakemli bir dergidir. Karadeniz Fen Bilimleri dergisi 2010 yılından itibaren yılda iki kez yayınlanan hakemli ve akademik bir dergidir. Dergimizde mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki bilimsel makaleler yayınlanır. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez yayınlanan hakemli akademik bir dergidir. Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır. Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir. Yayınlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayınlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir. Kabul edilen eserin yayınlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir. Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiç bir ücret talep edilmez. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir.

About The Journal

The Black Sea Journal of Sciences is an international peer reviewed journal published by Giresun University's Institute of Science and Technology. The Black Sea Journal of Sciences peer-reviewed academic journal that has been biannually published since 2010. Our journal publish papers within engineering and the basic sciences. The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published biannually in June and December. Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research. Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidentially from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor. Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content. Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date. The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge. The Black Sea Journal of Sciences has an open access policy.

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Yılmaz CAN

Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief

Doç. Dr. Bahadır KOZ
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

Yardımcı Editörler / Assistant Editors

Dr. Öğr. Üyesi Selin KALKAN
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yasemin HACIOĞLU
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ
Giresun Üniversitesi

Uluslararası Editörler / Regional Editors

Ricardo Perez Enriquez
Kuzeybatı Biyolojik Araştırma Merkezi, Meksika
Dr. Salar ALİ
Baltistan Skardu University, Pakistan
Dr. Stephan KOVALYSHYN
Lviv National Agrarian University, Ukraine
Dr. Anca Nicoleta SUTAN
Pitesti University, Romania
Dr. Muhammad Fahad Sardar
Ziraat Bilimleri Akademisi, Çin
Dr. Shinji UEHARA
National Research Inst. of Fisheries Sci., Japan

Alan Editörleri / Field Editors

Doç. Dr. Bahadır KOZ
Doç. Dr. Seydahmet ÇAY
Doç. Dr. Mehmet Soner ENGİN
Doç. Dr. Onur Özdal MENGİ
Doç. Dr. Fulya AYDIN TEMEL
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ
Dr. Öğr. Üyesi Selin KALKAN
Dr. Öğr. Üyesi Yasemin HACIOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Serdar SOYLU
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÇELİK
Dr. Öğr. Üyesi Selçuk ATASOY
Dr. Öğr. Üyesi Serdal KAYA
Dr. Öğr. Üyesi Volkan BAŞER
Dr. Öğr. Üyesi Murat GÜL

Mizanpaj Editörleri / Manuscript Editors

Doç. Dr. Arzu AYDIN UNCUMUSAOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Yazışma Adresi / Correspondence Address

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimlerle Enstitüsü
Güre Yerleşkesi 28200 / Giresun
Tel: 0 (454) 310 10 87
E-mail: kfbd@giresun.edu.tr
Web: <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

Dil Editörleri / Language Editors

Öğr. Gör. Öznur GÜLER
Öğr. Gör. Yasin BİÇER

İstatistik Editörleri / Statistical Editors

Prof. Dr. Erol EĞRİOĞLU
Doç. Dr. Eren BAŞ

Editör Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Alp Yalçın TEPE
Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL
Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK
Prof. Dr. Elif Neyran SOYLU
Doç. Dr. Cengiz MUTLU
Doç. Dr. Hakan BEKTAŞ
Doç. Dr. Saim TOPÇU
Doç. Dr. Hasan Hüseyin AKSU
Doç. Dr. Hakan ADATEPE
Doç. Dr. İmdat İŞCAN
Doç. Dr. Mustafa Recep KAÇAL
Dr. Öğr. Üyesi Murat YOLCU
Dr. Öğr. Üyesi Şerif Ali DEĞİRMENÇAY
Dr. Öğr. Üyesi Zuhul YOLCU

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Baki HAZER (Bülent Ecevit Üniversitesi)
Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN (Amasya Üniversitesi)
Prof. Dr. Hümeysra BATI (Ondokuzmayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Metin H. ACAR (İstanbul Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Zeki AYTAÇ (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. İsmail Hakkı ALTAŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Yusuf AYYAZ (Yıldız Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Dursun SARAYDIN (Cumhuriyet Üniversitesi)
Prof. Dr. Emin KASAP (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Mithat KAYA (Marmara Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa KURT (Ahi Evran Üniversitesi)
Prof. Dr. Nazmi POLAT (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ (Uludağ Üniversitesi)
Prof. Dr. Halil İbrahim OKUMUŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager

Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Grafik-Tasarım / Graphic-Design

Dr. Öğr. Üyesi Erkan GÜLER

Redaksiyon / Redaction

Dr. Öğr. Üyesi Fikret USLUCAN

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases.

BASE, idealonline, Google Scholar, Index Copernicus, InfoBase Index, ResearchBib, SIS (Scientific Indexing Services), Akademik Dizin, Directory of Research Journals Indexing (DRJI), Directory of Open Access Journals (DOAJ) .

İçindekiler/Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

- Cam/ITO/CIS/Rubrene Heteroekleminin Yüzey ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi**
Investigation of Surface and Optical Properties of Glass/ITO/CIS/Rubrene Heterojunction
Fatih ÜNAL, Tekin İZGİ, Behzad BARIŞ, Serdar KARADENİZ 243-252
- Nevşehir City Center Spatial Analysis of Noise Pollution by Using Geographical Information System**
Nevşehir İl Merkezinde Gürültü Kirliliğinin Coğrafi Bilgi Sistemi ile Mekânsal Analizi
Erkan KALIPCI, İsmet BİLGİN, Hüseyin CÜCE 253-265
- Color/ Pattern Variation of *Cercopis vulnerata* Rossi, 1807 (Auchenorrhyncha: Cercopidae) Populations of Northwestern Turkey**
Cercopis vulnerata Rossi, 1807 (Auchenorrhyncha: Cercopidae)'nın Kuzeybatı Türkiye Populasyonlarındaki Renk/Desen Varyasyonu
Rukiye TANYERİ, Ünal ZEYBEKOĞLU 266-273
- Bartın Nehri Gölbucağı-Boğaz Kesimi Rekreatif Kullanım Amaçlı Peyzaj Tasarım Projesi**
Landscape Design Project of Gölbucağı-Bogaz District of Bartın River for Recreational Use
Nurhan KOÇAN, Nüket ANKARALI 274-289
- Evaluation of Antioxidant Activity of Sour Cherry Stalk Extracts by in Vitro Methods**
Vişne Sapı Ekstraktlarının in vitro Metotlarla Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi
Filiz UÇAN TÜRKMEN, Hatice Aysun MERCİMEK TAKCI, Fatma Esen SARIGÜLLÜ ÖNALAN 290-301
- Seri ve Paralel Elektrikli Hibrit Araçların Sayısal Simülasyon ile Karşılaştırılması**
Comparison of Series and Parallel Electric Hybrid Vehicles with Numerical Simulation
Sertan TURAN, Onur Ozdal MENGİ, Hakan ADATEPE 302-314
- Ezine Yöresel Pazarlarında Satılan Ev Yapımı Tereyağların Mikrobiyolojik Kalitesi**
Microbiological Quality of Homemade Butters Sold in Ezine Region's Bazaars
Dilvin İPEK 315-323
- Giresun İlinde Farklı Aktif kömürler Kullanılarak Havadaki BTEX-VOC Konsantrasyonlarının Belirlenmesi**
Determination of BTEX-VOC Concentrations in the Air by Using Different Active Coal in Giresun Province
Alev ELKAYA, Aysun TÜRKMEN 324-335
- Length-Weight Relationships of *Paraphanius similis* in Mamasın and Seyhan Reservoirs (Turkey)**
Mamasın ve Seyhan Barajlarında Dağılım Gösteren *Paraphanius similis*'in Boy-Ağırlık İlişkisi (Türkiye)
İrmak KURTUL, Hasan SARI 336-345
- Katmanlı Parçacıklar Kullanılarak Üretilen Bakır Esaslı Malzemelerin Karakterizasyonu**
Characterization of Copper-based Materials Fabricated Using Layered Particles
Temel VAROL, Hüseyin Can AKSA, Onur GÜLER 346-359
- Doğal Zeolitlerin Ochratoxin A Adsorpsiyon Kapasitelerinin Geliştirilmesi ve Üzüm Suyundan Ochratoxin A Uzaklaştırma İşleminde Kullanılması**
Improvement of Ochratoxin A Adsorption Capacity of Natural Zeolites and Its Use in the Removal of Ochratoxin A from Grape Juice
Levent ŞEN 360-379
- Viscum Album (Ökse Otu) Ekstrelerinin Antimikrobiyal, Antioksidan ve Antidiyabetik Etkilerinin Belirlenmesi**
Determination of Antimicrobial, Antioxidant and Antidiabetic Effects of *Viscum Album* (Mistletoe) Extracts
Dorukhan KÖSE, Filiz Gökçenaz YİĞİT, Gülüşan TUNCAY, Kadriye ÖZCAN 380-394
- Türkiye'deki Müşterilerin Akıllı Şebekelerde Yük Kaydırmaya Dayalı Talep Tarafı Yönetimine Tepkileri**
The Reactions of Customers in Turkey Towards Load Shifting Based Demand Side Management in Smart Grids
Recep ÇAKMAK, İsmail ALTAŞ 395-416

4-Floro-N-salisilidenanilinin Spektroskopik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Belirlenmesi Determining of Spectroscopic and Non-Linear Optical Properties of 4-Fluoro-N-salicylideneaniline Muhammet Hakkı YILDIRIM	417-430
Tarımsal Arazi Değerlemesinde Mevcut Sorunlar ve Çözüm Yaklaşımları The Problems and Resolution Approaches in Agricultural Land Valuation Volkan BAŞER	431-442
Fotovoltaik Enerji Kaynaklı İkili Yapılı Flyback Dönüştürücünün Fuzzy-Tuned PI ve Fractional PID Tipi Denetleyicilerle Gerilim Kararlılığının Karşılaştırılması Comparison of Voltage Stability of Photovoltaic Power Source Dual Structure Flyback Converter with Fuzzy-Tuned PI and Fractional PID Type Controllers Hilmi ZENK	443-465
Sazan Balığı (Cyprinus carpio, L., 1758)'nın Yaş Tayininde 6 Farklı Kalsifiye Yapının Değerlendirilmesi Evaluation of 6 Different Calcified Structure in Age Determination of Common Carp (Cyprinus carpio, L., 1758) Zafer ARSLAN, Ramazan YAZICI	466-478
n-Tolilürenin (n= o, m, p) Yapısal, Spektroskopik ve Elektronik Özellikleri Üzerine DFT Analizleri DFT Analysis on Structural, Spectroscopic and Electronic Properties of n-Tolylurea (n = o, m, p) Nuri ÖZTÜRK	479-492
Fındık Kırma Yöntemleri ve Fırlatarak Kırma Hız Analizi Hazelnut Cracking Methods and Throwing Breaking Speed Analysis Mustafa Serkan ABDÜSSELAM, Mükrimin Ş. GÜNEY	493-500

Cam/ITO/CIS/Rubrene Heteroekleminin Yüzey ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

Fatih ÜNAL^{1*}, Tekin İZGİ², Behzad BARIŞ³, Serdar KARADENİZ⁴

Öz

Bu çalışmada, CuInSe (CIS) ince filmleri cam/ITO alttabakalar üzerine elektro-kimyasal kaplama yöntemi ile oluşturulmuştur. Cam/ITO/CIS filmlerinin yüzey morfolojilerinin ve optiksel özelliklerinin incelenmesi için AFM ve UV-VIS analizleri yapılmıştır. Analiz işlemleri bittikten sonra cam/ITO/CIS yapılarının üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile rubrene (C₄₂H₂₈) ince filmleri oda sıcaklığında ve 2,5x10⁻⁶ torr basınç altında kaplanmıştır. Elde edilen cam/ITO/CIS/rubrene heteroeklemlerinin yüzey morfolojilerinin ve optiksel özelliklerinin incelenmesi için AFM ve UV-VIS analizleri tekrar yapılmıştır. AFM analizleri sonucunda cam/ITO/CIS ve cam/ITO/CIS/rubrene yapılarının yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla; 231,6 nm ve 182,82 nm olarak belirlenmiştir. UV-VIS analizlerinde cam/ITO/CIS, ve cam/ITO/CIS/rubrene yapılarının yasak enerji aralıkları sırasıyla; 1,42 eV ve 2,07eV olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnce film, CuInSe (CIS), Rubrene.

Investigation of Surface and Optical Properties of Glass/ITO/CIS/Rubrene Heterojunction

Abstract

In this work, CuInSe (CIS) thin films were deposited on glass/ITO by electro-deposition technique. The surface microstructure, surface roughness and the band gap were analyzed using AFM and UV-VIS techniques for all glass/ITO/CIS structures. After these analyzing processes were completed, rubrene (C₄₂H₂₈) thin film was coated on glass/ITO/CIS structures by using thermal evaporation method under 2,5x10⁻⁶ torr at room temperature. Then, the analyzing processes of surface microstructure, surface roughness and the band gap were repeated. As a result of AFM analysis, surface roughness values of glass/ITO/CIS and glass/ITO/CIS/rubrene were found to be 231,6 nm and 182,82 nm, respectively. As a result of UV-VIS analysis, the band gap values of glass/ITO/CIS and glass/ITO/CIS/rubrene structures were determined as 1,42 eV and 2,07eV, respectively.

Keywords: Thin film, CuInSe (CIS), Rubrene.

¹Giresun Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Giresun, Türkiye, fatih.unal@giresun.edu.tr

²İnönü Üniversitesi, Fizik Bölümü Fen Edebiyat Fakültesi, Malatya, Türkiye, tekin.izgi@inonu.edu.tr

³Giresun Üniversitesi, Fizik Bölümü Fen Edebiyat Fakültesi, Giresun, Türkiye, behzadbaris@yahoo.com

⁴Giresun Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh. Bölümü Mühendislik Fakültesi, Giresun, Türkiye, serdar.karadeniz@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6155-7051>

²<https://orcid.org/0000-0002-4489-905X>

³<https://orcid.org/0000-0003-3041-6413>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-1792-8134>

1. Giriş

Üçlü yarıiletken bileşik olan CuInSe (CIS), doğrudan bant aralığına, yüksek soğurma verimliliğine, foto-dejenerasyonuna karşı dirençli ve iyi bir termal kararlılığa sahip olmasından dolayı öncü yarıiletken bileşikler içerisinde yer almaktadır (Kashyout, 2014; Liu, Zhang, Lai, Li, & Liu, 2009; Bari, 2006). CIS yapılar, düşük maliyetleri ile ince film güneş hücreleri arasında gelecek vadeden soğurucu materyaller olmasından dolayı öncü bileşiklerden biridir. Üretimi kolay ve üzerine gelen güneş ışınlarını soğurabilme kapasitesi yüksek olan CIS, güneş hücreleri yapımında kullanılabilen en iyi bileşikler arasındadır (Kaleli, 2017).

CIS ince filmlerinin hazırlanmasında buhar biriktirme, sıçratma (sputtering), selenizasyon ve ek olarak da elektro-kimyasal biriktirme gibi birkaç yöntem kullanılmaktadır (Ohring, 1992). Murat Kaleli ve diğerleri termal buharlaştırma yöntemi kullanarak CIS filmlerini elde ederken (Murat Kaleli, 2017), Jingxia Yang ve diğerleri elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanarak CIS filmlerini elde etmişlerdir (Yang, Jin, Li, Wang, & Chai, 2009). Elektrokimyasal kaplamanın ucuz, basit, kontrol edilebilir olması, çevreye zararlı atık bırakmaması gibi özelliklerinden dolayı ince film üretimde alternatifidir (Sanjeeviraja & Mahalingam, 1992). Elektro-kimyasal biriktirme yönteminin iki çeşidi vardır; bunlar tek adımlı ve iki adımlı elektro-kimyasal biriktirme olarak adlandırılır. Bugüne kadar tek adımlı elektro-kimyasal biriktirme ile yüksek sıcaklık, vakum kazanı gibi yüksek maliyetli, zor parametreler kullanılmadan yüksek kalitede, geniş alanlı CIS ince filmleri üretilmiştir (A.E.-H.B. Kashyout, 2014; Liu et al., 2008; Sene, Ndiaye, Dieng, Mbow, & Cong, 2009).

Rubrene (5,6,11,12 tetraphenylnaphthacene, $C_{42}H_{28}$), yük taşıyıcı mobilitesi, eksiton yayılım uzunluğu, foto-akım üretme verimliliği gibi özelliklere sahip olmasından dolayı gelecek vadeden küçük yapıları organik bir yarıiletkendir (Fumagalli, 2012). Rubrene 1960'dan beri elektrolüminesans ve kemilüminesans özellikleri ile göz önünde olan fakat keşfi 1900'lü yılların başlarına dayanan polycyclic aromatik hidrokarbondur (Bergantin, 2014). Rubrene, iki merkezi benzen (C_6H_6) halkasının her iki tarafına bağlı fenil (C_6H_5) tatracen (dört yapışık benzen halkası) temellinden oluşmuş olup, p-tipi yarıiletken özelliği sergiler (Özdemir, 2013). Erime noktası $315\text{ }^\circ\text{C}$, molar ağırlığı $532,7\text{ gr/mol}$ olan kırmızı renkli bir bileşiktir (Fumagalli, 2012). Rubrenin en önemli uygulamaları fotovoltaiik (PV) hücreler (Baris, Yuksel, Tugluoglu, & Karadeniz, 2013), ışık yayan diyodlar (LED) (Kim et al., 2007), organik alan etkili transistörler (OFET) (Chan, 2007) ve organik-inorganik heteroeklemlerdir (Uchida, Adachi, Koyama, & Taniguchi, 1999).

Rubrene organik yarıiletken bileşiği Si (Barış, 2013) ve cam (Nitta et al., 2019) alt tabanlı malzemeler üzerine büyütülmüş ve yapısal, optiksel, elektriksel ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir. Biz bu çalışmamızda organik rubrene yarıiletkenini cam/ITO/CIS alt tabanı üzerine ilk kez termal buharlaştırma yöntemi ile kapladık ve yüzeysel ve optiksel özelliklerini inceledik.

Bu çalışmada, cam/ITO/CIS/Rubrene heteroeklemlerinin düşük maliyet ile sentezlenmesi, yüzey ve optiksel özelliklerinin incelenmesi ve bunun sonucunda ise LED, fotosel, foto-sensör ve güneş pilleri gibi opto-elektronik devre elemanlarının yapımında kullanılabilecek bir alternatif malzeme olarak sunulması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

CuInSe (CIS) bileşiğinin cam/ITO alt tabaka üzerine tek adımda elektro-kimyasal kaplama ile elde edilebilmesi için gerekli öncüler, alt tabakaların hazırlanması, öncü çözeltilerin hazırlanması ve deney parametrelerinin belirlenmesi olarak sıralanır. Bunun için 6 cm² alanındaki cam/ITO alt tabakaları ilk önce ultra saf sudan geçirilmiştir. Daha sonra 250 ml'lik cam behere sabunlu su çözeltisi hazırlanmış, alt tabakalar bu çözelti içerisine yerleştirilmiş ve ultrasonik banyo içerisinde 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Daha sonra alt tabakalar çözelti içerisinden çıkarılıp ultra saf su ile iyice durulanmıştır. Durulanan alt tabakalar ayrı bir cam beherde bulunan sıvı aseton içerisine yerleştirilmiş ve ultrasonik banyo içerisinde 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Asetonla temizlik işlemi bittikten sonra alt tabakalar bir cam beherde bulunan propanol içerisine yerleştirilmiş ve yine ultrasonik banyo içerisinde 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Propanol ile temizlik işlemi bittikten sonra alt tabakaların yüzeyleri azot gazı ile kurutulmuştur.

Cu kaynağı olarak 5 mM CuCl₂ (%99,999), In kaynağı olarak 5 mM InCl₃ (%99,999), Se kaynağı olarak 10 mM H₂O₃Se (%98) ve ayrıca elektrolit çözeltisinin iletkenliğini artırmak için ise 250 mM LiCl (%99) ile 350 mM KCl (%99) kullanılmıştır.

Tek adımda elektro-kimyasal kaplama reaksiyonu için tüm çözeltilerden 14 ml kullanılmak suretiyle elektrolit miktarı 70 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektrolit çözeltisinin pH'ı HCl kullanılarak 1,9'a ayarlanmış olup, uygulama voltajı Ag/AgCl referans elektroda karşı -0,7 V olarak belirlenmiştir. Karşıt elektrot olarak 1,0x1,5 cm boyutunda Pt plaka, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu ve çalışma elektrodu olarak 6 cm² yüzey alanına sahip cam/ITO alttabakası kullanılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresince reaksiyonun gerçekleştiği hücre içerisinden 0,1 bar N₂ gazı geçirilmiştir.

Elektro-kimyasal kaplama işleminden sonra rubrene ince filmlerinin oluşturulması aşaması için cam/ITO/CIS yapıları, bir termal buharlaştırma sistemine yerleştirilmiştir. Toz halindeki rubrenenin termal buharlaştırma ile kaplama işleminde molibden (Mo) pota kullanılmıştır. Mo pota propanol ile temizlenmiş ve termal buharlaştırma işlemine başlamadan önce vakum ortamında ısıtılarak üzerinde bulunan kirlilikler uzaklaştırılmıştır. Pota ile alttabakalar arası mesafe yaklaşık 10 cm olarak belirlenmiştir. Kaplama oda sıcaklığında ve 2,5x10⁻⁶ torr basınç altında gerçekleşmiştir.

AFM analizi hava ortamında, dinamik modda, Tap 190A1-G tipi cantilever kullanılarak yapılmıştır. UV-Vis analizinde hava ve karanlık ortamda, oda sıcaklığında yapılmıştır.

Elektro-kimyasal kaplama işlemleri için Autolab marka PGSTAT128N model elektrokimyasal potentiostat/galvanostat cihazı, termal buharlaştırma ile kaplama için ise Vaksis marka PVD-MT/2M2T termal buharlaştırma ince film kaplama sistemi kullanılmıştır.

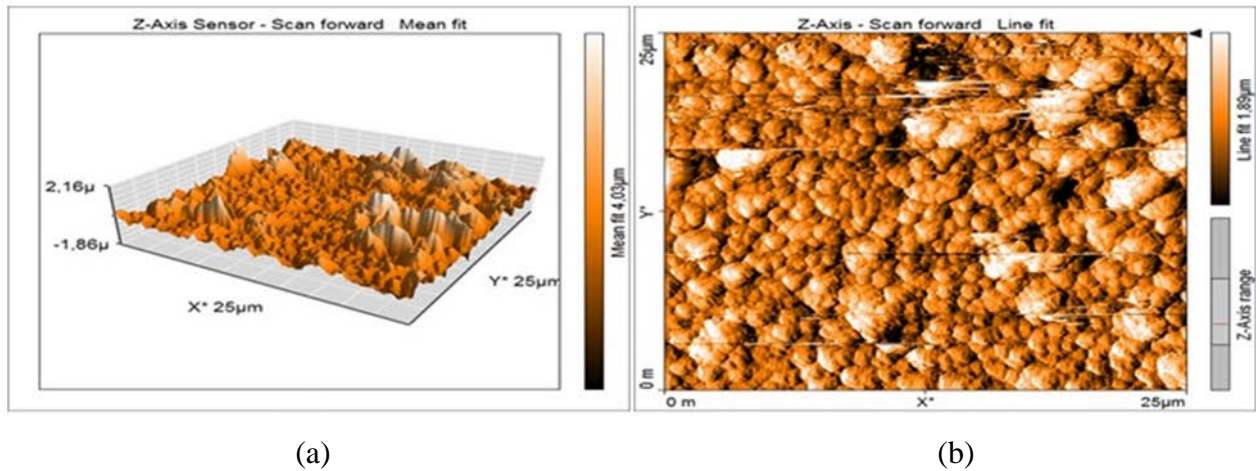
3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada elektro-kimyasal kaplama yöntemi ile elde edilen CIS inorganik yarıiletken bileşiğinin üzerine rubrene organik yarıiletken bileşikler termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır. Üretilen CIS yapılarının yüzey ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Daha sonra inorganik CIS bileşiklerinin üzerine organik rubrene ince filmlerinin kaplanması ardından heteroeklemlerin yüzey ve optiksel özellikleri yeniden incelenmiştir.

Filmlerin kalınlıkları maskeleyme yöntemi kullanılarak AFM cihazı ile belirlenmiştir. Kaplama yapılmadan önce alttabaka teflon bant ile maskelenmiş, kaplama yapıldıktan sonra teflon bant sökülmüştür. Böylece kaplanan yüzey ile kaplanmayan yüzey arasında bariz bir kalınlık farkı olduğu gözlenmiş ve AFM kullanarak üretilen ince filmlerin kalınlıkları belirlemiştir (Tae Hun, 2001). Cam/ITO üzerine büyütülen CIS ince filmlerinin kalınlığı 922 nm ve rubrene kalınlığı ise 650 nm olarak belirlenmiştir.

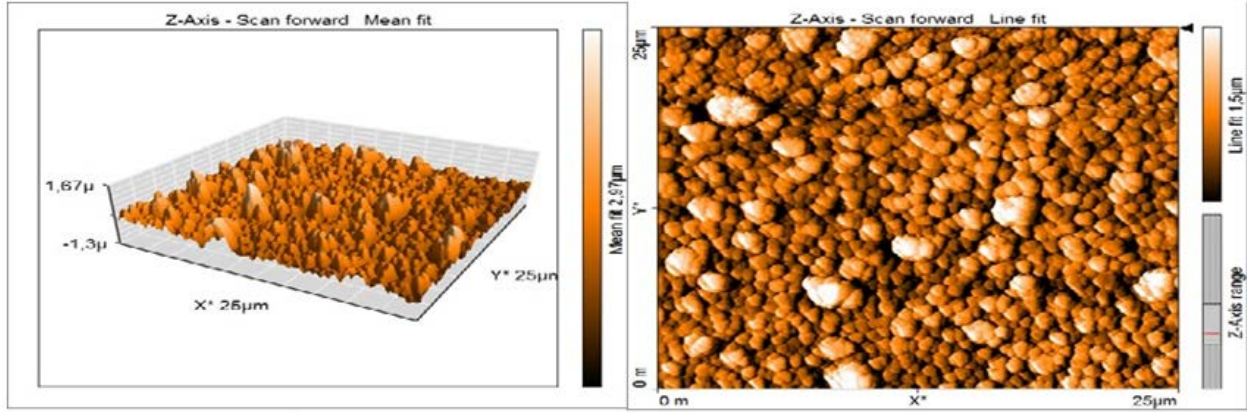
3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Cam/ITO/CIS ince filminin 25x25 μm tarama alanında ortalama pürüzlülük değeri 231,6 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 1'de cam/ITO/CIS ince filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1. Cam/ITO/CIS yapılarının AFM görüntüleri: a) 3 boyutlu ve b) 2 boyutlu.

Cam/ITO/CIS/rubrene yapılarındaki rubrene ince filminin 25x25 µm tarama alanında ortalama pürüzlülük değeri 182,82 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 2’de cam/ITO/CIS/rubrene ince filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 2. Cam/ITO/CIS/rubrene yapılarının AFM görüntüleri: a) 3 boyutlu b) 2 boyutlu

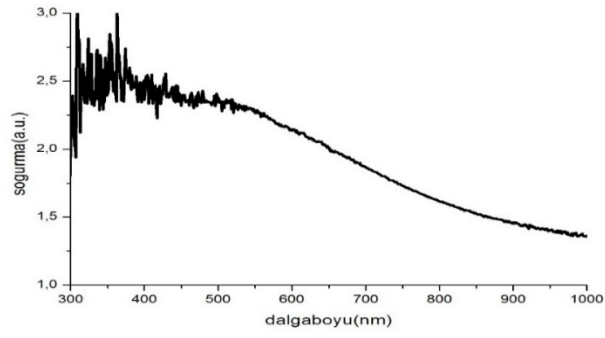
3.2. Optiksel Özellikler

Temel soğurma spektrumu yasak bant aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Soğurma katsayısı ile yasak bant arasındaki bağıntı denklem 1’de verilmektedir. Bu denklem;

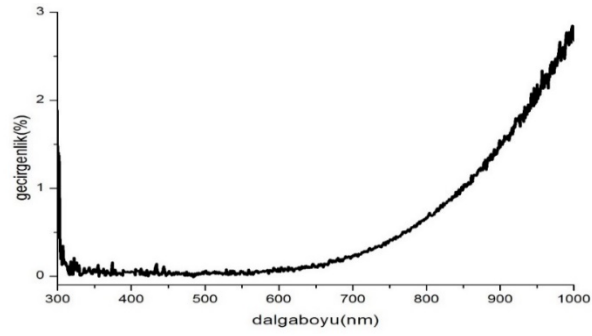
$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir. Bu yöntemde $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ ‘nin $h\nu$ ’ye göre grafiği çizilmektedir. Grafiğin lineer kısmına karşılık gelen doğrunun $h\nu$ ekseninin kestiği noktanın enerji değeri o materyalin yasak bant aralığını verir (Ilıcan, 2005). Burada n değeri, CIS (Frontini & Vazquez, 2010) ve rubrene (Chen et al., 2015) yapısının doğrudan bant aralığına sahip olduğu için ½’dir.

Şekil 3’te cam/ITO üzerine büyütülen CIS ince filmlerinin dalga boyuna bağlı optik soğurma ve optik geçirgenlik grafikleri verilmiştir. Şekil 4’de cam/ITO üzerine büyütülen CIS ince filmlerinin yasak enerji bant aralığı eğrisi verilmiştir. Cam/ITO/CIS filminin 700 nm’de optik geçirgenliği %0,22, 400 nm’de optik geçirgenliği %0,07, yasak enerji aralığının değeri ise 1,42 eV olarak belirlenmiştir.

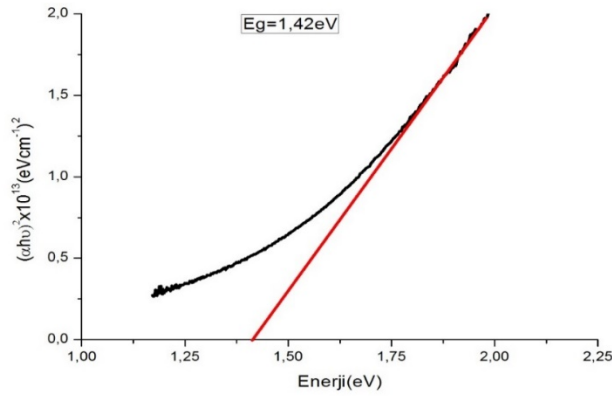


(a)



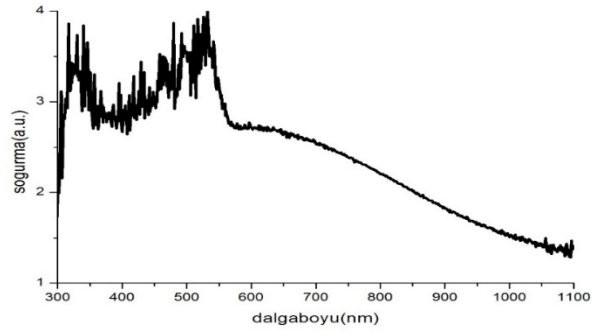
(b)

Şekil 3. Cam/ITO/CIS yapılarının dalga boyuna bağlı a) soğurma, b) geçirgenlik eğrileri.

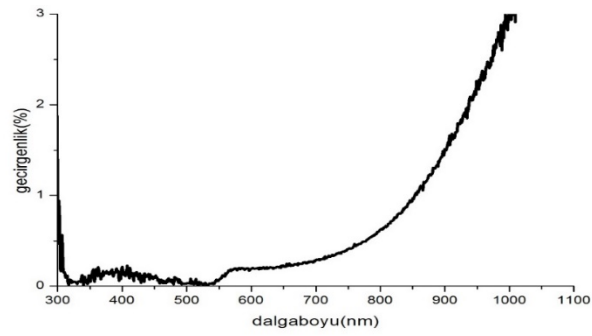


Şekil 4. Cam/ITO/CIS yapısının yasak enerji bant aralığı.

Şekil 5'te cam/ITO/CIS/rubrene ince filmlerinin dalga boyuna bağlı optik soğurma ve optik geçirgenlik grafikleri verilmiştir. Şekil 6'da ise cam/ITO/CIS/rubrene ince filmlerinin yasak enerji bant aralığı eğrisi verilmiştir. Cam/ITO/CIS/Rubrene filminin 700 nm'de optik geçirgenliği %0,29, 400 nm'de optik geçirgenliği %0,16 ve yasak enerji bant aralığının değeri ise 2,07 eV olarak belirlenmiştir.

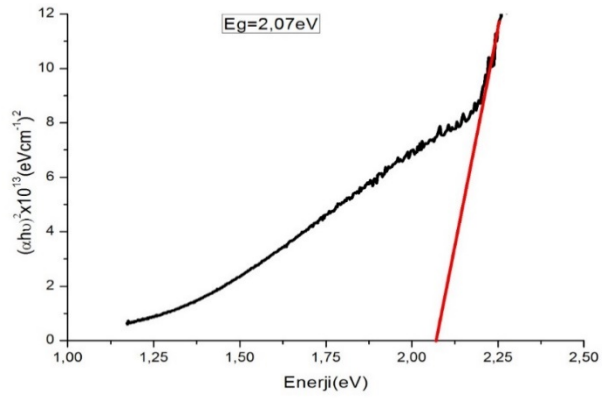


(a)



(b)

Şekil 5. Cam/ITO/CIS/rubrene yapılarının dalga boyuna bağlı a) soğurma, b) geçirgenlik eğrileri.



Şekil 6. Cam/ITO/CIS/rubrene yapısının yasak enerji bant aralığı.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, cam/ITO/CIS/Rubrene heteroeklemlerinin düşük maliyet ile sentezlenmesi, yüzey ve optiksel özelliklerinin incelenmesi ve bunun sonucunda ise LED, fotosel, foto-sensör ve

güneş pilleri gibi opto-elektronik devre elemanlarının yapımında kullanılacak bir alternatif malzeme olarak sunulması amaçlanmıştır.

İnorganik yarıiletken CuInSe (CIS) ince filmi cam/ITO alttabakası üzerine tek adımda elektro-kimyasal kaplama yöntemi ile kaplanmış, daha sonra elde edilen cam/ITO/CIS yapısı üzerine rubrene (C₄₂H₂₈) organik yarıiletkeni termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde büyütülmüştür. AFM analizinde cam/ITO/CIS ince filminin 25x25 µm tarama alanında ortalama pürüzlülük değeri 231,6 nm ve olarak belirlenmiştir. Cam/ITO/CIS/rubrene ince filminin 25x25 µm tarama alanında ortalama pürüzlülük değeri 182,82 nm olarak belirlenmiştir. Cam/ITO/CIS filminin 700 nm’de optik geçirgenliği %0,22, 400 nm’de optik geçirgenliği %0,07, yasak enerji bant aralığının değeri ise 1,42eV olarak belirlenmiştir. Cam/ITO/CIS/Rubrene filminin 700 nm’de optik geçirgenliği %0,29, 400 nm’de optik geçirgenliği %0,16, yasak enerji aralığının değeri ise 2,07 eV olarak belirlenmiştir. Literatür taramasında S. Rozeveld ve diğerleri CIS filmlerinin pürüzlülük değerlerini yaklaşık 100 nm olarak hesaplamışlardır (Rozeveld, Reinhardt, Bykov, & Wall, 2018). Yasak enerji aralığının belirlenmesinde film kalınlığı, filmin elementel dağılımı, sıcaklık gibi parametreler önemli bir yere sahiptir (Ünal, 2013). İdris Candan ve diğerleri CIS ince filminin yasak enerji aralığını yaklaşık 1,3 eV olarak hesaplamışlardır (Candan & Güllü, 20019). Bahzad B. ve diğerleri cam üzerine büyüttükleri rubrene ince filminin yasak enerji aralığını 2,3 eV olarak hesaplamışlardır (Barış et al., 2014). Rubrene organik yarıiletken bileşiği ilk kez cam/ITO/CIS alt tabanı üzerine büyütüldüğü için literatürde bu heteroekleme ait yüzey pürüzlülüğü değerine rastlanamamaktadır fakat Michael A. ve diğerleri kristal ince film rubrenenin 5µmx5µm tarama alanında yüzey pürüzlülüğünü 100nm olarak hesaplamışlardır (Fusella et al.).

Cam/ITO/CIS ve cam/ITO/CIS/Rubrene filminin görünür bölgedeki geçirgenlik değerleri oldukça düşüktür ve bu üzerine gelen ışığın büyük kısmını soğurduğu anlamına gelir ki bu opto-elektronik uygulamalarda önemli ve aranan bir özelliktir. Optik soğurmalar her iki filmde de görünür bölgede gerçekleşmiştir. Cam/ITO/CIS ince filmi geniş bir aralıkta soğurma gerçekleştirmiştir, cam/ITO/CIS/Rubrene ince filmi ise yaklaşık 550nm bölgesinde keskin bir soğurma piki vermiştir. Behzad B. ve diğerleri cam üzerine büyüttükleri rubrene ince filmlerinin görünür bölge sınırlarında (400-700nm) geçirgenlik değerlerini %80-85 olarak belirlemişlerdir (Barış et al., 2014). Yapmış olduğumuz çalışmada cam/ITO/CIS/Rubrene ince filminin daha iyi soğurma özelliği gösterdiği görülmektedir. Çalışmasını yapıp daha yayımlamadığımız cam/ITO/CIS/Coronene ince filmine kıyasla cam/ITO/CIS/Rubrene ince filmi daha iyi soğurma özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Yapmış olduğumuz bu çalışma Türkiye Cumhuriyeti İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında ITO CAM ÜZERİNE BÜYÜTÜLEN CIGS/CORONENE, CIS/CORONENE, InSe/CORONENE, CIGS/RUBRENE, CIS/RUBRENE, InSe/RUBRENE

HETEROEKLEMLERİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ başlıklı doktora tezinden üretilmiştir.

Teşekkür

Hem deneysel süreçte kullanmış olduğumuz elektrokimyasal empedans spektroskopisi sistemi ve termal buharlaştırma ince film kaplama sistemi hem de analiz sürecinde kullanmış olduğumuz AFM ve UV-VIS cihazlarını bünyesinde bulunduran ve kullanımımıza sunan GÜRÜMLAB kurumuna teşekkür ederim.

Kaynaklar

- A.E.-H.B. Kashyout, E.-Z. A., T. Meaz, M. Nabil , M. Amer. (2014). (One-step) electrochemical deposition and characterization of CuInSe₂ thin films. *Alexandria Engineering Journal*, 53, 731-736.
- Baris, B., Yuksel, O. F., Tugluoglu, N., & Karadeniz, S. (2013). Double barrier heights in 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene (rubrene) based organic Schottky diode. *Synthetic Metals*, 180, 38-42. doi:10.1016/j.synthmet.2013.07.029
- Bariş, B. (2013). Frequency dependent capacitance and conductance properties of Schottky diode based on rubrene organic semiconductor. *Physica B: Condensed Matter*, 426, 132-136. doi:https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.06.016
- Bariş, B., Özdemir, H. G., Tuğluoğlu, N., Karadeniz, S., Yüksel, Ö. F., & Kışnişçi, Z. (2014). Optical dispersion and dielectric properties of rubrene organic semiconductor thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(8), 3586-3593. doi:10.1007/s10854-014-2060-6.
- Bari, R.H., L. A. P., Patil, P.P., (2006). Studies on chemically deposited nonstoichiometric thin films of CuInSe₂—a highly promising material for photosensors. *Sensors & Transducers Journal*, 69(7).
- Bergantin, S. (2014). *Organic semiconductor rubrene: crystal chemistry of derivatives and high-pressure polymorphism*. (Doctorate). UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA,
- C. Sanjeeviraja, & Mahalingam, T. (1992). Structural and optical properties of electrodeposited indium selenide thin films. *Journal of Material Science Letters*, 11, 525-526.
- Candan, İ., & Güllü, H. H. (2019). Comparative Study on The Properties of CuInSe₂ and CuGaSe₂ Thin Films. *European Journal of Science and Technology*, 15, 77-85.
- Chan, M. Y., S. L. L., Fung, M. K., Leea, C. S., and Lee, S. T., (2007). Doping-induced efficiency enhancement in organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 90, 023504–023506.
- Chen, L., Deng, J. X., Kong, L., Cui, M., Chen, R. G., & Zhang, Z. J. (2015). Optical properties of rubrene thin film prepared by thermal evaporation. *Chinese Physics B*, 24(4). doi:10.1088/1674-1056/24/4/047801
- Frontini, M. A., & Vazquez, M. (2010). Electrodeposition of CuInSe₂ in citrate-containing electrolytes. *Journal of Materials Science*, 45(11), 2995-3000. doi:10.1007/s10853-010-4300-3
- Fumagalli, E. M. (2012). *Growth and physical properties of crystalline rubrene*. (doctorate). Università degli Studi di Milano-Bicocca,

- Fusella, M. A., Schreiber, F., Abbasi, K., Kim, J. J., Briseno, A. L., & Rand, B. P. *Homoepitaxy of Crystalline Rubrene Thin Films* Retrieved from
- Kim, K., Kim, M. K., Kang, H. S., Cho, M. Y., Joo, J., Kim, J. H., . . . Choi, D. H. (2007). New growth method of rubrene single crystal for organic field-effect transistor. *Synthetic Metals*, 157(10-12), 481-484. doi:10.1016/j.synthmet.2007.05.013
- Liu, F. Y., Lu, Y., Zhang, Z. A., Lai, Y. Q., Li, J., & Liu, Y. X. (2008). Pulse-plating electrodeposition and annealing treatment of CuInSe₂ films. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(4), 884-889. doi:10.1016/s1003-6326(08)60153-3
- Liu, F. Y., Zhang, Z. A., Lai, Y. Q., Li, J., & Liu, Y. X. (2009). Composition and Morphology of Electrodeposited CuInSe₂ Precursor Films. *Journal of Materials Science & Technology*, 25(2), 242-246. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000264990700021
- Kaleli, M., C. A. Y., Koç, M., Akyürekli, S., Bayram, A., B., (2017). Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Ga Katkılı CuInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 12, 19-32.
- Nitta, J., Miwa, K., Komiya, N., Annese, E., Fujii, J., Ono, S., & Sakamoto, K. (2019). The actual electronic band structure of a rubrene single crystal. *Sci Rep*, 9(1), 9645. doi:10.1038/s41598-019-46080-4
- Ohring, M. (1992). *The Materials Science of Thin Films*. Boston: Academic Press.
- Özdemir, H. G. (2013). *Spin Kaplama Yöntemiyle Rubrene İnce Filmlerinin Hazırlanması Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans). Giresun Üniversitesi,
- Rozeveld, S., Reinhardt, C., Bykov, E., & Wall, A. (2018). Measurement of Grain Boundary Properties in Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films. *Microscopy Today*, 26(3), 32-39. doi:10.1017/s1551929518000457
- Saliha ILICAN, Y. Ç., Müjdat ÇAGLAR. (2005). CdZnS ve Zn O YARIİLETKEN FİMLERİNİN YASAK ENERJİ ARALIKLARI SAÜ *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 9.
- Sene, C., Ndiaye, B., Dieng, M., Mbow, B., & Cong, H. N. (2009). CuIn (Se, S)(2) based photovoltaic cells from one-step electrodeposition. *International Journal of the Physical Sciences*, 4(10), 562-570. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000270305900004
- Tae Hun, K., Hyuck In, Kwon Jong Duk, Lee Byung-Gook Park. (2001). *Thickness measurements of ultra-thin films using AFM*. Paper presented at the Digest of Papers. Microprocesses and Nanotechnology 2001. 2001 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (IEEE Cat. No.01EX468), japan.
- Uchida, M., Adachi, C., Koyama, T., & Taniguchi, Y. (1999). Charge carrier trapping effect by luminescent dopant molecules in single-layer organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 86(3), 1680-1687. doi:10.1063/1.370947
- Ünal, F. (2013). *InSe İnce Filmlerinin Farklı Alt Tabanlar Üzerinde Büyütülmesi Ve Optik, Yapısal, Fotoelektrik Özelliklerinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans). Kafkas Üniversitesi, Kars.
- Yang, J., Jin, Z., Li, C., Wang, W., & Chai, Y. (2009). Electrodeposition of CuInSe₂ films by an alternating double-potentiostatic method using nearly neutral electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 11(3), 711-714. doi:10.1016/j.elecom.2008.12.062

Nevşehir City Center Spatial Analysis of Noise Pollution by Using Geographical Information System

Erkan KALIPCI^{1*}, İsmet BİLGİN², Hüseyin CÜCE³

Abstract

Nevşehir province in Turkey, which constitutes the study area, is a city located at the center of the Cappadocia region and has a history of about five thousand years. In this study, the precautions that might be taken in order to determine the level of noise pollution caused by traffic in main arterial roads of Nevşehir city center and to minimize negative effects of this experienced noise pollution on people were indicated. In total, the coordinates of 60 measurement stations were determined with the Magellan Explorist 710 Map handheld GPS receiver. Noise measurements were made with Svantek 971 brand Type 1 noise level meter. Noise pollution of the city center of Nevşehir was evaluated as positional through Geographical Information System (GIS) and maps showing noise pollution were prepared at morning, noon and evening hours. Since the results obtained from the measurements made in the main arteries are detrimental to human health, the precautions to be taken are briefly mentioned. The immediate implementation of identified measures can aid in reducing the level of noise pollution benefitting the Nevşehir city and the health of the people residing in it.

Keywords: Noise pollution, Cappadocia, Nevşehir, Traffic, Noise map, GIS.

Nevşehir İl Merkezinde Gürültü Kirliliğinin Coğrafi Bilgi Sistemi ile Mekânsal Analizi

Öz

Çalışma alanını oluşturan Nevşehir ili, yaklaşık beş bin senelik bir târihî geçmişi olan ve Türkiye’de Kapadokya bölgesinin merkezinde bulunan bir kentdir. Bu çalışma ile Nevşehir il merkezinde trafik kaynaklı gürültü kirliliği seviyesinin tespit edilmesi ve yaşanan gürültü kirliliğinin insan sağlığına olumsuz etkilerinin en az seviyeye indirilmesi için alınabilecek önlemler belirlenmiştir. Toplamda 60 adet ölçüm istasyonunun koordinatları Magellan Explorist 710 Map el tipi GPS alıcısı ile tespit edilmiştir. Gürültü ölçümleri ise Svantek 971 marka Tip 1 gürültü seviyesi ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Nevşehir kent merkezinin gürültü kirliliği Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) aracılığıyla konumsal olarak değerlendirilerek sabah, öğlen ve akşam saatlerinde gürültü kirliliğini gösterir haritaları hazırlanmıştır. Ana arterlerde yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar insan sağlığı açısından zararlı olduğundan, alınacak tedbirler kısaca belirtilmiştir. Tespit edilen önlemlerin bir an önce uygulamaya geçirilmesi; gürültü kirliliği seviyesini azaltarak, Nevşehir kent merkezinde yaşayan insanların sağlığının korunmasında son derece yarar sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Gürültü kirliliği, Kapadokya, Nevşehir, Trafik, Gürültü haritası, CBS.

¹Giresun University, Department of Geomatics Engineering, Giresun, Turkey, erkankalipci@gmail.com

²Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Department of Environmental Engineering, Nevşehir, Turkey, ismetbilgen@hotmail.com

³Giresun University, Department of Geomatics Engineering, Giresun, Turkey, cucehuseyin@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-1908-5468>

²<https://orcid.org/0000-0003-3479-9810>

³<https://orcid.org/0000-0002-3590-681X>

1. Introduction

Noise pollution is one of today's major environmental problems as it is a disturbing, undesirable, disgruntled subjective structure that increases in parallel to social and industrial development of society, which affects people's hearing health and perception negatively, negatively impacts physiological and psychological balances, reduces work performance, disrupts the calm of the environment (Korkmaz and Bursalı, 2003). Transport noise is an increasingly prominent feature of the urban environment, making the noise pollution an important environmental public health issue (Clark et al., 2006; Baubonyte and Grazuleviciene, 2007). Exposure to traffic noise towards the end of the sleeping period has a critical effect on sleep disturbance (Münzel et al., 2020). Non-hearing effects such as activity, sleep and communication disorders can trigger a range of emotional reactions, including nuisance and subsequent stress, increased blood pressure and dyslipidemia, increased blood viscosity and blood sugar, and activation of the blood coagulation factor (Münzel et al., 2018; Injaian et al., 2018). Epidemiological studies have shown that traffic noise increases the frequency of arterial diseases, hypertension and strokes as well as vascular dysfunctions (Ullmann et al., 2017). The matter of noise became acute issue in 1950s in Turkey. Transforming researches have been done to reduce the noise from the noise (Dursun and Ozdemir, 1999). Noise pollution in all countries has become a public health problem, therefore the there has been a relatively high increase in the number of studies related to noise pollution in Turkey in the recent years (Kalıpcı et al., 2007; Kalıpcı and Dursun, 2009; Ozdemir et al., 2011; Kalıpcı and Arslan, 2007; Ilgün et al., 2010; Oden and Bilgin, 2019; Sari et al., 2014).

Noise pollution health risks do not emerge rapidly, but one should not fail to notice that during the recent century, many large cities have been facing this problem and its consequences. Therefore, during the recent years there has been an increasing interest in the application of the Geographic Information System (GIS) in noise pollution studies. Noise mapping has been developed in Europe and has been extensively applied and developed since the Environmental Noise Directive (Monazzam et al., 2015; Caı et al., 2015).

Noise maps can be used to assess and monitor the effects of noise. Noise pollution maps have not been prepared so far in the province of Nevşehir, which is the cultural and tourism center chosen as the study area. With this study, measurement of the roads on existing highways and main arteries in the city center of Nevşehir province were determined and measured by highway traffic noise level noise measurement device. As a result of the measurements, mapping of noise levels with the help of GIS and spatial analysis of morning, afternoon and evening noise levels were made. In this study, the noise measurement results were evaluated according to 'Environmental Noise Assessment and

Management Regulation' of Republic of Turkey Ministry of Environment and Urbanization. Furthermore, the precautions that should be taken to minimize noise pollution were also discussed.

2. Materials and Methods

Nevsehir province (Turkey), is located between $38^{\circ} 12'$ and $39^{\circ} 20'$ northern latitudes in Central Anatolia and between $34^{\circ} 11'$ and $35^{\circ} 06'$ east longitudes, is determined as the study area (Figure 1). In order to determine the noise levels originating from traffic, 60 different measurement stations were determined on the main roads, intersections and connection roads where workplaces and traffic are concentrated in the city center of Nevsehir. The measurement stations are shown in Figure 2.



Figure 1. The location of the province of Nevsehir city.

The coordinates of the measurement stations for noise measurement were determined with the Magellan Explorist 710 Map handheld GPS receiver. The Leq value (dBA), which expresses the equivalent noise level, was measured as the noise level in the study. For the noise level measurement, a Svantek 971 brand Type 1 noise level meter, calibrated with Svantek SV 33 calibrator, was used. Noise measurements were made at 60 measurement stations in total in the autumn of 2016 (October-November), winter (January-February), spring (March-April-May) and summer (June-July). Each measurement point was measured 6 times (for each in the morning, noon and evening hours) during 10 minutes and their averages were taken. Measurements were made at a distance of 1.5 meters above the ground level of the pavement at the edge of the road or junction where the noise level will be

measured. Koushki et al. (1999), Baaj et al. (2001) measured from a height of 1.5 meters, while Onuu (2000) and Leong Shinge and Laortanakul (2003) measured from a height of 1.2 meters in the city center. The measurements were taken between 07.00-09.00 hours in the morning, between 12.00-14.00 hours in the noon and between 19.00-21.00 hours in the evening. Because, Nevsehir city center traffic is heavy on weekdays and weekends on busy streets and boulevards where the noise of motor vehicles.

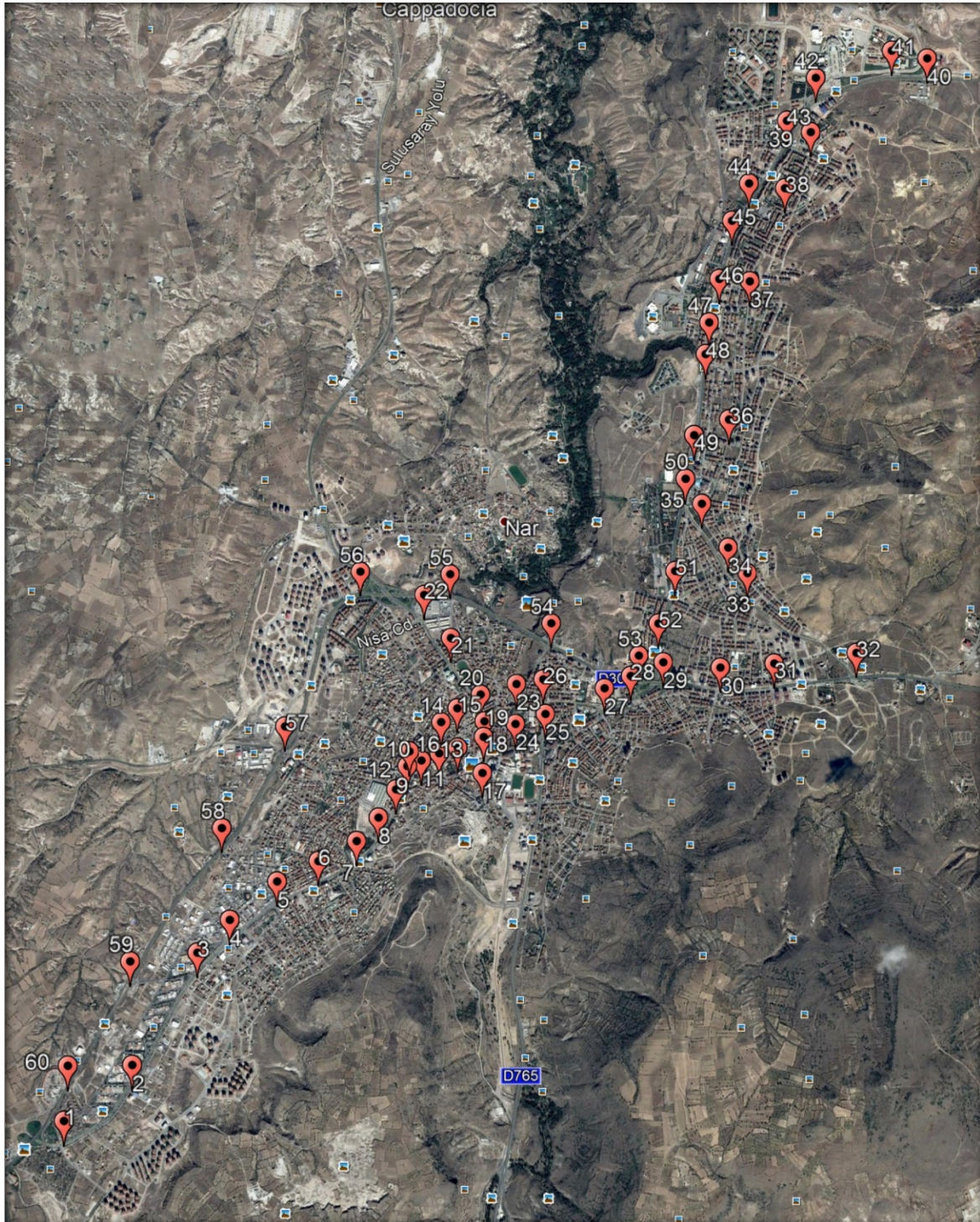


Figure 2. The noise measurement stations.

In recent years, geographic information systems have been used extensively in studies in different disciplines to interpret data effectively (Baser, 2019; Dereli et al., 2015; Baser et al., 2016; Dereli and Polat, 2018; Kalıpcı and Baser, 2019). GIS enables creation of individual maps instead of constant, two-dimensional and traditional maps and they can be combined as graphics, databases and multi-media (Rüstemov, 2014). For this reason, GIS methods are being used predominantly in noise assessment studies. In the course of our study, station coordinates from hand GPS were processed on the map plane with the help of Google Earth Pro program and spatial analyzes of noise measurement values were made with Spatial Analyst module in ArcMAP included in ArcGIS 10.3.1 software. Spatial analyzes were performed using the IDW (Inverse Distance Weighted) interpolation method. Spatial analysis has also been tried with Spline and Kriging analysis methods, but is not preferred because standard deviations are very high.

3. Results and Discussion

There are various factors that contribute to increase noise levels in urban areas. One of the factors is the increase in urban population, which contributes to high traffic volume combined with increased intensity (Subramani and Sounder, 2016). Since there is no public transportation system in Nevsehir province center, it is only provided by road and transportation is provided by commercial taxis and minibuses. In the city, the increase of daytime transportation, the use of highways and various land transportation vehicles to a great extent increased the severity of the traffic noise. In the city center, the main noise source is primarily the traffic noise. In the center, especially in the main streets, the road widths are relatively low in all of the existing streets. The adjoining structures of the buildings are echoing effect for the noise caused by the traffic and they do not have any meteorological advantages.

As the density of passenger and commercial vehicles in the city center is high, traffic noise due to traffic interruption and unnecessary honking has increased in recent years as vehicles are parked on the side of the road due to lack of street width. Due to the lack of sufficient parking in the city center, it can be said that the vehicles contribute to the air pollution by randomly parking on the streets and in the squares or by going unnecessarily to park and increasing both noise and fuel consumption. Since the afforestation in the center of the city is too small to be tried, the advantage of noise absorption is not available. No barrier or ventilation studies have been done to reduce the noise effect on the highway edges where the noise level is high in the whole city. In addition to some of the developing neighborhoods (2000 Evler Venue, Güzelyurt Neighborhood), the noise occurring from construction excavation was not constant in the center and the effect on the environment was less disturbing than other noise sources. The noise levels in the settlement areas vary according to the

streets, places where the businesses are concentrated. People go to picnic areas, tea gardens, gazinos, restaurants, etc. to find peace, to relax in the entertainment facilities. This is either the unconsciousness of the business owner or the fact that people who are insensitive to the environment, especially when they are listening to music, make the voice open to the end cause thenoise pollution to increase.

Figure 3- Figure 5 shows the noise pollution maps prepared in the GIS environment based on the average values of the in-situ measurement results regularly performed for 360 days at the morning, afternoon and evening times during one year and four seasons from 60 measurement stations.

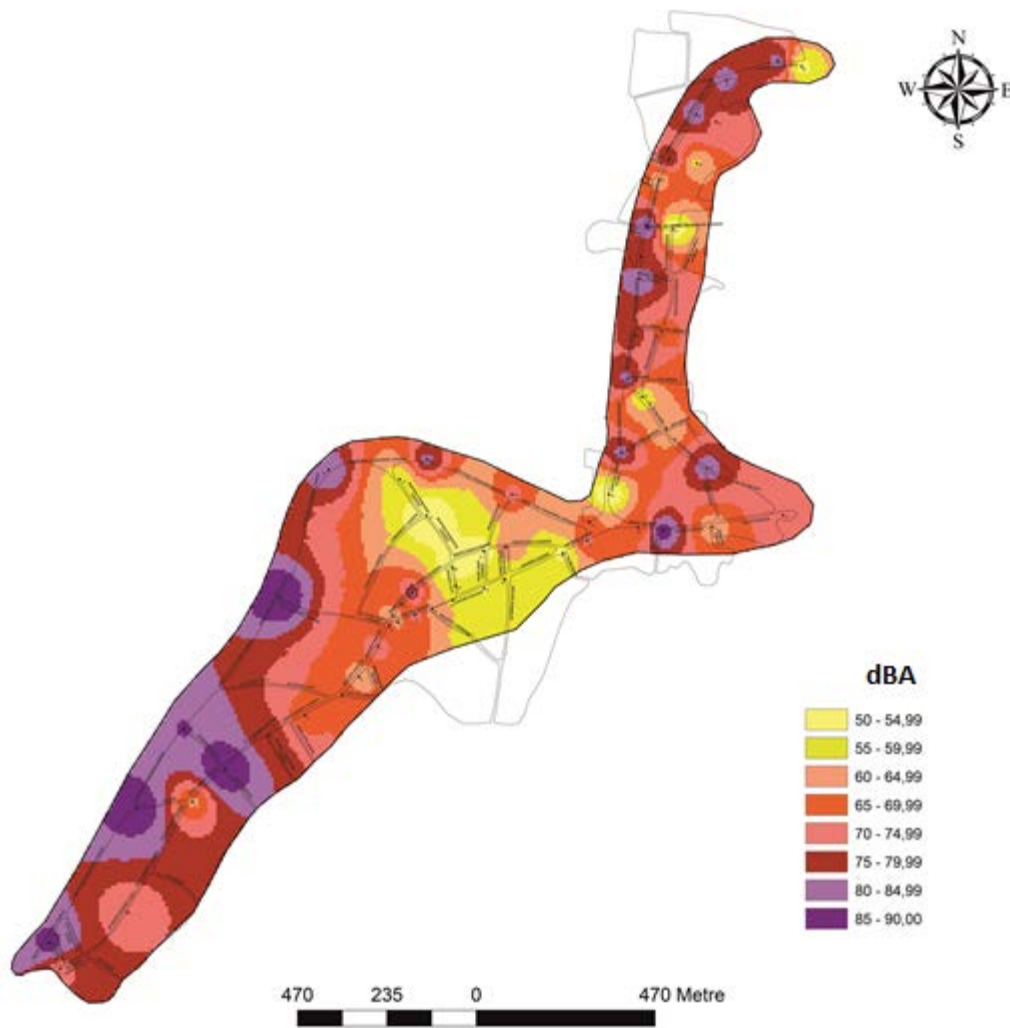


Figure 3. Noise Level Spatial Distribution Map (Morning).

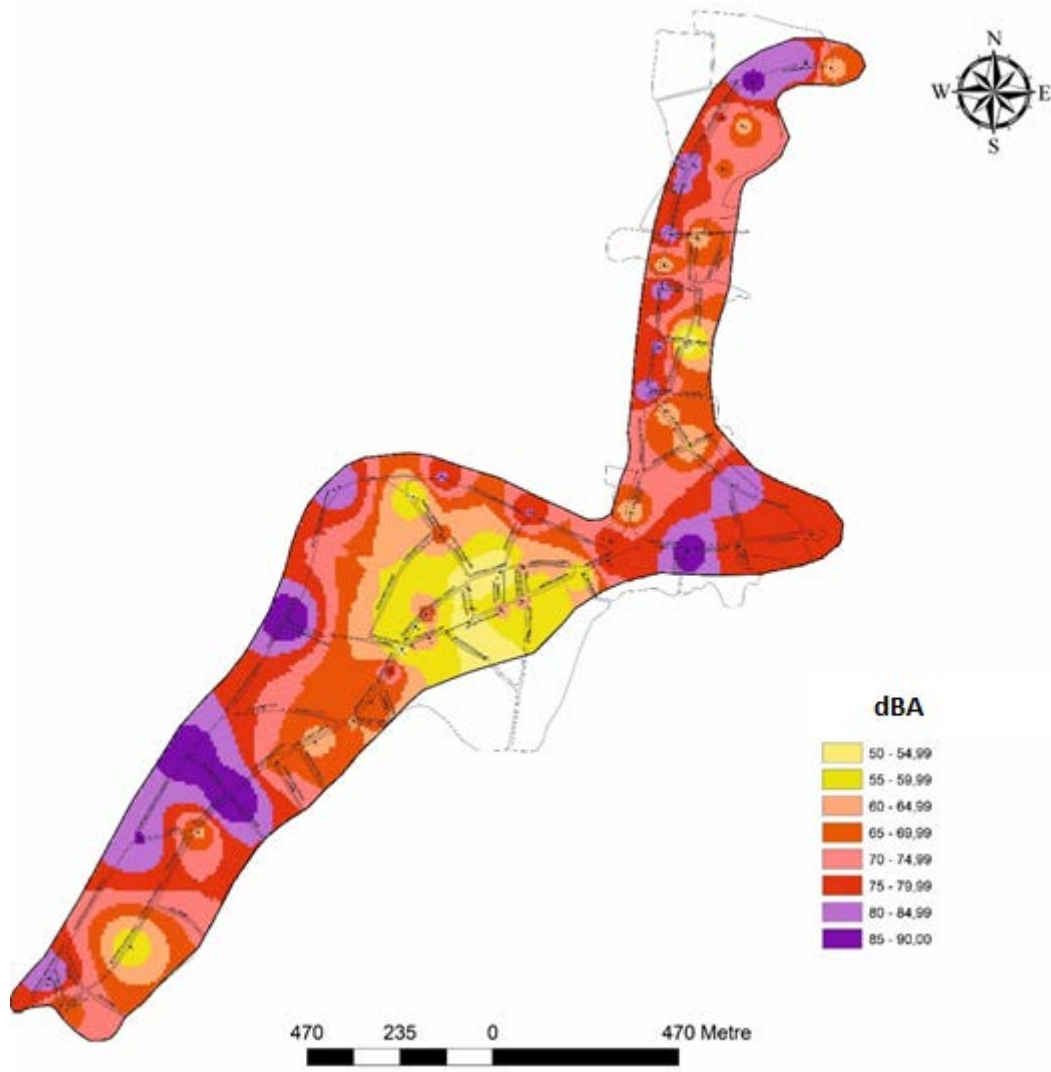


Figure 4. Noise Level Spatial Distribution Map (Noon).

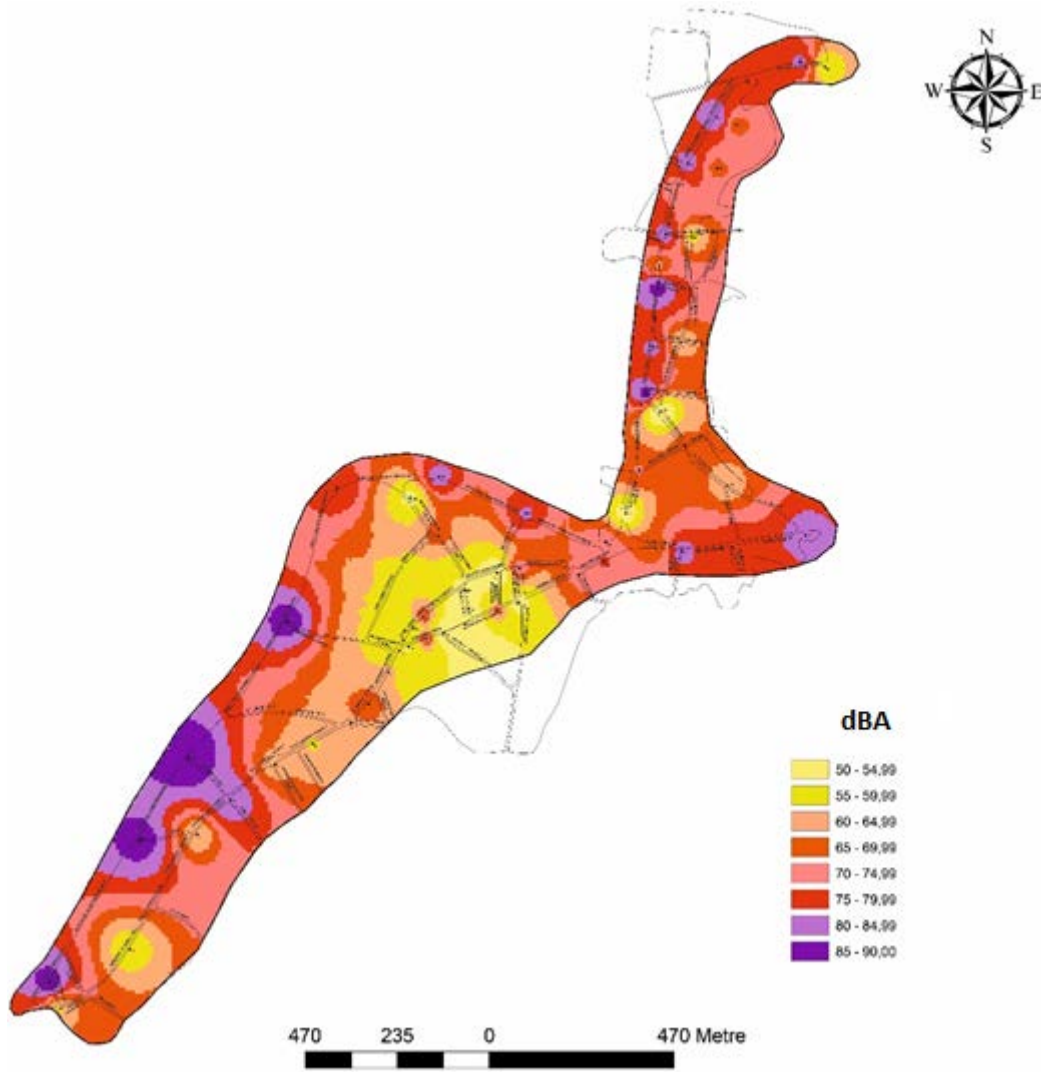


Figure 5. Noise Level Spatial Distribution Map (Evening).

When the noise map prepared for morning noise measurements is examined; it was determined that the noise level from the southern part of the province to the north and to the west along the provincial center is 75-85 dBA. There is no application on the edge of the perimeter of the road that would prevent it from reaching noisy settlements such as noise barriers, afforestation, etc., so the sound can reach the inner parts easily. It has been observed that the average noise values change between 60-75 dBA in the measurements taken in the inner part of the city center and the noise level average values increase as the distance goes from the center to the north. The reason for this may be the fact that the hospitals in Nevsehir and the districts with high population density are located in the regions to the north of the city center. In addition, the presence of Nevsehir Hacı Bektas Veli University, located in the north of the province center and established in 2007, also contributed significantly to the young population density of the region. It is clear that the noise levels that are created due to adverse effects created may cause physiological reactions in humans based on the

annual mean values of the measurements made between 07:00 and 09:00 in the morning. In addition, when taking into account 'Highway Environmental Noise Limit Values' in Table 1 of Annex-VII 'Environmental Noise Assessment and Management Regulation' (ENAMR) published in the Official Gazette dated 04.06.2010 and numbered 27601, it is observed that all measurements made in the daytime limit values - max 70 dBA.

When the spatial analysis map for noise level measurements at noon is examined; it is observed that the noise level in the industrial zone in the southern part of the provincial center is 75 - 85 dBA. Much of the vehicle traffic in this area increases the noise level. The noise level decreases from the south towards the center of the province. Noon values were found to be lower than morning measurements due to low traffic intensity causing noise in city center during noon hours. Another increase in noise levels was seen in the area where the university settlements were located in the north of the province. There are many dormitories and cafeterias that meet the needs of the students in the region and the young population is more. Parallel to population growth, there is a remarkable increase in the noise level of the zone. The highest density in the college campus of students is in the afternoon. According to the grading of the noise levels and the adverse effects created, it can be said that the physiological reactions are caused by the residents living here based on the annual mean values of the measurements made between 12:00 - 14:00 noon. In addition, when the road environmental boundary values stated in ENAMR are taken into consideration, it is seen that average analysis values for evening hours exceed the limit values (min 55 - max 67 dBA) in the table.

When the noise map prepared for the evening time is examined; it is seen that the noise values at the exit of the Urgup road east of the provincial center and at the exit of the ring road junction starting from the upper pass of Alacasar village to the south of the provincial center are at 75-85 dBA level. It has been observed that the increase in the noise level at the exit of Ürgüp District road is due to traffic. The fact that the traffic is concentrated in this area is the reason why one of the routes to the tourist cities passes through this area. Tourist transport and the surplus of social areas in the district centers increase traffic intensity in this region. Heavy-duty vehicles use provincial roads because of the prohibition of access to the province center. The increase in the level of noise from the Alacasar village overpass to the surrounding road bridges is due to traffic. The cafes and social areas in the northern part of the province increase the level of noise. Roadside cafes cause intense traffic. The commercial enterprises located in the inner parts of the provincial center prematurely terminate their activities. For this reason, the noise level is lower than other parts of the provincial center. According to the grading of the noise levels according to the adverse effects created, the average values of the measurements made between 19:00 - 21:00 hours in the evening cause physiological reactions in the people living in this region. In addition, when the roadside environmental boundary values in ENAMR are taken into consideration, the annual mean values of the measurements made exceed the

dBA of all evening / night values (min 55 - max 65) in the table. As a result of the noise measurement studies, it is seen by the noise maps that noise levels in the residential region does not complied with the noise level limit values of the regulation. The results of this study show parallels with research conducted in other cities in Turkey (Savaş, 2019; Köse, 2019; Kalıpcı and Dursun, 2009; Bayramoğlu et al., 2014; Özen, 2017).

In order to prevent noise pollution which is an important environmental pollution in the province of Nevsehir and to reduce its effects to a minimum level that will not affect human health, it is very useful to pass the following solutions as soon as possible. It is too difficult to find suitable land for housing in the Nevsehir province because of the area of the archeological site. For this reason, urban planning is extremely distorted and unplanned. As the streets are not wide in the adjacent residential areas, the noise echoes and the people living in the area are more affected by the noise. It is necessary to avoid planningless construction and to allow as much as possible the residences built in adjacent order. Since the plantation in the center of the city is too small to be planted, the advantage of noise absorption is not available. Also; no noise barriers and plantation studies were carried out to reduce the noise effect on the highway edges where the noise level was high, and construction planning buffer areas were not placed. In this respect, the negative effects of noise should be reduced by planting and planting trees and / or noise barriers around the settlement areas. In new buildings, more attention should be paid to isolation and the use of sound insulation materials should be ensured and encouraged during the construction phase of the buildings. Municipally buildings should be carefully checked for the use of materials to provide sound insulation.

Areas sensitive to noise, such as schools, classrooms, hospitals, hotels and recreational facilities, should be constructed in places remote from noise. Establishments that cause noise (bread factories, cafes, restaurants, car wash places, entertainment places and similar businesses) should not be allowed to be located on the lower floors of houses or near houses. Noise insulation should be provided within the existing workplaces. Because there is not enough parking in the city center, the vehicles are unnecessary to park in streets and squares and play a role of in the increasing noise pollution. In particular, a number of parking lots should be built in the city center. On the lower floors of the new buildings, the obligation to build underground garages for the vehicles should be introduced. Provincial Security Directorate in the city within the team should ensure that in the weddings, soldiers' festivals, in games, vehicles should be prevented from creating noise pollution by taking out convoys and honking, throwing explosives and guns, and should not be allowed to listen to loud music. It is not permitted to take out outdoor processions of the weddings to the street and burst fireworks. Because the roads in the city are neglected, there are too many small pits, the vehicles suddenly break and cause noise pollution. In this respect, roads need to be improved by carrying out renovation works immediately in the cities.

Land vehicles without noise suppression and silencer systems are quite common in traffic. Taxi, minibuses need to be prevented from unnecessary honking, and the vehicle must be carefully controlled during the visa inspection. In addition, during these checks, especially to get the sound of the vehicle exhausts, such as whistles, it is also necessary to ensure that the known devices and horns, such as air horns, are removed from the vehicles. Programs to raise public awareness about noise pollution on local television channels or local radio stations are also extremely important for reducing noise pollution.

It is necessary for the managers of the plant, especially the operators and workers who cause the noise, to inform the public about harmful effects on human health and to give environmental education and to mobilize civil society organizations on this issue. In particular, such an environmental education should be initiated from primary education and it should be ensured that individuals are maintained throughout the whole educational experience and become a behavioral form.

4. Conclusions

When a general assessment of the results of the study is made, it is assumed that the equivalent noise measurement levels (L_{eq}) in the roads covering the provincial center are above the environmental noise limit values specified in the 'Environmental Noise Assessment and Management Regulation' (ENAMR), that threatens the health of people. It has been determined that the mean values of the measurement levels made on the streets, which are located relatively farther from the main arteries, are in accordance with the ENAMR. When the spatial distribution maps of the noise level are generated in the GIS environment and are examined, it is observed that the noise level increases as the number of settlements and the number of commercial areas increase as the city approaches towards the inner part. It is clear from the distribution maps that there is population increase in the area where the university is located as well there is an increase in the number of commercial enterprises. In connection there is an increase in the noise pollution level as a result of the construction activities going towards the rapidly growing university settlement north of the provincial center. However, in order to ensure a sustainable and healthy urbanization, the necessary measures must be taken in the direction of the related regulations against the negative effects of the noise by reducing the worst sources of noise, ensuring cooperation between the sectors and establishing a sufficient level of consciousness. Immediate implementation of the measures that have been presented in the discussion section and thereby reducing the level of noise pollution, Nevşehir city center will benefit in protecting the health of the people living in that area.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Acknowledgments

We would like to express our gratitude to Nevsehir Hacı Bektaş Veli University Scientific Research Projects (BAP) Coordinator for supporting the project numbered NEUBAP15F3 in this research.

References

- Baser, V. (2019). Analysis of Land Use Change of Highlands with Geographic Information System: The Case Of Giresun. *BEU Journal of Science*.8(1):167-175.
- Baser, V., Biyik, C., Uzun, B., Yildirim, V., Nisanci, R. (2016). A Recommendation of Decision-Support Model Based on Geographical Information Systems for Generating Real Estate Evaluation Maps: Kaşüstü/Trabzon Example. *Sigma J Eng & Nat Sci*.34(3):349-363.
- Baaj, M., Hadi et al. (2001). Modeling Noise at Elevated Highways in Urban Areas: A Practical Application. *Journal Of Urban Planning and Development*. 127(4):169-180.
- Baubonyte, I., Grazuleviciene, R. (2007). Road Traffic Flow and Environmental Noise in Kaunas City. *Environmental Research, Engineering and Management*.1(39):49-54.
- Bayramoğlu, E., Özdemir, B., Demirel, Ö. (2014). Gürültü Kirliliğinin Kent Parklarına Etkisi ve Çözüm Önerileri: Trabzon Kenti Örneği. *İnönü Üniversitesi Sanat ve Tasarım Dergisi*.4(9):35-42.
- Clark, Ch., Martin, R., Alfred, T. et al. (2006). Exposure-Effect Relations Between Aircraft and Road Traffic Noise Exposure at School and Reading Comprehension. *Am J. Epidemiol*.163(1):27-37.
- Cai, M., Zou, J., Xie, J., Ma, X. (2015). Road Traffic Noise Mapping in Guangzhou Using GIS and GPS. *Applied Acoustics*.87:94-102.
- Dursun, S., Ozdemir, C. (1999). *Preparing The Map Of Noise Pollution in Konya City Centre*, Project No: 97-081, Konya, Turkey.
- Dereli, M. A., Erdoğan, S., Soysal, Ö., Çabuk, A., Uysal, M., Tiryakioğlu, İ., et al. (2015). Coğrafi Bilgi Sistemleri Destekli Trafik Kaza Kara Nokta Belirleme: Ampirik Bayes Uygulaması. *Harita Teknolojileri Elektronik Dergisi*. 7(2):36-42.
- Dereli, M.A., Polat, N. (2018). Boşanma Verilerinin Coğrafi Bilgi Sistemleri Destekli Mekânsal İstatistiksel Yöntemler ile İrdelenmesi. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*. 3(3):112-118.
- Injaian, A.S., Taff, C.C., Patricelli, G.L. (2018). Experimental Anthropogenic Noise Impacts Avian Parental Behaviour, Nestling Growth And Nestling Oxidative Stress. *Animal Behaviour*.136:31-39.
- Ilgün, A., Cögürcü, M.T., Ozdemir, C., Kalıpcı, E., Sahinkaya, S. (2010). Determination of Sound Transfer Coefficient of Boron Added Waste Cellulosic and Paper Mixture Panels, *Scientific Research And Essays*.5(12):1530-1535.
- Kalıpcı, E., Dursun, S., Ozdemir, C. (2007). Noise Pollution Measurements of Giresun City Centre at The Black Sea Border. "7th International Scientific Conference SGEM", Conference Collection Of Papers, Pp.163, Varna-Bulgaria.
- Kalıpcı, E., Dursun, S. (2009). Presentation of Giresun City Traffic Noise Pollution Map Via Geographical Information System. *Journal of Applied Sciences*. 9(3):479-487.
- Kalıpcı, E., Arslan, F. (2007). Determination of Noise Pollution Knowledge in the Sport Centers of Konya City. *Journal Of International Environmental Application & Science*. 2(3&4):3-69.
- Kalıpcı, E., Baser, V., (2019). Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) ve Hava Kalitesi Verileri Kullanılarak Türkiye'nin Hava Kirliliğinin Değerlendirilmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*.9(2):377-389.
- Korkmaz, M., Bursalı, G. (2003).Gürültü Kirliliği. *Cevre Dergisi*, Vol.5, Pp. 26 (In Turkish).

- Koushki, P.A., Al-Saleh, O., Ali, S.Y. (1999). Traffic Noise in Kuwait: Profiles and Modeling Residents Perceptions. *Journal of Urban Planning and Development*.125(3):101-109.
- Köse, S. (2019). *İstanbul'da Gürültü Eylem Planları Kapsamında Farklı Gürültü Kaynakları İçin Sıcak Noktaların Tespiti Ve Çözüm Yöntemlerinin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Leong Shing, T., Laortanakul, P. (2003). Monitoring and Assessment of Daily Exposure of Roadside Workers to Traffic Noise Levels in an Asian City: A Case Study of Bangkok Streets. *Environmental Monitoring And Assessment*.85(1):69-85.
- Münzel, T. et al. (2018). The Adverse Effects Of Environmental Noise Exposure On Oxidative Stress And Cardiovascular Risk. *Antioxidants & Redox Signaling*. 28(9):873-908.
- Münzel, T., Kröller-Schön, S., Oelze, M., Gori, T., Schmidt, F.P., Steven, S., et al. (2020). Adversecardiovascular Effects of Traffic Noise With a Focus on Nighttime Noise and Thenew WHO Noise Guidelines. *Annu. Rev. Public Health*.41:29.1-29.20.
- Monazzam, M.R., Karimi, E., Abbaspour, M., Nassiri, P., Taghavi, L. (2015). Spatial Traffic Noise Pollution Assessment-A Case Study. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*. 28(3):625-634.
- Ozdemir, C., Savur, A., Kalıpcı, E., Sahinkaya, S., Demirci, M.T. (2011). Determination and Control of Noise Pollution Risk Points at the Level of Touristic Hotels. *Middle-East Journal of Scientific Research*. 7(1):95-102.
- Oden, M., Bilgin, İ. (2019). Investigation of Traffic Related Noise Pollution in Sarayönü District Center. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 34(1):103-114.
- Onuu, M.U. (2000). Road Traffic Noise in Nigeria: Measurements, Analysis and Evaluation of Nuisance. *Journal of Sound and Vibration*.233(3):391-405.
- Özen, Z.Ü. (2017). *Anayol Trafik Gürültüsünün İç Mekân Yaşam Konforuna Etkisi Çerçevesinde Konya - Nalçacı Caddesi Gürültü Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Rüstemov, V. (2014). Coğrafi bilgi sistemleri ve 3D modelleme. *KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi*, 16 (Özel Sayı II):146-150.
- Sari, D., Ozkurt, N., Hamamci, S.F., Ece, M., Yalcindag, N., Akdag, A., Akdag, Y. (2014). Assessment of Noise Pollution Sourced From Entertainment Places in Antalya, Turkey. *INTER-NOISE and NOISE-CON Congress and Conference Proceedings*. 249(7):1072-1077, Melbourne, Australia.
- Savaş, S. (2019). *İstanbul Kavacık Mevkiinde Tem Otoyolundan Kaynaklanan Gürültünün Haritalanması Ve Gürültü Perdesi Modelinin Uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Subramani, T., Sounder, S. (2016). A Case Study And Analysis of Noise Pollution for Chennai Using GIS. *International Journal of Emerging Trends & Technology in Computer Science*. 5(3):125-134.
- Ullmann, E. et al. (2017). Effects of Noise on Vascular Function, Oxidative Stress, and Inflammation: Mechanistic Insight From Studies in Mice. *European Heart Journal*.38(37):2838-2849.

Color/ Pattern Variation of *Cercopis vulnerata* Rossi, 1807 (Auchenorrhyncha: Cercopidae) Populations of Northwestern Turkey

Rukiye TANYERİ^{1*}, Ünal ZEYBEKOĞLU²

Abstract

This study was carried out to examine color/pattern variation in some *C. vulnerata* populations in northwestern of Turkey. Three different phenotypes were recognized according to wing color/pattern, two of which are *C. vulnerata* var. *typica* and *C. vulnerata* var. *helvetica*. The third phenotype has a different pattern from all known variants of this species. The data about the color/pattern variation of *C. vulnerata* were examined for the first time in Turkey with this study. Besides color/pattern differences, size differences were examined. The samples were classified according to their color/pattern differences and also the total length of the individuals were measured. In order to assure whether the differences are statistically significant among the variants and between sexes, One-Way ANOVA and independent t-test were used. Differences in body size among all variants were significant ($P < 0.01$). The populations of *C. vulnerata* var. *helvetica* are overwhelmed in the region. In this variant, it was also found that there was a sexual dimorphism in size, and male individuals were larger than females. This feature was significant ($\text{♀♀ } n = 50, \text{♂♂ } n = 50, P < 0.01$). In the other variants, no significant difference was found between the sexes.

Keywords: *Cercopis vulnerata*, variant, Turkey, color morphs.

Cercopis vulnerata Rossi, 1807 (Auchenorrhyncha: Cercopidae)'nın Kuzeybatı Türkiye Populasyonlarındaki Renk/Desen Varyasyonu

Öz

Bu çalışma Türkiye'nin kuzeybatısındaki bazı *C. vulnerata* populasyonlarındaki renk/desen varyasyonunu incelemek amacıyla yapılmıştır. Kanatlardaki renk/desen varyasyonuna göre 3 farklı fenotip tespit edilmiştir. Tespit edilen fenotiplerden ikisi *C. vulnerata* var. *typica* and *C. vulnerata* var. *helvetica*'dır. Üçüncü fenotip ise türün bilinen tüm varyantlarından farklıdır. Bu çalışmayla *C. vulnerata*'nın gösterdiği renk/desen varyasyonu Türkiye'de ilk kez değerlendirilmiştir. Renk/desen varyasyonunun yanısıra boyut farklılıkları da değerlendirilmiştir. Örnekler renk/desen varyasyonuna göre gruplandırılmış ve total boyları ölçülmüştür. Varyantlar ve eşeyler arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptanması için One-Way ANOVA ve Bağımsız T-test kullanılmıştır. Varyantlar arasındaki vücut boyutundaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P < 0.01$). Bölgede, *C. vulnerata* var. *helvetica*'nın baskın olduğu tespit edilmiştir. Bu varyantta ayrıca eşeysel boyut dimorfizmi tespit edilmiştir, erkekler dişilerden daha büyük boyutludur. Bu özellik istatistiksel olarak anlamlıdır ($\text{♀♀ } n = 50, \text{♂♂ } n = 50, P < 0.01$). Diğer varyantlarda eşeyler arasında anlamlı bir boyut farkı yoktur.

Anahtar Kelimeler: *Cercopis vulnerata*, varyant, Türkiye, renk morfları.

¹Sinop University, Faculty of Arts and Science Department of Biology, Sinop, Turkey, rtanyeri@sinop.edu.tr

²Ondokuz Mayıs University, Faculty of Arts and Science Department of Biology, Samsun, Turkey, unalz@omu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-9994-8763> ²<https://orcid.org/0000-0003-1646-5999>

1. Introduction

Cercopidae (Cercopoidea, Auchenorrhyncha, Cicadomorpha) is a xylem-sap sucking insect family. This family is characterized by their bright color patterns. Adults of this family can jump well, and their nymphs often produce a frothy secretion. Due to these features, they are known as froghoppers and spittlebugs (Carvalho et al., 2006). Their host plants range from wet grasses to trees. While their larvae may feed on plant roots the adults fed on aerial portion of plants. The members of this family are also known for causing severe damage to both natural and planted forest trees as well as orchards in Mexico, Italy and Spain (Castro-Valderrama et al., 2017). Adults can be observed in thermally favored lowlands at the end of April. They suck on various herbs and grasses in various open habitats such as extensively used meadows, pastures, fallow land, ruderal tracts, forest, roads and roadsides (Holzinger, 2008).

Known by its red-black coloration, the froghopper or spittlebug *C. vulnerata* exhibits phenotypic variation in color and pattern. This pattern is seen typically as red spots on the basal half of clavus and in the middle of corium, red stripes in posterior. *C. vulnerata* is different from the other species with its posterior red band on the fore wing, shaped as a wide 'V' and also genital structures (Holzinger et al., 2003). In males, the anterior pair of processes on the apex of the aedeagus is two thirds the length of posterior pair. The genital structures of *C. vulnerata* can be seen in Fig.1.

Four different variants of *C. vulnerata* have been described up to now based on forewing color/pattern. These are *C. vulnerata* var. *helvetica*, *C. vulnerata* var. *typica*, *C. vulnerata* var. *nicolausi* and *C. vulnerata* var. *confluens* (Holzinger, 2008). On the pattern of fore wing of var. *typica*, there are spots on the clavus and corium which do not touch each other; also there is a subapical red band. In var. *confluens* there are spots on both the clavus and corium, and the subapical red bands are united (Heller, 1985). In *C. vulnerata* var. *helvetica* Melichar, 1896, the red spot on the clavus reaches to the scutellum point so that the middle red spot on the clavus seems to be in contact with it. Also, the horseshoe-shaped transverse band is wider than in the *typica* form (Melichar, 1896; Nast, 1933). In *C. vulnerata* var. *nicolausi* Wagner, 1948 the red spot on the corium and the transverse band are united (Wagner, 1948; Holzinger, 2008). In addition, Gibson (1976), described a new form of *C. vulnerata* with grey-brown and black markings instead of the usual red and black.

Cercopis vulnerata which is a mesophilic open-land species according to Nickel (2003) lives in locations that vary from moderately dry to moderately wet, and from sunny to partially shaded, in grasslands, pastures, forest clearings, and sparse forests (Holzinger et al., 2003) Meadows are rarely populated. Adults are polyphagous. They are found on grasses and high-growing herbs (*Solidago*, *Lupinus*, *Chrysanthemum*). In Italy and Slovenia, the species occupies different habitats (Mauri 1982), and this taxon has been a pest of young spruce trees in Poland (Kosibowicz 1989). It is a

common to abundant species in Europe. It has a single annual generation. It is also known for damaging to fruit trees, especially apple and cherries (Alford, 2016).

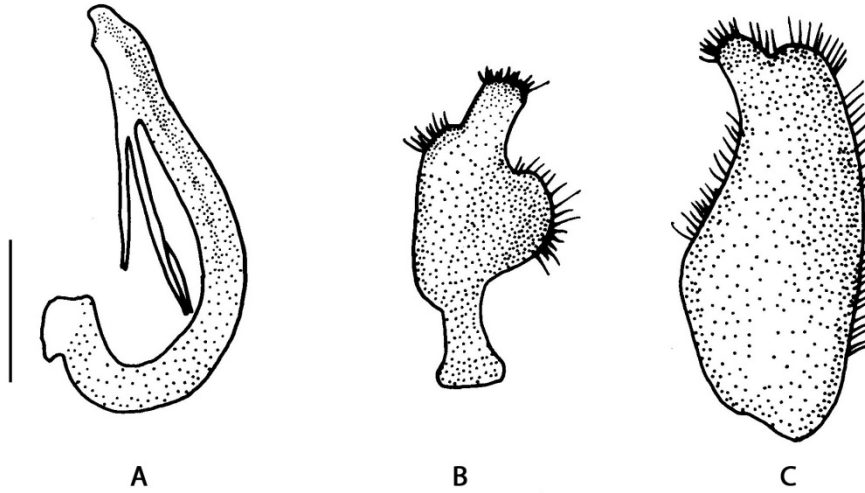


Figure 1. Genital structures of *Cercopis vulnerata* A, aedeagus from lateral; B, stylus; C, genital plate (Scale: 0,5 mm)

2. Material and Methods

In this study, the material was collected from Sinop and Kastamonu provinces in the West-Black Sea region of Turkey. The rural areas which were studied were at different altitudes from 50 m to 1200 m. The study was carried out between early May 2016 and late June 2018. The sampling of the adults was implemented periodically every month. The spittlebugs were frequently collected from the herbaceous plants in humid habitats near water sources, such as mini-meadows, stream sides and roadsides. The localities are given in Table 1. In the sampling of the adults, a standard sweeping net and a hand-held aspirator were used. Each sampling process took nearly one hour. The specimens were examined in the laboratory by using a binocular stereomicroscope. All of the individuals were prepared by standard insect preparation and were identified according to (Dusolier, 2004; Holzinger, 2008).

An overview photograph of dry samples was taken with Canon EOS 70D model camera connected to Zeiss Stem 2000-C stereomicroscope. The shapes of genital structures were drawn using Zeiss discovery V-20 stereomicroscope attached drawing attachment.

Furthermore, size differences were also observed in the field studies. Thus the dry samples were separated according to color/pattern differences, and the length of the individuals was measured. In order to assess whether the differences between variants (30 ♂♂, 30 ♀♀) and sexes were statistically significant, one-Way ANOVA and independent t-test were used.

Table 1. Coordinates of localities and specimen numbers of *C. vulnerata*.

Locality	Date	Coordinates	Habitat	Specimens
1 Kastamonu	19/05/2017	41° 42' 04.3" 33° 30' 04.5"	Open area in the forest	10 ♂♂, 20 ♀♀
2 Kastamonu	19/05/2017	41° 42' 08.7" 33° 28' 56.3"	Open area in the forest	8 ♂♂, 12 ♀♀
3 Kastamonu	19/05/2017	41° 42' 08.4" 33° 26' 37.0"	Hilly meadow	30 ♂♂, 35 ♀♀
4 Kastamonu	19/05/2017	41° 37' 55.4" 33° 15' 53.5"	Grassland	40 ♂♂, 45 ♀♀
5 Kastamonu	20/05/2017	41° 52' 48.9" 33° 42' 38.0"	Hilly meadow	30 ♂♂, 25 ♀♀
6 Kastamonu	20/05/2017	41° 58' 25.00" 33° 48' 27.9"	Open area in the forest	66 ♂♂, 36 ♀♀
7 Kastamonu	20/05/2017	41° 55' 31.9" 34° 10' 56.2"	Fruit trees	21 ♂♂, 34 ♀♀
8 Sinop	27/05/2017	41° 49' 12.2" 35° 03' 54.7"	Open area, grassland	16 ♂♂, 12 ♀♀
9 Sinop	27/05/2017	41° 44' 52.0" 34° 57' 40.9"	Open area, grassland	18 ♂♂, 16 ♀♀
10 Sinop	27/05/2017	41° 32' 45.1" 34° 47' 0.01"	Open area, grassland	12 ♂♂, 14 ♀♀
11 Sinop	13/06/2017	41° 45' 40.7" 34° 58' 32.4"	Open area in the forest	8 ♂♂, 12 ♀♀
12 Sinop	13/06/2017	41° 35' 17.4" 34° 51' 01.3"	Open area in the forest	11 ♂♂, 12 ♀♀
13 Sinop	13/06/2017	41° 35' 50.1" 34° 51' 04.6"	Open area in the forest	24 ♂♂, 22 ♀♀
14 Kastamonu	14/06/2017	41° 05' 58.5" 34° 02' 59.5"	Riverside, open area	28 ♂♂, 32 ♀♀
15 Kastamonu	14/06/2017	41° 14' 03.9" 34° 00' 45.6"	Grassland	12 ♂♂, 14 ♀♀
16 Kastamonu	14/06/2017	41° 15' 12.2" 33° 59' 53.8"	Riverside, open area	28 ♂♂, 30 ♀♀

3. Results

A total of 374 ♂♂ and 371 ♀♀ specimens were collected from 16 localities in northwestern Turkey. All of the specimens were classified according to their color/pattern differences. In this study, three different variants of *C. vulnerata* were identified (Fig. 2). Two of these are *C. vulnerata* var. *typica* and *C. vulnerata* var. *helvetica* but no information was obtained about the third form. This third form is thought to be a new variant, having a red spot in the middle of the corium which reaches to the clavus and posterior red band. It has a different pattern on the fore wing from the other mentioned variants. It seems similar to var. *confluens* but it differs with having black spots on the upper parts of clavus and corium. Polymorphism is not limited to sex; the female and male specimens show the same color/pattern, but the small black spot on the lower part of the corium is larger in males.

The largest size belongs to *C. vulnerata* var. *helvetica* among the variants and the differences in size are significant ($P < 0.01$) among all forms. The mean body size was determined as 9,18 mm in var. *typica*, 10,3 mm in var. *helvetica* and 9,78 mm in the new variant. The populations of *C. vulnerata* var. *helvetica* are dominant in the region. In this variant, it was also found that there was a sexual dimorphism in size, and male individuals were larger than females. This feature was significant (♀♀ $n = 50$, ♂♂ $n = 50$, $P < 0.01$). In the other variants, no significant difference was found between the sexes. *Typica* and *helvetica* were found in all sampling areas. The third variant has been seen for the first time in this study and it can be considered as a new variant which is commonly seen in some localities where apple trees and roses are abundant (Locality 7 and 12).



Figure 2. *Cercopis vulnerata* dorsal view A, *C. vulnerata* var. *typica*; B, *C. vulnerata* var. *helvetica*; C, new phenotype) (Scale: 1 mm)

4. Discussion and Conclusion

C. vulnerata occurs in central and southern Europe as well as Turkey (Nast, 1987; Lodos and Kalkandelen, 1981; Önder et al., 2011). In the Mediterranean it is limited to higher and cooler locations. No studies have been carried out on the phenotypic variation of *C. vulnerata*, which has a limited number of local records in Turkey. The phenotypic variation of *C. vulnerata* in Turkey was evaluated for the first time with this work. Holzinger (2008), described four different variants of *C. vulnerata* on forewing color/pattern (*C. vulnerata* var. *helvetica*, *C. vulnerata* var. *typica*, *C.*

vulnerata var. *nicolausi* and *C. vulnerata* var. *confluens*). Of these variants three were reported from Turkey except *C. vulnerata* var. *nicolausi* in this study. In addition, a new variant has been identified that differs from all known variants.

Many insects have spectacularly patterned wings (including beetles and dragonflies, butterflies and moths, over 100 000 species), and studying these colors and patterns in nature has been a popular field of research (Parchem et al., 2007). Color variation is common in mammals, fish, amphibians, reptiles, birds and some invertebrate taxa (e.g. land snails, spiders and butterflies). It affects the evolutionary dynamics and ecological success of species and populations. It has been seen that body coloration has strong consequences in predator avoidance, thermoregulation, reproductive strategies, microhabitat utilization, developmental stability, mate choice and speciation. Hypotheses explaining the evolution of color polymorphism are often based on the assumption that color morphs are genetically determined, but the phenotype of organisms may also be influenced by environmental cues experienced during ontogeny (Hochkirch et al., 2008). When these color polymorphisms are supported by genomic and ecological data, the study of microevolutionary forces that cause of genetic variation is considered to be an excellent system for determining speciation and adaptation (Rodrigues et al., 2016). Understanding the generation of phenotypic variation is an important challenge for modern evolutionary biology (Beldade et al, 2005). Additionally, wing color patterns are important in sexual selection, mimicry, and predator avoidance, and these functions have been the topic of several studies.

The genetic basis of phenotypic traits in polymorphic systems is often simple and depends on a few loci (Svensson and Abbott, 2005). The meadow spittlebug, *Philaenus spumarius*, is assumed to have a single pigmentation locus and seven alleles acting on the variation of more than 11 phenotypes (Halkka and Halkka, 1990). Also, body coloration is influenced by environmental factors such as temperature, humidity, color of the substrate on which the nymphs are reared, latitude, climatic variables and habitat type. Both genetic and environmental determination of color polymorphism have been found in insects as a combination of both. For example the coloration of pygmy grasshoppers is not only determined genetically, but also influenced by the environment (Hochkirch et al., 2008; Yadav et al., 2018). However there is no data on the factors that shape phenotypic variation of *C. vulnerata*.

Body size is a key feature of the organisms and varies continuously due to the effects of natural selection (Chown and Gaston, 2010). Intraspecific and interspecific body size frequency has played important roles in the developments of macroecology. There is much information about interspecific body size frequency distributions in vertebrates and insects from a macroecological perspective. On the other hand, despite the fact that intraspecific body size frequency distributions constitute a central component of macroecology, physiological and ecological interactions have not been widely

documented in insects. In conclusion, it seems that body size variation occurred in the variants of *C. vulnerata* can be an example for these studies.

Acknowledgement

This study supported by Ondokuz Mayıs University Research Fund (Project number: PYO.FEN.1904.16.013 and published partly as a presentation in ‘Ecology 2018’ Symposium, Kastamonu.

References

- Alford, D. V. (2016). *Pests of fruit crops: a color handbook* (Second Edition). ABD: CRC press.
- Beldade, P., Brakefield, P. M. and Long, A.D. (2005). Generating phenotypic variation: prospects from “evo-devo” research on *Bicyclus anynana* wing pattern. *Evolution & Development*, 7:2, 101-107.
- Carvalho, G. S. and Webb, M. D. (2006). Cercopid Spittle Bugs of the New World (Hemiptera, Auchenorrhyncha, Cercopidae). *Annals of the Entomological Society of America*, 99:6, 1259–1260.
- Castro-Valderrama, U., Romero-Nápoles, J., Peck, D. C., Valdez-Carrasco, J. M., Llanderal-Cázares C., Bravo-Mojica H. & Cibrián-Llanderal V. D. (2017). First report of spittlebug species (Hemiptera: Cercopidae) associated with *Pinus* species (Pinaceae) in Mexico. *Florida Entomologist*, 100(1): 206-208.
- Chown, S.L. & Gaston, K.J. (2010). Body size variations in insects: a macroecological perspective. *Biological Reviews*, 85: 139-169.
- Dusolier, F. (2004). Hemipteres nouveaux ou rares pou le Massif Armorican (Hexapoda, Hemiptera). *Bulletin de Societe des Sciences Naturelles Quest de la France*, 26: 128-137.
- Gibson, D. O., 1976. A new form of *Cercopis vulnerata* III. (Hem. Horn. Cicadoidia). *Entomologist's Record and Journal of Variation*, 88: 261.
- Halkka, O. & Halkka, L. (1990). Population genetics of the polymorphic meadow spittlebug, *Philaenus spumarius* (L.). *Evolutionary Biology*, 24: 149–191.
- Heller, F. (1985). *Cercopis vulnerata* (Rossi) var. *confluens* var. *nova* (Homoptera, Cercopidae). *Mitteilungen des Entomologischen Vereins Stuttgart 1869 e.V.*, 20: 16-18.
- Hochkirch, A., Deppermann, J. & Gröning J. (2008). Phenotypic plasticity in insects: the effects of substrate color on the coloration of two ground-hopper species. *Evolution & Development*, 10(3): 350-359.
- Holzinger, W. E., Kammerlander I. & Nickel H. (2003). *The Auchenorrhyncha of Central Europe. Fulgoromorpha, Cicadomorpha excl. Cicadellidae*. Koninklijke Brill NV.
- Holzinger, W.E. (2008). Die Gemeine Blutzikade (*Cercopis vulnerata*) das Insekt des Jahres 2009 (Hemiptera: Auchenorrhyncha: Cercopidae). *Beitrage zur Entomofaunistik*, 8: 193-203.
- Lodos, N. & Kalkandelen A. (1981). Preliminary list of Auchenorrhyncha with notes on distribution and importance of species in Turkey VI. Families Cercopidae and Membracidae. *Türkiye Bitki Koruma Dergisi*, 5 (3): 133-149.
- Melichar, L. (1896). Einige neue Homoptera-Arten und Varietäten. *Verhandlungen der Zoologisch-Botanischen Gesellschaft Wien*, 46: 176-180.
- Nast, J. (1933). Beiträge zur Morphologie und geographischen Verbreitung der mitteleuropäischen und mediterranen Arten aus der Subfamilie Cercopinae (Homoptera, Cercopidae). *Annales Musei Zoologici Polonici*, 10 (2): 7-33.
- Nast, J. (1987). The Auchenorrhyncha (Homoptera) of Europe. *Annales Zoologici Warszawa*, 40/15: 535–661.
- Nickel, H. (2003). The Leafhoppers and Planthoppers of Germany (Hemiptera Auchenorrhyncha): Patterns and strategies in a highly diverse group of phytophagous insects. *Deutsche Entomologische Zeitschrift Banner*, 50: 259-260
- Önder F., Tezcan S., Karsavuran Y. ve Zeybekoğlu Ü. (2011). *Türkiye Cicadomorpha, Fulgoromorpha ve Sternorrhyncha Kataloğu*. Meta Basım, İzmir.

- Parchem, R.J., Perry, M. W. & Patel, N.H. (2007). Patterns on the insect wing. *Current Opinion in Genetics and Development*, 17: 300-308.
- Rodrigues, A. S., Silva, S. E., Pina-Martins, F., Loureiro, J., Castro, M., Gharbi, K., ... & Jiggins, C. D. (2016). Assessing genotype-phenotype associations in three dorsal colour morphs in the meadow spittlebug *Philaenus spumarius* (L.) (Hemiptera: Aphrophoridae) using genomic and transcriptomic resources. *BMC genetics*, 17(1), 144.
- Svensson, E.I. & Abbott, J. (2005). Evolutionary Dynamics and population biology of a polymorphic insect. *Journal of Evolutionary Biology*, 18: 1503-1514.
- Wagner, W. (1948). Neue deutsche Homopteren und Bemerkungen über schon bekannte Arten. *Verhandlungen des Vereins für naturwissenschaftliche Heimatforschung Hamburg*, 29: 72-89.
- Yadav, S., Stow, A. J., Harris R. & Dudaniec, R. Y. (2018). Morphological variation tracks environmental gradients in an agricultural pest, *Phaulacridium vittatum* (Orthoptera: Acrididae). *Journal of Insect Science*, 18 (6): 13; 1-10.

Bartın Nehri Gölbucağı-Boğaz Kesimi Rekreatif Kullanım Amaçlı Peyzaj Tasarım Projesi

Nurhan KOÇAN^{1*}, Nüket ANKARALI²

Öz

İnsanoğlu yaşam sürecinin başından itibaren suya çeşitli nedenlerle ihtiyaç duymuş ve yerleşim amaçlı ilk tercihlerini su kaynaklarına yakın alanlarda yapmıştır. Değişik nitelik ve boyutlarda olan bu istek ve ihtiyacı karşılayabilecek kaynak ve alanlar ise dünyanın farklı yerleşim alanlarında ve kültürlerinde geniş bir yelpaze içerisinde bulunmaktadır. Su kaynakları rekreasyon amacı için de peyzaj mimarlığı disiplininin ayrı bir çalışma konusu olmuştur. Ekolojik planlamalar yanı sıra kaynakların etkin ve verimli kullanımını sağlayacak peyzaj planlama ve tasarım ilkeleri bu alanlar için önemli temel teşkil etmektedir. Akarsu ve nehir kenarı peyzaj planlama ve tasarım ilkeleri aracılığı ile ekolojik ve mekânsal anlamda daha kaliteli mekanlar yaratılacağı bir gerçektir. Çalışmada dünya ve ülkemiz örneğinde farklı akarsu ve nehir kaynaklarının planlama ve tasarımına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Araştırmalardan elde edilen bilgilerin analizi sonucunda Bartın Nehri Gölbucağı Boğaz Kesimi için rekreatif alan kullanım planlamasına yönelik değerlendirmeler yapılmış ve alanın peyzaj tasarım projesi çizilmiştir. AutoCad2014, Photoshop CS5, Sketchup ve Lumion yazılımları projelerin çizimi, üç boyutlu gösterimleri ve sunumu aşamalarında kullanılmıştır. Üretilen sonuç projenin ülkemiz ve dünya kentlerindeki nehir kenarı düzenleme çalışmalarına fikir vereceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Akarsu, rekreasyon, peyzaj tasarımı, Bartın.

Landscape Design Project of Gölbucağı-Bogaz District of Bartın River for Recreational Use

Abstract

From the beginning of human life, people have needed water for various reasons and they have made their first preference in order to settle in areas close to water resources. The resources and areas that can meet this desire and need in different qualities and dimensions, are in a wide range for different settlement areas and cultures of the world. Water resources have also been a separate study topic within the landscape architecture discipline for the recreational purpose. Landscape planning and design principles that will provide effective and efficient use of resources and ecological planning are important task for these areas. It is a fact that rivers will create better quality spaces in ecological and spatial point through landscape planning and design principles. In this study different river resources in our world and our country have been evaluated based on the planning and design principles. As a result of the analysis of the information obtained from the researches, evaluations were made for recreational area usage planning for the Gölbucağı Boğaz District of Bartın River and the landscape design project of the area was drawn. The AutoCad2014, Photoshop CS5, Sketchup and Lumion software were referred used for drawing and 3D presentation phases of the projects. It is thought that the result of the project will give an idea about the river side regulation works for our country and world cities.

Keywords: River, recreation, landscape architecture, Bartın.

¹Bartın Üniversitesi Müh. Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Bartın, Türkiye, nkocan@bartin.edu.tr

²Bartın Üniversitesi Müh. Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Bartın, Türkiye, nurhankocan@yahoo.com.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-9433-7007> ²<https://orcid.org/0000-0001-9433-7008>

1. Giriş

Akarsular ekolojik ve ekonomik anlamda değerli doğal kaynaklardır. Bu nedenle yüzlerce yıldır çeşitli amaçlarla kullanılmışlardır. Bu kaynaktan ekolojik değerlerine zarar vermeden yararlanmak öncelikli amaçtır. Özellikle son yıllarda kent yaşamında doğadan kopan kentliler için böyle bir kaynağın varlığı yeni ekonomik ve ticari olanakları beraberinde getirecektir. Bu nedenle bu alanların doğru şekilde planlanıp tasarlanması ve bu planlama ve tasarımlarda kamu yararının gözetilmesi esas olması gerekmektedir (Önen, 2006).

Bu çalışma örnek bir çalışma niteliğinde olup diğer illerde de uygulanabilecek yapıdadır. Bu tür çalışmaların, ülke genelinde yaygınlaşması kentleri dünya ülkeleri ile rekabet edecek seviyeye yükseltecektir. Böylece ülkelerin sosyal, kültürel ve ekonomik olarak gelişmesinde ve aynı zamanda halkın yaşam kalitesinin ve refahının yükseltilmesinde etkin bir rol oynayan doğal alan ve kaynakların devamlılığı sağlanabilecektir. Kent içindeki konumu ve kent merkezine yakınlığı ile çalışma alanının rekreasyonel amaçlarla yeniden düzenlenmesi daha kaliteli bir mekân oluşumunu sağlayacak, alanın etkin ve verimli kullanımını artıracaktır. Bireylerin doğanın kaynaklarını yakından tanınması ve değerlendirmesi, bu ortamlarda yapılacak yeni yatırımları, yeni iş ve ekonomik getirileri teşvik edecektir. Yurt içinde ve yurt dışında yapılan incelemeler projenin bu yöndeki sonucu olabileceğini göstermektedir.

1.1. Su - Çevre - İnsan İlişkileri

Su kaynakları insan ve çevre üzerinde fiziksel ve psikolojik yönden olumlu etki yaratır. Bunlar mekânı zenginleştirerek insanlar için kaliteli ortamlar oluşturur. Planlama çalışmalarında suyun bu etkilerine ek olarak yapılacak bitkisel ve yapısal tasarımlarla mekânın özellikleri zenginleştirilebilir (Hattapoğlu, 2004). Su ögesi peyzajdaki en ilginç obje olup insanı cezbeder. Su boşluğun sıkıcılığını ve monotonluğunu kırar, manzarayı zenginleştirir (Fairbrother, 1976). Kent içinde yer alan su elemanları kent kimliğini şekillendirir. Kentsel doğal su elemanlarının kent için önemini ve suyun mekân tasarımlarına kattığı gücün değerinin anlaşılmasıyla günümüzde farkındalığı artmıştır (Önen, 2006).

Kentlerdeki su kaynaklarının korunması ve geliştirilmesi doğal alanlara göre daha zordur. Kent yaşamının su kaynaklarına verdiği zararlı etkiler kısa zamanda ortaya çıkmakta ve bu etkilerin bertaraf edilmesi uzun zaman almaktadır. Kentsel su kaynakları halkla çok yakın ilişkide olduğu için suyun görsel ve sağlık özellikleri bakımından daha fazla kontrolü gerekir. Kent içindeki doğal su öğeleri doğru bir şekilde analiz edilerek tasarlanmalıdır (Önen, 2006).

Kentlerde yaşam standartları değiştikçe rekreasyon ihtiyacı olağan bir gereksinime dönüşmüştür. Son yıllarda kıyılarda rekreasyon amaçlı düzenlemelere yer verilmektedir. Âtıl durumda olan veya kirlenen su ve kıyıların kente kazandırılması için alternatif çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Berberoglu, 2004). Akarsu kıyıları da bu çalışmaların yapıldığı yerler arasındadır. Doğal yaşam çeşitliliğinin en fazla olduğu yerler olarak akarsu kıyı kullanımının bir sistem ve yönetim altına alınması zorunlu bir önceliktir (Uzun, 2001).

1.2 Akarsu Kıyı Kullanımları

İlk çağlardan günümüze kadar yok olmadan gelebilen çekirdek yerleşimlerin çoğu akarsu kenarlarında kurulmuştur. İnsanlar verimliliği tükenen toprakları bırakıp gereksinimlerine yanıt verecek yeni su kenarlarına ulaşmaya çalışmışlardır. Akarsuyun hareket, beslenme ve ulaşımında verdiği kolaylıkların yani ekonomik potansiyel gücünün kullanılması onu önemli yapmıştır (An, 1994).

Kentleri ekolojik ağ gibi saran akarsuların, planlanan alan kullanım şekline uygun olarak ekolojik, rekreasyonel, kültürel açılardan tasarım ve yönetim sistemine dahil edilmesi gerekir. Çizgisel açık mekanlar olan akarsu kıyılarındaki çevre kalitesinin artırılması fiziksel planlamanın ön şartıdır (Ramos ve Aguilo, 1988; Kılıçaslan, 2004).

Akarsu kıyıları ve çevresinde sanayi tesislerinin ve konutsal yapılaşmaların kontrolsüz gelişimi, bu alanların zarar görmesine veya yok olmasına neden olmaktadır. Ruhsatsız yapılaşma, yanlış imar uygulamaları; akarsu yataklarına çöp ve kanalizasyon bırakılması, köprü ve menfezin gerekli standartlara sahip olmaması; akarsu çevresindeki doğal bitki örtüsünün tahrip edilmesi akarsuların insan kullanımlarına bağlı taşma nedenleri olarak bilinmektedir (Kılıçaslan, 2004).

Su kaynaklarının geliştirilmesi konusunda yapılan çalışmalar karmaşık, maliyetli ve çok aşamalıdır. Kent içinden geçen mevcut akarsu yatağı ve kıyı stabilizasyonunun yapılması, temizlenmesi sonucunda bir dizi peyzaj düzenleme çalışmalarının yapılması su kaynaklarının geliştirilmesi konusu içerisindedir. Su kaynakları geliştirilirken ekosistemlerin korunmasına öncelik verilmesi önerilmektedir. Akarsuların ıslah çalışmaları ile akarsular ve çevreleri daha yaşanabilir kaliteli alanlara dönüşebilecektir (Kılıçaslan, 2004).

Akarsu ve akarsu kıyıları farklı kotlara sahip olduğu için farklı rekreasyonel kullanım alanları oluşturulabilmektedir. Bunlar; yürüyüş ve gezinti yolları, doğal küçük parklar, piknik alanları, seyir terasları, balık avlama, kayak-yelken-kano-tekne gezintileri, restaurant, kafeterya vb. etkinlik ve mekanlar olabilir. Kıyılarda rekreasyon amaçlı kullanımlarda ulaşım; yine rekreasyon amaçlı oluşturulan akarsu ve denizlerde gezinti araçları ve kıyısal yapılar yürüyüş ve bisiklet yolları paten alanları vb. destekleyici yollar ile sağlanmaktadır. Rekreasyonel amaçlı kıyı ulaşım alanları kent ve

kentliye yarar sağlayan kullanımlardır. Su kıyıları eğitim ve kültürel amaçlı kullanımlar için uygun alanlardır. Özellikle kültürel etkinlik ve düzenlemeler gezerken öğrenmenin en ideal yoludur. Kentlerde rekreasyonel kıyı kullanımları kentlilerin en çok tercih ettiği kullanımlardır (Simsonds, 1994). Akarsu kıyıları kent için ekolojik sürekliliğin sağlandığı doğal kaynak alanlarıdır. Aynı zamanda halkın kullanım sürekliliğinin olduğu alanlardır. Bu alanların peyzaj planlama ve tasarım ve çalışmalarındaki önemi büyüktür (Arslan ve ark., 2005).

1.3 Akarsu Kıyısı Rekreasyonel Düzenleme İlkeleri

Akarsular kamusal, lineer, açık yeşil alanlar olmaları açısından rekreasyon kullanımları için uygun mekanlardır. Bu alanlarda su ve kara kullanım potansiyeli yüksek olduğu için sosyal ve ekolojik ihtiyaçlar doğrultusunda fiziksel düzenlemeler ile şekillenebilirler. Bu alanlarda halkın, sosyal, kültürel, ekonomik yapısı ve ihtiyaçları doğrultusunda rekreasyonel düzenlemeler yapılabilir. Bir kıyı alanı peyzaj planlaması olarak akarsuları ele aldığımızda lineer konumda düşünülebilecek, göz önünde bulundurulması gereken beş dokusal şerit ortaya çıkmaktadır. Bu şeritler, su ögesi, peyzaj dokusu ve kent dokusudur (Şengül, 1995).

Akarsuların taşkın riski taşıdığı alanlarda yapılacak düzenlemelerde taşkın kontrolüne dikkat etmek gerekir. Getirilecek işlevler bu riske uygun seçilmelidir. Akarsu kıyısı düzenlemeleri bu alanların taşkın durumundaki hali ve normal halini göz önünde bulundurup her iki kullanıma da uygun olabilecek fonksiyonlara yönelik tasarlanmalıdır. Kara ve su arasındaki ilişki topografik yapı (kıyı ve akarsu yatağının fiziksel durumu) ve doğa şartları (akarsu rejimi, taşkın durumu) bakımından ne kadar çeşitli olsa da, akarsu kıyı düzenlemelerinde kent, su, kıyı ve bu yapıların sahip oldukları özelliklere göre yapılacak düzenlemelerle akarsular şekillenecektir.

Akarsu kıyı alanlarının planlamasında koruma-kullanma sağlanarak sürdürülebilir kalkınma politikası hedef alınmalı, kıyı mekanının düzenlemesinde; gelişime açık, esnek, uygulamaya yönelik çözüm ortaya konulmalı ve mevcut planlama kararları yasalara uyum sağlayabilmelidir. Kıyı planlamasında insan ölçeğinin sağlanması, topoğrafik düzenlemelerin yapılması, tasarlanan alanlarda estetik çekim gücünün yaratılması, alana kimlik kazandırılması, kullanışlı ve emniyetli tasarım çözümleri getirilmesine dikkat edilmelidir (Musayev, 2003).

Bu bağlamda donatı elemanları ile desteklenecek ve peyzaj dokusu kesimine getirilebilecek akarsu kıyısı fonksiyon alanları; akarsu kıyısına paralel gezi yolu, üstü açık ve kapalı dinlenme alanları, otopark alanları, çocuk oyun alanları, spor alanları, meydanlar, pasif yeşil alanlar, sergi-satış birimleri, kafeler, çay bahçeleri, iskele alanları, bisiklet park alanları, paten ve koşu yolu, akarsu seyir basamak ve terasları, yaya ve yaya-araç köprüleri, diğer akarsu üstü geçiş alanları, görsel su ve ışık öğelerini içeren mekanlar, ekolojik alanlar olabilir.

Alana getirilecek fonksiyonların yer seçimi de önemlidir. Kullanıcıların akarsu ile bütünleşmesini sağlayacak öncelikler sağlanmalıdır. Manzaraya hâkim noktalarda, seyir terasları, iskele, yürüyüş yolu, bisiklet yolu, dinleme alanları, çay bahçeleri, kafe, restoran gibi fonksiyonlar getirilebilir. Kıyı çevresinde spor alanı, otopark alanı gibi daha fazla gürültü ve toz çıkarabilecek fonksiyonlara yer verilmelidir (Şişman ve Yetim, 2004)

Akarsuyu kenarlarında suya ve neme dayanıklı bitkiler seçilmelidir. Kıyı kenarında toprak kaymasını önlemek için toprak tutucu, zemini güçlendirici ve taşkına dayanıklı bitkiler dikilir. Bitkisel eleman seçimi bölgenin iklimi, topoğrafyası, afet riski, vejetasyon yapısı gibi özelliklerle değişebilir. Kıyılarda oluşturulabilecek yeşil alanlar kadar, bitkilendirmenin mümkün olmadığı alanlarda zemin üzerine yerleştirilecek bitki kasaları ile de bitkisel tasarım sağlanabilir. Kıyının su ile buluşma şekli ve alanın genişliği bitkisel donatının yerleştirilmesine yön verecek ayrı bir durumdur.

2. Materyal ve Metot

2.1 Alana ait doğal ve kültürel verilerin tespiti

Çalışma alanına farklı aylarda gidilerek sörvey çalışması yapılmıştır. Böylece farklı mevsim ve ay olmak üzere günün farklı zaman dilimlerinde alanın kullanıcılar yönünden nasıl tercih edildiği, alan bütünü dahilinde hangi aktivitelerin yapıldığı, alanın en fazla tercih edilen ve en âtıl kalan bölümlerinin tespiti yapılmıştır. Yapılan gözlem ve değerlendirmelerle elde edilen tespit sonuçları fotoğraflarla kayıt altına alınmış ve vaziyet planı üzerine işlenmiştir. Diğer yandan alanın doğal ve kültürel verilerine yönelik literatür taraması yapılmış, çeşitli kurum ve kuruluşlardan elde edilen bilgiler bilgisayar ortamına aktarılmıştır.

2.2 Alanın mevcut kullanımlarının tespiti

Çalışma alanında güncel durumda kayıkla gezinti, olta balıkçılığı, piknik, araçla gezinti, sülün yetiştirme ve izleme, doğa gözlem ve dinlenme amaçlı aktiviteler kontrolsüz ve düzensiz bir şekilde yapılmaktadır. Alan çevresinde birkaç adet terk edilmiş boş restoran bulunmaktadır. Kayıkla gezinti için ise halkın kendi imkanları ile yaptığı basit, derme çatma iskele benzeri yapılar bulunmaktadır. Bunun yanında nehir kenarının her iki yanında cep şeklinde durak noktası olabilecek boşluklar tespit edilmiştir. Eski Bartın-İnkum karayolu kalıntısının ise bazı bölümlerde oluşan çökmeler dışında alanın gezinti, yaya yolu veya bisiklet yolu şeklinde kullanılacağı düşünülmektedir. Yine alan çevresinde yer alan işlevini kısmen veya tamamen yitiren endüstri ve sanayi alan ve yapılarının park

alanı veya kamusal hizmet binası olarak kullanılmasının alanın kullanılabilirlik ve dolayısıyla tanınırlık düzeyini artıracığı düşünülmektedir.

2.3 Rekreatif plan kararlarının oluşturulması

Örnek alanlara bakıldığında genellikle oturma, dinlenme, yürüyüş yapma, bisiklete binme, doğa gözlem ve izlem, sportif balıkçılık, tekne ve kayıkla gezinti, yeme-içme, yüzme, piknik ve kamp yapma, fotoğraf çekme gibi aktivitelerin yapıldığı görülmüştür. En çok tercih edilen kullanımlar olması ve nehir ve çevresine minimum zarar vermesi sebebiyle çalışmamızda benzer aktiviteler yer alacaktır.

2.4 İlgili yabancı literatürün taraması

Çalışmada bir yandan arazi gözlemleri, mevcut durum tespiti ve örnek alan izlemleri yapılmasının yanı sıra ilgili yabancı literatür taraması ile çalışmanın temel kısmı oluşturulmaya başlanmıştır.

Arazi çalışmalarında tespit edilen altlıkların AutoCad 2016 yazılımı ile bilgisayar ortamına aktarılması ve peyzaj tasarım projesinin çizilmesi:

Bartın Belediyesi'nden temin edilen 1:5000 Nazım İmar Planı üzerinden çalışma alanı sınırları çıkarılmış ve altlık bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Mevcut durum tespiti bu harita üzerinde işlemeye başlamıştır. Altlık harita daha sonraki aşamada tasarım ölçeğinde alana yönelik tasarımların gösterilmesinde kullanılmıştır. Daha sonra tüm veriler ışığında çalışma alanına ait rekreatif peyzaj tasarım projesi geliştirilmiştir. Projelerin çizimi, görselleştirilmesi ve sunumunda AutoCad 2016, Photoshop CS5, Sketchup ve Lumion yazılımları kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Alanın Doğal Peyzaj Özellikleri

Çalışma alanı Batı Karadeniz Bölgesi'nde Bartın Çayı Havzası'nda ve Bartın İli sınırları içerisinde yer almaktadır. Bartın İli; 32° 22' doğu boylamı, 41° 40' kuzey enlemi arasında yer almaktadır. İlin yüzölçümü 2143 km² dir. Bartın İli doğuda Kastamonu, güneyde Karabük, batıda Zonguldak illeri ile kuzeyde Karadeniz ile komşudur. Bartın İli'nin idari sınırları içerisinde; Merkez, Amasra, Kurucay ile Ulus olmak üzere dört ilçe yer almaktadır. Merkez İlçeye ait Arıt ve Kozcağz Beldeleri, Ulus İlçesine ait Kumluca Beldesi bulunmaktadır (Anonim, 1998).

Bartın Çayı Havzası, tamamen Karadeniz'in deniz iklimi etkisi altındadır. Havzada hemen hemen her mevsim yağışlı ve ılıman bir iklim karakteri egemendir. Karadeniz Bölgesi'nde yer alan Bartın'da tipik deniz iklimi hakimdir. Yazlar serin, kışlar ılık ve yağışlı geçer. Yağışlar yazları yağmur, kışları yağmur ve kar şeklindedir. Bartın'da yıllık ortalama sıcaklık ise 12.5 °C'dir. Bartın'da yaz günleri sayısı yıllık 101.3 gündür. Yıllık ortalama yağış 1030 mm.dir. Bartın'da ortalama kar yağışlı günler sayısı yıllık 19.3 gündür. Bartın'da yıllık ortalama bağıl nem %78'dir. Bartın Meteoroloji İstasyonuna göre ortalama rüzgâr hızı yıllık saniyede 1.4 m'dir (Anonim, 2006).

3.1.1 Bitki Örtüsü

Bartın Çayı ve kollarının boyunca yer alan düz alanlar, genellikle kentin tarım alanlarını oluşturmaktadır. Kent içi ve yakın çevresindeki tarım alanlarının akarsuya yakın olan kısımlarında, kavak ve fındık plantasyonları yoğunlaşmaktadır. Akarsuyun kent içi geçişinde, yatağın her iki tarafındaki şev alanları birkaç sıra ağaç örtüsü ile kaplanmış durumdadır. Bartın Çayı akarsu ve kıyı zonu bitkileri şunlardır: *Salix alba* (Ak Söğüt), *Populus nigra* (Kara kavak), *Robinia pseudoacacia* L. (Yalancı akasya), *Platanus orientalis* L. (Doğu çınarı), *Ailanthus altissima* L. (Kokarağaç), *Fraxinus angustifolia* subsp. *oxycarpa* (Sivri meyvalı dişbudak), *Alnus glutinosa* L. (Yaygın kızılğaç), *Juglans regia* L. (Ceviz), *Ficus carica* L. (İncir), *Cornus sanguinea* (Kızılcık), *Rubus sanctus* (Böğürtlen) şeklindedir. *Salix alba* L. (Ak söğüt) ve *Populus nigra* L. (Kara kavak) ise dominant türlerdir (Yılmaz, 2001).

3.1.2 Hidroloji

Turoğlu ve Özdemir (2005)'e göre Bartın Çayı havzası, 8 alt havzadan oluşan, toplam 2059,35 km²'lik drenaj alanına sahiptir. Bartın Çayı alt havzasında, Abdipaşa'da Ulus kolu ile birleşen Gökırmak, Arıt Çayı ve Kozcağız deresi gibi önemli kolları ile Bartın Çayı'nın taşkın ovasında birleşirler. Böylece, Bartın kentinin de içinde bulunduğu taşkın ovasında, bir anda çok fazla su kütlesinin birleşme yeridir (Turoğlu ve Özdemir, 2005).

Bartın Çayı'nın bir kolu Kastamonu İli'nin Ulus İlçesi'ne bağlı köylerden doğar. Bu kol Ulus İlçesi'nin Şeyhler Köyü civarında Eflani'den gelen kolla, daha sonra da Amasra İlçesi'nin Yukarısal Köyü'nde doğan kolla birleşip il merkezine girer. Çay'ın diğer kolu ise, Hasankadı Beldesi'nden doğup, Ulus İlçesi'nin Hisar Köyü'nden doğan kolla Kozcağız Beldesi'nin Bakıoğlu Köyü yakınlarından birleşip Bartın'a kadar gelir. Bu iki ana kol ise kent merkezinde Gazhane Burnu'nda birleşerek "Bartın Çayı" adını alır (Anonim, 2005). Bartın Çayı düzlük alanda menderesler çizdikten sonra Mollaosman ve Çaltalık sırtı mevkiiler arasında sürempoze (epijenik) bir boğaz oluşturmaktadır.

Boğaz Mahallesi'nden sonra oluşturduğu boğazdan çıkmakta Kurtluca Koyu'nda Karadeniz'e dökülmektedir (Demirca, 1999).

Bartın Çayı, Karadeniz'e ulaşana kadar kat ettiği 12 km boyunca derin bir yatak içinde çok yavaş olarak akmaktadır. Akış hızı saatte 720 m olup, her yıl denize 1 milyar m³ su akıtmaktadır. Bu özelliği ile Bartın Çayı, üzerinde su yolu taşımacılığına elverişli olup, ülkemiz akarsuları içerisinde önemli bir yere sahiptir. Bartın Çayı'nda 1950'li yıllarda 500 tonluk gemilerle Karadeniz'den Bartın kent merkezine kadar (Yalı İskelesi) ulaşım yapılabilmektedir (Anonim, 1995). Ancak günümüzde doğal süreçler ve insan müdahalesi sonucunda akarsu yatağında meydana gelen değişimler sonucunda sadece küçük tonajlı teknelerle Karadeniz'den kent merkezinde Yalı Mevkii'nde bulunan tarihi iskeleye ulaşabilmektedir. Daha küçük tonajlı tekneler vasıtasıyla Bartın Çayı'nın kent içi kolları üzerinde ulaşım yapılabilmektedir. Özellikle Bartın Çayı'nın kent içi geçişinde 1998 seline kadar Kemerköprü'ye kadar sınırlı ulaşım imkânı sağlayan akarsuda bugün Asma Köprü inşaatı sonrası ulaşım sağlanamamaktadır. Akarsu ile Yalı iskelesinden Çağlayan Piknik Alanı'na kadar olan ulaşım ise diğer kola göre yatağının geniş ve suyun daha derin olması nedeniyle çok daha kolaydır.

Bartın Çayı kıyısındaki tarım alanlarında, taban suyunun yüzeye çok yakın olması önemli bir toprak kirliliğidir. Taban suyundaki yükseklik bitki kültürünü sınırlamakta ve bitki gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle alan yakınında tarım kısmi derecede yapılmaktadır. Alan yakınında Bartın Çimento Fabrikası, Kireç Fabrikası, Orman Ürünleri Sanayi, Tuğla Fabrikası ve Belediye Mezbahası yer almaktadır. Akarsu yatağının bozulması, toz, gürültü gibi çevresel riskler bulunmaktadır.

Bartın Çayı, su yolu taşımacılığı için elverişli olması sebebiyle suya ve karaya dayalı rekreatif aktiviteler açısından önemli potansiyele sahip olmasına karşın çevresindeki yapılaşma faaliyetleri, altyapı eksiklikleri, tarımsal ve endüstriyel aktiviteler sonucunda peyzaj özelliklerini kaybetme riski ile karşı karşıya bulunmaktadır. Kentsel açık ve yeşil alan sisteminin önemli bileşenlerinden olan rekreasyon alanları Bartın Çayı boyunca sistem bütününde olmayıp, alanlar birbirinden bağımsız ve kopuk bulunmaktadır. Bartın Çayı'nın kendine has peyzaj özellikleri esas alınarak, kentsel açık ve yeşil alan sistemi bütününde değerlendirilmesi üzerinde çalışmaların eksikliği önemli bir sorundur.

Bunun dışında nehir kenarları boyunca çevrede yaşayan kırsal halkın nehri karşıdan karşıya geçmede, balıkçılık yapmada ve hobi amaçlı kullandıkları tekneler kıyı boyunca durmaktadır. Bu nehrin kullanılma isteğini gösterdiği gibi nehir tipolojisi bakımından da estetik bir görüntü oluşturmaktadır (Şekil 1a).



Şekil 1a. Nehir kenarında yaşayan kırsal halkın kullandığı kayıklar

Şekil 1b. Alanda bulunan rekreasyon amaçlı etkinliklere uygun açık alanlardan bir görünüm

Nehir kenarında mülkiyeti kamuya ait açık alanlar bulunmaktadır (Şekil 1b). Bu alanlarda herhangi bir çevre düzenlemesi yapılmamasına rağmen halk yaz ve kış bu alanları piknik yapmak, nehri izlemek, fotoğraf çekmek, yürüyüş yapmak vb. aktiviteler için tercih edip kullanmaktadır (Şekil 2a). Bu alanlar çalışmada tasarıma dahil edilen açık alanlar olarak önem taşımaktadır. Halkın nehir kenarında kendi olanaklarıyla yaptığı oturma birimleri ve iskeleler alanın peyzaj tasarımlarıyla yenilenip halka sunulmasının gerekliliğini kanıtlar niteliktedir (Şekil 2b).



Şekil 2a. Bartın Nehri'nde olta balıkçılığı

Şekil 2b. Bartın Nehri kenarında yerli halkın kendi olanaklarıyla yaptığı oturma birimleri

Nehir kenarında bir dönem restoran ve kafeterya olarak işlev görüp daha sonra terkedilen yapılar yer almaktadır. Bu yapıların bakım ve onarımları yapılarak kullanılmalari tasarımda ihtiyaç duyulan kapalı mekân ihtiyacını karşılayabilecek ve bu şekilde proje maliyetini düşürecektir.

3.2 Alanın Kültürel Peyzaj Özellikleri

Bartın Kenti adını antik çağda Parthenios'dan (Sular ilahı) almıştır. Kentin ismine ilham veren Bartın Çayı mitolojik öneme sahiptir. Bartın Kenti ve yakın çevresinde ilk yerleşmeler, M.Ö 14. yüzyılda kurulmuştur (Anonim, 2001). Bartın, Zonguldak İli'ne bağlı ilçe konumundayken 1991

tarihinde il statüsüne kavuşmuştur (Anonim, 2001). TÜİK verilerine göre Bartın'ın nüfusu 2018 yılı sayımına göre 198.999'dir. Bu nüfus, 98.913 erkek ve 100.086 kadından oluşmaktadır. Nüfusun %49.71'i erkek, %50.29'i kadındır.

Tarihsel süreçte Bartın Kenti ve çevresindeki ticaretin canlı olmasında Bartın Çayı önemli rol üstlenmiştir. Bartın Çayı aracılığıyla çeşitli mallar diğer limanlara pazarlanmıştır. Bu nedenle, MÖ. 11-10. yüzyıllarda Fenikeliler, sonra da Kayralı ve Megaralı gemici tacirler tarafından Bartın Çayı bilinmektedir. Evliya Çelebi Seyahatnamesinde "Bartın Çayı azim bir nehirdir, Buğday-mısır gemileri yükleyip giderler" şeklinde ifadeler yer almaktadır (Erkin, 1978). Bartın'da gemi yapımıcılığının geçmişi, yaklaşık 400 yıl öncesine dayanmaktadır. Bartın'da 1950 yıllarına kadar varlıklarını sürdürdükleri bilinmektedir (Anonim, 2005).

Bartın Çayı, su yolu taşımacılığına elverişli olmasının yanısıra, kent halkının çeşitli rekreatif ihtiyaçlarına yönelik önemli bir potansiyel niteliği de taşımaktadır. Ancak, çevresinde bugüne kadar birkaç park ve piknik alanı dışında rekreasyonel amaçlı herhangi bir tesis yapılmamıştır. Kocaçay kıyısında; Çağlayan Mevkii'nde kentin önemli piknik alanlarından olan Çağlayan Piknik Alanı yer almaktadır. Orduyeri Köprüsü ile Gazhane Mevkii arasındaki kıyı şeridinde yer alan Yalı Boyu Dinlenme Alanı bulunmaktadır. Kocanazçayı kıyısında; Kemerköprü Mahallesi'nde anıt ağaçların *Platanus orientalis* L. (Doğu çınarı) bulunduğu Belediye Sosyal Tesisleri Bahçesi, Bartın Çayı kıyısında (Kocaçay ve Kocanazçayı'nın birleşme noktası olan Gazhane Mevkii'nde); Gazhane Parkı, Karaçay Deresi kıyısında piknik alanı bu alanları oluşturmakta ve halk tarafından yoğun olarak kullanılmaktadır (Yılmaz ve Cengiz, 2003).

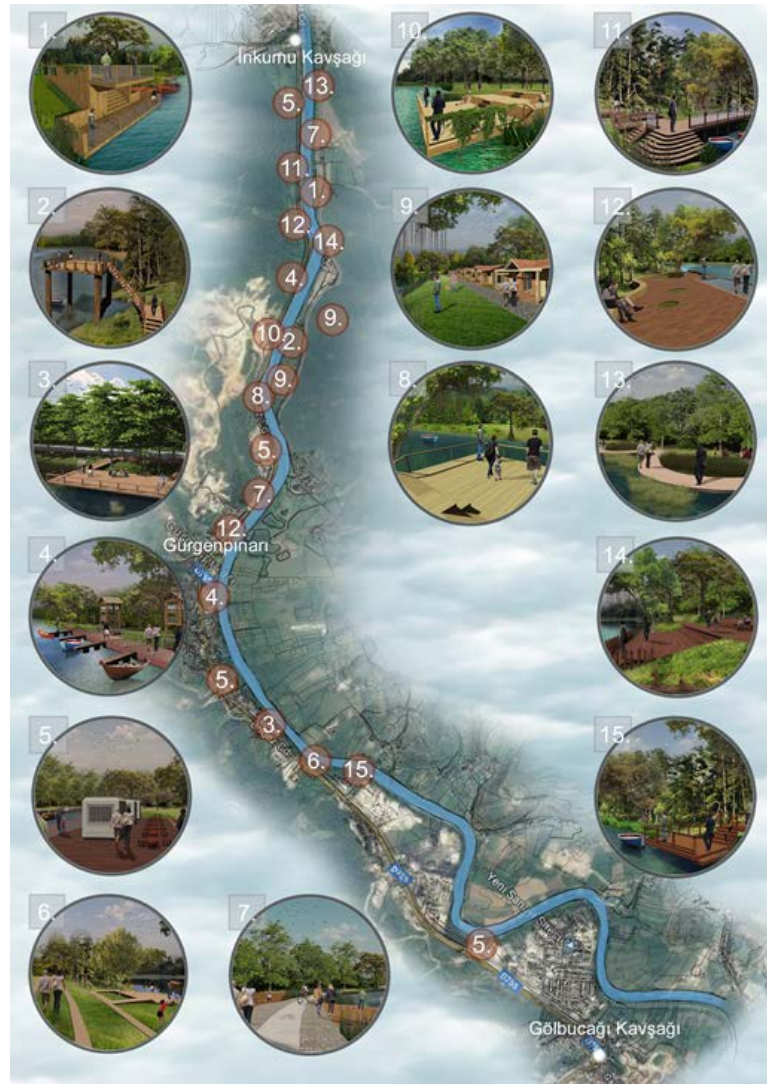
3.3 Çalışma Alanı Peyzaj Tasarım Projesi

Bu bölüme kadar incelenen yurt içi ve dışı örnekler, alanda yapılan gözlem ve değerlendirmeler sonrasında Bartın Nehri Gölbucağı-Boğaz kesimi için alanın doğal ve kültürel yapısı ve kaynak değerlerine uygun bir proje üretilmiştir. Peyzaj düzenlemesinde ana plan kararları;

- Nehir yatağı boyunca sürekli mekân anlayışıyla yeşil alanlar oluşturmak,
- Kentsel peyzajı doğal yapıya kademeli olarak dönüştürmek,
- Kırsal peyzaj alanlarını ve kültürü korumak,
- Ekolojik parklar, şelaleler ve fiskiyeler gibi suya dayalı tematik alanlar oluşturmak,
- Yaya yolu ve bisiklet sirkülasyonu ile hareketi öngören sağlıklı yaşam alanları oluşturmak,
- Âtıl durumda bulunan alanları geri kazanmak,
- Kent içinde ve İnkum'da yer alan ancak bu iki yerleşim arasında kopan kentin turizm-rekreasyon ağını birleştirmek,
- Nehir habitatını, balık ve vahşi yaşamı korumak ve değerini arttırmak,













□Rekreasyonel ve açık alan kullanım imkânı sağlamak ve bu şekilde kaliteli yaşam alanları oluşturmaktır.

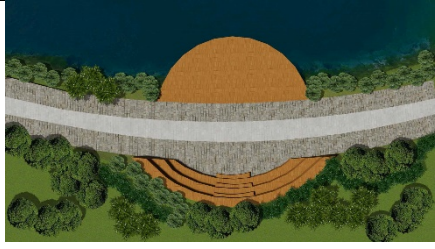











Projenin hedefi, harap durumda olan alanları ile mevcut durumdaki boş açık alanları geliştirmek ve halkın aktif kullanabileceği bir rekreasyon alanına dönüştürmektir. Çalışma alanında mevcut durumda bulunan açık alanların yeşil alan sisteminde peyzaj tasarımlarının yapılması bu alanların doğaya kazandırılması nitelik ve nicelik bakımından yeşil alan miktarının ve dolayısıyla kentsel yeşil alan ve kişi başına düşen yeşil alan oranlarının yükseltilmesi bakımından önem taşımaktadır. Çünkü nehir koridorları ekolojik koridor olarak doğanın en değerli kaynak değerlerinden biridir. Nehir kıyılarınin doğaya uyum sağlamayan başka kullanımlarla çevrelenmesi bu yapının bozulması anlamına gelecektir. Doğaya ve nehir ekosistemine en uygun kullanımlar olarak bu alanların açık yeşil alan sistemine dahil edilmesi en uygun tercih olacaktır. Bu kapsamda çalışma alanı kapsamına giren Bartın Nehri kesimi ve üzerinde tasarlanması düşünülen kullanımlar proje ve üç boyutlu görseller şeklinde sunulmuştur (Şekil 3) (Çizelge 1).









Şekil 3. Çalışma alanı peyzaj tasarım projesi

Çizelge 1. Çalışma alanı peyzaj tasarım projesi plan ve görünüşleri

Kullanım	PLAN	GÖRÜNÜŞ
İskele Ve Seyir Terası		
Suya Yakın Teraslama		
İskele		
Tekne Çekme Yerleri Ve Ağaç Evler		
Araç, Bisiklet, Yaya Yürüyüş Aksı, Büfe		
Teraslama		

Çizelge 1. devam ediyor	
Amfi Tiyatro ve Toplanma Alanı	 
Farklı Kotlarda Çözölmüş Dinlenme	 
Bungalov Evler, Kamp Alanları	 
Suya Temas Eden Oturma, Dinlenme,	 
Tekne Kiralama, Binme Durakları	 
Nehir Kenarı Oturma Duvarları	 

Çizelge 1. devam ediyor	
Nehir Kenarı Yürüyüş Yolları	 
Topografyaya Uygun Arazi Çözümleri	 
Araç Yolu İle Nehir Arasında Bağlantı	 

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bartın Nehri rekreasyonel aktivitelerin yapılabilmesine uygun bir potansiyele sahiptir. Proje ile kent içinde halka alternatif bir rekreasyon alanı oluşturulması kentin imajı açısından da önemli olacaktır. Çünkü nehir ve su kaynakları bakımından dünyanın birçok ülkesine göre avantajlı olmamıza rağmen, kıyı koruma ve geliştirme projeleri bakımından yeterli uygulamaları yapabildiğimiz söylenememektedir. Çalışma sonunda yapılması düşünülen tasarımla nehrin kent için önemi ve rekreasyonel kullanımı bakımından çekiciliği artacak, düzenlenecek yeni alan toplumsal çekim alanı olacak ve her kesimden halka hitap edecektir. Projeye mevcut durumda âtil olan ve potansiyeli değerlendirilmeyen alan mekânsal kullanım, kullanıcı isteği ve ekolojik iyileştirmeler bakımından yarar sağlayacaktır.

Bartın Kenti deniz kıyısına 17 km yakınlıkta olan bir kent olmasına rağmen kent merkezinin deniz kenarında kurulmaması merkezde yaşayan insanların günün farklı saatlerinde ve kısa süreli kıyıya ve suya ulaşma istemini denizlerden değil nehir kenarlarından karşılamak yönünde bir isteme dönüştürmüştür. Mevcut durumda kenarı düzenlenmeyen nehir kenarı alanlarında bile halk bu alanlardan kendi çabalarıyla yararlanmanın çözümünü bulmaktadır. Köprüler üstünden balık tutma,

sandallarla ve şişme botlarla suya açılma, arabalarla gezi ve genişlemelerin olduğu yerlerde piknik yapma gibi eylemler bunun başlıca göstergesidir.

Düşünülen tasarım projesi sonrası halkın boş zamanlarını değerlendirdiği, görsel açıdan zengin fonksiyonları açısından yararlı tasarıma sahip, ekolojik çevrenin korunup geliştirildiği örnek bir alan yaratılmış olacak ve yeni alan kentin sembolü durumuna gelecektir.

Teşekkür

Bu çalışma Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “2018-FEN-CY-001” kodlu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Anonim, (1995). *Bartın ve Turizm*. İl Turizm Müdürlüğü Yayınları No: 2, Bartın.
- Anonim, (1998). *Cumhuriyetimizin 75. Yılında Bartın*. İl Özel İdare Müdürlüğü, Bartın.
- Anonim, (2001). *Bartın Koruma Amaçlı İmar Planı Araştırma Raporu*. Ege Plan Şti. yayını, Ankara.
- Anonim, (2005). *2004 Yılı Bartın İli Çevre Durum Raporu*. Bartın Valiliği İl Çevre Müdürlüğü yayını, Bartın.
- Anonim, (2006). *Zonguldak, Bartın, Karabük Planlama Bölgesi 1:100000 Ölçekli Çevre Düzeni Planı Araştırma Raporu*. JEO-TEK and UTTA Ltd. İş. Ortaklığı, Ankara.
- An, A., (1994). *Eskişehir Porsuk Çayı Çevre Düzenlemesi Üzerine Bir Çalışma*, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Arslan M, Barış E, Erdoğan E, Dilaver Z, 2005. Korunan Alanlarda Yeşil Yol Planlama Örnekleri, *Korunan Doğal Alanlar Sempozyumu*, Isparta.
- Berberoglu, U., (2004). *Haliç Kıyılarındaki Yeni Düzenlemeler ve Kıyı Parklarının Kullanıcılar Tarafından Değerlendirilmesi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Demirca, A., (1999). *Bartın Çayı Ağzı-Amasra-Çakraz Koyu Arasının Kıyı Jeomorfolojisi*. Yüksek İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Erkin, E., (1978). *Bartın (Zonguldak) Analitik Etütler*. İller Bankası Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Fairbrother, N., (1976). *The Natural of Landscape Design*. The Architectural Press, London.
- Hattapoğlu, Z., (2004). *Su Olgusunun Yerleşmeler Evrimindeki Yeri ve Günümüzde Bir Kentsel Tasarım Elemanı Olarak Yeniden Yorumlanması*, MSÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Kılıçaslan, Ç., (2004). *Akarsuların Kentsel Gelişme-Dönüşüm Süreci İçinde Çeşitli Kullanımlar Yönünden Etkileşimlerinin İzmir Kenti Örneğinde Ortaya Konulması*, EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmamış).
- Musayev, E., (2003). *Kentsel Kıyı Dolgu Alanları Kullanımı Çerçevesinde Yalova 17 Ağustos Kıyı Parkının Peyzaj Planlama ve Tasarım Açısından İrdelenmesi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Önen, M., (2006). *Kentsel Kıyı Mekanı Olarak Akarsuların Rekreatiyonel Kullanım Potansiyelinin İrdelenmesi: Eskişehir Porsuk Çayı ve İstanbul Kurbağalı Dere Örneği*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmamış).
- Simmonds, J. O, (1994). *Garden Cities 21, Creating Livable Urban Environment*, Fasla, 554.
- Şengül, E., (1995). *Mimari-Su İlişkisi Üzerine Bir İnceleme*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Şişman, E., E. ve Yetim, L., (2004). Tekirdağ Kentinde Donatı Elemanlarının Peyzaj Mimarlığı Açısından İrdelenmesi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5 (1):35-41.
- Turoğlu, H. Ve Özdemir, H., (2005). *Bartın'da Sel ve Taşkınlar Sebepler, Etkiler, Önleme ve Zarar Azaltma Önerileri*. Çantay Yayınevi, İstanbul. Tzolova.

- Uzun, T., (2001). *Kıyı Bölgelerinde Arazi Planlaması*, YTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış).
- Yılmaz, H., (2001). *Bartın Kenti ve Yakın Çevresi Biyotoplarının Haritalanması*. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi (Basılmamış).
- Yılmaz, B. ve Cengiz, B., (2003). Turizm ve Rekreasyon Potansiyeli Bağlamında Bartın Çayı ve Yakın Çevresi Peyzaj Değerlerinin Koruma Öncelikli İrdelenmesi. *Coğrafi Çevre Koruma ve Turizm Sempozyumu*, Sayfa: 159-168, İzmir.

Evaluation of Antioxidant Activity of Sour Cherry Stalk Extracts by *in Vitro* Methods

Filiz UCAN TURKMEN^{1*}, Hatice Aysun MERCIMEK TAKCI², Fatma Esen SARIGULLU ONALAN³

Abstract

In this study, the antioxidant activities of sour cherry (*Prunus cerasus* L.) stalk extracts were investigated using β -caroten/linoleic acid, metal chelating, reducing power, DPPH radical scavenging, ABTS method and TEAC method. For this purpose the stalks were extracted separately by using distilled water, methanol, ethyl acetate and hexane solvents following dried and ground to fine powder. The antioxidant activities of extracts prepared at the different concentration (100-1000 $\mu\text{g/mL}$) were compared with α -tocopherol, ascorbic acid, BHT and BHA standards. The methanol extract of stalk had the highest yield (22%). Chelating activities (Fe^{2+}) of methanol extract at 100-1000 $\mu\text{g/mL}$ concentrations ranged between 18.45 and 67.75%. However, chelating activities of all test extracts were found lower than standards. The reducing power of all extracts except hexane increased depending upon the increase in concentration. DPPH radical scavenging activity of methanol extract varied in the range of 14.57 to 85.78%. The lowest EC_{50} value was determined as 0.494 $\mu\text{g/mL}$ for methanol extract. But, the highest inhibition percentage of linoleic acid oxidation was found in hexane extract (57.22%). TEAC values of methanol extract ranged from 15.43 to 20.54 μM Trolox equivalent/10 g. It was determined that methanol extract showed a dose-dependent inhibition on the antioxidant activities.

Keywords: Antioxidant activity, Medicinal plants, B-Caroten/Linoleic acid, Chelating, Cherry stalk, Reducing power.

Vişne Sapı Ekstraktlarının *in vitro* Metotlarla Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi

Öz

Bu çalışmada, vişne (*Prunus cerasus* L.) sapı ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri β -karoten/linoleik asit, metal şelatlama, güç azaltma, DPPH radikal süpürme, ABTS yöntemi ve TEAC metodu kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla, saplar kurutulduktan sonra damıtılmış su, metanol, etil asetat ve hekzan çözücülerini kullanılarak ayrı ayrı özütlenmiş ve ince toz haline getirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda (100-1000 $\mu\text{g/mL}$) hazırlanan ekstraktların antioksidan aktiviteleri α -tokoferol, askorbik asit, BHT ve BHA standartları ile karşılaştırılmıştır. Vişne sapı metanol ekstresinin yüksek verime (% 22) sahip olduğu belirlenmiştir. 100-1000 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonlarda metanol ekstresinin şelatlama aktiviteleri (Fe^{2+})%18.45 ile 67.75 arasında değişmektedir. Bununla birlikte, tüm test ekstraktlarının kenetleme aktiviteleri standartlardan daha düşük olmuştur. Hekzan hariç tüm ekstraktların indirgeme gücü konsantrasyondaki artışa bağlı olarak artmıştır. Metanol ekstresinin DPPH radikal temizleme etkinliği,%14.57 ila85.78 arasında değişmiştir. En düşük EC_{50} değeri, metanol ekstresi için 0.494 $\mu\text{g/mL}$ olarak belirlenmiştir. Ancak, linoleik asit oksidasyonunun en yüksek yüzde inhibisyonu, hekzan ekstresinde(% 57.22) bulunmuştur. Metanol ekstresinin Trolox eşdeğeri antioksidan kapasite değerleri 15.43 ila 20.54 μM Trolox eşdeğeri /10 g arasında değişmektedir. Metanol ekstresinin antioksidan aktiviteler üzerinde doza bağlı bir inhibisyon gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şifalı bitkiler, Antioksidan aktivite, β -karoten/linoleik asit, Şelatlama, Vişne sapı, Güç azaltma.

¹Kilis 7 Aralık University, Molecular Biology and Genetics Dep., Faculty of Arts and Sciences, Kilis, Turkey, ucanfiliz@gmail.com

²Kilis 7 Aralık University, Molecular Biology and Genetics Dep., Faculty of Arts and Sciences, Kilis, Turkey, mersimek@hotmail.com

³Kilis 7 Aralık University, Yusuf Serefoglu Faculty of Health Sciences, Nursing Dep., Kilis, Turkey, esenonalan@kilis.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-3653-9433> ²<https://orcid.org/0000-0002-5394-4959> ³<https://orcid.org/0000-0002-1374-4338>

1. Introduction

Sour cherries (*Prunus cerasus* L.) are important food products in demand on the Turkey market due to biological activity and nutrition values. The annual crops of its in Turkey reach 181,874 ton (FAOSTAT, 2017).

Sour cherry is a bioactive fruit having high amounts of phenolic antioxidants, hydroxycinnamates, flavonols, flavon-3-ols (procyanidins) and especially anthocyanins (Toydemir et al., 2013; Işık et al., 2018). Many researchers indicate to fruit anthocyanins showing anti-inflammatory, anti-diabetic, antibacterial and anti-carcinogenic effects (Wojdylo et al., 2014; Nowicka et al., 2015; Repajic et al., 2015). Navruz et al. (2016) reported anti-neurodegenerative and anti-oxidative activities of anthocyanins in sour cherries. Kolodziejczyk et al. (2013) stated the presence of hydroxycinnamic acids, especially caffeoylquinic and *p*-coumaroylquinic acids, quercetin, kaempferol and isorhamnetin glycosides in sour cherries as well anthocyanins. *Cerasus avium* (L.) Moench (syn. *Prunus avium* L.) (sweet cherry) fruit stalks (cherry tails) are utilized as decoction to relaxation of renal stones, edema, hypertension and mellow diuretic impact (Şar and Asil, 1985; Baydar, 2009; Hooman et al., 2009). Fresh cherry showing cell reinforcement action influences on cardiovascular framework and smooth muscle (Hooman et al., 2009). In addition, Bursal et al. (2013) noted the dried and boiled cherry (*Cerasus avium* L.) stem have been widely used for treatment in folk medicine in Anatolia.

The fruits are used for the production of juices, soft and alcoholic drinks, jams and as refreshments in the dairy and confectionary industry (Belibagli and Dalgic, 2007; Kolodziejczyk et al. 2013; Cao et al., 2015).

The significant goal of this study is to research the antioxidant activities of methanol, hexane, ethyl acetate and distilled water extracts of sour cherry stalk (*Cerasus avium* L.); total antioxidant activity determination by metal chelating activity; radical scavenging activity, reducing powers, β -carotene/linoleic acid assay and Trolox equivalent antioxidant capacity.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Sour Cherry Stalk Extracts

Sour cherry stalks were obtained from a local market, in Kilis, Turkey. They were dried at room temperature and maintained in brown glass jars for further analyses. Dried sour cherry stalks were powdered by using grinder (Arçelik K 3104). Powdered stalks were extracted with methanol, ethyl acetate, hexane and distilled water solvents (1:10 (w/v)) for 72 hours under shaking conditions at

room temperature. Thereafter, extracts were filtered from the filter paper (Whatman filter paper No.1). The solvents were evaporated according to boiling temperature of each solvent. Then, samples were suspended in methanol at the 100 mg/mL final concentration and stored at +4°C. For antioxidant activity analysis, 100-1000 µg/mL concentrations were prepared.

2.2. *In vitro* Antioxidant Activity Analysis

2.2.1. Metal Chelating Activity

The chelating activity of extracts was researched by using the method the strategy declared Dinis et al. (1994). This method depends on that ferrozine reagent quantitatively form complexes with Fe²⁺. In the presence of chelating agents, the red colour of the complex is decreased. This is indicated high chelating activity. 3.7 mL of deionized water and 100 µL of 2 mM FeCl₂ were added to 1 mL sample. This mixture was incubated at room temperature for 30 min and 200 µL of 5 mM ferrozine reagent was added. After 10 min incubation for allowing the chemical reaction, the absorbance of the mixture was estimated at 562 nm. Absorbance of control was determined by using 1 ml of distilled water instead of the sample. As standard, Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) at 50-250 µg/mL concentrations were utilized. The metal chelating action as percentage was calculated by the following equation.

$$\text{Metal chelating activity (\%)} = [(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}) / A_{\text{control}}] \times 100 \text{ (Sezer, 2013).}$$

2.2.2. Reducing Power Assay

The reducing power was determined according to the method of Oyaizu (1986). The reducing Fe³⁺ to Fe²⁺ capability of antioxidant substances in extracts was tested and the absorbance of the Prussian blue colored complex formed by the addition of FeCl₃ measured. The high absorbance value is showed the high reduction capacity of samples.

In brief, 1 mL of extracts and standard solutions (20-400 µg/mL) were mixed in with 2.5 mL of 0.2 M sodium phosphate buffer (pH 6.6) and 2.5 mL of 1% potassium ferricyanide. This reaction solution was incubated at 50°C for 20 min. After 2.5 mL of 10% trichloroacetic acid (w/v) were added to this mixture and centrifuged at 2500 rpm for 10 min. The supernatant was collected and the equal volume of distilled water and 0.5 ml FeCl₃ (0.1%) were added to 2.5 ml of supernatant. And the absorbance was measured at 700 nm. Butylated hydroxyanisole (BHA), Butylated hydroxytoluene (BHT), ascorbic acid and α-tocopherol were utilized as standards.

2.2.3. DPPH Radical Scavenging Activity and EC₅₀ Estimation of Antioxidant Activity

The free radical scavenging activity of extracts was performed by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) according to Blois (1958). This method is based on the reduction of DPPH, a dark violet color compound and the absorbance reduction is measured by UV-Vis. 0.1 mM DPPH prepared in methanol was added to 1 mL of extract at different concentrations (100-1000 µg/mL). After incubation at room temperature and in the dark for 30 minutes, the residual amount of DPPH was measured at 517 nm. Control was also performed utilizing 1 mL of methanol instead of the sample. Inhibition of DPPH was calculated as percent by following formula.

$$\text{Inhibition (\%)} = [(A_{\text{control}} - A_{\text{sample}}) / A_{\text{control}}] \times 100$$

50% inhibition value of DPPH are defined as EC₅₀ value. This value was calculated by using dose-response curve plotting between % inhibition and concentrations and the results were given as EC₅₀ = µg/mL.

2.2.4. β-carotene/linoleic Acid Assay Method

In this analysis, 2 mg of β-carotene was dissolved in 10 mL chloroform. After 40 mg of linoleic acid and 400 mg of Tween-20 were added to 1 mL of this solution. After completely evaporation of chloroform, 100 mL of oxygen-saturated distilled water was added with vigorous shaking. 4.8 mL of this reaction mixture was dispersed to the test tubes including 0.2 mL extract. The emulsion system was incubated at 50°C until the color of β-carotene disappeared (120 min). The absorbance of the mixtures was measured at 470 nm (Hitachi U-1900, Japan). BHT was utilized as standard (Turan, 2016).

The β-carotene bleaching was determined by using the formula.

$$\text{Rate of } \beta\text{-carotene bleaching } R = \ln(A/B)/t \quad (1)$$

A: Initial absorbance

B: Absorbance at 120 min

t: 120 min

Antioxidant activity was calculated from this equation (Zengin, 2010).

$$\text{Inhibition value} = ((R_{\text{control}} - R_{\text{sample}}) / R_{\text{control}}) \times 100$$

2.2.5. Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC) Assay

The TEAC assay of extracts was measured using the method of Apaydın (2008). ABTS cation radical was obtained with 7 mM ABTS and 2.45 mM potassium persulfate. This solution was

incubated at 20°C for 12 and 16 h in the dark to produce the 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) radical. Before using, this solution was diluted. For this, Phosphate buffer saline solution was prepared by dissolving 8.77 g of NaCl in 0.1 M phosphate buffer, adjusted to pH of 7.4. 1 mL of ABTS radical solution was diluted with approximately 90-100 mL of PBS until the absorbance of 0.700 ± 0.02 at 734 nm reached and equilibrated at 30°C. 1 mL of diluted ABTS radical solution was placed to the microplate reader spectrophotometer (Multiscan GO UV/Vis Spectrophotometer, Thermo Scientific, Finland). And the initial absorbance value was measured. 5 μ L of the sample was added on the radical solution in the cuvette and the absorbance was read (6 min). TEAC (μ M) values were calculated from the Trolox standard curve.

2.2.6. Statistical analysis

The significant of differences between the samples, the software SPSS 22.0 for Windows (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) was determined by ANOVA and Tukey (SPSS 23.0). All spectrophotometric analysis was repeated at least three times.

3. Findings and Discussion

3.1. Metal chelating activity

Metal chelating activity was evaluated according to the competition Fe^{2+} ions binding of ferrozine and sour cherry stalk extracts. The decreasing absorbance in the metal chelating activity indicates that the metal ions are chelated before the ferrozine is bound. EDTA, as a good metal chelator was selected as standard. A decreasing level of absorbance in the reaction mixture represented a higher metal chelating capability.

As seen in Table 1, the chelating activity of extracts increased depending upon the increase in concentration. Chelating activity was evaluated compared to standard chelator EDTA. Chelating activities of Fe^{2+} ions of extracts at 100-1000 μ g/mL concentrations were ranged from -5.37 ± 3.26 to $67.75 \pm 0.05\%$. The highest chelating activities were recorded in methanolic root extract at 1000 μ g/mL concentration ($67.75 \pm 0.05\%$). This activity was lower than that of BHT ($94.83 \pm 0.00\%$). All quantitative examination of chelating analysis were found statistically significant ($P < 0.05$).

Table 1. Metal chelating activity of extracts (%)

Extracts	100 µg/mL	250 µg/mL	500 µg/mL	750 µg/mL	1000 µg/mL
Methanol	18.45±0.05 ^c	42.64±0.05 ^d	45.43±0.05 ^c	62.79±0.05 ^b	67.75±0.05 ^a
Hexane	9.49±14.94 ^a	0.71±8.56 ^a	4.43±1.47 ^a	12.32±2.39 ^a	13.63±11.4 ^a
Ethyl acetate	-5.37±3.26 ^d	15.97±6.51 ^c	17.93±0.93 ^c	34.21±5.22 ^b	54.11±1.76 ^a
Distilled water	7.70±6.41 ^d	23.46±1.91 ^c	50.18±2.27 ^b	60.47±3.46 ^b	80.83±7.60 ^a
Standard	50 µg/mL	100 µg/mL	150 µg/mL	200 µg/mL	250 µg/mL
EDTA	80.16±1.34 ^b	93.59±0.83 ^a	94.42±0.00 ^a	94.83±0.00 ^a	94.73±0.10 ^a

*(The data shown are mean values of n = 3. The difference between the different symbols (a-e, a-d and a-b) in the same lines in the graph is significant. (p<0.05)).

Metal particles can cause lipid peroxidation inducing the formation of free radicals and lipid peroxides. For this reason, metal chelating activity of extracts indicated antioxidant and antiradical properties (Bursal et al., 2013).

Bursal et al. (2013) indicated that the ferrous ion chelating effect of ethanol and distilled water extracts of cherry stem were higher than those of EDTA, BHA, BHT, α -tocopherol and Trolox, which is high than our result.

Kim and Ishii (2006) reported that the purified glucosinolates showed moderate antioxidant activity. Heimler et al. (2007) expressed that the high chelating capacity of arugula ethanolic extract.

The metal chelating activity of herbal extracts depends on the position and availability of these functional groups in the structure of the phenolic compounds, It has been found at least two of the functional groups -OH, -SH, -COOH, -PO₃H₂, C=O, -NR₂, -S and -O- in its structure. The structure and functional configuration of the phenolic compounds affects chelating properties of substances (Gülen, 2013). Therefore, the diversity in chelating activity of the sour cherry stalk extracts can be explained the presence of functional groups in different structures and position.

3.2. Reducing Power

The reduction of Fe³⁺ ions is an indicator of the ability of a compound to provide the electrons, which are an important mechanism for the antioxidant activity. This is closely related to other antioxidant properties. It is accepted that the high absorbance value represents the high reducing capacity. To determine Fe³⁺ reduction ability of the sour cherry stalk extracts was studied varying extract and standard concentrations. The results were compared with BHA, BHT, α -tocopherol and ascorbic acid standards (p<0.05). As shown in Table 2, reducing power of extracts and standards increased depending the concentration of samples, except hexane. Reducing power values ranged from 0.03±0.00 to 0.35±0.04. These values were rather lower than standards. All quantitative examination of reducing powder analysis were found statistically significant (P<0.05).

Table 2. Reducing power of extracts (abs.)

Extracts	100 µg/mL	250 µg/mL	500 µg/mL	750 µg/mL	1000 µg/mL
Methanol	0.14±0.05 ^c	0.17±0.05 ^c	0.26±0.00 ^b	0.36±0.01 ^a	0.35±0.04 ^a
Hexane	0.04±0.00 ^{ab}	0.03±0.00 ^c	0.04±0.00 ^b	0.05±0.00 ^a	0.03±0.00 ^c
Ethyl acetate	0.04±0.00 ^e	0.05±0.00 ^d	0.08±0.00 ^c	0.11±0.00 ^b	0.13±0.00 ^a
Distilled water	0.03±0.00 ^e	0.05±0.00 ^d	0.10±0.00 ^c	0.11±0.01 ^b	0.16±0.01 ^a
Standards	20 µg/mL	50 µg/mL	100 µg/mL	200 µg/mL	400 µg/mL
BHT	0.07±0.00 ^d	0.09±0.00 ^d	0.14±0.00 ^c	0.33±0.02 ^b	0.45±0.01 ^a
BHA	0.22±0.01 ^c	0.24±0.01 ^c	0.25±0.02 ^c	0.32±0.03 ^b	0.51±0.01 ^a
α-tocopherol	0.13±0.00 ^d	0.15±0.00 ^d	0.16±0.01 ^c	0.20±0.01 ^b	0.29±0.01 ^a
Ascorbic acid	0.12±0.00 ^e	0.13±0.00 ^d	0.17±0.00 ^c	0.25±0.00 ^b	0.37±0.00 ^a

*(The data shown are mean values of n=3. The difference between the different symbols (a-e, a-d and a-b) in the same lines in the graph is significant. (p<0.05)).

Bursal et al. (2013) detected that the reducing capacity values of water and ethanol concentrates of cherry stem (*Cerasus avium L.*) was 0.523 ± 0.049 and 0.709 ± 0.061 . These results were higher than that of our extracts.

Bastos et al. (2015) expressed reducing power (0.18 abs) of hydromethanolic extracts of sweet cherry stems. This is quite lower than the value of our methanolic fruit extract.

In determination of reduction capacity, the capability of plant extracts to convert Fe^{+3} into Fe^{+2} were investigated. The Fe^{+3} reducing capacity of a compound are associated with its power of electron transformation, giving electron. This is an important indicator of potential antioxidant activity (İsbilir, 2008).

It can be said that the extracts may play a role in the terminating of free radical chains by converting the reactive free radical species into more stable non-radical species. In some studies, it was reported that there is a strong relationship between Fe^{+3} reducing capacity and inhibition of lipid peroxidation (Juntachote and Berghofer, 2005; Hinneburg et al., 2006).

3.3. DPPH Radical Scavenging Activity and Determination of EC₅₀ Dose

The free radical scavenging effects of the extracts were determined as % DPPH inhibition. According to Table 3, % inhibition values of extracts ranged from -0.48 ± 0.89 to $85.78 \pm 0.06\%$. The highest DPPH inhibition was recorded in methanolic stalk extract at 1000 µg/ mL concentration. DPPH radical scavenging activity of methanol extracts were ranged from 14.57 to 85.78%.

Table 3. DPPH radical scavenging activity of extracts (%)

Extracts	100 µg/mL	250 µg/mL	500 µg/mL	750 µg/mL	1000 µg/mL
Methanol	14.57±0.83 ^c	52.47±0.89 ^b	84.30±0.00 ^a	84.59±1.37 ^a	85.78±0.06 ^a
Hexane	77.39±0.00 ^d	77.69±0.18 ^{cd}	77.93±0.30 ^c	78.94±0.24 ^b	83.58±0.00 ^a
Ethyl acetate	-6.01±0.12 ^d	-0.48±0.89 ^c	6.64±0.06 ^b	6.66±0.30 ^b	7.79±0.48 ^a
Distilled water	-5.06±0.36 ^c	-0.65±0.36 ^{bc}	8.45±0.54 ^{ab}	19.93±0.24 ^a	20.82±10.2 ^a
Standard	200 µg/mL	400 µg/mL	600 µg/mL	800 µg/mL	1000 µg/mL
BHT	26.29±0.18 ^a	42.53±1.31 ^b	51.99±0.54 ^c	63.53±1.61 ^d	70.67±0.30 ^e

*(The data shown are mean values of n=3. The difference between the different symbols (a-c, a-d and a-e) in the same lines in the graph is significant. (p<0.05)).

Methanol and hexane extracts of sour cherry stalk showed comparable % DPPH activity comparable with BHT. % inhibition values calculated for both extracts was higher than BHT standard. All quantitative examination of DPPH analysis were found statistically significant ($P<0.05$).

The antioxidant concentration removed 50% of the DPPH radical is defined as the EC₅₀ value. The low EC₅₀ value is indicated high radical removal activity. These values are shown in Table 4.

Table 4. EC₅₀ values of sour cherry stalk extracts and standard (µg/mL)

Extracts	EC ₅₀
Methanol	0.494
Hexane	1.867
Ethyl acetate	5.26
Distilled water	1.9

As seen in Table 4, the lowest EC₅₀ dose was reported for methanolic extract (0.494 µg/mL). According to EC₅₀ values, free radical removal activity of methanol extract was dramatically higher than that of the other extracts. The ethyl acetate extract having the highest EC₅₀ value showed the lowest free radical scavenging activity.

In a study by Özçelik et al. (2012), the antioxidant activities of the Mahaleb Cherry (*Prunus mahaleb* L.) stalk extracts were determined using the DPPH radical scavenging capacity assay. The antioxidant activities of methanol and hexane extracts were ranged from 24.72 to 73.07%; 2.78 to 8.95%, respectively at 100-2000 µg/mL concentration. They reported that hydrophilic extracts displayed better antioxidant activity than the lipophilic extracts. Due to the high hydrophilic content of the fruits, the hexane extract of the stalks was determined to not show any activity.

Bastos et al. (2015) expressed that EC₅₀ dose at the hydromethanolic extracts of sweet cherry stems was 0.36 mg/mL. This value was rather higher than that of our methanolic extract (0.494 µg/mL).

Antioxidant activities of the methanol extracts of some selected *Prunus* species were expressed as EC₅₀ (Jung et al 2002). They determined that EC₅₀ values of stems ranged from 3.6 to 8.0 µg/mL in these species. This value was 1.7 µg/mL in L-ascorbic acid standard.

3.4. β-carotene/linoleic Acid Assay Method

The β-carotene/linoleic acid method is based on the fact that peroxide radicals are occurred during the oxidation of linoleic acid at high temperature caused color expression in the β-carotene molecule and measured spectrophotometrically. The high inhibition rate of the linoleic acid oxidation is indicated the strong antioxidant capacity.

As represented in Table 5, hexane extract had the highest inhibition percentage with 57.22% at 1000 µg/mL concentration as different from the other antioxidant activity. For all extracts, the inhibition rate of linoleic acid oxidation increased based on the increase of concentration. Similar to other antioxidant analysis results, methanolic extract showed the high inhibition percentage of linoleic acid oxidation. However, the inhibition percentage of BHT, was determined as 51.36±0.00-67.25±0.02% and it is clearly said that the synthetic antioxidant had higher antioxidant capacity than the extracts tested. All quantitative examination of β-carotene/linoleic acid assay were found statistically significant ($P<0.05$).

İsbilir (2008) revealed that the water extracts of the plant samples demonstrated lower activities than the ethanol and acetone extracts in order to prevent linoleic acid peroxidation. This can expressed that the polar antioxidant compounds in the water extract cannot be sufficiently dissolved because of linoleic acid test emulsion system showing apolar property.

Table 5. Antioxidant activities of extracts with β-caroten/linoleic acid assay method (%)

Extracts	100 µg/mL	250 µg/mL	500 µg/mL	750 µg/mL	1000 µg/mL
Methanol	2.78±0.09 ^e	7.79±0.16 ^d	10.07±0.40 ^c	36.63±0.00 ^b	48.51±0.00 ^a
Hexane	-12.17±0.42 ^e	-3.45±0.32 ^d	0.30±1.03 ^c	9.27±0.56 ^b	57.22±0.16 ^a
Ethyl acetate	-19.29±0.48 ^e	2.20±1.03 ^d	4.41±1.19 ^c	8.59±0.63 ^b	37.95±0.09 ^a
Distilled water	-4.19±8.08 ^b	-3.82±0.24 ^b	5.00±0.56 ^b	23.64±0.16 ^a	30.45±0.16 ^a
Standard	200 µg/mL	400 µg/mL	600 µg/mL	800 µg/mL	1000 µg/mL
BHT	51.36±0.00 ^c	53.74±0.00 ^c	62.14±0.00 ^b	61.03±0.00 ^b	67.25±0.02 ^a

*(The data shown are mean values of n=3. The difference between the different symbols (a-e, a-b and a-c) in the same lines in the graph is significant. ($p<0.05$)).

Furthermore, in another study, the high linoleic acid and α-linolenic acid contents of the plant species were indicated to be a source of essential fatty acids (Zengin, 2010).

Bastos et al. (2015) reported that β-Carotene bleaching inhibition value of hydromethanolic extracts of sweet cherry stems was 0.30.

3.5. Trolox Equivalent Antioxidant Capacity Assay

TEAC of the extracts generally increased with the increase of concentration (Table 6). All quantitative examination of TEAC assay were found statistically significant ($P<0.05$). The highest TEAC values were recorded in methanol and distilled water extracts. Antioxidant capacities of methanol extract were ranged from 15.43 to 20.54 μM Trolox equivalent/10g. These values of distilled water extract were ranged between 12.03 and 20.79 μM Trolox equivalent/10g. Hexane extract had the lowest antioxidant values.

In addition, the antioxidant activity observed in extracts may be resulted from the synergistic interaction of two or more compounds presented in the plants. Many natural antioxidative compounds have been reported to generally act synergistically with each other thus provide an effective defense against free radicals (Zin et al., 2002).

Table 6. Antioxidant activities of extracts with TEAC assay (μM Trolox equivalent/10g)

Extracts	100 $\mu\text{g/mL}$	250 $\mu\text{g/mL}$	500 $\mu\text{g/mL}$	750 $\mu\text{g/mL}$	1000 $\mu\text{g/mL}$
Methanol	15.43 \pm 0.12 ^b	15.66 \pm 0.12 ^b	20.52 \pm 0.06 ^a	20.54 \pm 0.00 ^a	20.41 \pm 0.10 ^a
Hexane	11.28 \pm 0.08 ^d	12.03 \pm 0.14 ^{ab}	11.69 \pm 0.02 ^c	12.27 \pm 0.06 ^a	11.92 \pm 0.14 ^{bc}
Ethyl acetate	12.25 \pm 0.00 ^c	13.12 \pm 0.02 ^{bc}	13.45 \pm 0.54 ^{bc}	14.73 \pm 1.05 ^{ab}	15.25 \pm 0.64 ^a
Distilled water	12.03 \pm 0.02 ^e	16.45 \pm 0.02 ^d	19.55 \pm 0.06 ^c	20.79 \pm 0.14 ^b	20.52 \pm 0.06 ^a

*(The data shown are mean values of n=3. The difference between the different symbols (a-b, a-d, a-c and a-e) in the same lines in the graph is significant. ($p<0.05$)).

It is a well-known fact that each antioxidant substance in extracts may have a different reaction mechanism against the free radicals. So, there may be the differences in antioxidant capacities of the extracts according to the methods performed. In brief, it is not the right approach that the antioxidant activity of extracts is determined by a single method. Additionally, the determination of antioxidant activity by using different methods that simulate the biochemical reactions in living systems can be a more accurate approach. Supporting of our results by *in vivo* and clinical studies is also important to determine bioavailability of food extracts.

4. Conclusions and Recommendations

In our study, antioxidant activities of sour cherry stalk extracts were investigated by using different methods. As shown by our results, the highest antioxidant activity was recorded for methanolic extract, a polar solvent. This high activity may be explained that phenolic and polyphenolic compounds having antioxidant activity in sour cherry stalk are solubility. The next step

is to clarify chemical structures of health-beneficial bioactive compounds in methanolic stalk extract for using as a natural antioxidant source in the field of pharmacology and food industry.

Acknowledgements

This examination was upheld by Kilis 7 Aralık University Research Fund (Project number: 11932).

References

- Apaydın, E. (2008). Nar Suyu Konsantresi Üretim Ve Depolama Sürecinde Antioksidan Aktivitedeki Değişimler. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek lisans tezi, Ankara.
- Bastos, C., Barros, L., Dueñas, M., Calheta, R.C., Queiroz, M.J.R., Santos-Buelga, C., and Ferreira, I.C. (2015). Chemical characterisation and bioactive properties of *Prunus avium* L.: the widely studied fruits and the unexplored stems. *Food chemistry*, 173:1045-1053.
- Baydar, H. (2009). Tıbbi ve aromatik bitkiler bilimi ve teknolojisi. SDÜ Ziraat Fakültesi yayın no:51, ss.122-123.
- Belibağlı, K.B, and Dalgic, A.C. (2007). Rheological properties of sour-cherry juice and concentrate. *International journal of food science and technology*, 42(6): 773-776.
- Blois, M.S. (1958). Antioxidant determinations by the use of stable free radical. *Nature*, 1199-1200.
- Bursal, E., Köksal, E., Gülçin, İ., Bilsel, G., and Gören, A.C. (2013). Antioxidant activity and polyphenol content of cherry stem (*Cerasus avium* L.) determined by LC-MS/MS. *Food research international*, 51(1): 66-74.
- Cao, J., Jiang, Q., Lin, J., Li, X., Sun, C. and Chen, K. (2015). Physicochemical characterisation of four cherry species (*Prunus* spp.) grown in China. *Food chemistry*, 173: 855-863.
- Dinis, T.C.P., Madeira, V.I.M.C. and Almeida, L.M. (1994). Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) assay inhibitors of membrane lipid peroxidation and assay peroxy radical scavengers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 315(1): 161-169.
- FAOSTAT (2017). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>, 04.02.2019.
- Gülen, S. (2013). Asma ve Yonca Yapraklarının In Vitro Antioksidan Özellikleri. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Edirne.
- Heimler, D., Isolani, L., Vignolini, P., Tombelli, S. and Romani, A. (2007). Polyphenol content and antioxidative activity in some species of freshly consumed salads. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 1724-1729.
- Hinneburg, I., Dorman, H.J.D. and Hiltunen, R. (2006). Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. *Food Chemistry*, 97, 122-129.
- Hooman, N., Mojab, F., Nickavar, B., and Pouryousefi-Kermani, P. (2009). Diuretic effect of powdered *Cerasus avium* (cherry) tails on healthy volunteers. *Pak J Pharm Sci*, 22(4): 381-3.
- Isik, B.S., Altay, F. and Capanoglu, E. (2018). The uniaxial and coaxial encapsulations of sour cherry (*Prunus cerasus* L.) concentrate by electrospinning and their in vitro bioaccessibility. *Food chemistry*.
- İsbilir, Ş.S. (2008). Yaprakları Salata-Baharat Olarak Tüketilen Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora tezi, Edirne.
- Jung, H.A., Kim, A.R., Chung, H.Y. and Choi, J.S. (2002). In vitro antioxidant activity of some selected *Prunus* species in Korea. *Archives of pharmacal research*, 25(6): 865-872.
- Juntachote, T. and Berghofer, E. (2005). Antioxidative properties and stability of ethanolic extracts of holy basil and galangal. *Food Chemistry*, 92: 193-202.
- Kim, S.J. and Ishii, G. (2006). Glucosinolate profiles in the seeds, leaves and roots of rocket salad (*Eruca sativa* Mill.) and anti-oxidative activities of intact plant powder and purified 4-methoxyglucobrassicin. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52: 394-400.

Kołodziejczyk, K., Sójka, M., Abadias, M., Viñas, I., Guyot, S. and Baron, A. (2013). Polyphenol composition, antioxidant capacity, and antimicrobial activity of the extracts obtained from industrial sour cherry pomace. *Industrial crops and products*, 51: 279-288.

Navruz, A., Türkyılmaz, M. and Özkan, M. (2016). Colour stabilities of sour cherry juice concentrates enhanced with gallic acid and various plant extracts during storage. *Food chemistry*, 197: 150-160.

Nowicka, P., Wojdyło, A., Lech, K. and Figiel, A. (2015). Chemical composition, antioxidant capacity, and sensory quality of dried sour cherry fruits pre-dehydrated in fruit concentrates. *Food and bioprocess technology*, 8(10): 2076-2095.

Oyaizu, M. (1986). Studies on product of browning reaction prepared from glucose amine. *Japan Journal of Nutrition*, 44: 307-315.

Özçelik, B., Koca, U., Kaya, D.A. and Şekeroğlu, N. (2012). Evaluation of the in vitro bioactivities of mahaleb cherry (*Prunus mahaleb* L.). *Romanian Biotechnological Letters*, 17(6): 7863-7872.

Repajić, M., Kovačević, D.B., Putnik, P., Dragović-Uzelac, V., Kušt, J., Čošić, Z. and Levaj, B. (2015). Influence of cultivar and industrial processing on polyphenols in concentrated sour cherry (*Prunus cerasus* L.) juice. *Food technology and biotechnology*, 53(2): 215.

Şar, S. and Asil, E. (1985). İç Anadolu Bölgesinde Böbrek Taşlarına Karşı Kullanılan Halk İlaçları. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 15(1): 58.

Sezer, G. (2013). Asma ve Yonca Yapraklarının İn Vitro Antioksidan Özellikleri. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Edirne, 108s.

Toydemir, G., Capanoglu, E., Kamiloglu, S., Boyacioglu, D., De Vos, R.C., Hall, R.D. and Beekwilder, J. (2013). Changes in sour cherry (*Prunus cerasus* L.) antioxidants during nectar processing and in vitro gastrointestinal digestion. *Journal of Functional Foods*, 5(3): 1402-1413.

Turan, M. (2016). *Cyclamen alpinum* ve *Cyclamen parviflorum* Ekstraktlarının Fenolik Bileşenleri ve Bazı Biyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Anabilim Dalı. Denizli.

Wojdyło, A., Figiel, A., Lech, K., Nowicka, P. and Oszmiański, J. (2014). Effect of convective and vacuum-microwave drying on the bioactive compounds, color, and antioxidant capacity of sour cherries. *Food and Bioprocess Technology*, 7(3): 829-841.

Zengin, G. (2010). Bazı *Centaurea* Türlerinin Bazı Biyokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Biyoloji Anabilim Dalı, Konya.

Zin, Z.M., Abdul-Hamid, A. and Osman, A. (2002). Antioxidative activity of extracts from Mengkudu (*Morinda citrifolia* L.) root, fruit and leaf. *Food chemistry*, 78(2): 227-231.

Seri ve Paralel Elektrikli Hibrit Araçların Sayısal Simülasyon ile Karşılaştırılması

Sertan TURAN^{1*}, Onur Özdal MENGİ², Hakan ADATEPE³

Öz

Bu çalışmada dünyanın önde gelen konularından olan hibrit araçların kendi klasmanları arasında performansı kıyaslamıştır. Dünya'nın ekolojisini büyük etkileyen zararlı gazların azaltılması amacıyla geliştirilen sistemlerden biri olan hibrit araç modelleri şüphesiz ki bu etkiyi azaltma yönünde büyük bir avantaj sağlamıştır. Teknolojinin gelişmesiyle hibrit araçlarda kendi aralarında bölümlere ayrılmıştır. Bu çalışmada hibrit araçların iki türü olan seri ve paralel hibrit araçlar AVL Cruise programı ile uygun modeller oluşturularak simülasyonları yapılmıştır. Simülasyon sonucunda her iki modelin de performansları incelenmiştir. İncelenen bu sonuçlar göz önüne alındığında her iki sistemin batarya şarj durumu, tork, güç, hız, kayıplar ve verimleri kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Seri ve Paralel Hibrit Araçlar, İçten Yanmalı Araçlar, Otomobil.

Comparison of Series and Parallel Electric Hybrid Vehicles with Numerical Simulation

Abstract

In this study, we compared the performance of hybrid vehicles, which are among the leading topics in the world, among their classifications. Hybrid vehicle models, one of the systems developed to reduce harmful gases that greatly affect the ecology of the world, undoubtedly provided a great advantage in reducing this effect. With the development of technology, hybrid vehicles are divided into sections among themselves. In this study, two models of hybrid vehicles, serial and parallel hybrid vehicles, were created by AVL Cruise program and simulated by creating suitable models. As a result of the simulation, the performances of both models were examined. Considering these results, battery charge status, torque, power, speed, losses and efficiency of both systems were compared.

Keywords: Series and Parallel Hybrid Vehicles, Internal Combustion Vehicles, The car.

¹Giresun Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü Mühendislik Fakültesi, Giresun, Türkiye, sertan.turan@giresun.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Mühendislik Fakültesi, Giresun, Türkiye, onurmengi@yahoo.com

³Giresun Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü Mühendislik Fakültesi, Giresun, Türkiye, adatepehakan@yahoo.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-6690-1392> ²<https://orcid.org/0000-0001-5669-0766> ³<https://orcid.org/0000-0002-1949-5811>

1. Giriş

Araçlar günümüzde her zaman büyük öneme sahip makinalar arasında olmuştur. Dünya’ da ilk olarak bilinen motorlu karayolu taşıtı 1769 yılında Joseph Cugnot tarafından yapılmıştır. Bu araç dört kişilik olup, güç kaynağı olarak buhar makinesi kullanılmış olan bir araçtır. Ayrıca bu araç bir seferde 15 dakika kadar çalışabiliyor olmasının yanı sıra saatte 3,6 km’lik bir hıza ulaşılmıştır (Çetinkaya, 2004). Dünya araçların avantajlarının farkına varınca, bu konuya büyük bir ilgi duymuş ve talep artışı karşılama için dünyanın her yerinde taşıtlar konusunda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalar taşıt teknolojisinin gelişimine katkıda sağlamıştır.

Gelişen teknoloji ve yapılan çalışmalar sonucunda günümüzde büyük paydaya sahip olan içten yanmalı motorların (İYM) en verimli sisteme sahip olmaları için çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalar sonucunda İYM’a sahip araçlara talebin de olması üreticileri seri üretim itmiştir. İçten yanmalı motorlara sahip araçların seri bir şekilde üretilmesi dünya üzerindeki araç sayısının çok fazla artışına sebep olmuştur ve bunun sonucunda çevre kirliliğinin oluşmasına sebep olmuştur.

İYM’den çıkan emisyonlar (azot oksitler-NO_x, karbon monoksit -CO, küçük partiküller, uçucu organik bileşikler vb.) bölgesel ve hatta global ölçülerde çevreye önemli zararlar vermektedir (TÜBİTAK, 2003). İYM’den çıkan emisyon gazlarını azaltmak için üç yollu katalitik konvektörler, egzoz gazı re sirkülasyonu (EGR), seçici katalitik indirgeme (SCR), partikül filtre, vb. sistemler yer almaktadır (Uymaz ve ark., 2017). Günümüz teknolojinin gelişmesiyle birlikte çıkan zararlı emisyon gazları azaltılmaya ve araçların verimleri artırılmaya çalışılıyor.

Ancak verimleri ne kadar artırılmaya çalışılsa da verimleri istenilen değerlerden bir o kadar düşük kalmıştır. Örneğin bir benzinli aracın motor verimi 1894 yıllarında %20-25’e kadar yükseltilmişken. Bugün ise efektif verim %30-37 arasında değişmektedir (Kunt, 2016; Gürbüz ve ark.,2016). Bu yüzden doğayı kirleten bir görünüş çizen içten yanmalı motorlar ile tahrikli bu araçların yerine artık daha az zararlı olan bir alternatif sistem arama çalışmaları başlamıştır.

Bu çalışmaların sonuçları göz önüne alındığında İYM ile tahrik edilen araç yerine, verimleri daha yüksek olan elektrik motoru ile tahrik edilecek bir araç düşünülmüştür. Aslında bu araç 1835 yılında Thomas Davenport tarafından Amerika Vermont’ta icat edilmişti (Kanna ve ark.,2018). Ancak o günün şartlarında elektrik üretiminin, fosil yakıtların üretimine göre zor olması ve İYM’lara sahip araçların üretimin maliyetinin elektrik motorlu araçlara göre düşük olması araçların içten yanmalı motorla üretimine yönlendirmiştir. İlerleyen süreçte teknolojinin gelişmesiyle birlikte elektrik motorlarının kolay temin edilmesi ve maliyetlerinin düşmesi bu araçları tekrar gündeme getirmiştir. Elektrikli araçların verimlerinin yüksek olması büyük bir avantaj sağlarken bazı dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlar genel olarak bataryanın şarj edilmesi, yeterli baz istasyonlarının olmaması, menzillerinin kısa olması ve son olarak bir diğer dezavantajı ise fiyatlarının

günümüz otomobillerine göre pahalı olması şeklinde ifade edebiliriz (Gök, 2018; Kubański, 2019). Bu dezavantajlar üzerine çalışmalar devam etmekte olup ama istenilen seviyede sonuçlara ulaşılamamıştır. Dünya bu sorunlar üzerinde çalışmalar yaparken alternatif bir sistem daha keşfetmiştir.

Bu alternatif sistemde ise menzil ve verim artışı göz önüne alınarak var olan iki sistemi yani elektrik motorunu ve İYM'un birlikte kullanıldığı bir araç sistemi yapılması düşünülmüştür (Şenlik, 2015). Bu tür araçlara da eski yunanca kökenli Hibrit (Karışık, İkili kökenli) kelimesini kullanmışlardır (Kurulay, 2013). İlk hibrit araç 1902 yılında Ferdinand Porsche tarafından Viyanalı bir araç imalatçısı Jacob Lohner ile birlikte "Mixte-Wagen" adını verdiği aracı geliştirmiştir (Kurulay, 2013; Köklükaya ve ark., 2011). Günümüzde ise artık hem elektrikli araç hem de hibrit araç modelleri mevcuttur. Hibrit ve elektrikli araçlar gelecek yıllarda dezavantajları azaltılarak, dünyada çok fazla yaygınlaşacaktır. Literatürde hibrit araçlar üzerine birçok araştırma vardır ancak bilgisayar ortamında yeterli derecede bir araştırma mevcut değildir.

Bu çalışmada AVL Cruise programı kullanılarak iki tane hibrit araç modeli oluşturuldu. Bu oluşturulan modeller seri ve paralel hibrit araç modelleridir. Modellenen araçların simülasyonları yapılarak, , batarya şarj durumları, trokları, güçleri, hızları, kayıpları ve verimleri kıyaslanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metotlar

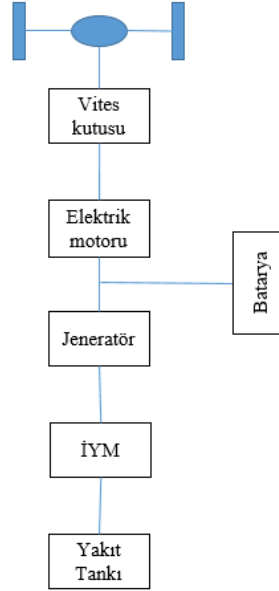
AVL Cruise programı ile günlük hayatta kullanılan bir aracın değerlerine yakın değerde bir araç modeli oluşturuldu. Bu çalışmadaki araca göre hibrit aracı denilmiştir. Araç seçimi günlük hayatta kullanılan bir araca yakın değer seçilerek sonuçların doğruluğu artırıldı. Oluşturulan araç modeli seri hibrit modeli ve paralel hibrit model şekilde tek tek simülasyonları yapılarak sonuçlar kaydedildi. Kaydedilen sonuçların yorumlanarak kıyaslanmıştır.

2.1. Güre Hibrit Aracı

Simülasyonda kullanılan araç 4 silindirli 1.4 benzinli ve elektrik motorlu(EM) bir hibrit araçtır. İYM (İçten Yanmalı Motor) 1390 cc, rölanti deviri 850 1/min, max deviri 5800 1/min, yakıt deposu 55 lt, bir motordur. Elektrik motoru ise asenkron motor olarak kullanılan gerilimi 288 V, atalet momenti $0,0226 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, maksimum hızı 6000 1/min ve verimi %65 ile 93 arasında. Taşıtın boş ağırlığı 1201 kg, içten yanmalı motorun azami hızı 210 km/saat olan aracının özellikleridir.

2.2. Seri Hibrit Modeli

Güre seri hibrit araç modeli Şekil 1’de görülmektedir.

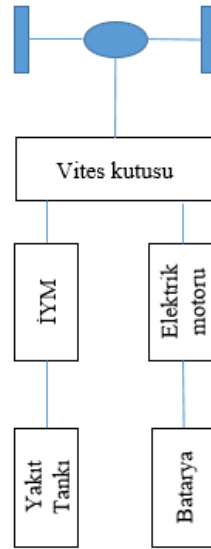


Şekil 1. Güre Seri Hibrit Aracı Modeli.

Şekil 1’de görüldüğü gibi seri hibrit bir taşıtın tahriki elektrik motoru vasıtasıyla sağlanmaktadır. İçten yanmalı motorun mekanik enerjisi jeneratör ile elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Aynı şekilde bataryalardan gelen elektrikselle güç ve jeneratörden sağlanan elektrikselle güç birleştirilerek elektrik motoru tahrik edilmektedir (Özkan, 2019).

2.3. Paralel Hibrit Modeli

Güre seri hibrit araç modeli Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Güre Paralel Hibrit Aracı Modeli.

Şekil 2’de görüldüğü gibi paralel hibrit bir taşıtın tahriki elektrik motoru ve İYM ile diferansiyelle ayrı ayrı bağlanarak aracın hareketi sağlanmaktadır. Her iki sistemin birlikte ve ayrı ayrı çalışması imkânı sağlanmaktadır. Paralel hibrit modelde düşük devirlerde elektrik motoru sadece çalışırken, yüksek hızlarda yani devirlerde İYM devreye girer (Sezer, 2008).

2.4. İçten Yanmalı Motorun Hesap Modeli

Motor döndürme momenti (M_e) hesaplanacak olursa;

$$F = G \cdot g \quad (1)$$

$$M_e = F \cdot L \quad (2)$$

şeklinde hesaplanır. G uygulanan yük (kg), g yerçekimi ivmesi (m/s^2) ile çarpılarak F kuvvet (N) bulunur. Daha sonra kuvvet’ ten yararlanarak moment kolu olan L (m) ile çarpılarak döndürme momenti elde edilir. Döndürme momentinin bulunmasıyla efektif motor gücü hesaplanabilir.

Efektif güç (N_e);

$$N_e = \frac{M_e \cdot n}{9549} \quad (3)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada $n(\text{dev/dk})$ motorun devir sayısıdır. Motor döndürme momenti ile devirin çarpılması ile efektif gücü elde ettik. Efektif güç (kW) ifade edilir. Bulunan efektif güç üzerinden ortalama efektif basınç ifade edilir;

Ortalama Efektif Basınç;

$$N_e = \frac{P_{me} \cdot V_H \cdot Z \cdot n}{a \cdot 60} \quad (4)$$

$$P_{me} = \frac{a \cdot 60 \cdot N_e}{V_H \cdot Z \cdot n} \quad (5)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada ortalama efektif basınç (MPa), olarak ifade edilir. Z, motorun silindir sayısı, a değeri 2 veya 4 zamanlı motor durumuna göre (1 veya 2), V_H (m³) strok hacmi şeklinde genel olarak bilinen sayısal hesaplama yöntemidir (Yıldız Teknik Üniversitesi, 2020). AVL programı genel olarak bilinen araçların teorik sayısal hesaplama metotlarına göre hesaplamalarını yapar. Bu hesaplama sırasında girdiler, çıktılar ile tam yük ve az yük durumlarına göre işlemlerini yaparak sonuçlarını bize verir.

Tam yük durumuna göre ele alırsak;

$$M_{E,vk} = \frac{P_{E,vk}}{\varphi_{E,out}} \quad (6)$$

ve efektif basınç ise;

$$P_{eff,vk} = \frac{P_{E,vk} \cdot N_{E,stroke} \cdot \pi}{V_{E,h} \cdot \varphi_{E,out}} \quad (7)$$

Tam yükleme gücü hesaplanacaksa;

$$P_{E,vk} = M_{E,vk} \cdot \varphi_{E,out} \quad (8)$$

$M_{E,vk}$ vites kutusuna bağlı olan moment, $P_{E,vk}$ vitese bağlı Tam Yük Azaltma Karakteristik, $\varphi_{E,out}$ hız, $N_{E,stroke}$ motorun kaç zamanlı olduğunu ifade eder. AVL programı simülasyon sırasında bu hesaplamaları girilen girdilerden alarak gaz keleşinin konumuna göre motorun karakteristiği benimseyerek bizlere grafiksel olarak verme imkanı sağlar (Varga ve ark., 2016).

2.5. Elektrik Motorunun Hesap Modeli

AVL programı Em güç aktarımının gerçek bir anı:

$$(9) \quad M_{EM:dt} = M_{EM} - \Theta_{EM,nom} \cdot \ddot{\varphi}_{EM,out}$$

Şeklinde hesaplanabilir. Aşağıdaki hesaplama ise daimi alan makineleri için kullanılıyor:

$$M_{EM}(TEM) = (1 + \beta_{EM,Rem} (T_{EM} - T_{EM,L})) M_{EM}(T_{EM,L}) \quad (10)$$

Güç aktarma kapalı durumda ise:

$$M_{EM} = M_{EM,drag} (\varphi'_{EM} / \varphi'_{EM,max})^2 \quad (11)$$

Daimi alan makineler için demir kayıpları dikkate alınması gerekir.

Güç aktarma;

$$M_{EM} = k M_{EM,max,mot} , \text{ (eğer } k > 0 \text{ ise,)} \quad (12)$$

Aksi taktirde, $M_{EM} = (-k) M_{EM,max,gen}$

Elektriksel güç:

$$P_{EM,el} = P_{EM,mec} + P_{EM,loss} \quad (13)$$

Tamamen ısıya dönüşür. Güç aktarma mekanik güç tarafından tanımlanan:

$$P_{EM,mec} + \varphi'_{EM} \cdot M_{EM} \quad (14)$$

ile ifade edilir. Maksimum tork için aşağıdaki güç kaybı kullanılarak tanımlanır:

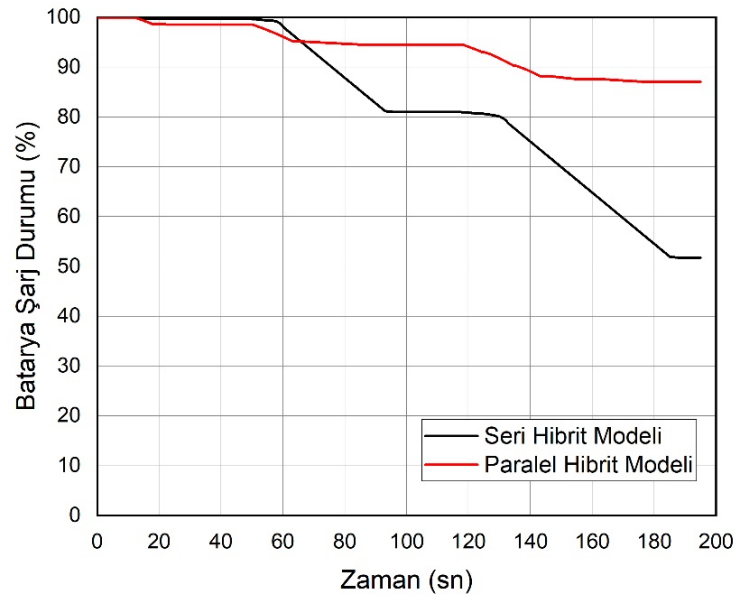
$$R_{th} = \frac{1}{\alpha_{EM,th}} \quad (15)$$

$$I_{EM} = P_{EM,el} \frac{P_{EM,el}}{U_{EM,net}} \quad (16)$$

güç şeklinde hesaplanır. Burada karakteristik haritalar ve eğriler (M_{EM}), atalet momenti ($\Theta_{EM,nom}$), drag torku ($M_{EM,drag}$), Mıknatıs İndüksiyon Sıcaklık katsayısı $\beta_{EM,REm}$, maksimum tork-motor ($M_{EM,max,mot}$), maksimum tork-jeneratör ($M_{EM,max,gen}$), güç kaybı ($P_{EM,loss}$), maksimum açısal hız $\varphi'_{EM,max}$, fiili elektrik güç $P_{EM,el}$, net gerilim $U_{EM,net}$, akım I_{EM} , hareket k ile gösterilmektedir (Mengi, 2018).

3. Simülasyon Bulguları

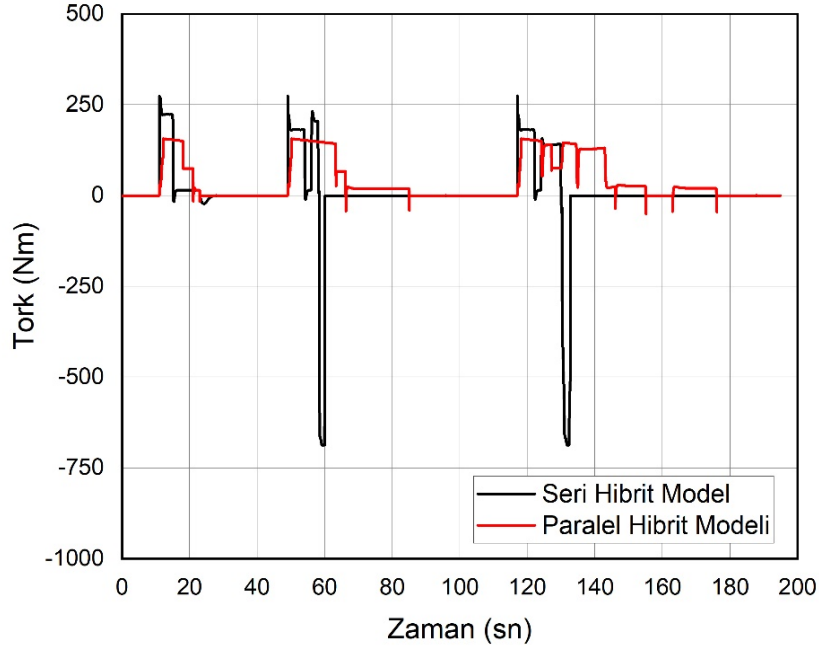
Bu çalışmada otomotobil analiz ve simülasyon programlarından olan AVL'nin Cruise modülü kullanılarak seri ve hibrit modelleri oluşturuldu. Simülasyon çevrimi dünya tarafından kabul edilen Urban Driving Cycle (UDC) çevriminin şehir içi konumuna göre analizi yapıldı. İki sistemin analiz sonuçları birbirlerine göre durumları grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 3. Bataryanın İki Model İçin Şarj grafiği

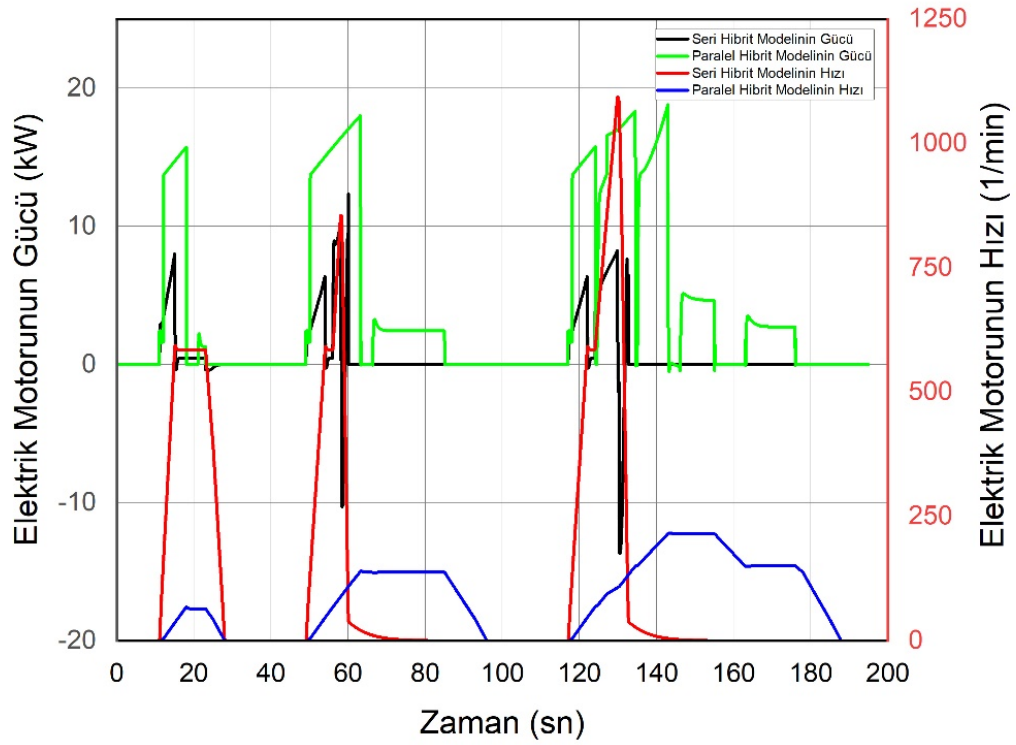
Her iki sistemin aynı özellikte ve aynı çevrimde analiz yapılmasına rağmen şekil 3'te görüldüğü üzere seri model, paralel modelin aldığı yolda batarya şarj durumu daha hızlı bir şekilde azaldığı görülmüştür. Seri model hibrit araçta 180 sn de batarya şarjı %55 iken paralel sistemde %87'dir. Bunun sebepleri arasında seri hibrit modelinde güç aktarma organına sadece elektrik motoru üzerinden güç aktarımı sağlanıyor olmasıdır. Elektrik motoru bu gücü batarya ve jeneratörden karşılamaktadır. Ancak akıllara seri hibrit modelinde jeneratör kullanılmasına rağmen neden bu kadar hızlı bir düşüş olduğu dikkat çekmektedir. Bu durumu cevaplayacak olursak bilindiği üzere çevrim

şehir içi kullanımlarda gerçekleşiyor. Bu da aracın dur kalk olaylarının fazla olması nedeniyle hareket için ilk ivmelenmede elektrik motorları yüksek bir güç çekiyor olması bu soruyu kısmen de olsa cevabıdır.



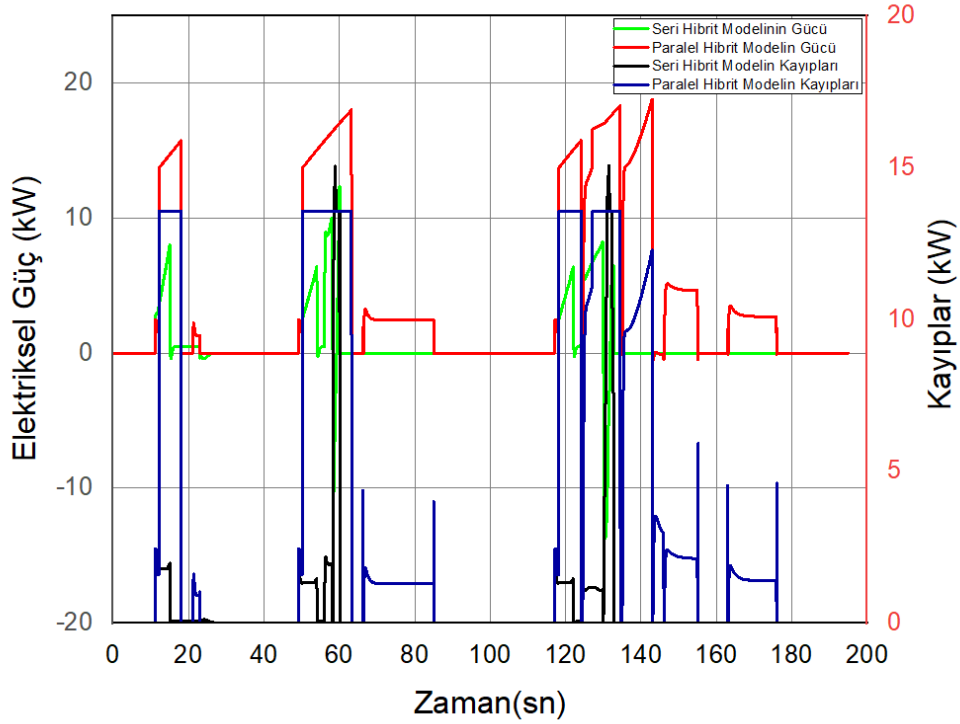
Şekil 4. Aracın diferansiyel çıkışındaki tork grafiği

Şekil 4’de görülen grafikte seri modelde tork’un eksi kısma geçmesi program tarafından İYM sisteme girdiğini gözükümüştür. Buradan anlaşılıyor ki çevrim boyunca modellenen araç en az emisyon yol alınmaya çalıştığı görülmektedir. Paralel modelde ise bu olay bu kadar dalgalanma olmadan İYM ve elektrik motoru birlikte ideal bir sürüşle çalıştığı gözükümüştür.



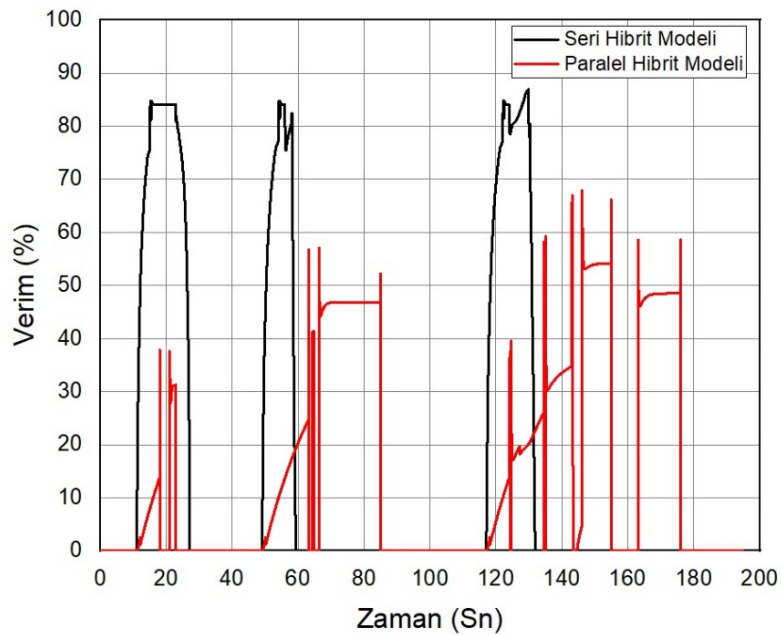
Şekil 5. Elektrik motorunun gücü ve hız grafiği

Şekil 5'te seri modelde elektrik motorundan devamlı tahrik edilmesi üzerine tekerleklere vermesi gereken güç ve hız ihtiyacı daha fazladır. Ancak sistemde paralel modelin gücü 60 sn 18 kW görürken seri modelin gücü ise 12,4 kW görülmüştür. Paralel sistemdeki elektrik motorunun gücünün yüksek olmasının nedeni, sisteme avantaj olarak İYM motorunda tahrik vermesi elektrik motorunun daha iyi güç iletimine yardımcı olduğu gözükümüştür. Bu yüzden paralel sistemde güç grafiği daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 6. Elektrik motorunun güç ile sistem kayıplar grafiği

Şekil 6'da görüldüğü gibi hibrit araçların kayıplarının az olması ve sisteme tahrik için verilen gücün yüksek olması istenir. Elektrik motorları bataryadaki gücü kullandığında kayıplar grafiğinde eksi olarak gözükmemektedir. Kayıplar grafiğindeki artı kısımlar ise sistemin kayıplarını ifade eder. Elektrik motorunun güç grafiği ile kayıplar grafiğindeki artı kısım bir birini karşıladığı görülmüştür.



Şekil 7. Elektrik motorunun verim grafiği

Şekil 7’de görüldüğü üzere seri hibrit araç modeli 60 sn %86’larda verim görülürken, paralel hibrit araç modeli ise 60 sn %55’lerde verim görülmüştür. Elektrik motoru seri hibrit modelin de tahrik sistemine tek başına etkisi pozitif etki sağlarken, paralel hibrit modelin de bulunan İYM’nun tahrik sisteme katkısı elektrik motorunun verimini negatif yönde etkilediği görülmüştür.

4. Sonuçlar ve Öneriler

1. Seri ve paralel hibrit araç modelleri AVL Cruise programı ile simülasyonları gerçekleştirildikten sonra torkları kıyaslandığında seri hibrit modeli, paralel hibrit modeline göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

2. Seri ve paralel hibrit araçların kayıplarına bakıldığında ise sistem gereksinimlerine göre birbirlerine benzeyen bir grafik ortaya koymuştur.

3. Her iki sistemin güçleri kıyaslandığında paralel sistem, seri sisteme göre daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Bunun sebebi açıklanacak olursa paralel sistemdeki İYM’un sisteme olan güç etkisi elektrik motorunun sisteme daha iyi güç iletmesini sağlamıştır.

4. Her iki sistem de aynı çevrimde ele alındığında batarya şarj durumunda paralel sistem daha iyi bir grafik çizmiştir. Tabi ki seri sistemde kullanılan jeneratör ve İYM’un çalışma sıklığı ideal bir kontrol sistemi ile iyileştirilebilir.

5. Elektrik motorunun verimi her iki sistemin aynı şartlarda çalıştığı göz önüne alınarak incelenirse seri modelin verimi yüksek iken paralel modelin verimi düşük olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi paralel sistemde tahrik sistemine bağlı olan İYM motorun etkisidir. Paralel sistemdeki elektrik motorunun verimi artırmak için elektrik motorunun aracın tahrik sistemine olan etkisi daha fazla olacak şekilde ayarlanarak artırılabilir. Ancak bu durumda da paralel sistemindeki bataryanın şarj durumunu gösteren grafikte azalma olması beklenecektir. Bu yüzden en ideal sistemi elde etmek için birçok simülasyonlar ve deneyler yapılarak tespit edilebilir. Çünkü her iki sistem de farklı değerlerde elektrik motorları, bataryalar ve jeneratörler kullanılması bu iki sistemin performanslarını etkileyecektir.

Teşekkür

Bu çalışmada program desteği konusunda yardımcı olan AVL’nin Türkiye distribütörü olan AVL Research and Engineering Turkey’ ye yardımları ve destekleri için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Çetinkaya, S., (2004), Taşıt Mekaniği. Nobel Yayın Dağıtım Evi, Ankara.
- Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi, (2003), Elektrikli Araçlar, Enerji Sistemleri ve Çevre Enstitüsü, Gebze-Kocaeli.
- Uymaz, A., Boz, F., Yılmaz, E., Solmaz, H., Polat, S. (2017) Taşıt Egzoz Emisyonlarını Azaltma Yöntemlerindeki Gelişmeler 1, 15-24.
- Kunt, M. A., (2016), İçten Yanmalı Motor Atık Isılarının Geri Kazanımında Termoelektrik Jeneratörlerin Kullanımı, El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi, 3(2), 192-203.
- Gürbüz, Y., Kulaksız, A. A.,(2016), Elektrikli Araçlar ile Klasik İçten Yanmalı Motorlu Araçların Çeşitli Yönlerden Karşılaştırılması, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2), 117.
- Kanna,G.R.R.,Muthulakshmi, K., Sasiraja, R.M., (2018), History of Electric Vehicle, Journal of Electrical Engineering.
- Gök, B. (2018), Elektrikli Arabaların Tasarımı ve Simülasyonu Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- Kubański, M., (2019) Prospects for the Use of Electric Vehicles in Public Transport on the Example of the City of Czechowice-Dziedzice, LOGI 2019 - Horizons of Autonomous Mobility in Europe, 44.
- Şenlik, I. (2015), Uyuyan Devrim: Elektrikli Araçlar, TMMOB Elektrik Mühendisliği Odası, 455, 64-67.
- Kurulay, N.S.,(2013), Motorlu Taşıtlarda Hibrit Tahrik,TMMOB Makine Mühendisleri Odası, İzmir.
- Köklükaya, E., Yıldız, M., Bağcı, S., (2011), Hibrit Araçlarda Güç Elektroniği Sistemlerinin Genelleştirilmiş Durum Uzay Ortalama Yöntemiyle Modellenmesi, Fırat Üniversitesi Elektrik-Elektronik Bilgisayar Sempozyumu (FEEB 2011) Cilt 1, Elazığ.
- Özkan, A. (2019), Seri Hibrit Taşıt Tasarımı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sezer, V., (2008), Modeling And Optimal Power Management of a Parallel Hybrid Electric Vehicle, Master Thesis, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Yıldız Teknik Üniversitesi,(2020), MAK4072 Özel Laboratuvar Ders Kitabı, . Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği, İstanbul
- Varga, O.B., Mariasiu, F., Moldovanu, D., Iclodean, C.,(2016), Electric and Plug-In Hybrid Vehicles, Springer
- Mengi, Ö. O., (2018), Dizel Bir Aracın Elektrikli Araca Dönüşüm Performansının Değerlendirilmesi, Fırat Üni. Müh. Bil. Dergisi, 30 (1), 175 – 182.

Ezine Yöresel Pazarlarında Satılan Ev Yapımı Tereyağların Mikrobiyolojik Kalitesi

Dilvin İPEK^{1*}

Öz

Çanakkale-Ezine yöresi süt ve ürünleri üretim kapasitesi yanı sıra içerdiği turistik tarihi alanları ve coğrafi konumu nedeniyle önemli bir bölgedir. Günümüzde dünyada ve ülkemizde doğal beslenme, doğal ürünler ve ev yapımı ürünlerin tüketimi konusunda bir hassasiyet oluşması nedeniyle halk pazarlarında da ev yapımı ürünler tercih edilmektedir. Bu çalışmada Ezine yöre pazarlarında ev yapımı olduğu belirtilerek satılan tereyağların *Esherichia coli*, koagülaz pozitif *Staphylococcus* sp ve *Salmonella* sp. varlığı ile toplam aerobik mezofik bakteri sayısı, koliform grubu bakteri sayısı ve toplam maya-küf sayısı incelenmiştir. Satışa sunulan tereyağların mikrobiyal kalitesinin Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kalite Kriterler Tebliğ’inde belirtilen limit değerlere uygun olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte ürünlerin maya-küf yükünün 10^6 kob/g seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Ürünlerden izole edilen küflerin mikroskop altında morfolojilerinin incelenmesi sonucu *Penicillum*, *Fusarium*, *Trichoderma* ve *Aspergillus* sp. gibi mikotoksin üretebilen türlere ait olduğu belirlenmesi ve koagülaz pozitif *Staphylococcus* sp.’in ürünlerde tespit edilmesi tüketici sağlığı açısından önemli bir risk olarak değerlendirilmiştir. Bu nedenlerle yöresel pazarlarda satılan ev yapımı ürünlerin daha hijyenik şartlarda, kaliteli hammadde ve doğru ısıl işlem uygulamaları ile üretiminin önemi bir kere daha ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ev yapımı, Mikrobiyolojik Kalite, Pazar, Mikotoksin, Enterotoksin, Tereyağı.

Microbiological Quality of Homemade Butters Sold in Ezine Region’s Bazaars

Abstract

Ezine region has an important dairy production capacity as well as its tourism capacity and location. Today, people prefer to homemade products in bazaars because of consuming sensitivity about natural nutrition, natural products and homemade products in the World and also in Turkey. In this study, we aimed to examine *Esherichia coli*, coagulase positive *Staphylococcus* sp., *Salmonella* sp. presence and total aerobic mesophilic bacteria, coliform and yeast-molds amounts of homemade butters which are sold in region’s bazaars. Microbial quality of homemade butter samples were determined within the legal limits in Turkey. However, yeast-molds loads of samples were determined at 10^6 cfu/g level. Isolated mold species were identified under microscope with their morphologies as *Penicillum*, *Fusarium*, *Trichoderma* ve *Aspergillus* sp. which species can produce mycotoxins and coagulase positive *Staphylococcus* sp. presence was evaluated as an important risk for public health. The importance of healthy production conditions, high quality raw materials and optimum heat treatment applications were executed again.

Keywords: Homemade, Microbiological Quality, Bazaar, Mycotoxin, Enterotoxin, Butter.

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ezine Meslek Yüksekokulu Gıda İşleme Bölümü, Çanakkale, Türkiye, dilvinipek@comu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-2946-5437>

1. Giriş

Türk Gıda Kodeksi Tereyağı, diğer süt esaslı sürülebilir ürünler ve sadeyağ tebliğine göre (2005/19) tereyağ, ağırlıkça %80-%90 oranında süt yağı içeren, en fazla %2 oranında yağsız süt kuru maddesi ve %16 oranında su içeren ürün olarak tanımlanmıştır (Anonim, 2005). TS 1331 Tereyağ standardına göre ise tereyağ, krema ve yoğurdun tekniğine uygun metot ve aletlerle işlenmesi sonucunda elde edilen, gerekmesi durumunda Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde izin verilen katkı maddelerinin de katılabildiği kendine has tat, koku ve kıvamdaki bir süt ürünü olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2015). Tereyağ besin değeri açısından insan beslenmesinde önemli bir rolü vardır. Ülkemizde evlerde de üretilebilen bu ürün, halk pazarlarında da satılmaktadır. Günümüzde ev yapımı ürünler oldukça talep görmekte ve sanayide üretilen ürünlere kıyasla daha sağlıklı olduğu algısı halkımızda çok yaygındır.

Tüketim oranı yüksek olan süt ve ürünlerinin kalitesinin halk sağlığını doğrudan etkileyebileceği bilinmektedir (Anonim, 2017). Ürünlerin mikrobiyolojik kalitesi de raf ömrünün yanı sıra ve daha da önemli olarak gıda kaynaklı hastalıklar, zehirlenmeler açısından büyük önem taşımaktadır. Tereyağ ve benzeri sürülebilir süt bazlı ürünlerin (kaymak, krema gibi) mikrobiyal kalitesinin araştırıldığı çalışmalarda toplam aerobik mezofilik bakteri (TAMB), toplam psikrofilik bakteri (TPB), laktik asit bakterileri (LAB), lipolitik ve proteolitik bakteri sayıları yanı sıra maya- küf sayısı (MKS), koliform, *Esherichia coli* (*E coli*), *Pseudomonas* sp., *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, ve *Clostridium perfringens* yükleri incelendiği tespit edilmiştir. Çalışmalarda patojen bakterilerin özellikle küçük işletmelerde üretilen ürünlerden izole edildiği rapor edilmiştir (Hayaloğlu ve Konar, 2001; Çetin ve ark., 2015; Tomar ve Karaca, 2018). Küf ve mayalar süt mikrobiyotasının önemli unsurlarından olup; düşük ısı işlem gören süt, krema gibi ürünlerden tereyağlarda maya-küf yükü kaynaklı gıda bozulmaları görülebilmektedir. Tereyağ örneklerinden patojen *Candida* sp., *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Penicillium* ve *Geotrichum* sp. gibi maya ve küf türlerinin izole edildiği çalışmalarda bildirilmektedir (Ghasemloy Incheh ve ark, 2017; Moumasher ve ark., 2017; Öztürk ve Çolakoğlu, 2018; Yurdakul ve ark., 2018). Süt ve süt ürünlerinde görülebilen mikroorganizmaların bazılarının enterotoksin ve mikotoksin üreticisi olduğu bilinmekte olup; bu tür toksinlerin halk sağlığını doğrudan etkilediği bilinmektedir. *Aspergillus*, *Fusarium* ve *Penicillium* küflerinin süt ürünlerinde mikotoksin oluşumuna neden olan önemli küf türlerinden olduğu kabul edilmektedir. Aflatoksin, deoxynivalenol, zearalenone, T-2 toksin, fumonisinler, okratoksin gibi mikotoksinlerin yanı sıra bu ürünlerin üretiminde insan ve hayvan faktörünün bulunması nedeniyle Stafilokokal enterotoksinler tespit edilebilmektedir (Çetin ve ark., 2015; Jovaisiene ve ark., 2016). Enterotoksinler ve mikotoksinler ayrıca ısıl dirençli oldukları için ürünlerde oluşumu sonrasında ısıl işlem yolu ile yok edilememektedirler. Enterotoksinler daha çok

intoksikasyona sebep olurken; mikotoksinlerin ise özellikle gastrointestinal sistem ve karaciğerde kansere sebebiyet verdiği bilinmektedir (Yıldırım ve ark., 2016; Jovaisiene ve ark., 2016).

Ülkemizde 27/12/2011 tarihli ve 28155 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan ve güncellenen Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kalite Kriterler Tebliğ’ne göre tereyağ, sürülebilir süt ürünleri ve sade yağ ürünlerinde 5 ürünün 2’sinde 10^2 - 10^3 kob/g koagülaz pozitif *Staphylococcus* sp. (KPS) bulunabilirken, 5 örneğin hiç birinde *Salmonella* sp. bulunmamalıdır. Yine aynı tebliğ kriterlerine göre çiğ süt ve pastörizasyon sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış süttten tereyağ ve krema yapıldığında 5 ürünün 2’sinde 10^1 - 10^2 kob/g *E.coli* varlığına müsaade edilmiştir. Aynı tebliğde, tüketime hazır şarküteri ürünlerinde Stafilokokal enterotoksinin 25g üründe bulunmaması gerektiği belirtilmiştir (Anonim, 2011). İlgili tebliğde tereyağ, sürülebilir süt ürünleri ve sade yağ ürünlerinde maya-küf sayısı için bir sınır değeri belirtilmemiştir.

Çalışmamız sırasında Ezine yöresindeki halk pazarlarında satılan, ev yapımı tereyağların mikrobiyal kalitesi belirlenmiş, Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kalite Kriterler Tebliğ’ne uygunluğu araştırılmış ve gıda güvenliği açısından değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Çalışmamızda Çanakkale ilinin Ezine Yöresi olarak adlandırılan Ezine, Bayramiç ve Ayvacık ilçelerinde bulunan halk pazarlarında satışa sunulan 45 ev yapımı tereyağı örneği temin edilmiştir. Örnekler 2019 yılı Şubat-Mayıs aylarında iki farklı zamanda, haftalık olarak iki paralel ve üç tekerrür olacak şekilde analize alınmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Örnekleme

Çalışma sırasında her bir örnek bütünü temsil edebilmesi için yaklaşık 300 g alınarak steril numune kaplarına koyulmuştur. Örnekler $+4^{\circ}\text{C}$ de laboratuvara getirilerek mikrobiyolojik analize tabi tutulmuştur (Karapınar, 1994; AOAC, 2000).

2.2.2. Mikrobiyal Yükün Tespiti

Tereyağı örneklerindeki toplam aerobik mezofilik bakteri (TAMB) sayısı Plate Count Agar (PCA, Merck 105463, Germany), koliform grubu bakteri ve *E.coli* sayısı Florocult Violet Red Bile Agar (VRBA+MUG, Merck 1.04030) besiyerlerinin 35-37°C/24-48 saat inkübasyonu sonrasında belirlenmiştir (AOAC, 2000; Harrigan, 1998). Örneklerdeki *E.coli* varlığı tespit etmek amacıyla besiyeri UV ışığının altında incelenmiştir. Örneklerdeki küf-maya sayısı Yeast Extract Glucose Chloramphenicol Agar (YGC, Merck 16000) besiyerinin 20-25°C/3-5 gün inkübasyon sonrası tespit edilmiştir (FDA, 2006). Koagülaz pozitif *Staphylococcus* sp. (KPS) sayısı Baird-Parker Agar (BPA, Merck 105406) kullanılmıştır. Besi yerinde 35-37°C'de 45-48 saat inkübasyon sonrasında oluşan, 20-200 koloni içeren petrilere sayım yapılarak tipik görünümdeki koloniler Brain Heart Infusion (BHI, Merck 113825) Broth'a aktarılmış 35 °C'de 18-24 saat inkübasyon sonrasında tüpte koagülaz testi (EDTA'lı koagülaz plazma Merck 113306) yapılarak koagülaz pozitif *Staphylococcus* sp. sayısı hesaplanmıştır (Ünlütürk ve Turantaş, 2002). *Salmonella* sp. sayısının belirlemek amacıyla 25 g örnek, 225 ml Buffered peptone water (BPW, Merck 107228) içine aktararak 37°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda Selenitine Cystine Broth'a (SCB, Oxoid CM0699) ve Rappaport Vassiliadis Medium'a (RV, Merck 107700) inoküle edilerek SCB'de 35°C'de 24 saat, RV'de 42°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonucunda SCB ve RV'de gelişme olan tüplerden Bismute Sulphite Agar (BSA, Merck 105418) ve Brilliant Green Agar (BGA, Oxoid CM0329) petrilere tek koloni düşürecek şekilde çizim yapılarak ekim yapılmıştır. Petriler 35°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmış besiyerlerinde gelişen şüpheli tipik *Salmonella* sp. kolonileri Triple Sugar Iron Agar (TSIA, Oxoid CM0277) ile Lysine Iron Agar (LIA, Oxoid CM0381) besiyerlerine inoküle edilmiştir. 37 °C'de 18-24 saat inkübasyon sonrasında gelişme kontrol edilmiştir. Pozitif reaksiyon görülmediğinden daha sonraki aşamalara geçilmemiştir (FDA, 2006; Ünlütürk ve Turantaş, 2002).

2.2.3. Maya-Küf örneklerinin izolasyonu ve Tanımlanması

Maya-küf sayısının belirlendiği analizler sonucu elde edilen izolatların saf olma durumları araştırılmıştır. Maya izolatları Potato Dextrose Agar (PDA, Merck 110130)'da çizme yöntemi ile tek düşürüldükten sonra tekrar PDA besiyerine çizilerek stoklanmıştır. Küf izolatları ise göz ile morfolojik olarak incelendikten sonra üç nokta ekim yöntemi ile saflaştırılmış, PDA besiyerine çizilerek stoklanmıştır. Elde edilen saf kültür küf izolatlarının tanımlanabilmesi için laktofenol mavisi ile yaş preparatları hazırlanmıştır. Hazırlanan yaş preparatlar mikroskop altında incelenerek morfolojik yapılarına göre tanımlamaları yapılmıştır (Ünlütürk ve Turantaş, 2002; Pekel ve Korukluoğlu, 2009; Kidd ve ark., 2016).

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışma kapsamında Şubat-Mayıs 2019 tarihleri arasında Ayvacık, Bayramiç ve Ezine halk pazarlarından elde edilen ev yapımı tereyağı örneklerinin mikrobiyal yükleri aşağıda verilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Pazarlardan temin edilen ev yapımı tereyağı örneklerinin mikrobiyal yükleri (logkob/g)

Pazar	n	TAMB	Toplam Koliform	<i>E.coli</i>	KPS	<i>Salmonella</i> sp.	MKS
Ayvacık	15	4,8±0,03	3,47±0,06	1,9±0,08	2,30±0,18	T.E ⁽¹⁾	6,30±0,00
Bayramiç	15	6,5±0,15	2,00±0,10	1,82±0,10	2,30±0,07	T.E	6,30±0,04
Ezine	15	6,17±0,12	2,47±0,08	1,87±0,12	2,78±0,15	T.E	6,47±0,21

(1) T.E: Tespit Edilememiştir

Mikrobiyolojik analizlerde TAMB gıda güvenliği için genel bir hijyen indikatörü olarak değerlendirildiğinden örneklerimizin TAMB sayıları belirlenmiştir. Genel olarak ürünlerin TAMB yüklerinin 10^4 - 10^6 kob/g seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Ayvacık pazarından elde edilen ev yapımı tereyağı örneklerinin ortalama TAMB sayısı $6,7 \times 10^4$ kob/g seviyesinde tespit edilirken, Bayramiç ve Ezine ilçeleri pazarlarından alınan örneklerin yükünün $3,1 \times 10^6$, $1,9 \times 10^6$ kob/g seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Hayaloğlu ve Konar (2001) tarafında yapılan çalışmada Malatya ilinde piyasan toplanan, yoğurttan ve kremadan üretilen tereyağı örneklerinin TAMB sayısı yükünün 10^3 - 10^6 ve 10^4 - 10^6 kob/g arasında olduğu görülmüştür. Araştırmamız sırasında incelenen örnekler genellikle çiğ süt veya süte pastörizasyon sıcaklığının altında ısıl işlem uygulanması sonrası çekilen kremadan üretilmiştir. Hayaloğlu ve Konar (2001) tarafından yapılan çalışmada kremadan elde edilen tereyağı örneklerinin TAMB sayısı (10^4 - 10^6 kob/g) ile Ezine yöresi pazarlarında sınırlı ısıl işlem sonrası üretilen ev yapımı tereyağı örneklerinin TAMB yükü ile büyük benzer olduğu tespit edilmiştir. Çalışma incelendiğinde tereyağı üretiminde kullanılan kremanın pastörize süttten elde edilip edilmediği hususunda bilgiye ulaşılammıştır. Karatepe ve Patır (2012) tarafından yapılan bir çalışmada ise Malatya yöresinde faaliyet gösteren bir süt ürünleri işletmesinden alınan tereyağı örneklerine eugenol ve thymol gibi antimikrobiyal maddeler eklenmiş ve son ürünün kimyasal ve mikrobiyolojik kaliteleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada herhangi bir antimikrobiyal madde eklenmeyen kontrol tereyağı örneklerinin TAMB sayısı 10^7 kob/g olarak tespit edilirken; bu sayının 60 günlük depolama sırasında önemli ölçüde düşmediği görülmüştür. Çalışmamızda ise haftalık olarak üretilen ev yapımı tereyağı örneklerinin TAMB yükü 10^4 - 10^6 kob/g arasında olup; işletmede üretilen ürünlerin TAMB yükleri

ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Tereyağı benzeri bir ürün olarak, Tomar ve Akarca (2018) tarafından yapılan çalışmada Afyon ilinde faaliyet gösteren aile işletmelerinden elde edilen kaymak örnekleri ile Ezine yöresinde satışa sunulan tereyağı örneklerinin TAMB sayısı, diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında benzer olduğu görülmüştür (10^6 kob/g).

Çalışmamızda tereyağ örneklerinin koliform bakteri sayısı yüklerinin genel olarak 10^2 - 10^3 kob/g seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Çetin ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada Kırklareli ili marketlerinden elde edilen tereyağ örneklerinde koliform bakterisi sayısının $3 \cdot 10^3$ kob/g seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Ghasemloy Incheh ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada ise Batı Azerbaycan piyasasında satılan tereyağ örneklerinde bulunan koliform bakteri sayısı 10^2 kob/g seviyesinde tespit edilmiştir. Ezine yöresi pazarlarından temin edilen ev yapımı tereyağı örneklerinin koliform sayıları ile Çetin ark. (2015) ve Ghasemloy Incheh ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmalarda belirlenen değerler ile paralel olduğu belirlenmiştir. Çalışmamızla benzer olarak bazı çalışmalarda 10^1 - 10^4 kob/g aralığında koliform bakteri sayısı tespit edilmiştir (Idoui ve ark., 2010; Karatepe ve Patır, 2012; Tomar ve Akarca, 2018). Koliform bakteri varlığı üretim ve satış aşamalarında bazı sanitasyon hatalarını işaret edebildiği gibi ev yapımı ürünlerin çiğ süt veya düşük ısı ile işleme tabi tutulması nedeniyle görülebileceği yorumu yapılabilir.

Ezine yöresi pazarlarından elde edilen ev yapımı tereyağı örneklerinin *E.coli* yükleri genel olarak koliform grubu ile benzer olarak 10^2 - 10^3 kob/g seviyesinde tespit edilmiştir. Kırklareli ili marketlerinde satılan tereyağı örneklerinin incelendiği bir çalışmada *E.coli* yükü koliform bakteri yükü ile benzerlik göstererek $3 \cdot 10^3$ kob/g seviyesinde tespit edilmiştir. Batı Azerbaycan piyasasında satılan tereyağ örneklerinde *E.coli* yükü 100 kob/g seviyesinde tespit edilmiştir (Ghasemloy Incheh ve ark., 2017). Her iki çalışmada tereyağı örneklerinde belirlenen *E.coli* yükünün çalışmamızla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Ülkemizde uygulanan Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kalite Kriterler Tebliği'ne göre çiğ süt veya pastörizasyon sıcaklığı altında ısı ile işleme tabi tutulmuş sütlerden tereyağ yapılması durumunda 5 ürünün 2'sinde 10^1 - 10^2 kob/g seviyesinde *E.coli* varlığına belli bir oranda müsaade edilmektedir. Ezine yöresi pazarlarında satılan ev yapımı tereyağı örneklerinde fekal kontaminasyonun ve shigatoksin riskinin indikatörü olan *E.coli* varlığının 10^1 kob/g seviyesinde belirlenmiştir. Sınır değerler içinde olan *E.coli* varlığı, ürünlerin pastörizasyon koşulları olmasa bile ısı ile işleme tabi tutulduğunu, üreticilerin bulaş konusunda bilinçli yaklaşıma sahip olduğu yorumu yapılabilir. Yine de ev yapımı ürünlerin çiğ süt veya düşük ısı ile işleme tabi tutulan ürünler olması nedeniyle satış koşullarının önemli olduğu düşünülmektedir. Bahar aylarında 10^1 kob/g seviyesinde görülen bakterinin sıcaklıkların arttığı yaz aylarında ilgili sınır değerleri aşabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Koagülaz Pozitif Stafilokoklar (KPS) açısından örnekler incelendiğinde genel olarak 10^2 kob/g seviyesinde bakteri varlığı tespit edilmiştir. Bu değer ülkemiz standartlarına uygun olduğu görülmektedir (5 ürünün 2'sinde 10^2 - 10^3 kob/g seviyesinde bulunabilir). Tereyağ örneklerinde *Staphylococcus* sp. ve *S.aureus* varlığı üzerine yapılan çalışmalarda 10^2 - 10^4 kob/g seviyesinde görülebildiği belirtilmektedir (Ghasemloy Incheh ve ark., 2017; Tomar ve Akarca, 2018). Idoui ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada tereyağ örneklerinde *Staphylococcus* sp., Çetin ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada ise *S.aureus* varlığına rastlanılmadığı belirtilmiştir. Çalışmamızda, yörenin ev yapımı tereyağı örneklerinin üretiminde insan gücü kullanımı ve yetersiz ısıl işlem uygulamaları nedeniyle yapılan çalışmalar ile benzer olarak *Staphylococcus* sp. varlığı görülmüştür. Ürünlerde 10^2 kob/g seviyesinde KPS belirlenmesi, standart değere uygun olmakla beraber enterotoksin varlığı riski bulunduğu dikkate alınması gerektiği düşünülmektedir.

Çalışmamızda hiçbir örnekte *Salmonella* sp. varlığı tespit edilememiştir. Bu durum daha önceki çalışmalar ile uyum göstermektedir (Çetin ve ark., 2015; Yıldırım ve Bıçakçı, 2018).

Ezine yöresi pazarlarından toplanan ev yapımı tereyağ örneklerinde genel olarak 10^6 kob/g seviyesinde maya-küf varlığı tespit edilmiştir. Hayaloğlu ve Konar (2000) tarafından yapılan çalışmada ürünlerin maya-küf yükü 10^3 - 10^6 kob/g seviyesinde belirlenirken; Afyonkarahisar ili marketlerinde satılan tereyağı örneklerinde 10^6 kob/g seviyesinde maya-küf yükü olduğu görülmüştür (Tomar ve Karaca, 2018). Idoui ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise geleneksel Tunus tereyağı örneklerinde 10^6 kob/g seviyesinde maya-küf varlığından bahsedilmiştir. Ghasemloy Incheh ve ark. (2017), Azerbaycan marketlerinde satılan tereyağ örneklerinde 10^2 kob/g seviyesinde maya-küf varlığından bahsederken; Samet-Bali ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada 4- 10°C 'de depolanan tereyağı örneklerinde bir hafta süresinde maya-küf yükünün 10^6 - 10^7 kob/g olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda tespit edilen maya-küf yükleri ile Ezine yöresi pazarlarından temin edilen ev yapımı tereyağı örneklerinin yüklerinin benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Tereyağlar yöre pazarlarında ambalajsız olarak, açıkta camlı pazar tezgâhlarında satılmaktadır. Bu nedenle ürünlerin maya-küf yüklerinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Uygunsuz depolama, taşıma ve satış koşulları mikroorganizmaların ürüne bulaşını kolaylaştırmakta, mikrobiyal yükünün artış göstermesini sağlayacak koşulları desteklemektedir. Ürünlerin satışı açık hava ortamında, sabit bir sıcaklık uygulaması olmaksızın yapıldığından; hava sıcaklığının artması ile kontaminasyon ve mikrobiyal yükün artışı riskinin yükseleceği tahmin edilmektedir.

Çalışmamızda 20 adet küf tereyağ örneklerinden izole edilmiştir. İzole edilen küf izolatlarının 10 tanesinin *Penicillium* sp., 4 tanesinin *Fusarium* sp., 2 tanesinin *Trichoderma* sp. ve 4 tanesinin de *Aspergillus* sp.'ye ait olduğu belirlenmiştir. Şubat-Mayıs aylarında yapılan çalışmada, elde edilen 20 adet izolatin 7 adeti Şubat-Mart döneminde izole edilebilirken; 13 adeti Nisan-Mayıs aylarında izole edilmiştir. Öztürk ve Çolakoğlu (2018) tarafından yapılan bir çalışmada, Bursa ve Samsun illerinde

evlerde saklanan tereyağlarda küf varlığı incelenmiştir. Araştırmacılar, çalışmamızla benzer olarak sıcaklığın arttığı yaz ayında tereyağ örneklerinden 100 adet küf izole ederken, kış ayında 39 örnek izole etmişlerdir. Elde edilen izolatların %36'sı *Aspergillus* sp., %4,3 *Cladosporium* sp., %4,3 *Fusarium* sp., %47,5'i *Penicillium* sp. ve % 7,9'u ise *Fusarium* sp. olarak tanımlanmıştır. Süt ürünlerinde toprak kökenli küf türlerinin görüldüğü (özellikle *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Cladosporium* and *Mucor* sp.), özellikle küflerin yemlere bulaşı yoluyla küf toksinlerinin tespiti ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Jovais'iene ve ark., 2016; Moubasher ve ark., 2018).

4. Sonuçlar

Ezine yöresi (Ayvacık, Bayramiç, Ezine) süt ve süt ürünleri üretim kapasitesinin yanında içinde bulundurduğu Assos, Geyikli, Bozcaada ve Kaz Dağları gibi turistik yerler nedeniyle birçok yerli ve yabancı turistlerin de uğrak noktasıdır. Hem yöre halkının hem de yöreye turizm amacıyla gelen insanlar, doğal ürünler konusundaki hassasiyetleri nedeniyle ev yapımı ürünleri tercih etmektedirler. Çalışmada, yöre pazarlarında ev yapımı olduğu belirtilerek satılan tereyağı ürünlerinin mikrobiyal kalitesi incelenmiştir. Örnekleme Şubat-Mayıs 2019 tarihleri arasında yapılması nedeniyle mikrobiyal yükün hava sıcaklığının en yüksek olduğu yaz aylarına oranla daha düşük tespit edildiği düşünülmektedir. İlgili aylarda alınan örneklerin küf-maya ve TAMB sayıları dışında tüm mikrobiyal yükünün ülkemiz Mikrobiyolojik Kalite Kriterler Tebliğ standart değerleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce tereyağların mikrobiyal yükü üzerine yapılan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte ürünlerdeki küf-maya sayısının yüksek olması ve izole edilen küf türlerinin mikotoksin üreticisi olabilen türlere ait olması nedeniyle üretim, depolama, taşıma ve özellikle satış şartlarının iyileştirilmesinin insan sağlığı açısından büyük önem taşıdığı ifade edilebilir. Yüksek TAMB sayısı insan sağlığı açısından önemli riskleri, KPS bakterilerin varlığı özellikle enterotoksijenik *S.aureus*'un ve enterotoksinin ürünlerde bulunabilme olasılığı hakkında bize bilgi sağlamaktadır. Pazarlarda satılan ev yapımı ürünlerin halk sağlığı açısından risk oluşturduğu ve üretim, depolama ve satış şartlarının iyileştirilmesinin gerekliliğinin altı çizilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma sırasında örnek alımına ve analizlerin takibi konusunda benden yardımını esirgemeyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ezine Meslek Yüksekokulu Süt ve Ürünleri Programı öğrencisi Hacer İrem ADSIZ'a teşekkür etmeyi bir borç biliyorum.

Kaynaklar

- Anonim, 2005. Türk Gıda Kodeksi: Tereyağı, Diğer Süt Yağı Esaslı Sürülebilir Ürünler ve Sadeyağ Tebliği. Resmi Gazete 12.04.2005-25784. Tebliğ No: 2005/19.
- Anonim, 2011. Türk Gıda Kodeksi: Mikrobiyolojik Kalite Kriterler Tebliği. Resmi Gazete 27.12.2011-28155. Tebliğ No: 2009/6.
- Anonim, 2010. Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Tebliğinde Değişiklik Yapılması Hakkında Tebliğ. Resmi Gazete 8.01.2010- 27456. Tebliğ No: 2009/68.
- Anonim, 2015. TS 1331 Tereyağ Standardı. TSE-Türk Standartları Enstitüsü, 10s.
- Anonim, 2017. Ulusal Süt Konseyi: Türkiye Süt Sektör İstatistikleri Özet Raporu. <https://ulusalsutkonseyi.org.tr/wp-content/uploads/Turkiye-S%C3%BCt-Sekt%C3%B6r%C3%BC-%C4%B0statistikleri-2017.pdf>. (Erişim Tarihi 17.08.2019).
- AOAC, 2000. Official Methods of Analysis of AOAC International. Volume I, Volume II 17th Edition, USA.
- Çetin, B., Karasu, S., Atik, A., Durak, M. Z., 2015. Investigation of Microbiological Quality of Some Dairy Products in Kırklareli: Detection of Salmonella spp. and Listeria monocytogenes by Real Time PCR. Journal of Tekirdag Agricultural Faculty. 2015: 12:(1).
- FDA, 2006. Bacteriological Analytical Manual Online. [http:// www.cfsan.fda. gov/](http://www.cfsan.fda.gov/)
- Ghasemloy Incheh, K. H., Forouzan, S. H., Hassanzadazar, H., Banafshehchin, E. L., Aminzare, M., Mozafarian, E. L., Hashemi, M., 2017. A survey on the quality of traditional butters produced in West Azerbaijan province, Iran. International Food Research Journal, 24(1), 327-332.
- Harrigan, W.F., 1998. Laboratory Methods in Food Microbiology. 3rd edition. Academic Press. London-UK. ISBN 0-12-326043-3. 532p.
- Hayaloğlu, A. A., Konar, A., 2001. Malatya yöresinde yoğurttan ve kremadan üretilen tereyağlarının mikrobiyolojik kalitesi üzerinde karşılaştırmalı bir araştırma. GIDA, 26(6).
- Karapınar M., 1990. Gıdaların Mikrobiyolojik Kalite Kontrolü. E.Ü. Ege Meslek Yüksekokulu Yayın N:6, 159 S. E.Ü. Basımevi-Bornova-İzmir.
- Karatepe, P., Patr, B., 2012. Eugenol ve Thymol'un Pastörize Tereyağının Kimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Kalitesi Üzerine Etkisi. Fırat üniversitesi Sağlık Bilimleri Vet. Dergisi, 26, 35-46.
- Kidd, S., Halliday, C. L., Alexiou, H., Ellis, D. H. (2016). *Descriptions of medical fungi*. 3th Ed. David Ellis. 278 s. ISBN: 9780646951294.
- Idoui, T., Benhamada, N., Leghouchi, E., 2010. Microbial quality, physicochemical characteristics and fatty acid composition of a traditional butter produced from cows' milk in East Algeria. Grasas y Aceites, 61(3), 232-236.
- Jovaišienė, J., Bakutis, B., Baliukonienė, V., Gerulis, G., 2016. *Fusarium* and *Aspergillus* mycotoxins effects on dairy cow health, performance and the efficacy of Anti-Mycotoxin Additive. Polish journal of veterinary sciences, 19(1), 79-87.
- Moubasher, A. A., Abdel-Sater, M. A., Soliman, Z. S. M., 2018. Yeasts and filamentous fungi associated with some dairy products in Egypt. Journal de mycologie medicale, 28(1), 76-86.
- Öztürk, H. Ö., Çolakoğlu, G., 2018. Bursa Ve Samsun İllerindeki Tereyağlardan İzole Edilen Funguslar Üzerine Araştırmalar. Mantar Dergisi, 9(2), 169-175.
- Pekel, M., Korukluoğlu, M., 2009. Sivas Yöresinde Üretilen Küp Peynirinin Mikrobiyolojik, Kimyasal Kalitesi ve Küf Florasının Belirlenmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 24(1), 1-7.
- Samet-Bali, O., Ayadi, M. A., Attia, H., 2009. Traditional Tunisian butter: Physicochemical and microbial characteristics and storage stability of the oil fraction. LWT-Food Science and Technology, 42(4), 899-905.
- Tomar, O., Akarca, G., 2018. Afyonkarahisar'da Satışa Sunulan Afyon Kaymaklarının Mikrobiyolojik Özellikleri. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (14), 102-109.
- Ünlütürk, A. ve Turantaş, F., 2002. Microbiological Analysis of Foods. Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri. Bornova-İZMİR.200s.
- Williams, R. D. ve Hoagland, R. E. (1982). The effects of naturally occurring phenolic compounds on seed germination. Weed science, 206-212.
- Yurdakul, O., Kırdar, S. S., KEYVAN, E., 2019. Detection of Pathogen *Candida* spp. Isolated from Butter. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2), 67-71.

Giresun İlinde Farklı Aktif kömürler Kullanılarak Havadaki BTEX-VOC Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Aysun TÜRKMEN^{1*}, Alev ELKAYA²

Öz

Bu çalışmada, 2018 yılı Sonbahar ve 2019 yılı Kış mevsimlerinde Giresun İli'ndeki havadaki BTEX-VOC konsantrasyonları pasif örnekleme metodu kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Giresun'daki bazı bölgelerde hem doğalgaz hem kömür kullanımının yaygın olması sebebiyle, doğalgaz ile kömür kullanılan bölgeler arasındaki farkın göz önüne serilmesi amaçlanmıştır. Her bir istasyonun sahil ve iç kesiminden 3+3=6 numune alınmış olup, 8 istasyon belirlenmiştir. Toplamda 48 numune analiz edilmiştir. Tüplerin içine farklı türde aktif karbonlar (odun, kömür, hindistan cevizi bazlı) doldurulmuş ve 30 gün açık havada bekletilmiştir. Toplanan örnekleme tüplerindeki aktif karbonlar ekstrakte edildikten sonra GRÜM lab'da GC-MS cihazı ile analizleri yapılmıştır. İstasyonlar göz ardı edilerek, ortalama ppb olarak; odun bazlı aktif kömür kullanıldığında, Sonbaharda; benzen:39.8; toluen:29.3; etilbenzen: 336; m-p ksilen:786; o-ksilen: 416; Kış mevsiminde; benzen: 4.02; toluen, etilbenzen ve m-p ksilen tespit edilemedi, o- ksilen:9.70 olarak bulunmuştur. Kömür bazlı aktif karbon için Sonbaharda; benzen:46.7; toluen: 27.8; etil benzen: 41.3; m-p ksilen:83.6; o-ksilen: 33.4; kış mevsiminde benzen:24.5; toluen, etil benzen, m-p ksilen tespit edilemedi, o-ksilen: 61.1 olarak tespit edilmiştir. Hindistan cevizi aktif karbondaki ise, Sonbaharda; benzen: 43.4; toluen:14.8; etilbenzen:52.5; m-p ksilen: 134; o-ksilen: 41.0; kış mevsiminde benzen: 17.2; toluen, etilbenzen, m-p ksilen tespit edilemedi, o-ksilen: 105 olarak tespit edilmiştir. One Way ANOVA- Tukey testi yapılarak istasyonlar arasındaki farklılıklar göz önüne serilmiş ve hem aktif kömürlerde hem de iki mevsim arasında fark olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Giresun, pasif örnekleme, BTEX-VOC, GC-MS, hava kirliliği.

Determination of BTEX-VOC Concentrations in the Air by Using Different Active Coal in Giresun Province

Abstract

In this study, it was tried to determine the BTEX-VOC concentrations in the air in Giresun Province during the 2018 Fall and 2019 Winter seasons using the passive sampling method. Due to the widespread use of both natural gas and coal in some regions in Giresun, it is aimed to demonstrate the difference between natural gas and coal. Sampling tubes were placed in 8 stations, 3 of which are in the coastal area and 3 in the inner part, that is, a total of 48 samples were analyzed. Different types of activated carbons (wood, coal, coconut based) were filled in the tubes and kept in the open air for 30 days. After the activated carbons in the sampling tubes collected were extracted, they were analyzed with GC-MS device in GRÜM lab. When stations are ignored, average ppb for wood-based activated charcoal results were; benzene: 39.8; toluene: 29.3; ethylbenzene: 336; m-p xylene: 786; o-xylene: 416 in autumn; benzene: 4.02; toluene, ethylbenzene and m-p xylene could not be detected, o-xylene: 9.70 in winter. For coal-based activated carbon results were; benzene: 46.7; toluene: 27.8; ethyl benzene: 41.3; m-p xylene: 83.6; o-xylene: 33.4 in autumn; benzene: 24.5; toluene, ethyl benzene, m-p xylene could not be detected, o-xylene: 61.1 in winter. For the coconut-based activated carbon results were; benzene: 43.4; toluene: 14.8; ethylbenzene: 52.5; m-p xylene: 134; o-xylene: 41.0 in autumn; benzene: 17.2; toluene, ethylbenzene, m-p xylene could not be detected, o-xylene: 105 in winter. One Way ANOVA- Tukey test is performed to show differences between stations. Both activated charcoal and seasonal differences were not observed.

Keywords: Giresun, passive sampling, BTEX-VOC, GC-MS, air pollution.

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye, aysun.turkmen@giresun.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Doktora Öğrencisi, Giresun, Türkiye, alevkara28@hotmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0001-7461-4038> ²<https://orcid.org/0000-0003-1880-4309>

1. Giriş

Son yıllarda sanayileşmenin ve insan aktivitelerinin artması ile çevrede çeşitli kirlenmeler oluşmakta ve atmosfere birçok zararlı madde girerek hava kirliliğine sebep olmaktadır. Isınma amaçlı kullanılan yakıtlar, motorlu taşıtlardan çıkan zehirli gazlar ve diğer kirlenici unsurlar (UOB, PAH, NO_x, SO_x vb.) atmosfere ulaşarak dış ortam havasının kirlenmesine sebep olmaktadır.

Çağımızın en tehlikeli hastalıklarından olan kanserin oluşmasında çevresel faktörlerin etkisi bilinmekte olup, insanlar kirli havayı soluyarak toksik ve kanserojen maddelere maruz kalırlar. Endüstriyel atıklar, tarım ilaçları, çöpler, sigara dumanı ve sanayi baca gazları gibi zararlı maddelerden çevreye gelen kimyasallar, hava, su, toprak ve gıdalara karıştıklarından dolayı insan sağlığını tehdit eden önemli çevresel kirlenicilerdendir. Bu maddelerin içerisinde bulunan kükürt dioksit, azot oksitler, uçucu organik bileşikler (UOB), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), pestisitler, insektisitler, metaller gibi birçok kirlenici, insan sağlığı için oldukça tehlikelidir. Bu maddelerin çok az miktarlarının bile insan vücudunda toksik ve kanserojen etkiye sebep olduğu bilindiği için havadaki miktarlarının kontrol edilmesi oldukça önemlidir.

Uçucu Organik Bileşikler (UOB'ler), birçok endüstri kolunda hammadde olarak kullanılan, oda sıcaklığında hava ile direk temas halinde aniden buharlaşan, fotokimyasal reaksiyon ile atmosferde hava kirliliğine neden olan alifatik veya aromatik yapıli hidrokarbonlardır (Maroni vd., 1995).

Atmosferdeki en önemli UOB kaynaklarını; endüstriyel prosesler, solvent kullanımı, petrol rafineleri, motorlu taşıtların egzoz emisyonları, akaryakıt depolama ve dolum tesisleri oluşturmaktadır (Lincoln vd., 1998). Çeşitli faaliyetler sonucu havaya karışan bu kirlenicilerin insanlar tarafından solunması ile doğrudan maruziyet oluşurken; havadan toprak, suya geçerek bitki, hayvanlara ve diğer canlılara geçerek besin zincirine karışmaları ile dolaylı maruziyet oluşmaktadır. Vücuda giren kimyasalların birikimi ve emilimi sonucunda meydana gelen olumsuz sağlık etkileri hava kirliliğinin en önemli sonucudur.

Uçucu organik bileşiklerden BTEX olarak adlandırılan benzen, toluen, etilbenzen, ksilen en fazla sağlık riski oluşturan türleri olup, şehir atmosferinde metan dışı UOB'lerin yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır (Hoque vd., 2008). Benzen, Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) tarafından (Grup 1) KANSEROJEN olarak tanımlanmıştır. Bunun dışındaki diğer gazlar toksik etkiye sahiptir (WHO, 1993).

Tablo 1. Bazı Uçucu Organik Bileşikler için Toksikite Değerleri

KİMYASAL	REFERANS DOZ (mg/kg/gün)	KANSER FAKTÖRÜ (mg/kg/gün) ⁻¹	US EPA Kanser Sınıflandırması
Benzen	8.57x10 ⁻³	2.73x10 ⁻²	A (Kanserojen)
Toluen	1.14x10 ⁻¹	-	-
Etilbenzen	2.86x10 ⁻¹	-	-
Ksilen	2.86x10 ⁻²	-	-
Stiren	2.86x10 ⁻¹	-	-
Karbon tetraklorür	7x10 ⁻⁴	1.3x10 ⁻¹	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Kloroform	1x10 ⁻²	6.1x10 ⁻³	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Vinil klorür	9x10 ⁻³	0.6	C (Kanserojen olma ihtimali var)
Metil klorür	6x10 ⁻²	7.5x10 ⁻³	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Etilen dibromür	-	85	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)

Kaynak: (US EPA, 1998 a, b).

Yaptığımız bu çalışmada, pasif örnekleme tüpleri kullanılmıştır. Pasif örnekleme tüpleri küçük boyutlu olmaları, kullanımının kolay ve ucuz olması, herhangi bir güç kaynağına ihtiyaç duyulmaması, yoğun insan gücü gerektirmemesi, uzun süreli ve çok sayıda farklı noktalarda eş zamanlı örnekleme çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi gibi çok sayıda avantaja sahiptir (Buffoni, 2002; Krol vd.,2010).

Giresun İlinde özellikle kış aylarında sabah ve akşam saatlerinde meydana gelen yoğun sis tabakası oldukça dikkat çekicidir. İlimizde, yoğun bir ağır sanayi olmamasına rağmen plansız kentleşme, Giresun sahil yolunun çevre iller tarafından kullanılması (yoğun trafiğe maruz kalması) sonucu açığa çıkan egzoz gazları, yüksek kükürtlü yakıtların kullanılması gibi etkenler şehrin havasında gözle görülür şekilde kirliliğe sebep olmakta, insan ve çevre sağlığı üzerinde önemli bir tehdit unsuru oluşturmaktadır. Ayrıca, denize paralel seyreden dağların birden yükseliş göstermesinden dolayı kirliliği hava şehrin üzerinde kalmakta ve yağışlarla birlikte yeryüzüne inmektedir. Bu sebeple şehri kirleten etkenler arasında yer almaktadır (URL-1, 2020).

Bu çalışmayla, Giresun İlinde ısınma amaçlı olarak hem doğal gaz kullanılması hem de kömür kullanımının dolaylı, dış ortam havasındaki BTEX-VOC miktarının mevsimsel olarak belirlenerek istasyonlar arasında belirgin bir farklılığın olup olmadığı ve farklı aktif karbonlar kullanılarak (odun, kömür, hindistan cevizi) bu aktif karbonların absorplama özellikleri hakkında fikir edinilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal-Metot

2.1. Araştırma Bölgesi

Giresun ili, doğusunda Trabzon ve Gümüşhane batısında Ordu güneyinde Sivas ve Erzincan güneybatısında yine Sivas illeriyle komşu olup kuzeyi Karadeniz ile kuşatılmıştır. Araştırma, 2018 yılı Ekim-Kasım ayları ile 2019 yılı Şubat-Mart ayları arasında 2 mevsim (Sonbahar-kış) olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, Giresun İli'nde doğalgaz-kömür kullanımının (sanayi, yerleşim, yoğun trafik) olduğu semtlerden 8 istasyon belirlenmiştir ve her bir istasyon için numunelerin 3'ü iç kesime diğer 3'ü ise sahil kesimine bırakılarak BTEX-VOC bakılmıştır.



Şekil 1. Örnekleme tüplerinin yerleştirildiği istasyonlar.

2.2. Giresun İklimi ve Meteorolojisi

Giresun İli dağlarının kıyıya paralel olarak uzanışı nedeniyle, il toprakları üzerinde iki farklı iklim bölgesi oluşmasına neden olmuştur. Karadeniz kıyılarında ılık ve yağışlı iklim sürer. Uzun süreli gözlemlerin ortalamasına göre, merkezde yıllık sıcaklık ortalaması 14.5 °C derecedir. En soğuk ay (Şubat) ortalama sıcaklığı 4.3 °C derecedir. En sıcak ay Ağustos ortalaması ise, 26.6 °C derecedir (URL-2, 2018). Ekim-Kasım 2018-Şubat-Mart 2019 iki mevsim boyunca ortalama rüzgar hızı, sıcaklık, nem ve toplam yağış miktarı Tablo 2.'deki gibidir.

Tablo 2. Giresun İli 2018 Ekim-Kasım ve 2019 Şubat-Mart ayları Meteorolojik Verileri.

Aylar	Ort. rüzgar hızı (m/sn)	Aylık max. rüzgar hızı	Aylık ort. Rüzgar yönü	Aylık max. Rüzgar yönü	Meteorolojik hadise	Ort. Sıcaklık (°C)	Ort. Nem (%)	Toplam yağış (kg/m ²)
Ekim 2018	1.2	12.9	333.0 KKB (Yıldız-Karayel)	312.0 KB (Karayel)	Kuvvetli rüzgar (10.8 m/sn üzeri rüzgar hızı)	18.8	70.4	176.9
Kasım 2018	1.1	10.3	329.0 KKB (Yıldız-Karayel)	330.0 KKB (Yıldız-Karayel)	Sert rüzgar (8-10.7 m/sn)	13.8	69.0	159.0
Şubat 2019	1.4	12.3	313.0 KB (Karayel)	173.0 G (Kible)	Kuvvetli rüzgar (10.8 m/sn üzeri rüzgar hızı)	8.4	68.2	67.7
Mart 2019	1.4	14.4	318.0 KB (Karayel)	305.0 BKB (Günbatısı-Karayel)	Kuvvetli rüzgar (10.8 m/sn üzeri rüzgar hızı)	8.8	64.1	58.0

Kaynak: (URL-3, 2019).

2.3. Yöntem

Pasif örnekleme tüpleriyle, atmosferden gaz halindeki kirleticiler toplanmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin toplanması için; 6 cm. uzunluğunda şırıngalar alınarak, orta kısmına farklı aktif kömürler (odun, kömür, Hindistan cevizi) doldurulmuş, her iki ucu cam yünü ile kapatılmıştır. Hazırlanan pasif örnekleme tüpleri açık havaya belirlenen yerlere yerleştirilmiştir.

Pasif örnekleme için 3 farklı aktif karbon (odun, kömür, hindistan cevizi) kullanılmıştır. Bu aktif karbonlar katı halde dışarıdan hazır halde alınmıştır. Havanda dövülerek toz halinde getirilen aktif karbonlar etüvde 3 saat yakılmış, cam krozede 1,5 saat soğutulduktan sonra örnekleyici tüplerin orta kısmı odun, kömür, hindistan cevizi olmak üzere 3 farklı aktif karbonla (550± 30 mg.) doldurulmuş her iki ucu cam yünü ile kapatılarak 30 gün dış ortama bırakılmıştır.

Dış ortamdan alınan örnekleme tüplerinin içerikleri desorpsiyon için uygun hacimli falcon tüplerine aktarılmış ve 2 ml analitik saflıkta, düşük benzen içerikli desorpsiyon çözeltisi olan karbon disülfür (CS₂) ilave edilmiştir. Falcon tüpleri hemen vidalı kapaklar ile kapatılarak, ultrasonik banyo kullanarak yaklaşık 30 dakikalık bekleme esnasında ara ara çalkalanarak ya da santrifüj yaparak numune desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Desorbe edilen ekstrakt (santrifüjle alınan üst sıvı şırınga süzgecinden geçirilerek) örnekleme viallerine alınarak aktif karbondan ayrıştırılır ve vialler silikon/PTFE conta ve vidalı kapaklar ile kapatılarak, analiz edilmek üzere Agilent marka Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi cihazına yüklenmiştir. Kalibrasyon standartı olarak High-purity

standarts PAH-HM16C 2000 mikrogram/mL (metilen klorid içinde) sertifikalı standart malzemeler kullanılmıştır.

2.4. Kullanılan Cihazlar

2.4.1. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Dış ortamdan toplanan örneklerin analizi için Agilent marka GC-MS Spektrometresi (Gas chromatography–Mass spectrometry) cihazı kullanılmıştır.

2.4.2. GC-MS Cihazının Çalışma Şartları

GC kolonu	DB-VRX 122-1564; 260°C: 60m x 0,25mm x 1,40um film.
Dedektör	Alev İyonizasyon Dedektör (FID).
Dedektör Gazları	FID Dedektör için yüksek saflıkta kuru hava ve hidrojen.
Taşıyıcı gaz	Tüm kromatografik sistemlerde numunenin taşınması için kullanılan yüksek saflıkta Helyum. Helyum 30 cm/sn. 45 °C’de.
Fırın Programı	45°C-10 dk.-12 °C /dk., 190 °C - 2 dk.-6 °C /dk., 225 °C - 1 dk.
Fırın max. Sıcaklık	260 °C
Örnekleyici	Purge: Helyum 11 dk-40mL/dk.
Tutucu	Tenax/Silika jel/Karbosiv
Ön ısıtma	175 °C
Desorb	220 °C-0.6 dk.
Enjeksiyon	Split-110 °C
Split oranı	20:1
Split akışı	36 mL/min

Kaynak: (URL-4, 2020).

2.5. İstatistik Analiz

Tek yönlü varyans analiziyle One-way ANOVA ile incelenmiş olup, farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu durumlarda Post-Hoc testi (Tukey) uygulanmıştır. İstatistiksel analizler SPSS paket programlar yardımıyla yapılmıştır.

3. Bulgular

Tablo 3. Sonuçların Mevsimsel olarak Post-Hoc (Tukey) testine göre istatistik sonuçları (ppm).

Aktif Karbonlar	ODUN					KÖMÜR					H.CEVİZİ					
	B	T	EB	m-p X	o-X	B	T	EB	m-p X	o-X	B	T	EB	m-p X	o-X	
Ekim-Kasım 2018	İSTASYON															
	Güre	41,2±27,72 ^a	27,4±25,33 ^a	*	*	*	28,2±9,70 ^{ab}	17,9±4,70 ^a	*	*	*	19±6,18 ^{ab}	4,10±2,28 ^a	8,27±5,43 ^a	13,7±6,30 ^a	8,70±5,54 ^a
	T.Düzü	33±9,47 ^a	7,16±4,31 ^a	15,3±7,74 ^{ab}	14,5±7,091 ^a	7,75±5,23 ^{abc}	31,5±10,07 ^{bc}	14,7±6,29 ^a	11,2±11,18 ^a	25,7±18,21 ^a	*	41,8±7,72 ^{bc}	6,11±1,59 ^a	29,5±17,51 ^a	45,7±27,07 ^a	36,5±20,09 ^a
	Çıtlakkale	83±55,77 ^a	54,7±50,17 ^a	*	6,87±6,87 ^a	25,1±9,82 ^{bcd}	27,2±13,29 ^{ab}	17,9±9,92 ^a	*	*	9,17±9,17 ^a	25,2±6,77 ^{ab}	4,71±3,66 ^a	28,5±18,74 ^a	66,3±33,70 ^a	65,7±42,15 ^a
	Kumyalı	56,1±28,01 ^a	44,8±34,65 ^a	*	30,7±19,99 ^a	35,5±5,93 ^d	12,41±7,89 ^{ab}	5,81±1,41 ^a	16,1±10,42 ^a	80,7±20,08 ^a	38,4±9,95 ^a	27±7,38 ^{ab}	15,7±7,79 ^a	35,1±9,28 ^a	75,2±19,62 ^a	36,4±8,90 ^a
	Ş.Merkezi	18,1±8,22 ^a	4,31±2,33 ^a	*	2,41±2,41 ^a	24,8±10,59 ^{cd}	48,8±12,41 ^{bc}	30,4±11,91 ^a	48,6±18,87 ^a	116±44,95 ^a	44±22,89 ^a	41,3±4,74 ^{bc}	10,2±3,74 ^a	48,6±12,35 ^a	92±24,53 ^a	37,9±8,43 ^a
	Yeniyol	35,4±9,13 ^a	16,9±8,45 ^a	*	*	*	95±37,95 ^{cd}	58,4±31,45 ^a	80,7±23,01 ^a	103±49,07 ^a	79±44,49 ^a	63,2±9,68 ^{cd}	24,7±8,82 ^a	76,1±38,01 ^a	103±50,14 ^a	53±36,01 ^a
	Sanayi	27,4±8,77 ^a	9,17±1,80 ^a	26,8±16,99 ^b	29,5±19,54 ^a	7,88±7,88 ^{abc}	66,6±17,02 ^{cd}	50,6±22,90 ^a	99±24,79 ^a	200±54,47 ^a	48,3±31,14 ^a	56,5±9,45 ^{cd}	15,1±2,18 ^a	95±33,80 ^a	144±50,71 ^a	22,3±22,33 ^a
Aksu	29,9±8,28 ^a	7,20±2,25 ^a	*	*	*	63,8±5,95 ^d	26,5±2,92 ^a	73,9±36,66 ^a	139±51,98 ^a	53,2±34,85 ^a	73,6±11,40 ^d	25,7±11,80 ^a	88,2±61,18 ^a	151±97,13 ^a	67,8±45,40 ^a	
Şubat-Mart 2019	Güre	0,28±0,28 ^a	*	*	*	5,20±2,52 ^{abc}	0,75±0,75 ^a	*	*	*	8,93±6,15 ^a	1,41±1,41 ^a	*	*	*	4,13±2,52 ^{ab}
	T.Düzü	7,98±5,85 ^a	*	*	*	1,05±0,80 ^{ab}	0,90±0,90 ^a	*	*	*	4,18±2,83 ^a	0,90±0,90 ^a	*	*	*	0,93±0,93 ^a
	Çıtlakkale	6,57±2,93 ^a	*	*	*	0,38±0,28 ^a	*	*	*	*	5,90±2,73 ^a	1,10±1,10 ^a	*	*	*	8,18±2,44 ^{ab}
	Kumyalı	2,23±2,23 ^a	*	*	*	2,63±1,29 ^{ab}	8,67±4,00 ^a	*	*	*	5,98±0,48 ^a	0,90±0,90 ^a	*	*	*	4,13±1,05 ^{ab}
	Ş.Merkezi	6,33±4,57 ^a	*	*	*	7,81±5,37 ^{abc}	*	*	*	*	5,57±2,00 ^a	*	*	*	*	2,73±1,00 ^a
	Yeniyol	1,17±1,17 ^a	*	*	*	3,68±2,10 ^{ab}	4,87±4,87 ^a	*	*	*	14,93±8,05 ^a	1,45±1,45 ^a	*	*	*	23±9,50 ^b
	Sanayi	2,00±2,00 ^a	*	*	*	3,41±1,12 ^{ab}	1,45±0,91 ^a	*	*	*	5,83±2,23 ^a	3,11±3,11 ^a	*	*	*	1,97±1,40 ^a
Aksu	5,83±3,74 ^a	*	*	*	8,30±2,43 ^{abc}	2,15±1,52 ^a	*	*	*	4,27±1,43 ^a	*	*	*	*	7,98±3,81 ^{ab}	

Not :Yukarıdan aşağıya düşey şekilde ANOVA testi yapılmıştır.

*: limit değerinin altındadır.

B: Benzen, T: Toluen, EB: Etil benzen, m-p-X: meta para ksilen, o-X: orto ksilen

Odun Aktif Kömürü ile Yapılan Analizde;

Benzen: Mevsimsel olarak baktığımızda, istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur ($p>0.05$). Kış mevsiminde değerlerin, S.bahar mevsimine göre azaldığı tabloda görülmektedir.

Toluen: Kış mevsiminde toluen değeri tespit edilememiş olup, S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur ($p>0.05$).

Etil benzen: Kış mevsiminde etilbenzen değeri tespit edilememiş olup, S.bahar mevsiminde sadece T.düzü ve Sanayi'de tespit edilmiştir.

m-p Ksilen: Kış mevsiminde m-p Ksilen tespit edilememiş olup, S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur ($p>0.05$).

o- Ksilen: Mevsimsel olarak kıyaslama yaptığımızda S.bahar mevsimi Kumyalı istasyonu ile kış mevsimi Güre, Teyyaredüzü, Çıtlakkale, Kumyalı, Ş. Merkezi, Yenyol, Sanayi, Aksu istasyonları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark vardır ($p<0,05$).

Kömür Bazlı Aktif Kömürü ile Yapılan Analizde;

Benzen: Mevsimsel olarak kıyaslama yaptığımızda, S.bahar mevsimi T.düzü, Ş. Merkezi, Yenyol, Sanayi ve Aksu istasyonları ile kış mevsimi Güre, T.düzü, Kumyalı, Yenyol, Sanayi, Aksu istasyonları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark vardır ($p<0.05$). Kış mevsiminde değerlerin, S.bahar mevsimine göre azaldığı tabloda görülmektedir.

Toluen: S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yokken ($p>0.05$), kış mevsiminde toluen tespit edilememiştir.

Etil benzen: S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yokken ($p>0.05$), kış mevsiminde etilbenzen tespit edilememiştir.

m-p Ksilen: S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yokken ($p>0.05$), kış mevsiminde m-p Ksilen tespit edilememiştir.

o-Ksilen: Mevsimsel kıyaslama yapıldığında, mevsimler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur($p>0.05$). S.bahar mevsiminde Güre ve Teyyaredüzü'nde o-Ksilen tespit edilememişken, kış mevsiminde tespit edilmiştir (yani artmıştır). Kış mevsiminde değerlerin, S.bahar mevsimine göre azaldığı tabloda görülmektedir.

H. Cevizi Bazlı Aktif Kömürü ile Yapılan Analizde;

Benzen: Mevsimsel olarak kıyaslama yapıldığında, Sonbahar mevsimi T.düzü, Ş. Merkezi, Yeniyol, Sanayi, Aksu ile kış mevsimi Güre, T.düzü, Ç.kale, Kumyalı, Yeniyol, Sanayi istasyonları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark vardır ($p < 0.05$). Kış mevsiminde değerlerin, S.bahar mevsimine göre azaldığı tabloda görülmektedir.

Toluen: S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yokken ($p > 0.05$), kış mevsiminde toluen tespit edilememiştir.

Etil benzen: S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yokken ($p > 0.05$), kış mevsiminde etilbenzen tespit edilememiştir.

m-p Ksilen: S.bahar mevsiminde istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yokken ($p > 0.05$), kış mevsiminde sadece Sanayi'de m-p Ksilen tespit edilmiştir.

o-Ksilen: Mevsimsel olarak kıyaslama yapıldığında, kış mevsimi Yeniyol istasyonu ile S.bahar mevsimi Güre, T.düzü, Ç.kale, Kumyalı, Ş. Merkezi, Yeniyol, Sanayi, Aksu istasyonları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark vardır ($p < 0.05$). Kış mevsiminde değerlerin, S.bahar mevsimine göre azaldığı tabloda görülmektedir.

Yapılan çalışmada mevsimler arasında en yüksek benzen konsantrasyonu odun bazlı aktif kömür ile yapılan analizde, Sonbahar mevsiminde 82,9 ppm ile Çıtlakkale istasyonunda; en düşük konsantrasyon değeri ise kış mevsiminde 0,28 ppm ile Güre istasyonunda tespit edilmiştir.

Kömür bazlı aktif kömür ile yapılan analizde en yüksek benzen konsantrasyonu Sonbahar mevsimi 95 ppm ile Yeniyol istasyonunda; en düşük konsantrasyon değeri kış mevsiminde 0,28 ppm ile Güre istasyonunda tespit edilmiştir.

Hindistan cevizi aktif kömürle yapılan analizde ise, en yüksek benzen konsantrasyonu Sonbahar mevsiminde 73,57 ppm ile Aksu istasyonunda, en düşük konsantrasyon değeri kış mevsiminde 0,9 ppm ile Teyyaredüzü ve Kumyalı istasyonlarında tespit edilmiştir.

Toluen konsantrasyonuna baktığımızda en yüksek değerler Sonbahar mevsiminde olup, odun bazlı aktif kömürde 54,65 ppm ile Çıtlakkale istasyonunda; kömür bazlı aktif kömürde, 40 ppm ile Yeniyol istasyonunda; Hindistan cevizi bazlı aktif kömürde ise 25,65 ppm ile Aksu'da tespit edilmiştir. Kış mevsiminde farklı aktif karbon türlerinde toluen tespit edilememiştir.

Etilbenzen konsantrasyonuna baktığımızda; odun bazlı aktif kömür için Sonbahar mevsiminde Sanayi ve Teyyaredüzü (2istasyonda) tespit edilmiştir. Kömür bazlı aktif kömürde en yüksek konsantrasyon değeri Sonbahar mevsiminde 99 ppm ile Sanayi istasyonunda; hindistan cevizi aktif kömürü ile yapılan analizde ise, Sonbahar mevsiminde 95 ppm ile Sanayi istasyonunda tespit edilmiştir. Kış mevsiminde farklı aktif karbon türlerinde etilbenzen tespit edilememiştir.

m-p Ksilen konsantrasyonuna baktığımızda en yüksek değerler Sonbahar mevsiminde çıkmış olup, odun bazlı aktif kömürde 30,7 ppm ile Kumyalı istasyonunda; kömür bazlı aktif kömürde 200 ppm ile Sanayi istasyonunda, Hindistan cevizi bazlı aktif kömürde ise 151 ppm ile Aksu istasyonunda tespit edilmiştir. Kış mevsiminde farklı aktif karbon türlerinde m-p ksilen tespit edilememiştir.

o-Ksilen konsantrasyonuna baktığımızda en yüksek değerler Sonbahar mevsiminde çıkmış olup, odun bazlı aktif kömürde 35,45 ppm ile Kumyalı istasyonunda; kömür bazlı aktif kömürde 78,95 ppm ile Yeni yol istasyonunda, Hindistan cevizi bazlı aktif kömürde ise 67,83 ppm ile Aksu istasyonunda tespit edilmiştir. Kış mevsiminde odun ve kömür bazlı aktif karbon türlerinde m-p ksilen tespit edilememiştir.

4. Tartışma

Yaptığımız çalışmada, pasif örnekleme yöntemi ile Giresun'da 48 örnekleme noktasında BTEX-VOC miktarları sonbahar ve kış olmak üzere iki mevsim de ölçülmüştür.

Tablo 4. Çalışmamızdaki değerlerin diğer literatür çalışmalarıyla kıyaslanması.

Yapılan çalışmalar	B $\mu\text{g m}^{-3}$	T $\mu\text{g m}^{-3}$	EB $\mu\text{g m}^{-3}$	m-p- X $\mu\text{g m}^{-3}$	o-X $\mu\text{g m}^{-3}$
Odun bazlı aktif kömür ort.(2019), Giresun, Türkiye (Bizim çalışmamız)	39,8/4,02	29,3/-	336/-	786/-	416/9,70
Kömür bazlı aktif kömür ort.(2019), Giresun, Türkiye (Bizim çalışmamız)	46,7/24,5	27,8/-	41,3/-	83,6/-	33,4/61,1
H. cevizi bazlı aktif kömür ort.(2019), Giresun, Türkiye (Bizim çalışmamız)	43,4/17,2	14,8/-	52,5/-	134/-	41/105
Karaca, F., (2011) kentsel bölge, Tarihi Yarımada, İstanbul, Türkiye	0,88	6,80	0,34	0,86	0,58
Buczynska vd., (2009), Trafik yoğun ve kentsel bölge, Antwerp, Belçika	1,6/2,5	7,0/9,5	0,9/1,6	2,3/3,4	0,9/1,3
Pekey ve Yılmaz (2011), Endüstriyel ve kentsel bölge, Kocaeli, Türkiye	2,26	35,51	9,72	36,87	12,46
Hoque vd., (2008), Kentsel bölge, yoğun trafik, Delhi, Hindistan	48- 110	85-191	7-24	30-90	15-41
Truc Vo vd., (2004), yoğun trafik, Hanoi, Vietnam	30-123	38-87	9-24	26-56	13-30
Miller vd., (2012), Kentsel ve endüstriyel bölge, Ontario, Kanada	0,76	2,75	0,45	1,36	0,47

Ölçülen BTEX kirlilik seviyelerinin Tablo 4.1'de karşılaştırılan çalışmalardan yüksek olduğu, ancak kömür ve hindistan cevizi bazlı aktif kömürle yaptığımız analizdeki benzen değerinin (Hoque vd., 2008), kentsel ve yoğun trafiğin olduğu bölge olan Delhi, Hindistan'daki değere yakın olduğu görülmektedir. Tablo 4'de Buczynska ve arkadaşlarının 2009 yılında yoğun trafiğin olduğu ve kentsel bölge olan Belçika'nın Antwerp şehrinde yapmış oldukları çalışmada, trafik anayol yenileme çalışmaları yapılmadan önce ve yapıldıktan sonra BTEX ölçümleri yapılmıştır. Bu iki ayrı değer

taksim işareti (/) kullanılmak sureti ile verilmiştir. Bu çalışmada, trafiğin yoğun olduğu yerdeki trafik şeridi azaltılarak hava kalitesini artırmak amaçlanmıştır ancak trafik artışının doğrusal ve düzenli bir şekilde tüm BTEX bileşenlerinde artışa neden olduğu rapor edilmiştir (Buczynska vd., 2009). Odun bazlı aktif kömürle yaptığımız analizdeki kış mevsimi benzen değerinin, trafik şeridi azaltılmasından sonraki benzen değerine ve Pekey ve Yılmaz'ın Kocaeli'de yapmış oldukları çalışmadaki değere yakın olduğu görülmektedir.

Toluen/Benzen (T/B) oranı trafikten gelen kirliliği gösteren önemli parametredir. Literatürde yoğun trafiğin olduğu bölgelerde bu oran yaklaşık 2, kırsal alanlarda ise, 1-6 arasında bulunmuştur (Elbir vd., 2007). Düşük T/B oranına; aromatikler bakımından zengin benzinin yanısıra, konut ısınmasında kullanılan fosil yakıtlar da neden olabilmektedir (Elbir vd., 2007). Bu çalışmada istasyonların T/B oranları; odun, kömür ve h. cevizi bazlı aktif kömürler için sırasıyla 0,453; 0581; 0,298 olarak bulunmuştur.

5. Sonuç ve Öneriler

Çalışmamız mevsimsel olarak değerlendirildiğinde; ölçülen BTEX konsantrasyonlarının, kış mevsimine kıyasla sonbahar mevsiminde daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Kış mevsiminde, sadece benzen ve o-Ksilen tespit edilmişken, TEX bileşenleri (Toluen, Etilbenzen, m-p Ksilen değerleri) tespit edilememiştir.

Yaptığımız çalışmada, mevsimler göz ardı edilerek istasyonlara göre değerlendirildiğinde; benzen ve toluen değerleri odun, kömür ve hindistan cevizi bazlı aktif kömürler için sırasıyla Çıtlakkale, Yeniyol ve Aksu istasyonlarında; Etilbenzen değeri Sanayi-Teyyaredüzü, Sanayi, Sanayi istasyonlarında; m-p Ksilen: Kumyalı, Sanayi, Sanayi istasyonlarında; o-Ksilen ise Kumyalı, Yeniyol ve Aksu istasyonlarında yüksek bulunmuştur. Yakıt olarak, doğal gaz ile kömür kullanılan istasyonlar kıyaslandığında ölçülen değerler arasında gerek trafik yoğunluğu, gerekse rüzgarlarla taşınımın olmasından dolayı çok farklılıklar görülmemiştir. Ayrıca mevsimsel olarak ölçümlerin sadece kış ve sonbahar değil diğer mevsimlerde de yapılması ve bu çalışmanın en az iki yıl boyunca yapılması, hava kirliliği konusunda bize daha sağlıklı sonuçlar verecektir. Bu çalışmadan sonra, 2020 yılı itibarıyla Giresun tamamen doğal gaza geçmiştir. Aktif kömürler aralarında kıyaslandığında, Hindistan cevizi ile yapılan analiz sonuçlarının odun ve kömüre göre daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca Giresun yoğun bir kirlilikle karşı karşıya görünmektedir. Analizler her mevsim ve uzun vadede yapıldığı takdirde daha sağlıklı sonuçlara ulaşılabileceği düşüncesindeyiz.

Kaynaklar

- Buczynska, A.J., Krata, A., Stranger, M., Godoi, A.F.L., Kontozova- Deutsch, V., Bencs, L., Naveau, I., Roekens, E., Grieken, R.V., 2009. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment* 43, 311-318.
- Buffoni, A., 2002. Ozone and nitrogen dioxide measurements in the framework of the National Integrated Programme for the Control of Forest Ecosystems (CONECOFOR). *Journal of Limnology* 61, 69-76.
- Elbir E., Çetin B., Çetin Eylem vd. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of İzmir, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 133 149-160, 2007.
- Giresun'da hava Kirliliği. <http://www.milliyet.com.tr/yerel-haberler/giresun/giresun-un-hava-kirliligi-raporu-10561340> son erişim tarihi:04.02.2020.
- Hoque, R.R., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V., Balachandran, S., 2008. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Science of the Total Environment* 392, 30-40.
- Karaca, 2011. İstanbul tarihi yarımadasında VOC ve ozonun yer seviyesi yayılımının araştırılması ve risk değerlendirilmesi, Proje sonuç raporu, TÜBİTAK YDABÇAG Proje 109Y174, 2011: 83, Veri Tabanı Adı: TÜBİTAK Destekli Projeler Veri Tabanı, Proje Yer Numarası: 2011-119.
- Krol, S., Zabiegała, B. ve Namiesnik, J., 2010. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 1101-1112.
- Lincoln, R., Boxshall, G., Clark, P., 1998. *VOC, in A Dictionary of Ecology, Evolution and Systematics*, Cambridge University Press, Cambridge, 314.
- Maroni M, Seifert B, Lindvall T. *Indoor Air Quality –A Comprehensive Reference Book*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- Miller, L., Xu, X., Grgicak-Mannion, A., Brook, J., Wheeler, A., 2012. Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. *Atmospheric Environment* 61, 305-315.
- Pekey, B., Yılmaz, H., 2011. The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal* 97, 213-219.
- Tepe Y., Tunç Dede Ö. (2020) Concentrations of PAH Pollution in the Seawaters of Turkey. In: . The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-55020-5_502.
- Truc, V. T. Q., Oanh, N.T.K., 2007. *Environmental Engineering and Management*, SERD, Asian Institute of Technology, P.O. Box 4, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.
- US EPA. Integrated Risk Information System, 1998a. <http://www.epa.gov/iris> US EPA. Carcinogenic effects of benzene: an update. Office of Research and Development, EPA/600/P-97001F. Washington, 1998b.
- WHO-World Health Organization, International agency for research on cancer lists of IARC evaluations according to IARC monographs IARC, Lyon1993.
- URL-1:<http://www.milliyet.com.tr/yerel-haberler/giresun/giresun-un-hava-kirliligi-raporu-10561340> son erişim tarihi:04.02.2020.
- URL-2: <https://mgm.gov.tr/?il=Giresun> web adresinden 11.06.2018 tarihinde erişildi.
- URL-3: <https://mgm.gov.tr/?il=Giresun> web adresinden 20.08.2019 tarihinde erişildi.
- URL-4: <http://www.agilent.com/chem/store> web adresinden 06.02.2020 tarihinde erişildi.

Length-Weight Relationships of *Paraphanius similis* in Mamasın and Seyhan Reservoirs (Turkey)

Irmak KURTUL^{1*}, Hasan M. SARI²

Abstract

The length-weight relationship of *Paraphanius similis* in the Mamasın (Aksaray) and Seyhan (Adana) reservoirs were studied on the basis of n=193 fish specimens (n_{females}=85; n_{males}=108). Fish samples were collected using seine net net in 2016 year. The length-weight relationship was found as $W=0.011 L^{3.589}$ (r=0.982) for females and $W=0.015 L^{3.406}$ (r=0.939) for males in Mamasın Reservoir; it was found as $W=0.017 L^{3.083}$ (r=0.980) for females and $W=0.008 L^{3.725}$ (r=0.974) for males in Seyhan Reservoir. The present study considers the first record and comprehensive information on the length-weight relationship of *P. similis* in the Mamasın Reservoir. The results of this study might support to the conservation of this species and contribute the knowledge on its ecology and biology.

Keywords: Endemic species, freshwater fishes, killifish, Cyprinodontidae.

Mamasın ve Seyhan Barajlarında Dağılım Gösteren *Paraphanius similis*'in Boy-Ağırlık İlişkisi (Türkiye)

Öz

Mamasın (Aksaray) ve Seyhan (Adana) barajlarındaki *Paraphanius similis* türünün boy-ağırlık ilişkisi n=193 (n_{dişi}=85; n_{erkek}=108) balık ölçümü yapılarak incelenmiştir. Balık örnekleri 2016 yılında ıgırıp kullanılarak toplanmıştır. Boy-ağırlık ilişkisi Mamasın Barajı'ndaki dişi bireyler için $W=0.011 L^{3.589}$ (r=0.982) olarak, erkek bireyler için $W=0.015 L^{3.406}$ (r=0.939) olarak; Seyhan Barajı'ndaki dişi bireyler için $W=0.017 L^{3.083}$ (r=0.980) olarak; erkek bireyler için $W=0.008 L^{3.725}$ (r=0.974) olarak bulunmuştur. Bu çalışma, *P. similis*'in Mamasın Barajı'nda kaydı verilen ve türün oradaki boy-ağırlık ilişkisi hakkında bilgi içeren ilk çalışmadır. Çalışmanın sonuçlarının türün ekolojisi ve biyolojisi hakkında bilgi sahibi olunmasına katkıda bulunması ve türün azalmakta olan popülasyonunun korunmasını desteklemesi beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Endemik türler, tatlısu balığı, dişli sazancık, Cyprinodontidae.

¹Ege University, Faculty of Fisheries, Marine and Inland Waters Sciences and Technology Department İzmir, Turkey, irmak.kurtul@gmail.com

²Ege University, Faculty of Fisheries, Marine and Inland Waters Sciences and Technology Department İzmir, Turkey, hasan.sari@ege.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-3566-9172>

²<https://orcid.org/0000-0003-1000-514X>

1. Introduction

Aphanius genus belong to the Cyprinodontidae fish family. Distinctly the other species of the family which are native to America, *Aphanius* species are native to southern Europe, southwestern Asia and northern Africa. Some of the species in the genus are microendemic species and live in to only a very small region.

Aphanius is a very rich genus with most of the identified species endemic to Turkey (Kosswig, 1955; Wildekamp et al., 1999; Yoğurtçuoğlu and Ekmekçi, 2013). The genus *Aphanius* have more than 20 species which are distributed along the ancient coast of the Tethys Sea (Kosswig, 1955; Villwock and Franz, 1972; Wildekamp et al., 1999). *Aphanius* members are Cyprinodontiform fishes and their distribution has also been effected by glacial period and interglacial period differences in the Mediterranean Sea (Wildekamp et al., 1999).

There are many study about the species and subspecies of the genus *Aphanius* in Turkey (Wildekamp et al., 1999). Molecular phylogeny and biogeography of the *Aphanius* genus have been searched (Hrbek et al., 2002). There is a comprehensive study about their genetic relationships between Anatolian species and subspecies of *Aphanius* (Bardakçı et al., 2004; Hrbek and Meyer, 2003). There is a study about on their population and growth features of *A. anatoliae* (Güçlü et al., 2007). Moreover there is a study for a new genetic structure of the killifish family Aphaniidae, with the description of *A. teimorii* (Freyhof and Yoğurtçuoğlu, 2020).

The genus *Aphanius* has an important genus for fish biodiversity but it has no economic importance. According to the IUCN Red List, some of the genus members are seriously threatened. In addition, some of the species of this genus uses for aquariums and also they are using in laboratory studies (Güçlü, 2003; Sezen, 2011).

Paraphanius similis (namely *Aphanius mento*) distributes in shallow freshwater close to vegetation. They feed on crustaceans, insect larvae, algae and breeds during the warmer months of the year (Krupp and Schneider, 1989). They are subtropical species and they live in 10-25°C (Baensch and Riehl, 1985). Reproduction period of the species is from May to July (Güçlü, 2003; Küçük and İkiz, 2004). In reproduction period, the color of male specimens are dark blue or navy-blue, while females are gray, brown or green. Their maximum length is 5 cm (Huber, 1996). They can easily maintain in the aquarium (Huber, 1996).

They spread in the southeast and west of Iraq, in the north of the Arabian Peninsula, Syria, in the coastal river systems in Lebanon, Syria and Israel (Wildekamp, 1993). In Turkey, they were recorded in Seyhan and Ceyhan rivers (in Elbistan District), the branches of the Fırat River, Kırkgöz Spring (Antalya), Aksu Stream (Antalya), Yeşilada (Samandağ) and Akgöl (Konya) lakes (Güçlü, 2003).

In the literature, there are many studies about on *P. similis* which are focusing on their systematic features, morphologic characters, growth parameters, feeding, reproduction characters and their embryological and larval development periods (Wildekamp et al., 1999; Güçlü and Küçük, 2008; Sezen, 2011; Güçlü and Küçük, 2011; Alagöz Ergüden, 2015).

The field area of the present study were Mamasın and Seyhan reservoirs. Mamasın Reservoir is located in the Central Anatolia Region (38°24'05" N, 34°07'57" E). It is on Ulurmak Stream, 12 km east of Aksaray (Gücünkaya) and it uses for the purpose of irrigation. Seyhan Reservoir is located in Mediterranean Region of southern Turkey (37°02'56" N, 35°18'54" E). It is 15 km above Adana (Çukurova) and it is a reservoir built to save Adana from the flood caused by the Seyhan River. The reservoir shows typical Mediterranean climate characteristics with considerable seasonal variation.

P. similis was reported as *A. mento* for the first time in 2005 in the Seyhan Reservoir (Alagöz Ergüden and Göksu, 2012) and a study provided the information on their population structure (Ergüden, 2020). However, there is no previous data or length–weight relationship (LWRs) records were available for *P. similis* for Mamasın Reservoir.

The aim of the present paper was to present the LWRs for two *Aphanius* from two reservoirs in Turkey. The present study considers the length–weight relationships of *P. similis* for Mamasın Reservoir first time.

LWRs are essential data for biodiversity of fishes and fisheries management. It is using different types of fishery researchs. The data of LWRs is notable for understanding the actual situation of the fish stock (Petrakis and Stergiou, 1995). In addition to, the data enable comparisons between populations of the species living in different ecosystems (Sangun et al., 2007). These data provide to compare the characteristics of the fish populations (Moutopoulos and Stergiou, 2002).

2. Materials and Methods

2.1. Study area and sampling

Fish specimens (Figure 1) were captured by seine net from two different localities Mamasın and Seyhan reservoirs in 2016 year (in May) then preserved in a 5% formaldehyde solution and transported to the laboratory for later examination. In sex determination external coloration of the individuals were checked. Identification of the specimens was achieved according to literature (Wildekamp et al., 1999; Hrbek and Wildekamp 2003; Pflieger et al., 2014; Freyhof and Yoğurtçuoğlu, 2020).



Figure 1. Male (top) and female specimens of *Paraphanius similis* in Mamasin Reservoir (samples preserved in formaldehyde).

2.2. Data analyses

The total length (L) of each *P. similis* specimen was measured with a vernier caliper to the nearest 0.05 mm, and weighed with a digital scale to the nearest 0.01 g. specimens. The correlation coefficient was calculated (Zar, 1999) and a correlation coefficient significance control test was applied. The equation $W = aL^b$ was used to put forth the LWRs in the study (Ricker, 1973). In the equation, W is the total weight (g), L is the total length (cm), and a (intercept) and b (slope) are regression constants (Zar, 1999). Standard error of the constants a and b were estimated. The student t-test was used to determine the growth types for the female and male specimens according to their localities (Pajuelo and Lorenzo, 1998).

3. Results and Discussion

3.1. Length and weight distribution

Due to the sexual dimorphism in *P. similis*, the LWRs parameters were calculated separately for the female and male specimens. A total of 106 *P. similis* were measured in Mamasin Reservoir and a total of 87 *P. similis* were measured in Seyhan Reservoir for determining their length and weight distribution and their LWRs. *P. similis* specimens length and weight distribution and their standard error according to the sexes were given below for the study areas Mamasin and Seyhan reservoirs (Table 1).

Table 1. The length and weight distribution, mean length and weight and their standard errors of *P. similis* in Mamasın and Seyhan reservoirs.

Locality	Sex	n	L _{min}	L _{max}	L _{mean} ±SE	W _{min}	W _{max}	W _{mean} ±SE
Mamasın Reservoir	F	31	3.3	5.2	4.40±0.557	0.73	3.77	2.35±0.924
	M	75	3.2	5.0	4.56±0.277	0.77	3.56	2.74±0.515
Seyhan Reservoir	F	54	2.7	4.5	3.42±0.401	0.39	1.71	0.79±0.314
	M	33	2.3	3.8	2.92±0.385	0.20	1.30	0.50±0.256

The mean length of the females and males were found as 4.40 cm, 4.56 cm; the mean weight of the females and males were found as 2.35 g, 2.74 g in Mamasın Reservoir, respectively.

The mean length of the females and males were found as 3.42 cm, 2.92 cm in Seyhan Reservoir. The mean weight of the females and males were found as 0.79 g, 0.50 g in the same study area. According to the study results Mamasın Reservoirs member's mean total length and mean weight were found bigger than the Seyhan Reservoirs. Since the sampling season is the same in both researching area (in May), the reasons for this difference could be thought due to food sources or competition with the other species in the habitats. In the sampling period, *Gambusia holbrooki* were detected in the Seyhan Reservoir with *P. similis*, however there was no other species in the sampling in Mamasın Reservoir.

3.2. Length-weight relationships

The sample size (n), estimated parameters of the LWRs (*a* and *b*), coefficient of regressions, standard error of *a*, *b*, *r*, t-test results and growth types are given in Table 2.

Table 2. LWRs parameters of *P. similis* are given for Mamasın and Seyhan reservoirs.

Reservoir	Sex	n	a	SE _a	b	SE _b	r	SE _r	t _{test}	GT
Mamasın	F	31	0.011	0.002	3.589	0.128	0.982	0.093	t _{cal} = 4.601 > t _{0.05, n=31} = 2.03	A (+)
	M	75	0.015	0.003	3.406	0.087	0.939	0.082	t _{cal} = 4.666 > t _{0.05, n=75} = 1.99	A (+)
Seyhan	F	54	0.017	0.002	3.083	0.087	0.980	0.073	t _{cal} = 0.954 < t _{0.05, n=54} = 2.00	I
	M	33	0.008	0.001	3.725	0.157	0.974	0.116	t _{cal} = 4.617 > t _{0.05, n=33} = 2.03	A (+)

P<0.05, SE: Standard error, GT: Growth type, A (+): Positive allometric growth, I: Isometric growth, Cal: Calculated.

P. similis specimens correlation coefficient, r=0.982 and r=0.939 in Mamasın Reservoir for females and males, respectively. Similarly, in Seyhan Reservoir r=0.980 and r=0.974 in females and males. The correlation coefficient results in both study area showed that they are highly correlated.

The *b* constant typically close to three, therewithal it has a value between two and four. A value of three, shows that the fish grows symmetrically or isometrically; other values indicate fish has an allometric growth (growth type might be positive or negative) (Tesch, 1971).

In the current study, positive allometric growth were found in females and males in Mamasın Reservoir. Similarly, positive allometric growth were found in males in Seyhan Reservoir, distinctly isometric growth type were found in females. It was exposed that the Seyhan Reservoir's females had smaller b constant than the Mamasın Reservoir's females. The main reason of this situation might be the annual temperature differences between the cities. Cause of the higher annual temperature in Adana, the Seyhan Reservoir's females might be had reproduced before than Aksaray and might be weight loss after reproduction.

Comparison of the LWRs between the present study area results and other studies are shown in Table 3. The range of r and b parameters of the present study showed similarity in some localities. Constant b varied between 2.225-3.589 and 2.403-3.725 for the females and males, respectively, in terms of location. The highest b constant were found as 3.725 in this study for males in Seyhan Reservoir.

Table 3. LWRs parameters of the *Aphanius* species in the other studies.

Locality	Species	Sex	n	a	b	r
Küçükçekmece Lagoon, İstanbul (Tarkan et al. 2006)	<i>A. fasciatus</i>	F+M	11	0.01820	2.940	0.909
Lake Eğirdir, Isparta (Güçlü, 2012)	<i>A. anatoliae</i>	F+M	522	0.0232	2.322	0.826
Sırakaraağaçlar Stream, Sinop (Karlı and Aral, 2010)	<i>A. danfordii</i>	F	233	0.0135	3.179	0.989
		M	219	0.0144	3.149	0.983
Shalamzar Spring, Iran (Alavi-Yeganeh et al., 2011)	<i>A. vladykovi</i>	F	78	0.00830	3.482	0.989
		M	41	0.01070	3.276	0.962
Ayata Lake, Algeria (Guezi et al., 2017)	<i>A. fasciatus</i>	F	-	0.013	2.848	0.861
		M	-	0.013	2.809	0.863
Etolikon Lagoon, Greece (Leonardos and Sinis, 1999)	<i>A. fasciatus</i>	F	160	0.00826	3.220	0.970
		M	137	0.00758	3.260	0.980
Hirfanlı Reservoir (Yoğurtçuoğlu and Ekmekçi, 2013)	<i>A. danfordii</i>	F	1224	0.00003	3.460	0.978
		M	1010	0.00004	3.450	0.964
Kırkgöz Spring, Antalya (Güçlü and Küçük, 2008)	<i>P. similis (A. mento)</i>	F	342	0.0702	2.225	0.846
		M	312	0.0568	2.403	0.878
Seyhan Reservoir, Adana (Ergüden, 2020)	<i>P. similis (A. mento)</i>	F	318	0.00081	2.464	0.993
		M	516	0.00052	2.635	0.982
Mamasın Reservoir*	<i>P. similis (A. mento)</i>	F	31	0.011	3.589	0.982
		M	75	0.015	3.406	0.939
Seyhan Reservoir*	<i>P. similis (A. mento)</i>	F	54	0.017	3.083	0.980
		M	33	0.008	3.725	0.974

*Present study area.

In this study, LWR parameters in Seyhan Reservoir is similar to *A. vladykovi* (Alavi-Yeganeh et al., 2011) and *A. danfordii* (Yoğurtçuoğlu and Ekmekçi, 2013); but different from *A. fasciatus* (Guezi et al., 2017) and *P. similis* (Güçlü and Küçük, 2008). These situations may be caused by reproduction periods and the habitat differences.

In the study in Etolikon Lagoon, it was found positive allometry for females ($b=3.220$) and males ($b=3.260$) for *A. fasciatus* species (Leonardos and Sinis, 1999). In a previous study in Kırkgöz

Spring (Antalya), it was found negative allometric growth for females ($b=2.225$) and males ($b=2.403$) for *P. similis* (Güçlü and Küçük, 2008). Accordingly, one another *Aphanius* species *A. fasciatus* in Ayata Lake, calculated negative allometric growth for females ($b=2.848$) and males ($b=2.809$) (Guezi et al., 2017).

In the previous study in Seyhan Reservoir, the LWR parameters were determined as $a=0.00081$, $b=2.464$, $r=0.993$ in females and $a=0.00052$, $b=2.635$, $r=0.982$ in males (Ergüden, 2020). In the present study, the regression parameters for the same locality were determined as $a=0.017$, $b=3.083$, $r=0.980$ in females, and $a=0.008$, $b=3.725$, $r=0.974$ in males. Both study were highly correlated between length and weight. The present study's b constant was found bigger than the previous study for both sexes. The main reason of the differences might be the sampling period of the species; the previous study samplings was occurred in all seasons (inclusive the winter period); but in the present study sampling was occurred just in May. This situation, might be created some differences in access to food resources and their feeding.

It is famously known that the b constant changes cause of a number of different factors. The most known factors are sex, age, stomach fullness, gonad maturity, fish health and fishing characters (Wootton, 1998). Bagenal and Tesch (1978) remarked that LWRs might be effected by maturity, sex, geographical location and environmental factors. The LWRs constants of a fish population should be attributed to reproduction period, feeding, habitat differences, season period, sampling method etc. (Moutopoulos and Stergiou, 2002). Thus, the differences in the b constant may have been related to the one or more factors mentioned above.

4. Conclusion and Suggestions

In the present study, which is an important part of freshwater fish fauna in our country in terms of endemic species *P. similis*'s LWRs was obtained. Their IUCN Red List category and criteria is Least Concern, moreover, their current population trend is "decreasing" (IUCN 2020).

Within the current study, *P. similis* specimens were sampled in Mamasın Reservoir for the first time. In addition, the actual study considers the first information on the LWRs of *P. similis* in Mamasın Reservoir of Turkey. The basic information on the LWRs for an established population in Mamasın and Seyhan reservoirs, which would be useful for fish biologists to save their populations in Turkey.

Aphanius species are very important part of Turkey's freshwater's ichthyofauna with their endemic characters (Alagöz Ergüden, 2015). Today, *Aphanius* genus under a high risk of extinction caused by different factors such as the habitat loss, invasive species and pollution. The best way to save the population of *P. similis* species is to increase the number of scientific studies about them,

therefore the studies on the species should be increased. As a further study might be about the population structure in the two localities should be investigated. Also, their population structure should be examined. They might be monitoring in the freshwater resources regularly.

Acknowledgments

This study's samples were collected (as discards samples) in the Ege University Scientific Research Project Commission with BAP-Project No:2015/SÜF/016. This study's results were not a part of first author's PhD Thesis. We are grateful to the Republic Of Turkey Ministry Of Agriculture And Forestry for the legal permission. We would like to thank TÜBİTAK BİDEB, which supported the first author with a scholarship during the project.

References

- Alagöz Ergüden, S. (2015). Seyhan Baraj Gölü (Adana)'ndeki *Aphanius mento* (Heckel, 1843)'nun Bazı Morfometrik Özellikleri. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3, 100-106.
- Alagöz Ergüden, S., and Göksu, M. Z. L. (2012). The fish fauna of the Seyhan Dam Lake (Adana). *FisheriesSciences.com*, 6, 39-52.
- Alavi Yeganeh, M. S., Seifabadi, S. J., Keivany, Y., Kazemi, B., and Wallis, G. P. (2011). Comparison of length-weight relationships in different populations and sexes of Iranian thoothcarps. *Journal of Ichthyology*, 27(6), 1401-1403.
- Baensch, H. A., and Riehl, R. (1985). *Aquarien atlas*. Band 2. Mergus, Verlag für Natur-und Heimtierkunde GmbH, Melle, Germany. 1216 p.
- Bagenal, T. B., and Tesch, F. W. (1978). *Age and growth*. In: *Bagenal T.B., editör. Methods for assessment of fish production in fresh waters*. 3rd edn. Oxford: Blackwell Scientific Publications, UK. pp. 101-136.
- Bardakçı, F., Tatar, N., and Hrbek, T. (2004). Genetic Relationships Between Anatolian Species and Subspecies of *Aphanius* Nardo, 1827 (Pisces, Cyprinodontiformes) Based on RAPD Markers. *Biologia*, 59(5), 559-566.
- Ergüden, S. A. (2020). Age and growth of iridescent toothcarp *Aphanius mento* (Heckel, 1843) (Cyprinodontidae) in Seyhan Reservoir (Southeastern Mediterranean, Turkey). *Iranian Journal Of Fisheries Sciences*, 19(5), 2340-2353. doi: 10.22092/ijfs.2019.118929
- Freyhof, J., and Yoğurtçuoğlu, B. (2020). A proposal for a new generic structure of the killifish family Aphaniidae, with the description of *Aphaniops teimorii* (Teleostei: Cyprinodontiformes). *Zootaxa*, 4810(3), 421-451.
- Guezi, R., Chaoui, L., and Kara, H. (2017). Life history of the Mediterranean killifish *Aphanius fasciatus* in brackish water habitat of Algerian low Sahara. *Environmental Biology of Fishes*, 100(5), 481-491.
- Güçlü, S. S. (2003). *Kırkgöz Kaynağı (Antalya)'nda Yaşayan Aphanius mento (Heckel in: Russegger, 1843)'nun Beslenme, Büyüme ve Üreme Özelliklerinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Güçlü, S. S. (2012). Population structure of Killifish, *Aphanius anatoliae* (Cyprinodontidae) endemic to Anatolia in Lake Eğirdir-Isparta (Turkey). *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 11, 786-795.
- Güçlü, S. S., and Küçük, F. (2008). Population age, sex structure, growth and diet of *Aphanius mento* Heckel in: Russegger, 1843 (Cyprinodontidae: Teleostei), at Kırkgöz Spring, Antalya-Türkiye. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 8, 269-274.
- Güçlü, S. S., and Küçük, F. (2011). Reproductive biology of *Aphanius mento* (Heckel in: Russegger, 1843) (Osteichthyes: Cyprinodontidae) in Kırkgöz Spring (Antalya-Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 11, 323-327.

- Güçlü, S. S., Turna, İ. İ., Güçlü, Z., and Gülle, İ. (2007). Population Structure and Growth of *Aphanius anatoliae sureyanus* Neu, 1937 (Osteichthyes: Cyprinodontidae), Endemic to Burdur Lake, Turkey. *Zoology in the Middle East*, 41, 63-69.
- Hrbek, T., Küçük, F., Frickey, T., Stölting, K. N., Wildekamp, R. H., and Meyer, A. (2002). Molecular phylogeny and historical biogeography of the *Aphanius* (Pisces, Cyprinodontiformes) species complex of central Anatolia, Turkey. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 25, 125-137.
- Hrbek, T., and Meyer, A. (2003). Closing of the Tethys Sea and the Phylogeny of Eurasian Killifishes (Cyprinodontiformes: Cyprinodontidae). *Journal of Evolutionary Biology*, 16, 17-36.
- Hrbek, T., and Wildekamp, R. H. (2003). *Aphanius villwocki*, a New Species from the Sakarya River Basin of Central Anatolian Plain, Turkey (Teleostei: Cyprinodontiformes). *Ichthyological Exploration of Freshwaters*, 14(2), 137-144.
- Huber, J. H. (1996). *Killi-Data 1996. Updated checklist of taxonomic names, collecting localities and bibliographic references of oviparous Cyprinodont fishes (Atherinomorpha, Pisces)*. Société Française d'Ichtyologie, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France, 399 p.
- IUCN 2020. The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2020-2. <<https://www.iucnredlist.org>> (Erişim Tarihi: 07 Temmuz 2020).
- Karlı, Z., and Aral, O. (2010). Population age, sex structure and growth of *Aphanius dandfordii* (Boulenger, 1890) to Sirakaraağçlar Stream, Turkey. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9(10), 1427-1431.
- Kosswig, C. (1955). Zoogeography of the near East. *Systematic Zoology*, 4, 49-73.
- Krupp, F., and Schneider, W. (1989). The fishes of the Jordan River drainage basin and Azraq Oasis. In *Fauna of Saudi Arabia*, 10, 347-416.
- Küçük, F., and İkiz, R. (2004). Antalya Körfezi'ne Dökülen Akarsuların Balık Faunası. *E.U. Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 21, (3-4), 287-294.
- Leonardos, I., and Sinis, A. (1999). Population age and sex structure of *Aphanius fasciatus* (Nardo, 1827) (Pisces: Cyprinodontiformes) in the Mesolongi and Etolikon Lagoons (West Greece). *Fisheries Research*, 40(3), 227-235.
- Moutopoulos, D. K., and Stergiou, K. I. (2002). Length–weight and length–length relationships of fish species from the Aegean Sea (Greece). *Journal of Applied Ichthyology*, 18(3), 200-203. doi:10.1046/j.1439-0426.2002.00281.x
- Pajuelo, J. G., and Lorenzo, J. M. (1998). Population biology of the common pandora *Pagellus erythrinus* (Pisces: Sparidae) off the Canary Islands. *Fisheries Research*, 36(2-3), 75-86.
- Petrakis, G., and Stergiou K. I. (1995). Weight–length relationships for 33 fish species in Greek waters. *Fisheries Research*, 21, 465-469.
- Pfleiderer, S., Geiger, M., and Herder, F. (2014). *Aphanius marassantensis*, a new toothcarp from the Kızılırmak drainage in northern Anatolia (Cyprinodontiformes: Cyprinodontidae). *Zootaxa*, 3887(5), 569–582. doi:10.11646/Zootaxa.3887.5.4
- Ricker, W. E. (1973). Linear regressions in fishery research. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 30(3), 409-434. doi:10.1139/f73-072
- Sangun, L., Akamca, E., and Akar, M. (2007). Weight-length relationships for 39 fish species from the NorthEastern Mediterranean Coast of Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 7, 37-40.
- Sezen, S. (2011). *Determination of embryological and larval development stages of Aphanius mento (Heckel, 1843) in Kırkgöz Source*. MSc Thesis, University of Süleyman Demirel. 40 P (In Turkish).
- Tarkan, A. S., Gaygusuz, Ö., Acıpinar, H., Gürsoy, Ç., and Özuluğ, M. (2006). "Length-weight relationship of fishes from the Marmara region (NW-Turkey)". *Journal of Applied Ichthyology*, 22, 271-273.
- Tesch, F. W. (1971). *Age and growth*. In: *Methods for assessment of fish production in fresh waters*. W. E. Ricker (Ed.). Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 99–130.
- Villwock, W., and Franz, V. R. (1972). Beitrag zur Kenntnis der Zahnentwicklung bei oviparen Zahnkarpfen der *Tribus aphanini* (Pisces, Cyprinodontidae). Inst, Band 80, S. 251–277. Mitteilungen aus dem Hamburgischen Zoologischen Museum und Institut, 68, 135-176.
- Wildekamp, R. H. (1993). *A World of Killies, Atlas of the Oviparous Cyprinodontiform Fishes of the World, Volume I*. The Genera *Adamas*, *Adinia*, *Aphanius*, *Aphyoplatys* and *Aphyosemion* Published by the American Killifish Association. Inc., 311p, U.S.A.
- Wildekamp, R. H., Küçük, F., Ünlüsayın, M., and Van Neer, W. (1999). Species and Subspecies of the Genus *Aphanius* Nardo 1897 (Pisces: Cyprinodontidae) in Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 23, 23-44.
- Wootton, R. J. (1998). *Ecology of teleost fishes*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 396 pp.

- Yoğurtçuoğlu, B., and Ekmekçi, F. G. (2013). Life-history traits of *Aphanius danfordi* (Boulenger, 1890) (Pisces: Cyprinodontidae), endemic to Kızılırmak Basin (Turkey). *Journal of Applied Ichthyology*, 29, 866-871.
- Zar, J. H. (1999). *Biostatistical Analysis*. 4th Edition. Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 663 pp.

Katmanlı Parçacıklar Kullanılarak Üretilen Bakır Esaslı Malzemelerin Karakterizasyonu

Temel VAROL^{1*}, Hüseyin Can AKSA², Onur GÜLER³

Öz

Bu çalışmada, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip ve oksidasyon direnci arttırılmış bakır esaslı elektrik malzemeleri, sıcak presleme yöntemi ile gümüş kaplı bakır tozları kullanılarak üretilmiştir. Gümüş kaplı bakır tozlarının sentezlenmesinde akımsız kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla bakır tozları, indirgeyici olarak sodyum potasyum tartarat ($C_4H_4O_6KNa_4.H_2O$) ve iyon kaynağı olarak gümüş nitratın ($AgNO_3$) kullanıldığı akımsız gümüş banyosunda gümüş ile kaplanmıştır. Gümüş kaplı bakır tozların mikro yapısı ve morfolojisini araştırmak için taramalı elektron mikroskobu ve faz türlerini belirlemek için X-ışını kırınımı kullanılmıştır. Homojen mikroyapı ve yüksek yoğunluğa sahip bakır esaslı elektrik malzemeleri, gümüş kaplı bakır tozların sıcak preslenmesi ile imal üretilmiştir. Saf bakır numunelerle karşılaştırıldığında gümüş kaplı bakır numuneler mükemmel elektrik iletkenliği (92 IACs), iyi derecede sertlik (76 Brinell) ve oksidasyon direnci (% 0,281-560 °C ve 60 dak.) göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Katmanlı parçacıklar, Sıcak presleme, Toz metalürjisi, Akımsız kaplama, Bakır.

Characterization of Copper-based Materials Fabricated Using Layered Particles

Abstract

In this work, copper based electrical materials, which has high electrical and thermal conductivity and enhanced oxidation resistance, were fabricated from silver coated copper powders by hot pressing method. Electroless coating process was used to synthesis Ag coated copper powders. For this aim, copper powders were coated with silver in an electroless silver bath in which sodium potassium tartrate ($C_4H_4O_6KNa_4.H_2O$) and silver nitrate ($AgNO_3$) was used as reducing agent, source of silver ion. Scanning electron microscope for investigation of microstructure and morphology of silver coated copper powders and X-ray diffraction to determine the phase types were used. Compared with the pure Cu samples, Ag coated copper Cu samples exhibits excellent electrical conductivity (92 IACs), good hardness (76 BHN), and oxidation resistance (0,281wt% at 500 °C and 60 min.)

Keywords: Layered particles, Hot pressing, Powder metallurgy, Electroless coating, Copper.

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Trabzon, Türkiye, tvarol@ktu.edu.tr

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Trabzon, Türkiye, hcaksa@hotmail.com

³Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Trabzon, Türkiye, onurguler@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-1159-5383>

²<https://orcid.org/0000-0001-9086-6526>

³<https://orcid.org/0000-0002-9696-3287>

1. Giriş

Bakır ve gümüş esaslı malzemeler yüksek elektriksel ve termal iletkenliklerinden dolayı elektronik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrik ve elektronik malzemeleri arasında en dikkat çekici olanlar kesikli sürtünme ve ark erozyonuna maruz kalan elektrik kontak malzemeleri ve sürekli aşınmaya maruz kalan elektrik fırçası malzemeleridir (Boyer ve Gall, 1985; Desforges, 1979; Nadkarni ve ark., 1984; Nystrom ve ark., 1990). Yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, yüksek aşınma direnci ve iyi oksidasyon direnci, bu tür malzemeler için gerekli özelliklerdir (*ASM Metals Handbook*, 1990; Chen ve Sawa, 1996; Coxe ve ark., 1990). Yapılan araştırmalar, bakır parçacıkların oksidasyon direncinin ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı kaplama yöntemleri olduğunu göstermektedir. Yapılan bu kaplama işlemleriyle birlikte yüksek sıcaklık aralığına sahip uygulamalar da dâhil olmak üzere elektrik-elektronik sektöründe yüksek maliyetli gümüş kullanımı yerine oksidasyon direnci artırılmış, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik özelliklerine sahip gümüş kaplı bakır parçacıklarının kullanılabileceğini göstermektedir (Ang ve ark., 2004; D. Jeannot, 1994). Kaplama işlemi olarak elektrolitik kaplama, akımsız kaplama, fiziksel (PVD) ve kimyasal (CVD) buhar biriktirme yöntemi gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi için oldukça yüksek maliyetli cihazlara ihtiyaç duyulmaktadır (Perelaer ve ark., 2008). Elektrolitik kaplamanın, homojen yüzey kaplamasını sağlayamaması ve toz numunelere uygulanamamasından dolayı metalik toz kaplama işlemlerinde akımsız kaplama yöntemi tercih edilmektedir. Akımsız kaplama işlemi, kaplanan parçanın bütün yüzeyi boyunca homojen kaplama tabakası elde edilmesine ek olarak yüksek verim ve yüksek malzeme biriktirme özelliğiyle de diğer kaplama yöntemlerine göre üstünlük sağlamaktadır (Güler ve ark., 2019; Lim ve ark., 2016; Meng ve ark., 2017).

Katmanlı malzeme kullanımı elektrik ve elektronik sektöründe mevcut olmakla birlikte bu tür malzemeler ince metal plakaların birbiri üzerine difüzyon yöntemi ile tutturulması şeklinde üretilmektedir. Bu tür üretim şekli oldukça uzun işlem süresi ve proses maliyeti içermekte ve katmanlı tozların yoğunlaştırılması ile üretilen elektrik malzemelerinde bu olumsuzluklar önemli oranda ortadan kaldırılmaktadır (Güler, Alver ve Varol, 2020; Güler, Varol, Alver ve Çanakçı, 2020). Metal ve bimetalik tozlarının şekillendirilmesinde, tek veya çift yönlü presleme, soğuk izostatik presleme ve sıcak izostatik presleme, sıcak presleme, toz enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon teknikleri gibi farklı teknikler kullanılarak oldukça kısa üretim süreçlerinde nihai malzeme üretilebilmektedir (Biswas ve ark., 2018; Canakci ve ark., 2012; Canakci ve ark., 2013; G., 2007; Günay, 2009; Mutlu, 2011; Rudnik ve Jucha, 2013).

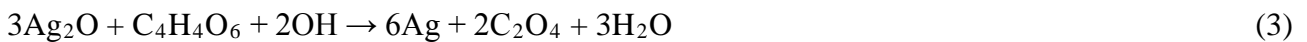
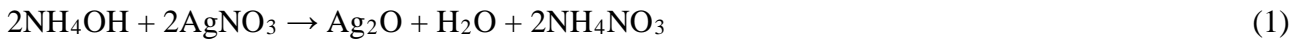
Bu çalışmada, geleneksel iletken malzeme üretim yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen

katmanlı metal tozu kullanımı araştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı katmanlı tozlar kullanılarak üretilen Cu-Ag iletken malzemelerinin üretimi ile fiziksel ve mekanik özelliklerinin karakterize edilmesidir.

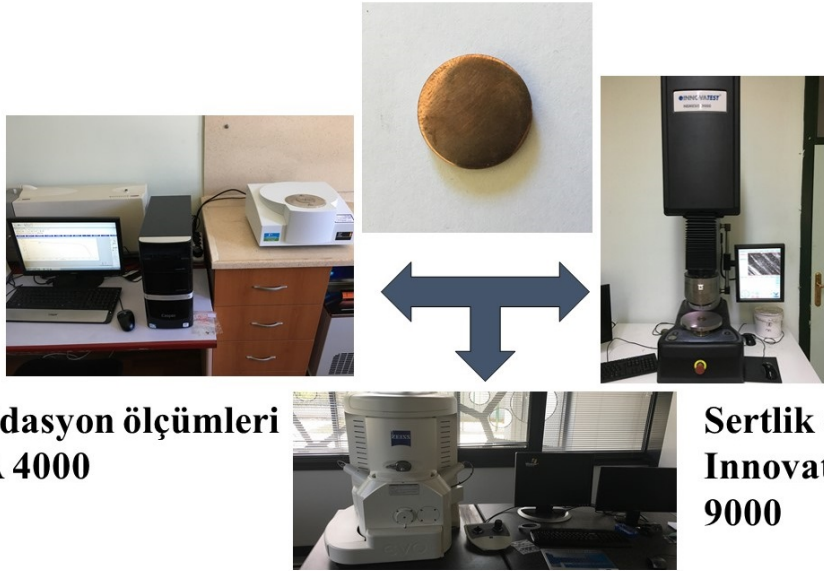
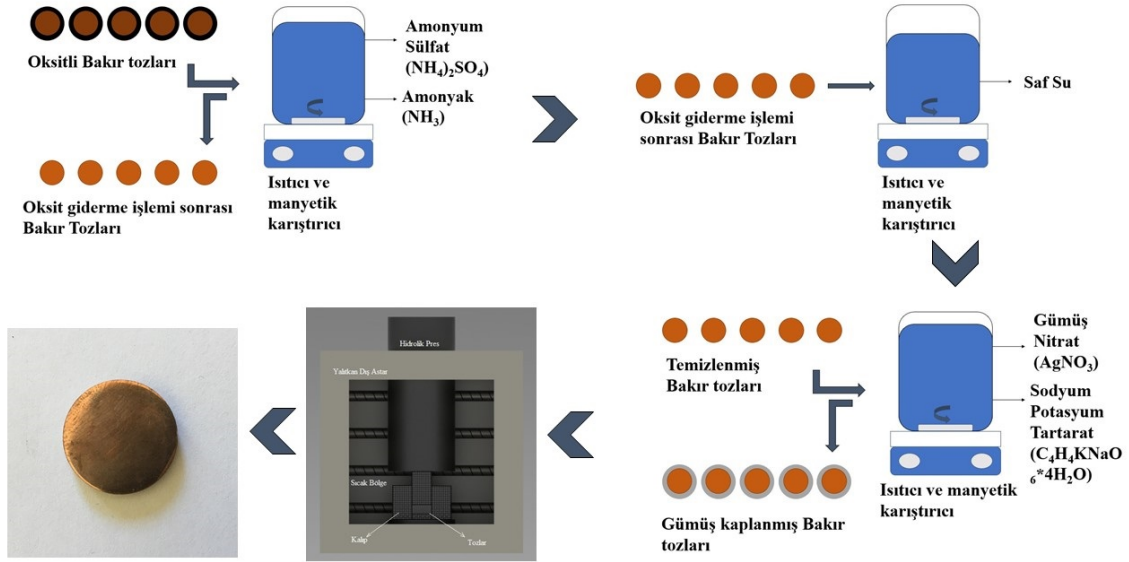
2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak küresel morfolojiye sahip ortalama toz boyutu 28 µm olan bakır tozları kullanılmıştır. Akımsız kaplama işlemi öncesi bakır toz yüzeylerindeki oksit oluşumlarını gidermek için kullanılan oksit temizleme çözeltisi amonyum sülfat ((NH₄)₂SO₄) ve amonyak (NH₃) kullanılarak hazırlanmıştır. Akımsız kaplama işleminde gümüş kaynağı olarak Gümüş Nitrat (AgNO₃), gümüş iyon yakalayıcı (indirgeyici) olarak Sodyum Potasyum Tartarat (C₄H₄KNaO₆.4H₂O) ve pH dengeleyici olarak Amonyum Hidroksit (NH₄OH) kullanılmıştır.

0,025 Molar C₄H₄KNaO₆.4H₂O 50 mL'lik sulu çözelti haline getirilmiş ve bu çözelti 600 devir/dakika karıştırma hızı ile 40 °C sıcaklığa ulaşmaya kadar karıştırılmıştır. Çözelti sıcaklığının 40 °C'ye ulaşması ile oksitten arındırılmış Cu tozları çözeltiye eklenmiştir ve 600 devir/dakika karıştırma hızında karıştırma sürdürülmüştür. Akımsız gümüş kaplama işleminde gümüş iyon kaynağı olarak kullanılan AgNO₃ (0,025M) 50 mL'lik sulu çözelti haline getirilmiş ve 40 °C'ye ulaşana kadar 600 devir/dakika karıştırma hızı ile karıştırılmıştır. Gümüş iyon kaynağı çözeltisinin sıcaklığının 40 °C'ye ulaşması ile çözeltinin pH'ını düzenlemek amacıyla NH₄OH çözeltisi pH değeri 11 oluncaya kadar çözeltiye ilave edilmiş ve çözeltinin pH değerinin 11 olmasıyla birlikte akımsız kaplama işlemi uygulanmıştır. Aşağıda verilen Denklem 1 ve Denklem 2 akımsız gümüş kaplama işleminde sırasıyla pH düzenlemek amacıyla ilave edilen NH₄OH çözeltisi ile AgNO₃ çözeltisi arasındaki kimyasal tepkimeleri, Denklem 6 ise gümüş kaynağı ile iyon yakalayıcı(indirgeyici) arasında meydana gelen kimyasal tepkimeleri göstermektedir.



Kaplanmamış ve gümüş kaplı bakır tozları argon atmosferi ortamında 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda 500 MPa basınç altında 2 saat süre ile sıcak presleme işlemine tabi tutularak yoğunlaştırma işlemine tabi tutularak bakır esaslı iletken malzemeler üretilmiştir. Bu çalışmada yapılan tüm deneysel çalışmalar ve karakterizasyon işlemleri Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS

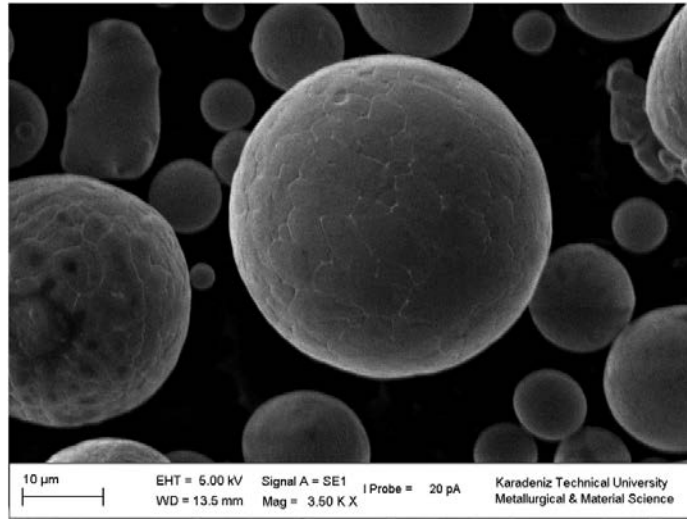
Şekil 1. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen üretim yöntemleri ve deneylerin şematik gösterimi.

Kaplanmamış Cu parçacıklarına ait morfolojiler ve sıcak presleme yöntemiyle üretilmiş bakır esaslı iletken malzemelerin içyapıları incelemeleri Zeiss Evo LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak araştırılmıştır. Sertlik Deneyleri, INNNOVATEST Universal Hardness Tester Nemesis 9000 cihazında gerçekleşmiştir. Numunelerin sertliğini incelemek için, 15 sn boyunca 31,25 kg yük altında 2.5 mm çapında çelik bilye ile brinell sertlik yöntemi kullanılmıştır. Son olarak bakır parçacıkların ve bimetal parçacıkların oksidasyon davranışları $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}^{-1}$ ısıtma hızında termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik değerleri % IACS (Uluslararası Tavlı Bakır Standartları) değerinde verilmiştir.

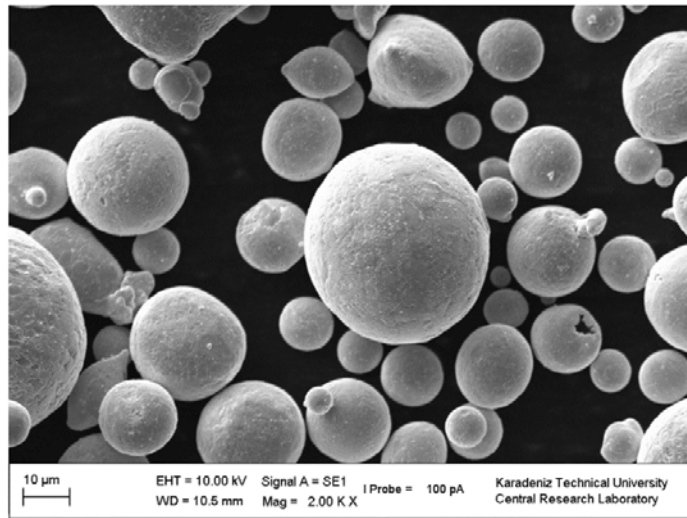
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Morfoloji

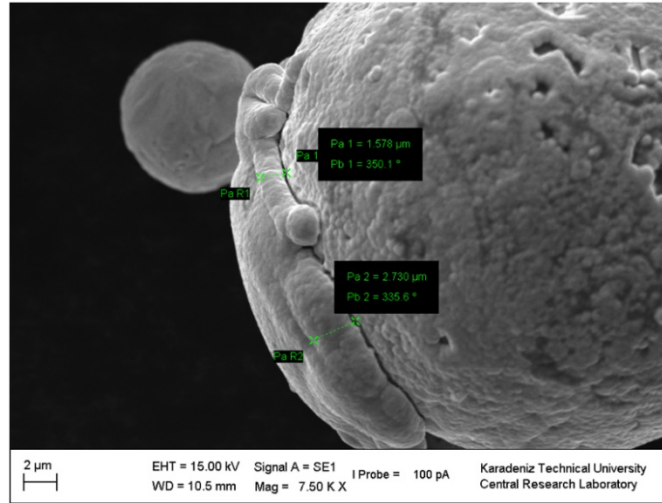
Şekil 2a kaplama işlemi uygulanmamış bakır parçacıkların, Şekil 2b-c ise gümüş kaplı bakır parçacıklara ait morfolojileri göstermektedir. Şekil 2c aynı zamanda bakır çekirdek üzerindeki gümüş kabuk veya kaplama tabakasının kalınlığını göstermektedir. Şekil 2'den de anlaşılacağı üzere gümüş kaplama tabakası küresel bakır morfolojisine uygun şekilde küresel olarak bakır yüzeyine birikerek homojen bir kaplama tabakası oluşturmuştur. Şekil 2c'de görüldüğü gibi akımsız kaplama yöntemi ile 1-3 μm aralığında değişen bir kabuk kalınlığına sahip kaplama tabakası bakır çekirdek üzerinde oluşturulmuştur.



(a)



(b)

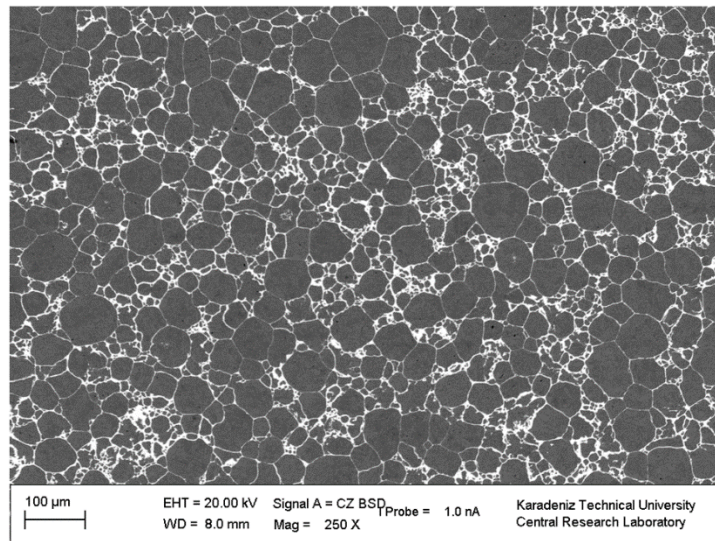


(c)

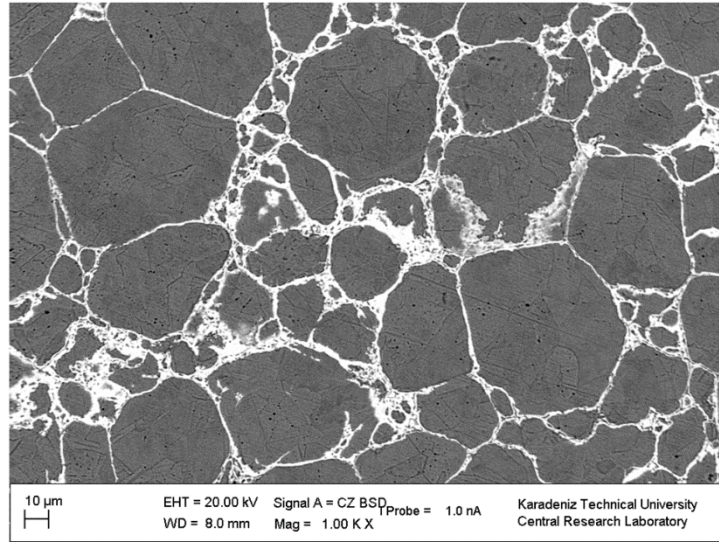
Şekil 2. (a) Bakır tozlarına ait başlangıç morfolojisi, (b) gümüş kaplı bakır tozlarına ait genel morfoloji ve (c) bakır parçacık üzerine kaplı gümüş katman morfolojisi

3.2. Mikroyapı

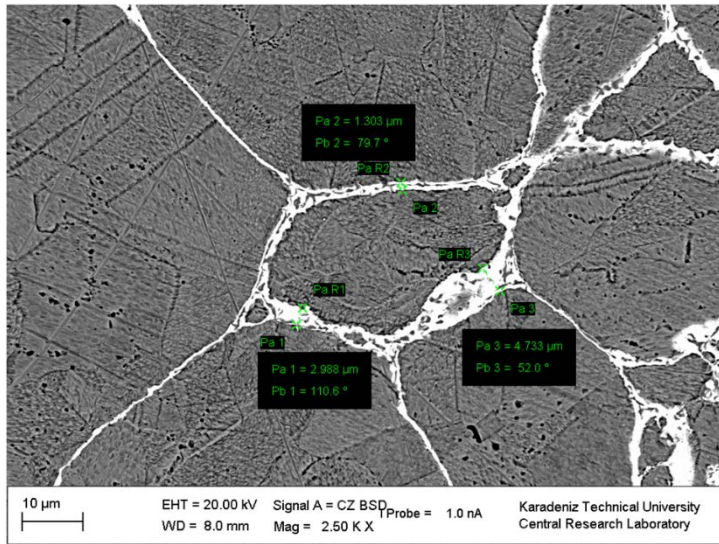
Şekil 3 gümüş kaplı bakır parçacıkların sıcak presleme işlemi ile yoğunlaştırılması sonucu üretilen iletken malzemelere ait farklı büyütmelerdeki içyapı resimlerini içermektedir. Akımsız kaplama yöntemi ile bakır parçacıkların yüzeyinde sentezlenen gümüş kaplama tabakası içyapı resimlerinde görüldüğü gibi bakır parçacıkların tane sınırlarını çevreleyecek şekilde gümüş ağ yapısına dönüşmüştür. Gümüş ağ yapısının kalınlığı morfoloji resimlerinde gözlemlenen kaplama tabakası kalınlığını doğrulamaktadır. İletken malzeme içyapısında bulunan ve bakır tanelerini çevreleyen gümüş ağ yapısı iletken malzemenin hem iletkenlik değerlerini yükseltmekte hem de oksidasyon direncini iyileştirmektedir.



(a)



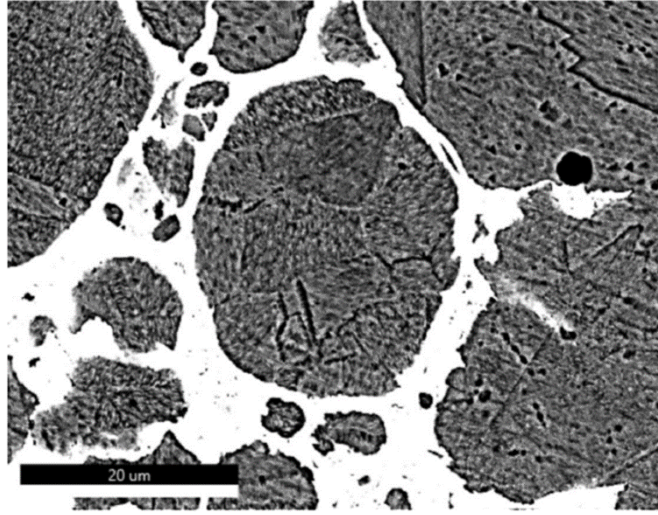
(b)



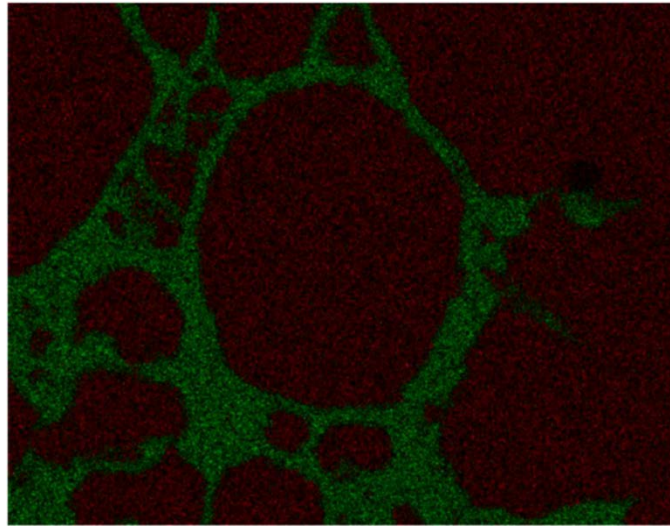
(c)

Şekil 3. Gümüş ağ yapısını içeren iletken malzeme içyapısı; (a) 250x, (b) 1000x ve (c) 2500x büyütme

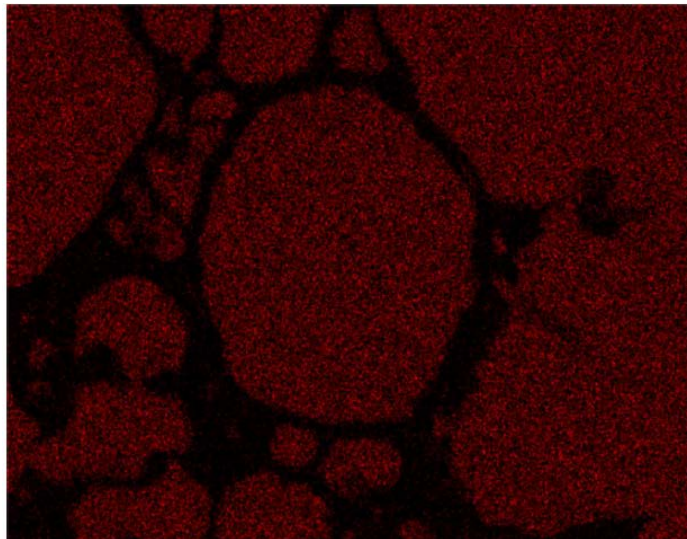
Şekil 4'te gümüş ağ yapısının malzeme içyapısındaki homojen dağılımını gösteren elementsel haritalama resimleri görülmektedir. Elementsel haritalama resimlerinden de anlaşıldığı gibi kırmızı ton ile belirtilen bölgeler bakır çekirdeği, yeşil ton ile gösterilen bölgeler ise gümüş ağı ifade etmektedir. İncelemeler kapsamında herhangi bir bakır oksit varlığı gözlemlenmemiştir.



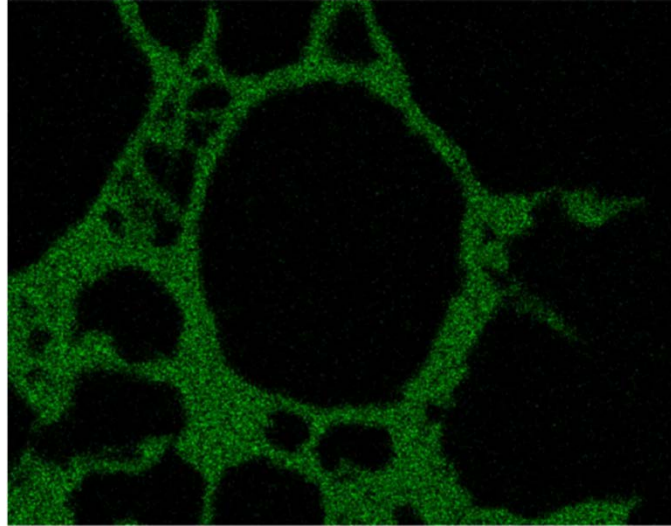
(a)



(b)



(c)

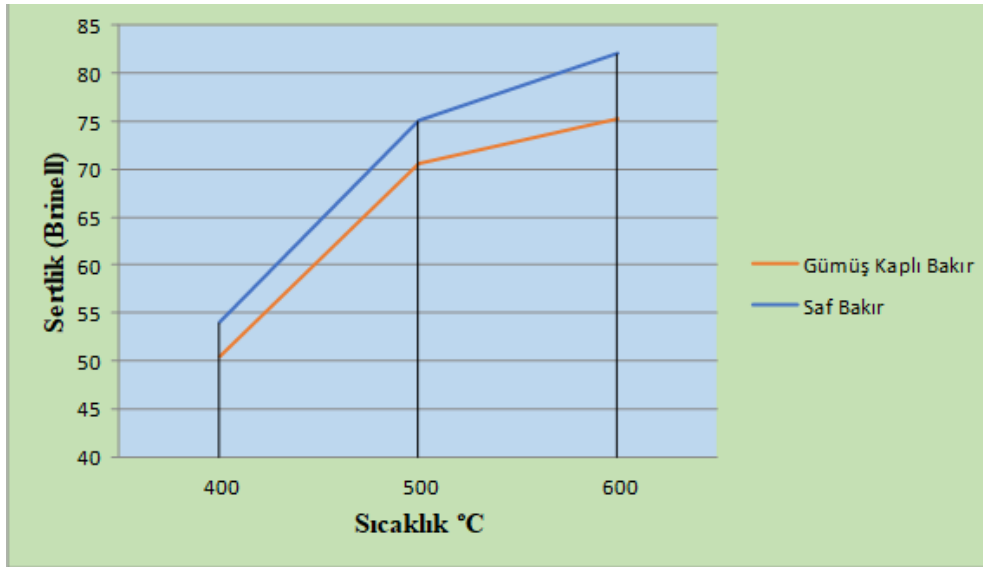


(d)

Şekil 4. İletken malzeme içyapısında gümüş ağ yapısının dağılımını gösteren elementel haritalama resimleri; (a) genel içyapı resmi, (b) Cu-Ag elementsel haritalama resmi, (c) Bakır matris dağılımı ve (d) Gümüş ağ dağılımı

3.3. Sertlik

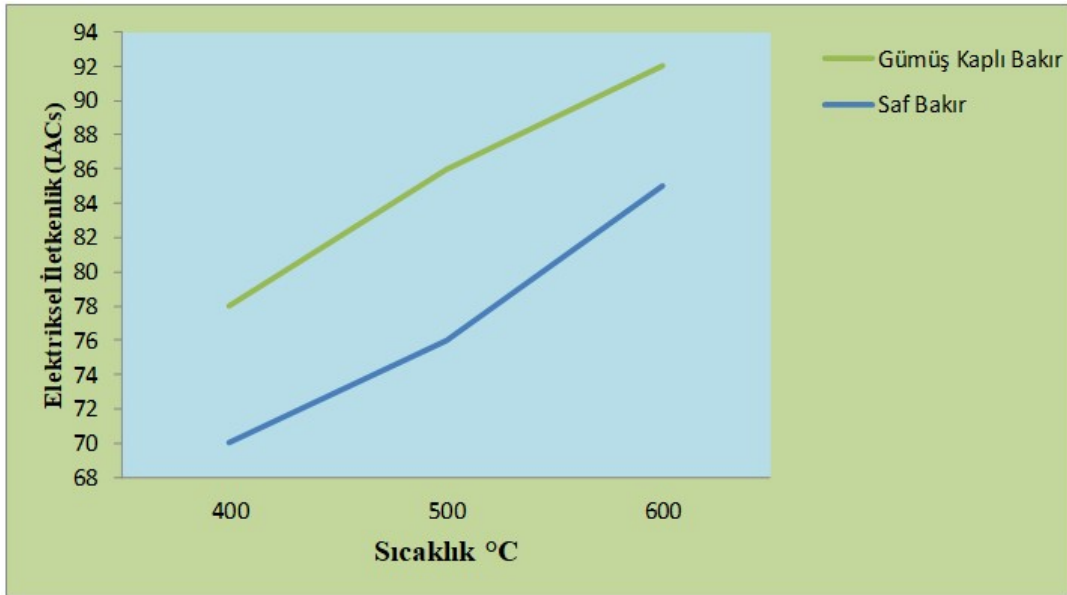
Şekil 5 bakır esaslı iletken malzemelerde artan sıcaklığa bağlı olarak sertlik değerlerindeki değişimi göstermektedir. Şekil 5'te görüldüğü gibi artan sıcaklıkla birlikte sertlik değerleri artmakta bununla birlikte artış eğilimi artan sıcaklıkla azalmaktadır. Artan sıcaklıkla sertlik değerlerindeki artışın sebebi azalan gözenek miktarıdır. 500 °C sonrası sertlik artış eğilimindeki azalmanın sebebi gözenek miktarının giderek azalması ve malzemenin yeterli yoğunluğa ulaşma eğilimine girmesidir. Sertlik sonuçlarında dikkat çekici bir diğer nokta ise döküm yöntemi ile üretilen saf bakır malzemelere göre sertlik değerlerinin yüksek oluşudur. Bu durum hızlı katılaştırma yöntemi ile üretilen metalik toz yapısından ve sıcak presleme etkisinin tavlamaadan ziyade yoğunlaştırma etkisi göstermesinden kaynaklanmaktadır. Saf bakır için 400, 500 ve 600 °C'de elde edilen sertlik değerleri sırasıyla, 54, 75 ve 82 Brinell olarak ölçülmüştür. Saf bakır için elde edilen sertlik değerlerinin gümüş kaplı bakır kullanılarak üretilen iletken malzemelerden yüksek olmasının sebebi gümüş'ün bakıra nazaran daha düşük sertliğe sahip olmasıdır.



Şekil 5. 500 MPa basınç altında gerçekleştirilen sıcak presleme işleminde sıcaklığa bağlı olarak sertlik değerlerinin değişimi.

3.4. Elektriksel İletkenlik

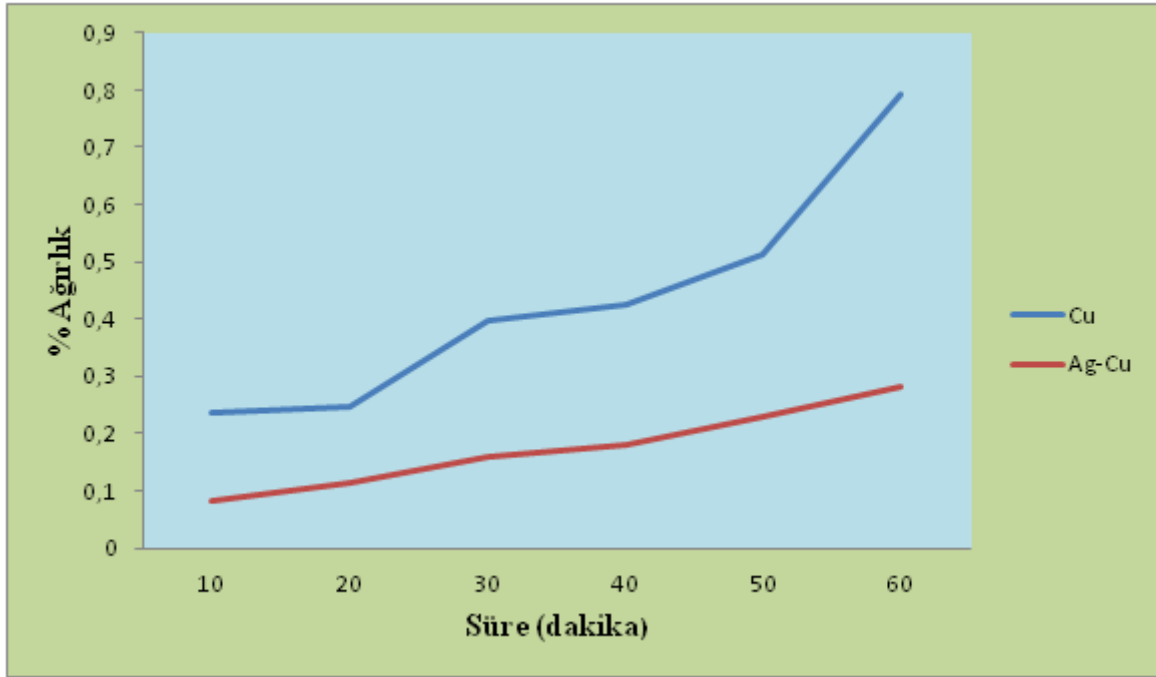
İletken malzemeler için en önemli özelliklerden biri olan elektriksel iletkenlik seviyesi aynı zamanda üretilen veya geliştirilen malzemenin kullanım alanını belirlemektedir. Şekil 6'da gümüş ağ yapısına sahip bakır esaslı iletken malzemenin presleme sıcaklığı ile elektriksel iletkenlik değerindeki değişim görülmektedir. Şekil 6'da görüldüğü gibi elektriksel iletkenlik değerleri artan presleme sıcaklığı ile lineer olarak artmakta ve 78 IACS ile 92 IACS arasında değerleri elde edilmektedir. Saf bakır için 400, 500 ve 600 °C'de elde edilen iletkenlik değerleri sırasıyla, 70, 76 ve 85 IACS olarak ölçülmüştür. Elde edilen iletkenlik değerlerinden de anlaşıldığı üzere gümüş kaplı bakır tozları kullanımı ile iletkenlik değerleri daha yüksek seviyelere çıkarılmıştır.



Şekil 6. 500 MPa basınç altında gerçekleştirilen sıcak presleme işleminde sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik değerlerinin değişimi.

3.5. Oksidasyon Direnci

Şekil 7’de 500 °C sıcaklık ve 500 MPa sıcak presleme basıncı şartlarında üretilen saf bakır ve gümüş kaplı bakır numunelere 600 °C sıcaklıkta uygulanan oksidasyon deneyi sonuçları görülmektedir. Şekil 7’de gözlemlendiği gibi artan bekleme süresi ile bakır ve gümüş kaplı bakır numunelerde oksidasyona bağlı olarak ağırlık artışı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte gümüş kaplı bakır tozlar kullanılarak üretilen iletken malzemeler oksidasyona karşı iyi derecede direnç göstermektedir. 600 °C sıcaklıkta ve 60 dakika bekleme süresi sonunda gümüş kaplı bakır malzeme saf bakıra göre neredeyse üç kat daha iyi oksidasyon direnci göstermiştir. Bu sonuç gümüş kaplamanın bakır tozları ve bu tozlar kullanılarak üretilen iletken malzemelerin oksidasyon dirençlerinin ne derecede geliştirilebileceği açısından oldukça önemlidir.



Şekil 7. 600 °C sıcaklıkta bekleme süresine bağlı olarak numune ağırlıklarındaki değişim

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada saf bakır tozları akımsız kaplama yöntemi ile gümüş kaplanmış ve akabinde sıcak presleme tekniği ile yoğunlaştırılarak hem iletken hem de yüksek oksidasyon direncine sahip bakır esaslı iletken malzemeler üretilmiştir. Buna göre çalışmanın özgün sonuçları;

1) Akımsız kaplama yöntemi ile bakır partikülleri üzerinde 1-3 µm kalınlığında gümüş kaplama tabakası sentezlenmiştir.

2) Sıcak presleme tekniği kullanılarak üretilen bakır esaslı iletken malzeme içyapısı incelendiğinde gümüş kaplama tabakasının bir ağ biçiminde bakır matrisi sardığı ve bütün içyapıya homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir.

3) Artan presleme sıcaklığı ile numunelerde daha iyi sertlik ve iletkenlik değerleri gözlemlenmiştir. En yüksek sertlik değeri 76 Brinell ve en yüksek iletkenlik değeri ise 92 IACS olarak ölçülmüştür. Bu değerler çalışma kapsamında üretilen bakır esaslı iletken malzemelerin elektrik ve elektronik uygulamalarda kullanımı için mükemmel değerlerdir.

4) Gümüş kaplı bakır numuneler bakır esaslı numunelere göre hemen hemen 3 kat daha iyi oksidasyon direnci göstermiş olup böylelikle bu çalışma sonucunda bakır esaslı malzemelerin oksidasyon kaynaklı kullanımlarını engelleyen kısıt ortadan kaldırılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 119M398 numaralı proje ile maddi olarak desteklenmiştir. Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakem/hakemlere teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Ang, T. P., Wee, T. S. A. and Chin, W. S. (2004). Three-Dimensional Self-Assembled Monolayer (3D SAM) ofn-Alkanethiols on Copper Nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(30), 11001-11010. doi:10.1021/jp049006r
- ASM Metals Handbook. (1990). (T. B. Zorc Ed. Vol. 2).
- Biswas, N., Baranwal, R. K., Majumdar, G. and Brabazon, D. (2018). Review of duplex electroless coatings and their properties. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 4(3), 448-465. doi:10.1080/2374068x.2018.1457298
- Boyer, H. E., & Gall, T. L. (1985). Metals handbook; desk edition.
- Canakci, A., Varol, T. and Ertok, S. (2012). The effect of mechanical alloying on Al₂O₃ distribution and properties of Al₂O₃ particle reinforced Al-MMCs. *Science and Engineering of Composite Materials*, 19(3), 227-235. doi:10.1515/secm-2011-0122
- Canakci, A., Varol, T. and Nazik, C. (2013). Effects of amount of methanol on characteristics of mechanically alloyed Al–Al₂O₃ composite powders. *Materials Technology*, 27(4), 320-327. doi:10.1179/1753555712y.0000000014
- Chen, Z.-K. and Sawa, K. (1996). Characteristics of Ag contact morphology in breaking arcs. *Wear*, 199(2), 237-244. doi:10.1016/0043-1648(96)06971-2
- Coxe, C., McDonald, A., Sistare, G., Lampman, S. and Zorc, T. (1990). Metals Handbook.
- D. Jeannot, J. P., P. Ramoni and E.M. Jost. (1994). Physical and chemical properties of metal oxide additions to Ag-SnO₂ contact materials and predictions of electrical performance. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A*, 17(1), 17-23.
- Desforges, C. J. P. M. (1979). Sintered materials for electrical contacts. 22(3), 138-144.
- G., R. M. (2007). *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşleme* (M. T. v. N. D. Süleyman Sarıtaş, Trans.). Ankara: Toz Metalurjisi Derneği Yayınları.
- Güler, O., Varol, T., Alver, Ü. and Çanakçı, A. (2019). The effect of flake-like morphology on the coating properties of silver coated copper particles fabricated by electroless plating. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 679-688. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.229
- Güler, O., Alver, Ü. and Varol, T. (2020). Fabrication and characterization of novel layered materials produced by electroless plating and hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155278. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155278
- Güler, O., Varol, T., Alver, Ü., and Çanakçı, A. (2020) Effect of Al₂O₃ content and milling time on the properties of silver coated Cu matrix composites fabricated by electroless plating and hot pressing. *Materials Today Communications*, 24, 101153. doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101153
- Günay, M. (2009). *Toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş Al-Si/SiCp kompozitlerin mekanik ve işlenebilirlik özelliklerinin araştırılması*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lim, Y., Lee, C., Choi, H., and Bae, J. (2016). Fabrication of electrically conductive substrates using copper nanoparticles-deposited carbon black. *Journal of Composite Materials*, 51(18), 2597-2605. doi:10.1177/0021998316674266
- Meng, D. R., Wang, L. M., Zhang, J. G., Hu, Q., Wang, L. G., and Li, C. F. (2017). Process and Properties of Ultrafine Silver-Coated Electrolytic Copper Powders. *Materials Science Forum*, 898, 898-907. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.898.898
- Mutlu, İ. (2011). *Toz metalurjisi yöntemiyle elde edilen gözenekli martenzitik paslanmaz çeliğin mikroyapısı ve mekanik özellikler*. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Nadkarni, A., Synk, E., Gilman, P., Benjamin, J., Mills, K., Davis, J., . . . Sanders, B. J. P. M. A., Metals Park.—OH. (1984). *Metals handbook*.
- Nystrom, W. A. *in New Perspectives in Powder Metallurgy* (P. W. Taube-nblat Ed. Vol. 7). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation.
- Perelaer, B. J., de Laat, A. W. M., Hendriks, C. E., and Schubert, U. S. (2008). Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation. *Journal of Materials Chemistry*, 18(27). doi:10.1039/b720032c
- Rudnik, E., and Jucha, T. (2013). Electroless and electrolytic deposition of Co–SiC composite coatings on aluminum. *Surface and Coatings Technology*, 232, 389-395. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.05.040
- Shen, Y., Lattari, P., Gardner, J., and Wiegard, H. J. A. I. M. P., OH. (1990). *ASM Metals Handbook* (Vol. 2).

Doğal Zeolitlerin Ochratoxin A Adsorbsiyon Kapasitelerinin Geliştirilmesi ve Üzüm Suyundan Ochratoxin A Uzaklaştırma İşleminde Kullanılması

Levent ŞEN^{1*}

Öz

Ochratoxin A (OTA), üzüm ve üzüm ürünlerinde en sık rastlanan mikotoksindir. Zeolitlerin gıda ve yemlerde bulunan mikotoksinlerin detoksifikasyonlarında kullanımı son yıllarda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Çalışmada, iki farklı boyutta (100 µm ve 1-3 mm) doğal zeolit (DZ), OTA adsorbsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla Oktadesil trimetil amonyum bromid (ODTMA) ile muamele edilerek modifiye organo-zeolit (MZ) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen MZ'lerin OTA adsorbsiyon kapasiteleri DZ'ler ile birlikte değerlendirilmiştir. Bu amaçla pH'ı 3'e ayarlanmış OTA içeren tampon çözeltilere ilave edilen DZ ve MZ'lerin maksimum adsorbsiyon gerçekleştirdiği miktar, süre ve sıcaklıklar belirlenerek, üzüm suyundan OTA adsorbsiyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. Gerek tampon gerekse de üzüm suyu denemelerinde MZ'ler DZ'lere göre daha iyi adsorbsiyon sonuçları vermişlerdir. 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren üzüm suyu, 5% oranında ilave edilen DZ ve MZ'ler eşliğinde 45 °C sıcaklıkta 120 dakika karıştırma süresine tabi tutulduğunda en yüksek adsorbsiyon oranı 89.68%±1.48 ile MT örneğinde gerçekleşmiştir. 1-3 mm boyutundaki zeolit tipleri tüm denemelerde toz formunda olanlara göre daha düşük adsorbsiyon yeteneği göstermiştir. DZ'lerin yüzey yapısının modifiye edilerek OTA adsorbsiyon kapasitesinin artırılması ile üzüm suyundan OTA uzaklaştırılmasında aktif karbonlara alternatif olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ochratoxin A, Zeolit, Adsorbsiyon, Organo-zeolit.

Improvement of Ochratoxin A Adsorption Capacity of Natural Zeolites and Its Use in the Removal of Ochratoxin A from Grape Juice

Abstract

Ochratoxin A (OTA) is the most common mycotoxin in grape and grape products. The use of zeolites in detoxification of mycotoxins in food and feed has become an important research topic in recent years. In this study, Modified organo-zeolite (MZ) synthesis was carried out by treating natural zeolite (DZ) in two different sizes (100 µm and 1-3 mm) with octadecyl trimethyl ammonium bromide (ODTMA) in order to raise the OTA adsorption capacity. OTA adsorption capacities of synthesized MZs were evaluated together with DZ. For this purpose, optimum conditions for OTA adsorption from grape juice were determined by determining the amount, time and temperature at which DZ and MZ added to buffer solutions containing OTA adjusted to pH 3 were subjected to maximum adsorption. In both buffer and grape juice trials, MZs gave better adsorption results than DZs. Grape juice containing 10 ng.mL⁻¹ OTA was subjected to stirring for 120 min at 45 °C in the presence of DZ and MZ added at 5%, resulting in the highest adsorption rate of 89.68% ± 1.48 for MT added samples. Zeolite types 1-3 mm in size showed lower adsorption ability than those in powder form in all experiments. It is thought that the surface structure of DZs can be modified to increase the OTA adsorption capacity and be used as an alternative to activated carbons in the removal of OTA from grape juice.

Keywords: Ochratoxin A, Zeolite, Adsorption, Organozeolite.

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, levent.sen@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-4979-7466>

1. Giriş

Dünyada kültürü yapılan en eski meyve türlerinden birisi olan üzüm (*Vitis vinifera L.*), iklim ve toprak istekleri yönünden çok seçici olmaması, çoğalma yöntemlerinin kolaylığı ve çok çeşitli şekillerde tüketilebilme olanağı nedeniyle dünyadaki en yaygın kültür bitkilerinden birisidir olup tarihçesi M.Ö 5000-6000 yıllarına kadar dayanmaktadır (Akova, 2009). Üzümün yüksek şeker içeriğinin yanında mineral maddelerden kalsiyum, potasyum, sodyum ve demir içeriği yüksek, A, B1, B2, Niasin ve C vitaminleri yönünden de önemli bir kaynak olduğu kabul edilmektedir (Cabaroğlu ve Yılmaztekin, 2006).

Mikotoksinler funguslar tarafından üretilen ve çeşitli tarımsal ürünlere hasat öncesinde ya da hasattan sonraki herhangi bir aşamada bulaşabilen toksik metabolitlerdir (Sherif ve ark., 2009). Olumsuz şartlara maruz kalmış ve toksijenik küf gelişimi sonucu mikotoksin oluşumu gerçekleşmiş tarımsal ürünler tüketildiğinde insan ve hayvanlarda toksik etkiler oluşturmaktadır. “Mikotoksikozis” ise mikotoksin oluşmuş gıda ve yemlerin tüketilmesiyle ortaya çıkan hastalıklardır (Seo ve Yu, 2005). Gıda ve yem maddelerindeki mikotoksin oluşumu hem hayvan hem de insan sağlığını tehdit etmektedir (Narayanasamy, 2006). Birleşmiş Milletler Gıda ve Ziraat Örgütü (FAO) dünya gıda ürünlerinin her yıl en az %25’inin mikotoksinler tarafından etkilendiğini rapor etmiştir (Breyden, 2007).

Okratoxin A (OTA), 1965 yılında Güney Afrika’da *Aspergillus ochraceus* ile aşılansız mısır unundan izole edilerek bu mikrofungusun toksik metaboliti olarak keşfedilmiş, 1967 yılında ise kimyasal yapısı tam olarak karakterize edilmiş ve ilk defa *Aspergillus ochraceus*’tan izole edildiği için “okratoksin” adı verilmiştir (Malir ve ark., 2016). Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar, OTA’nın birçok *Aspergillus* ve *Penicillium* cinsi küfler tarafından üretilen karsinojenik, genotoksik, teratojenik, immunotoksik ve nefrotoksik etkileri olan bir mikotoksin olduğunu ortaya koymuştur (Jackson ve Al-Tahaer, 2008). Ayrıca bileşiğin Balkan yarımadasının merkezindeki kırsal bölgelerde rastlanan, öldürücü bir böbrek hastalığı olan “Balkan Endemik Nefropati” sinden (Jackson and Al-Taher, 2008) ve üriner bölge tümörlerinden sorumlu olduğu ifade edilmektedir (Battilani et al., 2003). Bu bilgiler ışığında, OTA, 1993 yılında Dünya Sağlık Örgütü Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsü (IARC) tarafından olası insan karsinojeni (2B) sınıfına dahil edilmiştir (Malir ve ark., 2016).

OTA içeren gıdaların tüketilmesinin muhtemel sağlık problemlerine neden olacağına düşünülmesi üzerine Avrupa Birliği ülkeleri, kavrulmuş kahve ($5 \mu\text{g} / \text{kg}^{-1}$), instant kahve ($10 \mu\text{g} / \text{kg}^{-1}$), üzümden yapılan şaraplar ($2 \mu\text{g} / \text{kg}^{-1}$), üzüm suları ($2 \mu\text{g} / \text{kg}^{-1}$) ve kurutulmuş üzümler ($10 \mu\text{g} / \text{kg}^{-1}$) gibi birçok üründe maksimum tespit miktarları belirlemiştir (European Commission, 2006).

1996'ya kadar *A. niger var. niger*'in OTA üretebildiği rapor edilmesine rağmen, üzümde yalnızca *A. ochraceus*'un OTA ürettiği düşünülüyordu. Zimmer ve Dick (1996) tarafından üzüm suyu ve şarapta önemli miktarlarda belirlenen OTA kaynağının siyah sporlu iki *Aspergillus* türü olan *A. carbonarius* ve *A. niger* olduğu belirtilmiştir. *A. niger*'in nigri (siyah aspergilli) ve *Circumdanti* alt şubesi üyelerinin, özellikle de *A. carbonarius*'un üzümde kolonileşmeden ve OTA üretiminden sorumlu olan türler olduğu belirtilmektedir. Bunlar genellikle sporlarını hava ile nakleden toprak kökenli türler olup Akdeniz, tropik ve subtropik iklimlerde olgunlaşan ürünlere kontamine olabilmektedirler (Jackson ve Al-Tahaer, 2008).

Avrupa'da yapılan geniş çaplı araştırmaların sonucunda *A. carbonarius*'un büyük ölçüde üzüm, şarap ve şarap meyvelerinde OTA kontaminasyonundan sorumlu olduğu belirlenmiştir. OTA sadece şarapta değil, aynı zamanda diğer üzüm ürünlerine de kontamine olmaktadır. İngiltere Tarım, Balık ve Gıda Bakanlığı'nın 1999 yılında yaptığı bir çalışmada 20 üzüm suyu örneği analiz edilmiş, biri dışında örneklerin tamamının 20 ila 2050 ng.L⁻¹ seviyelerinde OTA içerdiği tespit edilmiştir. Almanya'da 1995 ile 1998 yılları arasında beyaz üzüm suyu örnekleri incelenmiş (n=38), örneklerin 7'sinin 10 ng.L⁻¹, den az, geriye kalanların ise 10 ila 1300 ng.L⁻¹ düzeylerinde OTA içerdiği saptanmıştır (Battilani, 2006).

Mikotoksinler ile kontamine olmuş gıda ve yem maddelerinden mikotoksinlerin uzaklaştırılması amacıyla geliştirilmiş yöntemler fiziksel (ısı uygulaması, ışıklama, ultrasonik uygulamalar), fizikokimyasal (zeolit, aktif karbon, bentonit uygulamaları), kimyasal (hidrojen peroksit, amonyum hidroksit, bisülfid uygulamaları) ve biyolojik (laktik asit bakterileri, rumen mikroorganizmaları v.b) yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır (Kabak ve Var, 2005; Varga ve ark., 2014). Mikotoksinlerin detoksifikasyonu ile ilgili bahsi geçen bu yöntemler gıda ve yemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınırlı ölçüde kullanılabilir. Fizikokimyasal yöntemlerden biri olan zeolitlerin gıda ve yemlerde bulunan mikotoksinlerin detoksifikasyonlarında kullanımı son yıllarda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Var ve ark., 2008).

Zeolitler, her bir tetrahedronun köşelerinde bulunan dört oksijen atomunun, komşu tetrahedral kristaller ile paylaşılacağı bir şekilde birbirine bağlanmış [AlO₄]⁻⁵ ve [SiO₄]⁻⁴ten yapılmış bir kristal yapıdan oluşur. Zeolit türlerinden olan Klinoptilolit yüksek absorpsiyon kapasitesi, katyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon kapasiteleri ile en çok tercih edilen zeolit tipidir (Jha ve Singh, 2016). Mikotoksinlerin hayvan sağlığına etkisini minimize etmek amacıyla, doğal zeolitlerin (DZ) adsorblama özelliklerinden hayvan beslenmesinde yararlandığı bilinen bir gerçektir. Yapısı değiştirilmemiş (unmodified) bu mineraller Aflatoksinlerin adsorbsiyonunda etkin bir biçimde kullanılmaktadır. Bu modifiye edilmemiş minerallerin hidrofilik yüzeyleri, OTA gibi hidrofobik moleküller için zayıf adsorbanlar olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, doğal montmorillonite ve klinoptilolit yüzey özellikleri, organik ile basit iyon değişimi ile modifiye edilebilmektedir

(Daković ve ark., 2003). Organo zeolitler, inorganik olarak değiştirilebilir katyonların, organik kuaterner amonyum veya piridinyum katyonları gibi organik katyonlarla değiştirildiği, böylece zeolitin yüzey özelliklerini hidrofiliten hidrofobik hale dönüştürüldüğü zeolit mineralleridir. Organozeolitlerin yapılandırılması esnasında, organik grupların zeolitlere adsorbsiyon işleminde, iki mekanizmanın baskın olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, yüzey aktif bileşik ile zeolitin katmanları arasında gerçekleşen iyon değişimi, ikincisi ise yüzey aktif bileşiğin uzun kuyrukları arasındaki hidrofobik etkileşimler yoluyla zeolite daha fazla katyon değişim özelliği sağlanmasıdır (Daković ve ark., 2003).

Zeolitlerin, yüksek özgül yüzey alanı ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip yapısal özellikleri nedeniyle iyon değiştirici malzemeler görevi gördükleri ve bu bağlamda sulu ortamdan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Top ve Ülkü, 2004). Doğal ve modifiye zeolitlerin yüksek iyon değişim kapasitesi, katalitik ve adsorpsiyon özelliklerinin yanı sıra proses esnasındaki stabiliteleri nedeniyle, su (Margeta ve ark., 2013) ve atık su arıtma (Wasielewski ve ark., 2018), içme suyu sertliğinin giderilmesi (Bilgin ve Koç, 2013), kozmetik ve diğer sanayi türleri (Mercurio ve ark., 2019), gıda işleme ve tarım gibi yaşamın birçok alanında kullanılmalarını sağlar (Varga ve ark., 2010). Ayrıca, son yıllarda doğal zeolitlerden elde edilen gıda takviyeleri sporcu beslenmesinde kullanılmaktadır (Lamprecht ve ark., 2015). Bununla birlikte, içeriğinde bulunan yüksek miktarda alüminyum nedeniyle doğal ve modifiye zeolitlerin, mide özsuyuna Alüminyum salınımı ve bağırsaklara kurşun salınımı gibi direkt insan tüketimine ilişkin konularda uygun olup olmadığına ilişkin soru işaretleri mevcuttur. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça kısıtlı olup, yeni ve kapsamlı araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Avrupa Birliği Gıda ve Yem için Hızlı Alarm Sistemi (the Rapid Alert System for Food and Feed. - RASFF) verileri incelendiğinde 1985'ten günümüze AB sınır kapılarından reddedilen üzüm parti sayısının 6 olduğu, bunun ise tamamının Türkiye menşeli üzüm suyu ürünleri olduğu görülmektedir (RASFF, 2020). Ancak üzüm suyu üreticilerimizin 2016 yılından itibaren bu sorunu çözdüğü, bu yıldan itibaren hiçbir şekilde limit değeri geçen ürün kaydı olmadığı belirlenmiştir. Üzüm suyu ve şarap üretiminde aktif karbon, bentonit gibi adsorban maddelerin üründen OTA giderimi için kullanıldığı yıllardan beri bilinmektedir. Bunun anlamı üzüm suyu üreticilerinin bu adsorbanları başarılı bir biçimde kullanarak üründe bulunabilecek OTA varlığına karşı etkili bir biçimde önlem aldığını göstermektedir.

Bu çalışmanın amacı, üzüm sularında Okratoksin A (OTA) giderilmesi amacıyla doğal zeolit-klinoptilolitin ve oktadesil trimetil amonyum bromid ile adsorbsiyon özelliği geliştirilmiş organo zeolit- klinoptilolitin'in kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Araştırmada kullanılacak olan doğal zeolit- clinopitilotit yapıda olup, Manisa ili Gördes ilçesinde bulunan Gördes Madencilik A.Ş tarafından ücretsiz olarak temin edilmiştir. 100'er g'lık partiler halinde 100 µm ve 1-3 mm çapında iki boyutta zeolit ile çalışılmıştır.

Araştırmaya konu olan beyaz üzüm suları piyasada satılan %100 doğal üzüm suları olup Giresun il merkezinde bulunan marketlerden temin edilmiş, 5 L pastörize üzüm suyu satın alınarak stok üzüm suyu +4 °C'de depolanmıştır.

2.2. Metod

Araştırmada öncelikle doğal zeolitin (DZ) farklı koşullarda OTA adsorbsiyon kapasiteleri belirlenmiş, daha sonra bu zeolitlerin OTA adsorbsiyon yeteneklerinin geliştirilmesi amacıyla, oktadesil trimetil amonyum bromid ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş, daha sonra da elde edilen uzun zincirli organo-zeolit/ modifiye zeolit (MZ) OTA adsorbsiyon kapasitesi belirlenmiştir. OTA adsorbsiyon verileri elde edildikten sonra, gıda numuneleri ile denemelere başlanmıştır. Pastörize üzüm sularına bilinen konsantrasyonda OTA ilave edilecek ve çeşitli şartlarda DZ ve MZ'in OTA adsorbsiyon oranları % cinsinden ifade edilmiştir.

2.2.1. Doğal Zeolitten Uzun Zincirli Organo-zeolit (ODTMA-Z) Sentezi

Uzun zincirli organo-zeolit sentezi, DZ'in yüzey yapısının apolar karakterini artırarak OTA çekim gücünü geliştirmek amacıyla yapılmıştır. Sentezleme işlemi Tomasevic-Canovic et al. (2003) tarafından önerilen metoda göre yapılmış, Oktadesil trimetil amonyum bromid (ODTMA) (Sigma Aldrich, Germany) ile DZ muamele edilerek uzun zincirli modifiye zeolit sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez işleminde 5 g 50 µm ve 1-3 mm boyutunda iki farklı DZ, 100 µmol. 100 g⁻¹ quarterner amonyum tuzuna eşdeğer miktarı ile hazırlanmış 100 mL ODTMA çözeltisi ile 50 °C'de 15 dakika süre ile karıştırıcılı su banyosunda (Nüve ST30, Türkiye) muamele edilmiştir. Bu işlemin sonunda elde edilen MZ, filtre edilerek, saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemine yıkama suyunda Brom iyonu kalmayana kadar devam edilmiştir. Brom iyonunun yıkama suyunda kalıp kalmadığının belirlenmesinde 0.1 N AgNO₃ çözeltisi kullanılmıştır, yıkama işlemine yıkama suyunda AgBr(k) çökeltisi kalmayınca kadar devam edilmiş, yıkama işlemi bittikten sonra ise elde edilen MZ etüvde

60 °C'de 5 saat kurutulmuştur. 4 farklı tip zeolit grubu oluşturulmuş ve oluşturulan doğal ve organo zeolitler aşağıdaki şekilde kodlanarak kullanılmıştır.

- 1- NT: 100 µm boyutlu doğal zeolit (Normal toz form)
- 2- MT: 100 µm boyutlu modifiye zeolit (Modifiye toz form)
- 3- CN: 1-3 mm boyutlu doğal zeolit (Normal form)
- 4- CM: 1-3 mm boyutlu modifiye zeolit (Modifiye form)

2.2.2. Doğal Zeolitin Farklı Koşullarda OTA Adsorbsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

2.2.2.1. Sorbent Miktarının OTA Adsorbsiyonuna Etkisi

Sorbent miktarının OTA adsorbsiyonuna etkisinin belirlenmesinde Pasinli ve Henden (2013) tarafından önerilen metod kullanılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak 0.05 g (%0.5), 0.1g (1%), 0.25 g (%2.5) ve 0.5 g (%5) düzeylerinde DZ ve MZ'ler 15 mL'lik falkon tüplerine konulmuş, üzerine 10 mL 5 ve 10 ppb OTA içeren pH'ı 3'e ayarlanmış tampon çözeltiler (0.1M Potasyum hidrojen fitalat (Merck, Almanya)+ 0.1 M HCL ile pH'ı 3 e ayarlanmış tampon) ilave edilerek 30 dakika süresince oda sıcaklığında döner çalkalayıcı (250 rpm) ile karıştırılmıştır. Daha sonra, falkon tüpleri 5000g'de 10 dakika süreyle santrifüj edilmiştir. Üstte kalan sıvı faz atıldıktan sonra adsorban maddeye 10 mL saf su ilave edilerek 15 sn süre ile vorteks (Dragonlab, Çin) kullanılarak karıştırılmış ve daha sonra tekrar 5000g'de 5 dakika süreyle santrifüj edilmiştir. Bu işlem 2 defa daha tekrar edilerek, adsorbanda kalabilecek olan tampon çözelti, su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Yıkama işleminden sonra, OTA'yı adsorban maddeden geri almak amacıyla her bir falkon tüpüne 10 mL metanol (HPLC grade, Merck, Darmstadt, Germany) ilave edilmiş, adsorban ve metanol içeren tüpler döner çalkalayıcı (250 rpm) ile 30 dakika süresince karıştırılmıştır. Daha sonra tüpler yeniden 5000g'de 5 dakika süreyle santrifüj edilmiş, elde edilen üstte kalan sıvı faz temiz bir falkon tüpüne aktarılmıştır. Azot altında metanolün tamamı 40°C'de kuruluğa kadar uçurulduktan sonra tüplere mobil faz (MeCN: H₂O: Asetik asit, 98:98:2) ilave edilmiş, tüpler 10 sn süre ile vorteks ile karıştırılmıştır. Adsorbandan geri alınan OTA ve mobil faz 0.45µm'lik şırınga filtreden geçirilerek 2mL'lik viallere alınmış; OTA miktarı HPLC'de standart pikler ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Denemeler üçer tekerrür şeklinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.2. Karıştırma Sıcaklığının OTA Adsorbsiyonuna Etkisi

Karıştırma sıcaklığının OTA adsorbsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla Pasinli ve Henden (2013)'in önerdiği metod modifiye edilerek kullanılmıştır. 10 mL 10 ppb OTA içeren pH'ı 3'e ayarlanmış tampon çözeltiler 25, 30 ve 45 °C'ye ısıtılmış ve daha sonra 0.5 g (5%) DZ ve MZ'ler ilave edilerek 30 dakika süresince karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda adsorbanda tutuklanan OTA ekstrakt edilerek HPLC'de analiz edilmiştir.

2.2.2.3. İşlem Süresinin OTA Adsorbsiyonuna Etkisi

İşlem süresinin OTA adsorbsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla, 5 ve 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren pH'ı 3'e ayarlanmış 10 mL'lik tampon çözeltilere 0.5 g (5%) DZ ve MZ'ler ilave edilerek 30, 60, 90 ve 120 dakika süresince oda sıcaklığında döner çalkalayıcı ile karıştırılmıştır. Belirtilen sürelerin sonunda adsorban maddelerde tutuklanan OTA miktarı HPLC'de analiz edilmiştir. Denemeler üçer tekerrür şeklinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Üzüm Suyu Numune Denemeleri

Araştırmada, üzüm sularındaki OTA'nın adsorbsiyonuna DZ ve MZ adsorbanlarının etkisinin belirlenmesi amacıyla, 100 mL OTA içermeyen temiz üzüm suyuna 10 ppb düzeyinde OTA ilave edilerek, OTA içeren stok üzüm suyu elde edilmiş, stok çözeltiden 10 ml alınarak 5% adsorban içeren falkon tüplerine transfer edilmiştir. Tampon çözelti denemelerinde, tüm zeolit tipleri için maksimum adsorbsiyonun belirlendiği miktar, karıştırma sıcaklığı ve sürenin sırasıyla 5% adsorban, 45°C ve 120 dk olduğu görülmüştür. Ancak adsorbsiyon ortamı artık tampon değil de gerçek gıda ortamı olduğundan 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren üzüm suyuna 5% oranında zeolit ilave edilmiş, 30 dakika sürenin yetersiz olabileceği düşünülerek, 60, 90 ve 120 dk süresince 45°C'de karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirtilen sürelerin sonunda adsorban maddelerde tutuklanan OTA miktarı HPLC'de analiz edilmiştir.

2.2.4. HPLC Şartları

Örneklerden elde edilen ekstraktların kantitatif analizinde Agilent 1260 Infinity Series (Agilent Technologies, CA, United States) HPLC cihazı ve buna bağlı çalışan G1321A florasan detektör (FLD), G1311B pompa, a G1329 otoörnekleyici ve G4225A degazer kullanılmıştır. Örnek ekstraktlarından OTA'nın belirlenmesi için kullanılacak olan mobil faz izokratik olarak

düzenlenmiştir. Kromatografik koşullar için 3 µm gözenek ölçüsüne sahip sahip ACE ODS2TM C18-300 (Aberdeen, Scotland) kolon yine 3 µm gözenek ölçüsüne sahip yardımcı kolon ile birlikte kullanılmıştır. Mobil faz olarak MeCN:H₂O:Asetik asit (98: 2 (h/h)) kullanılmış, akış hızı 1ml/dk, kolon fırın sıcaklığı 30°C, FLD dedektör uyarma dalga boyu 333nm ve Emisyon dalga boyu 460 nm olarak seçilmiştir. Enjeksiyon hacmi 100 µL'dir. OTA standardı olarak analitik konsantrasyonu 10 µg.mL⁻¹ konsantrasyonlu standart çözelti (1 ml, Biopure, Romerlab, Tulin, Austria) kullanılmıştır. Stok standarttan 1000 µl temiz bir vialle aktarılarak üzerine 4000 µL HPLC dereceli metanol (Merck, Darmstadt/Germany) ilave edilmiş böylece 2 µg.mL⁻¹ konsantrasyonlu stok çözelti elde edilmiştir. Bu stok çözeltilerden 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10 ve 20 ng.mL⁻¹ konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler sabit akış hızında (1 mL.dk⁻¹) HPLC cihazına verilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Belirtilen şartlar eşliğinde elde edilen kalibrasyon eğrisi doğrusaldır ($r^2 = 0.9999$).

2.2.5. İstatistik Analiz

Denemeler 3 tekerrürlü gerçekleştirilmiş olup, elde edilen zeolit tipleri arasındaki farklılıklar SPSS 22.0 paket programı kullanılarak TUKEY çoklu karşılaştırma testi ile 95% güven aralığında değerlendirilmiştir. Tampon çözeltilere ilave edilen adsorban miktarı, sıcaklık, süre gibi faktörlerin her bir zeolit tipi için farklılıkları belirlenmiş, miktar-sıcaklık, miktar-süre varyasyonlarının zeolit çeşitlerinin OTA alıkoyma düzeylerine ortak etkileri de belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarının ait grafikler ve doğrusal regresyon analizleri Sigmaplot 11.0 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sorbent Miktarının OTA Adsorbsiyonuna Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında, 5 ng ve 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren pH'ı 3'e ayarlanmış tamponlara 0.5%, 1%, 2.5% ve 5% oranlarında NT, MT, CN, CM adsorbanları ilave edilmiş, 30 dakika oda sıcaklığında karıştırma süresi sonunda adsorbanlar tarafından tutuklanan OTA miktarları (%Geri alma yüzdesi) Tablo 1 ve Tablo 2'de, sonuçlara ait grafikler ise Şekil 1a ve 1b. 'de gösterilmiştir. Araştırma sonuçlarına göre 30 dakika karıştırma sonunda tampon çözeltilere ilave edilen adsorban miktarı arttıkça, adsorbsiyon işlemi sonunda elde edilen OTA geri kazanım oranı tüm adsorban çeşitleri için önemli derecede ($p < 0.05$) artmakta, bununla birlikte, tampon çözeltilerde OTA konsantrasyonu arttıkça adsorbsiyon geri kazanım oranı azalmaktadır.

Tablo 1. Farklı miktarlarda zeolit ilave edilmiş 5ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözelti için adsorbanlardan geri alınan OTA düzeyleri (%)

Zeolit tipi	Tampona ilave edilen adsorban miktarı (%)			
	0.5	1	2.5	5
CN	5.7 ^{aA} ±0.62	9.0 ^{aAB} ±1.09	13.6 ^{aBC} ±1.1	19.0 ^{aC} ±6.54
CM	5.8 ^{aA} ±0.76	13.6 ^{aB} ±1.82	20.8 ^{bC} ±3.99	29.0 ^{aD} ±0.40
NT	22.8 ^{bA} ±0.40	34.4 ^{bB} ±3.63	36.5 ^{bB} ±0.72	42.9 ^{bC} ±8.38
MT	43.7 ^{cA} ±4.36	50.0 ^{cAB} ±4.17	53.3 ^{dB} ±2.91	65.8 ^{cC} ±3.64

*: Sonuçlar 3 tekerrür ortalaması±Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

^{aA}:Küçük harfler sütunlar arası farklılıkları, büyük harfler satırlar arası farklılıkları ifade etmektedir.

Daković ve ark. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, farklı konsantrasyonlarda ODTMA ile değiştirilmiş doğal zeolitlerin OTA adsorbsiyon kapasitelerinin kullanılan adsorban miktarı arttıkça arttığını belirlemişlerdir.

Benzer durum zeolit dışındaki farklı adsorbanlar için de geçerlidir. Var ve ark. (2008) fosfat tamponu (PBS) ve beyaz şaraptan OTA uzaklaştırmak amacıyla farklı miktarlarda aktif karbon ve bentonit uygulaması gerçekleştirmiş, her 5 mL'lik OTA içeren PBS ve beyaz şarap örneğine 0.2, 0.4 ve 1 mg mL⁻¹ düzeyinde adsorban ilavesi gerçekleştirilerek tüpler 10 sn vorteks ile karıştırılmış, oda sıcaklığında bekletilen tüplerin 0.saat, 4.saat ve 24. saatlerde adsorbsiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Araştırmacılar PBS çözeltileri içindeki adsorban miktarının artmasının adsorbsiyon yüzdesini arttırdığı sonucuna varmışlardır. Buna göre adsorban madde miktarı arttıkça adsorbsiyon kapasitesi artmaktadır. Araştırmadan elde edilen bulgular bu sonuçlarla örtüşmektedir.

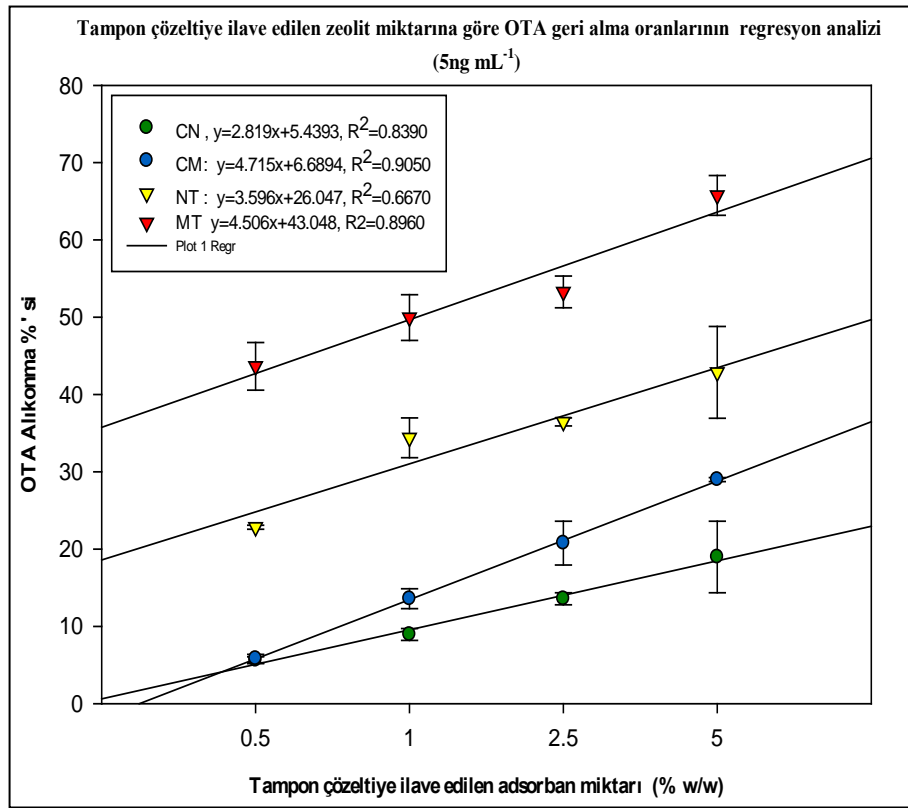
Tampon çözeltiye ilave edilen adsorban miktarının farklı OTA konsantrasyonlarında adsorbsiyon düzeylerine ait doğrusal regresyon analiz sonuçları Şekil 1'de gösterilmiştir. 5 ng.mL⁻¹ ve OTA içeren tampon çözeltilere ilave edilen adsorban miktarının zeolitlerin OTA adsorbsiyonuna etkisine ait determinasyon katsayılarının (R²) NT örneği hariç 0.8'den büyük olduğu belirlenmiştir. Bu da değişkenler arasında iyi bir korelasyonun olduğunu göstermekte ve 5 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözeltilerde adsorban miktarı arttıkça, adsorbsiyon düzeyinin arttığına işaret etmektedir. Farklı miktarda zeolit ilave edilmiş 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözeltilerin determinasyon katsayıları incelendiğinde ise, en yüksek adsorbsiyon değerine ulaşılmasına rağmen, 0.8'den düşük R² değeri MT örneğinde tespit edilmiş, diğer tüm örneklerin R² değerlerinin 0.8'den büyük olduğu ancak 30 dakika karıştırma süresinin maksimum OTA adsorbsiyonu için yeterli olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 2. Farklı miktarlarda zeolit ilave edilmiş 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözelti için adsorbanlardan geri alınan OTA düzeyleri (%)

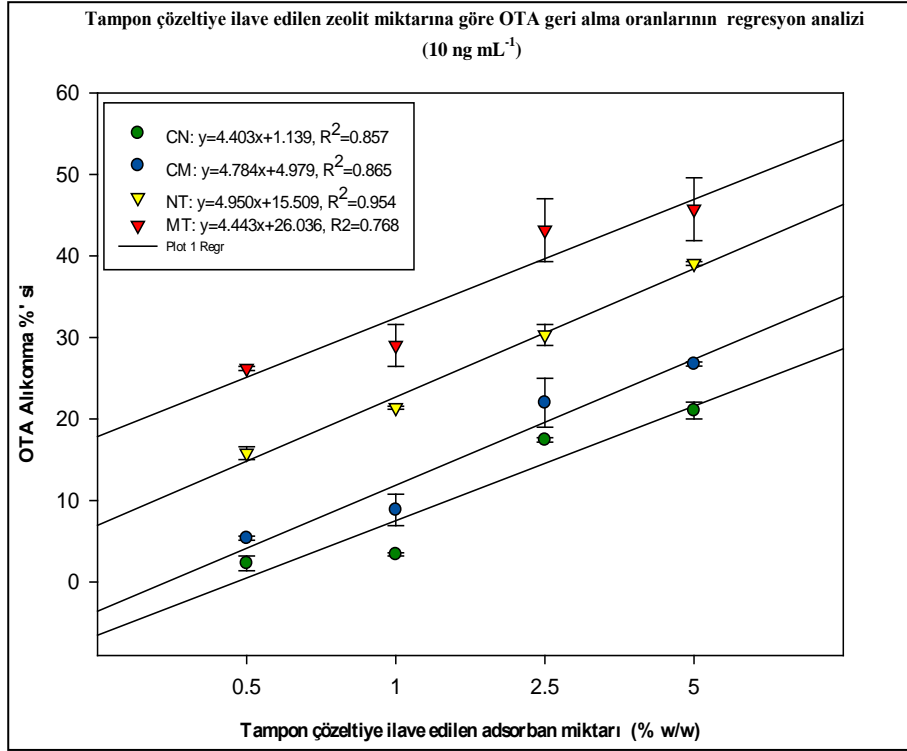
Zeolit tipi	Tampona ilave edilen adsorban miktarı (%)			
	0.5	1	2.5	5
CN	2.3 ^{aA} ±1.28	3.4 ^{aA} ±0.33	17.4 ^{aB} ±0.38	21.04 ^{aC} ±1.47
CM	5.4 ^{bA} ±0.36	8.8 ^{bA} ±2.72	22.0 ^{aB} ±4.24	26.8 ^{bC} ±0.35
NT	15.8 ^{cA} ±1.11	21.4 ^{cB} ±0.26	30.3 ^{bC} ±1.81	39.1 ^{cD} ±0.33
MT	26.2 ^{dA} ±0.40	29.0 ^{dA} ±3.60	43.2 ^{cB} ±5.45	45.7 ^{dB} ±4.55

*: Sonuçlar 3 tekerrür ortalaması±Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

^{aA}:Küçük harfler sütunlar arası farklılıkları, büyük harfler satırlar arası farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 1a. 5 ng.mL⁻¹ zeolit ilave edilmiş OTA içeren tampon çözelti için geri alma yüzdelere ait regresyon analiz sonuçları (Hata çubukları standart hata olarak verilmiştir)



Şekil 1b. 5 ng.mL⁻¹ zeolit ilave edilmiş OTA içeren tampon çözelti için geri alma yüzdelere ait regresyon analiz sonuçları (Hata çubukları standart hata olarak verilmiştir)

Araştırma sonuçları, boyut farklılığı ve yüzey modifikasyon işleminin de adsorbsiyon işleminde önemli faktörler olduğunu ortaya koymuştur. Genel olarak toz formundaki adsorban iri boyutlu olanlara göre OTA'yı çok daha fazla ($p < 0.05$) miktarda adsorbe etmiştir. Bunun en büyük nedeni toz formunda adsorbanların yüzey alanının oldukça büyük olması, çözeltiyle etkileşim kapasitesinin daha iyi olmasıdır. Yüzey modifikasyon işleminin OTA adsorbsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı ($p < 0.05$) gözlenmiştir. 5 ng.mL⁻¹ OTA ve 5% adsorban içeren tampon çözeltilerde elde edilen maksimum %adsorbsiyon oranı 65.8%±3.64 ile MT örneğinde, 10 ng.mL⁻¹ OTA ve 5% adsorban içeren tampon çözeltilerde ise 45.7%±4.55 ile yine MT örneklerinde gerçekleşmiştir. 1-3 mm boyutundaki zeolitlerde ise yüzey modifikasyon işlemiyle elde edilen organozeolitlerin daha yüksek adsorbsiyon gerçekleştirdikleri belirlenmesine rağmen, toz formundaki zeolitlere göre yüzey alanı daha küçük olduğundan adsorbsiyon daha sınırlı gerçekleşmiştir. Bu örneklerde adsorbsiyon oranı CN ve CM örnekleri için sırasıyla 21.04%±1.47 ve 26.8%±0.35 düzeyinde gerçekleşmiştir. 5 ng.mL⁻¹ OTA ilave edilmiş tampon çözeltilerde yüzey modifikasyon işleminin 1-3 mm boyutunda zeolitler için, CM örneği hariç, ilave edilen tüm düzeylerde, tampon çözeltilerin OTA adsorbsiyon düzeyinde anlamlı bir fark yaratmadığı ($p > 0.05$) gözlenmiştir. Çalışmanın bu aşamasından sonra, elde edilen veriler ışığında, %5 adsorbsiyon miktarı sabit tutularak diğer parametrelerin çalışılmasına devam edilmiştir.

3.2. Karıştırma Sıcaklığının OTA Adsorbsiyonuna Etkisi

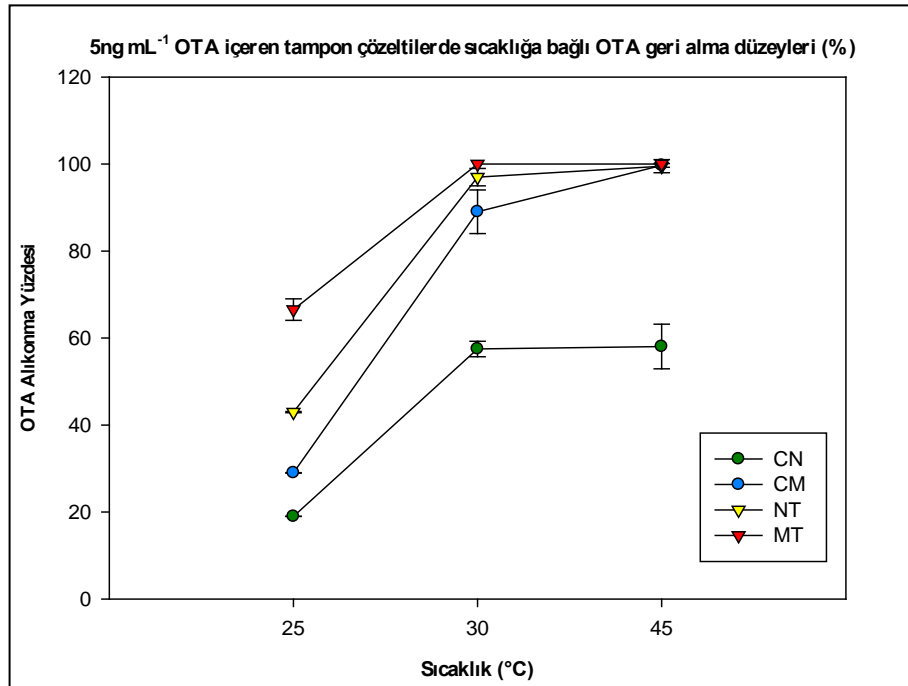
Farklı karıştırma sıcaklıklarının adsorbanlar tarafından tutuklanan OTA miktarları (%Geri alma düzeyi) üzerine etkisi Tablo 3 ve Tablo 4’te gösterilmiştir. Araştırma sonuçları, karıştırma sıcaklığı arttıkça ile tüm zeolit tipleri için OTA adsorbsiyon oranının önemli düzeyde arttığını ($p<0.05$) göstermiştir. Bu durum difüzyon hızının artması ile birlikte zeolit boşluklarına sıvı girişi ve bunun sonucu olarak OTA etkileşiminin artması şeklinde açıklanabilir.

Tablo 3. 5ng.mL⁻¹ OTA ve 5% zeolit içeren tampon çözeltilerde sıcaklığa bağlı OTA geri alma düzeyleri (%)

Sıcaklık (°C)	Adsorban Tipi			
	CN	CM	NT	MT
25	19.00 ^{aA} ±6.54	29.00 ^{aB} ±0.40	42.90 ^{aC} ±8.38	65.80 ^{aD} ±3.64
30	55.48 ^{bA} ±3.64	89.00 ^{bB} ±7.02	97.00 ^{bC} ±2.82	100.00 ^{bC} ±0.0
45	58.05 ^{bA} ±7.27	99.5 ^{cB} ±2.12	100.00 ^{bB} ±0.0	100.00 ^{bB} ±0.0

*: Sonuçlar 3 tekerrür ortalaması±Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

^{aA}:Küçük harfler sütunlar arası farklılıkları, büyük harfler satırlar arası farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 2. 5% Zeolit içeren tampon çözeltilerde sıcaklığa bağlı OTA geri alma düzeyleri

Literatürde sıcaklığın OTA adsorbsiyonuna etkisi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte Pasinli ve Henden (2013) DZ ve MZ adsorbanların Zearelenon adsorbsiyonu üzerine, karıştırma sıcaklığının etkisi olmadığını bildirmiştir. Araştırma sonuçları bu çalışmadan

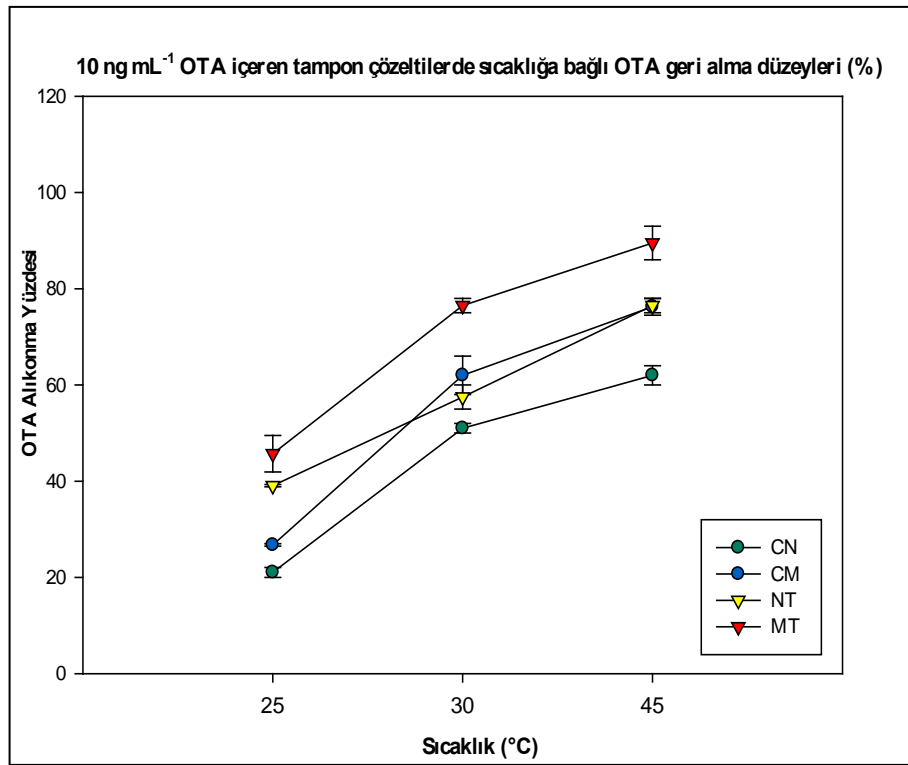
farklı çıkmıştır. 5 ng.mL^{-1} OTA içeren tampon çözeltiler için 30 dakika karıştırma süresi sonucunda 1-3 mm boyutundaki CN ve CM örneklerinde en yüksek adsorbsiyon düzeyleri 45°C gerçekleşmiş (Şekil 2), modifikasyon işleminin OTA adsorbsiyonunun önemli ölçüde arttırdığı ($p<0.05$) belirlenmiştir. Yüzey modifikasyonu, $100 \mu\text{m}$ boyutlu zeolit örnekleri için daha düşük sıcaklıklarda maksimum OTA adsorbsiyonuna ulaşılmasına olanak sağlamıştır (Şekil 3).

Tablo 4. 10 ng.mL^{-1} OTA ve 5% zeolit içeren tampon çözeltilerde sıcaklığa bağlı OTA geri alma düzeyleri (%)

Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Adsorban Tipi			
	CN	CM	NT	MT
25	21.04 ^{aA} \pm 1.47	26.8 ^{aB} \pm 0.35	39.1 ^{aC} \pm 0.33	45.7 ^{aD} \pm 4.55
30	51.00 ^{bA} \pm 1.41	62.50 ^{bAB} \pm 3.53	58.00 ^{bB} \pm 1.22	76.50 ^{bC} \pm 2.12
45	62.00 ^{cA} \pm 5.65	75.50 ^{cB} \pm 2.47	76.25 ^{cB} \pm 2.47	89.50 ^{cC} \pm 4.95

*: Sonuçlar 3 tekerrür ortalaması \pm Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

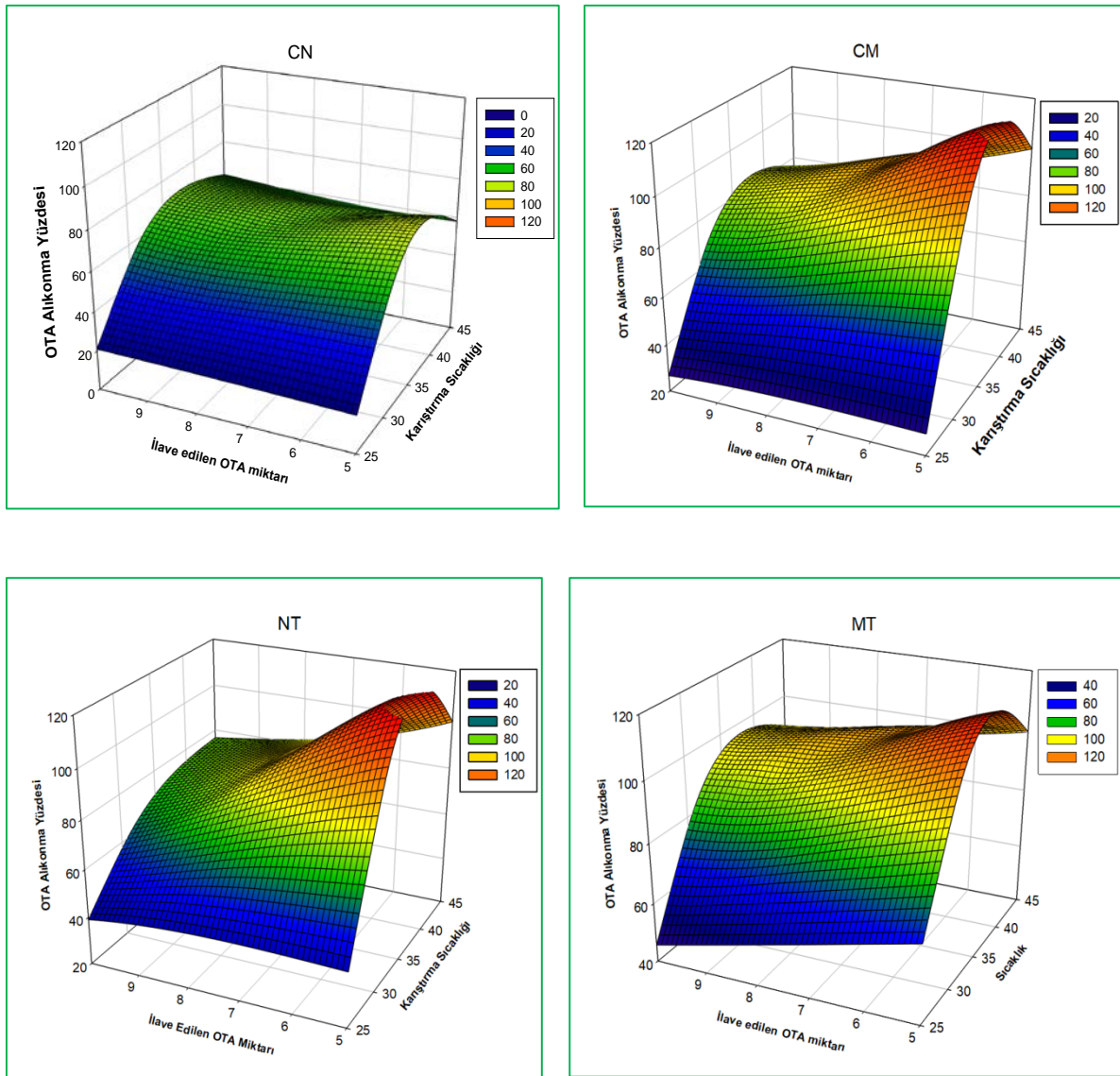
^{aA}: Küçük harfler sütunlar arası farklılıkları, büyük harfler satırlar arası farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 3. 5% Zeolit içeren tampon çözeltilerde sıcaklığa bağlı OTA geri alma düzeyleri

Karıştırma sıcaklığının ve tampon çözeltilere ilave edilen OTA miktarının doğal ve modifiye zeolit tiplerinin OTA alıkonma düzeylerine ortak etkisi Şekil 4'te gösterilmiştir. Buna göre, tampon çözeltilere ilave edilen OTA miktarı arttıkça, tüm zeolit tiplerinde OTA adsorbsiyon kapasitesinin

azaldığı, ancak karıştırma sıcaklığının adsorbsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Yüzey modifikasyonu uygulanmamış ve 1-3 mm boyutundaki CN örneklerinin OTA adsorbsiyon kapasitesinin hem 5 hem de 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözeltiler için oldukça düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. ODTMA ile DZ'lerde gerçekleştirilen modifikasyon işleminin çalışmanın bu kısmında da etkili olduğu görülmektedir. En yüksek OTA adsorbsiyon miktarlarının hem 5 hem de 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözeltiler için MT örneklerinde olduğu belirlenmiştir. Tampon çözeltideki OTA konsantrasyonunun artırılması adsorbsiyon düzeyinde azalmaya neden olmuş olsa da, özellikle yüzey modifikasyonu uygulanan zeolitlerin tampon çözeltideki OTA'yı önemli düzeyde alıkoyma kapasitesini artırdığı görülmektedir.



Şekil 4. Doğal ve modifiye zeolitlerin OTA alıkoyma düzeylerine tampon çözeltiye ilave edilen OTA miktarının ve sıcaklığın ortak etkisi. CN: 1-3 mm boyutlu doğal zeolit (Normal form); CM: 1-3 mm boyutlu modifiye zeolit (Modifiye form); NT: 100 µm boyutlu doğal zeolit (Normal toz form); MT: 100 µm boyutlu modifiye zeolit (Modifiye toz form)

3.3. İşlem Süresinin OTA Adsorbsiyonuna Etkisi

Farklı işlem sürelerinin adsorbanlar tarafından tutuklanan OTA miktarları (%Geri alma düzeyi) üzerine etkisi Tablo 5 ve Tablo 6'da gösterilmiştir.

Araştırma sonuçlarına göre, karıştırma süresinin artması adsorbsiyon miktarını tüm örnekler için önemli düzeyde ($p<0.05$) arttırmıştır. Yüzey modifikasyon işleminin 100% adsorbsiyona ulaşmayı hızlandırdığı görülmektedir (Şekil 5). Adsorban yüzey alanı daha büyük olan NT ve MT örnekleri karşılaştırıldığında, yüzey modifikasyonu yapılmış toz formundaki zeolitin 60 dakika karıştırma sonunda 100% adsorbsiyona ulaştığı, 100% adsorbsiyona ulaşmak için bu sürenin toz formundaki normal zeolit için 90 dakika olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5. 5 ng.mL⁻¹ OTA ve 5% zeolit içeren tampon çözeltilerde karıştırma süresine bağlı OTA geri alma düzeyleri (%)

Karıştırma Süresi (dk)	Adsorban Tipi			
	CN	CM	NT	MT
30	18.98 ^{aA} ±6.54	29.00 ^{aA} ±0.40	42.87 ^{aB} ±8.38	65.77 ^{aC} ±3.64
60	24.43 ^{aA} ±1.89	76.89 ^{bB} ±2.45	83.76 ^{bB} ±14.53	100.00 ^{bC} ±0.00
90	41.44 ^{bA} ±1.22	90.37 ^{cB} ±2.07	100.00 ^{cC} ±3.53	100.00 ^{bC} ±0.00
120	56.00 ^{cA} ±1.45	93.71 ^{dB} ±1.00	100.00 ^{cC} ±0.00	100.00 ^{bC} ±0.00

*: Sonuçlar 3 tekerrür ortalaması±Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

^{aA}:Küçük harfler sütunlar arası farklılıkları, büyük harfler satırlar arası farklılıkları ifade etmektedir.

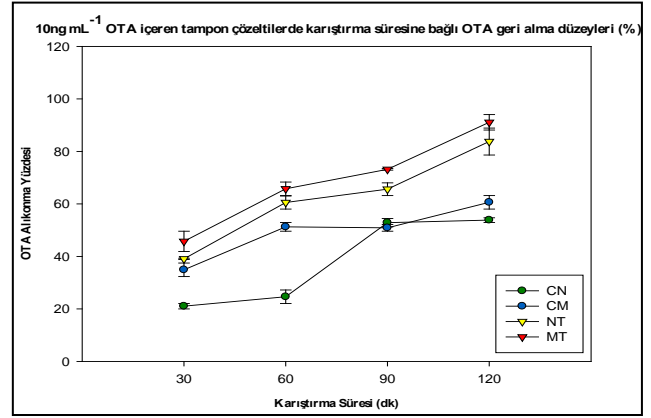
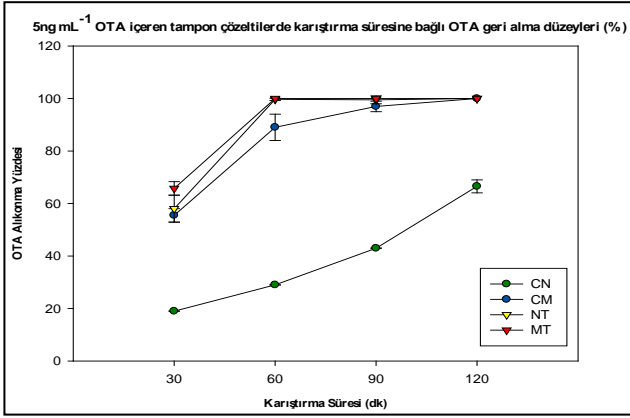
Daha büyük boyutlu olan (1-3 mm) normal ve modifiye zeolitlerde ise (CN ve CM) 120 dakika sonunda 100% adsorbsiyona ulaşılammıştır. Ancak bu örnekler için de yüzey modifikasyonu yapılmış örneklerde daha yüksek oranda ($p<0.05$) adsorbsiyon gözlenmiştir.

Tablo 6. 10 ng.mL⁻¹ OTA ve 5% zeolit içeren tampon çözeltilerde karıştırma süresine bağlı OTA geri alma düzeyleri (%)

Karıştırma Süresi (dk)	Adsorban Tipi			
	CN	CM	NT	MT
30	21.04 ^{aA} ±1.47	34.91 ^{aB} ±3.64	39.10 ^{aB} ±0.33	45.7 ^{aC} ±4.55
60	23.09 ^{aA} ±1.88	51.25 ^{bB} ±2.34	60.52 ^{bB} ±2.45	65.77 ^{bC} ±3.64
90	52.84 ^{bA} ±2.26	50.88 ^{bA} ±1.81	65.61 ^{bB} ±2.42	73.17 ^{cC} ±0.43
120	53.82 ^{bA} ±1.28	60.62 ^{cA} ±3.63	83.76 ^{cB} ±5.14	91.10 ^{dB} ±4.15

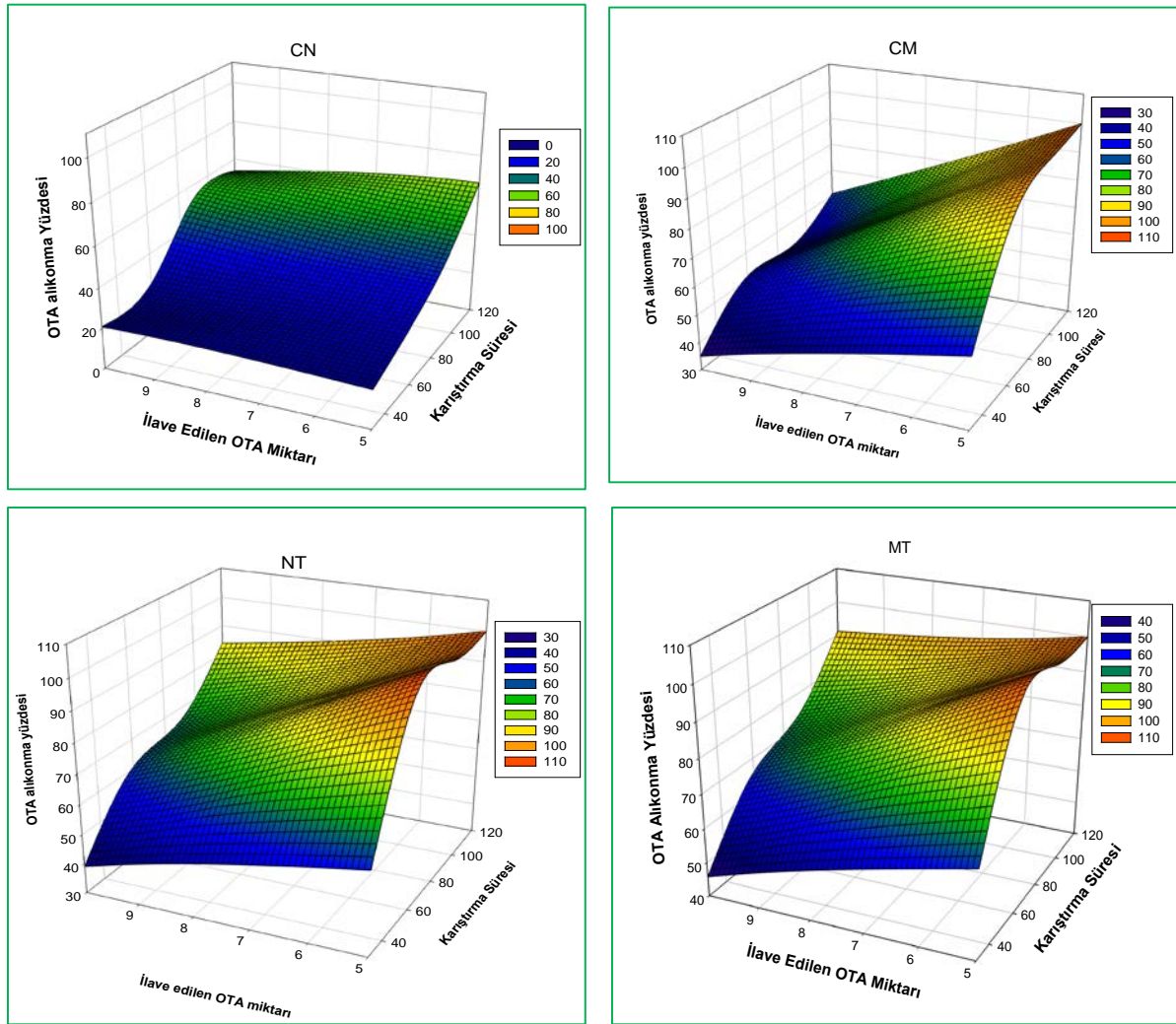
*: Sonuçlar 3 tekerrür ortalaması±Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

^{aA}:Küçük harfler sütunlar arası farklılıkları, büyük harfler satırlar arası farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 5. 5 ve 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözeltilerde karıştırma süresine bağlı OTA geri alma düzeyi (%)

Doğal ve modifiye zeolitlerin OTA alıkoyma düzeylerine tampon çözeltiliye ilave edilen OTA miktarının ve karıştırma süresinin ortak etkisi Şekil 6. da gösterilmiştir. Tampon çözeltiliye ilave edilen



Şekil 6. Doğal ve modifiye zeolitlerin OTA alıkoyma düzeylerine tampon çözeltiliye ilave edilen OTA miktarının ve karıştırma süresinin ortak etkisi. CN: 1-3 mm boyutlu doğal zeolit (Normal form); CM: 1-3 mm boyutlu modifiye zeolit (Modifiye form); NT: 100 µm boyutlu doğal zeolit (Normal toz form); MT: 100 µm boyutlu modifiye zeolit (Modifiye toz form)

OTA miktarı arttıkça, tüm zeolit tiplerinde OTA adsorbsiyon kapasitesinin azaldığı, ancak karıştırma süresinin arttırılmasının adsorbsiyon kapasitesini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Yüzey modifikasyonu uygulanmamış ve 1-3 mm boyutundaki CN örneklerinin OTA adsorbsiyon kapasitesinin hem 5 hem de 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözeltiler için diğer zeolit tiplerine kıyasla oldukça düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. ODTMA ile DZ'lerde gerçekleştirilen modifikasyon işlemi sonucunda OTA adsorbsiyonu hem 5 hem de 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren tampon çözeltilerde daha kısa sürede ve daha yüksek miktarlarda gerçekleşmiştir.

3.4. Üzüm Suyu Numune Denemeleri

Üzüm suyu denemelerinde, çalışmanın ilk üç bölümünde, adsorbanların OTA adsorbsiyonu için optimum tutuklama süre ve sıcaklıklarından yola çıkılarak, analizler gerçekleştirilmiştir. Buna göre, tüm zeolit tipleri için maksimum adsorbsiyonun belirlendiği miktar, karıştırma sıcaklığı ve sürenin sırasıyla 5%, 45 °C ve 120 dk olduğu görülmüştür. Ancak adsorbsiyon ortamı artık tampon değil de gerçek gıda ortamı olduğundan 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren üzüm suyuna 5% oranında zeolit ilave edilmiş, 30 dakika sürenin yetersiz olabileceği düşünülerek, 60, 90 ve 120 dk süresince 45 °C'de karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu proses sonunda elde edilen veriler Tablo 7 ve Şekil 5'te ifade edilmiştir.

Tablo 7. 10ng.mL⁻¹ OTA ve 5% zeolit içeren üzüm suyu örneklerinde OTA geri alma düzeyleri (%)

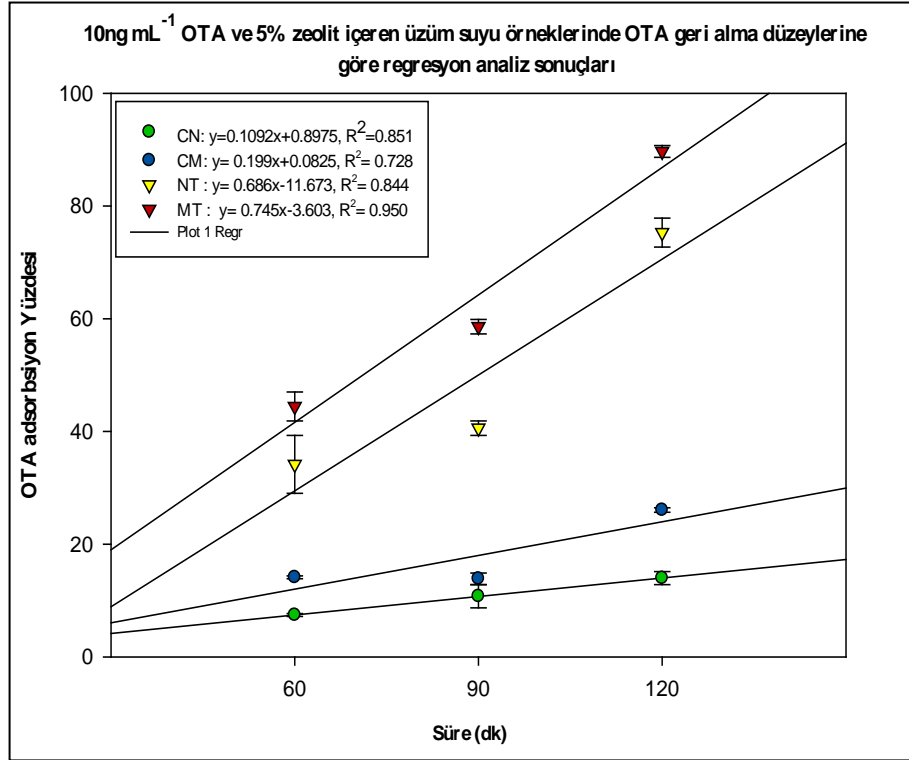
Karıştırma Süresi	Adsorban Tipi			
	CN	CM	NT	MT
60	7.43 ^{aA} ±0.37	14.12 ^{aA} ±0.36	34.17 ^{aB} ±7.26	44.45 ^{aC} ±3,63
90	10.78 ^{bA} ±2,90	13.86 ^{aA} ±1.45	40.60 ^{aB} ±1.81	58.60 ^{bC} ±1,82
120	13.99 ^{cA} ±1.63	26.07 ^{bB} ±0.55	75.30 ^{bC} ±3.63	89.68 ^{cD} ±1.48

*: Sonuçlar 3 tekerrür ortalaması±Standart Sapma şeklinde verilmiştir.

^{aA}:Küçük harfler sütunlar arası farklılıkları, büyük harfler satırlar arası farklılıkları ifade etmektedir.

Araştırma sonuçlarına göre, 100 µm boyutunda olan gerek normal gerekse de yüzey modifikasyonu uygulanmış toz formdaki zeolitler, 120 dakika karıştırma süresi sonunda en yüksek adsorbsiyon oranını gerçekleştirmiştir. Karıştırma işlem süresi arttıkça adsorbsiyon oranı önemli düzeyde (p<0.05) artmıştır. Zeolit boyutunun arması, OTA ile etkileşime giren yüzey alanının daralmasına, dolayısıyla da materyallerin adsorbsiyon kapasitenin önemli ölçüde azalmasına (p<0.05) neden olmuştur. Karıştırma işlem süresi arttıkça tüm örnekler için adsorbsiyon oranı önemli düzeyde artmıştır. En yüksek adsorbsiyon oranı 89.68%±1.48 ile MT örneğinde gerçekleşmiştir.

Üzüm suyu numunelerinin regresyon analiz sonuçları incelendiğinde, karıştırma süresi ile örneklerle ilave edilen zeolitlerin OTA adsorbsiyon düzeyleri arasında oldukça iyi bir korelasyon olduğu görülmektedir. Karıştırma süresinin artması ile yüzey alanı modifikasyon işleminin etkinliğinin fark edilir bir şekilde arttığı, modifikasyon uygulanmamış örneklerle kıyasla modifikasyon uygulanmış örneklerin adsorbsiyon düzeylerinin önemli düzeyde ($p<0.05$) daha iyi olduğu belirlenmiştir. En yüksek determinasyon katsayısı (R^2) en yüksek adsorbsiyon düzeyinin belirlendiği MT örnekleri için elde edilmiştir.



Şekil 5. 10ng.mL⁻¹ OTA ve 5% zeolit içeren üzüm suyu örneklerinde OTA geri alma düzeylerine göre regresyon analiz sonuçları

Üzüm suları için Türk gıda kodeksi ve Avrupa komisyonu tarafından OTA için belirlenen 2 ng.mL⁻¹ yasal limit değeri düşünüldüğünde, 10 ng.mL⁻¹ OTA içeren üzüm suyunun OTA içeriği 45 °C'de 120 dk karıştırma süresi sonunda limit değerinin altına düşerek yaklaşık 1.03 ng.mL⁻¹ düzeyine indirilebileceği belirlenmiştir. Bu sonuç, hâlihazırda meyve suyu sektöründe adsorban olarak kullanılan aktif kömüre alternatif olarak zeolitlerin de kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Araştırma sonuçlarına göre, tampon çözelti OTA miktarı arttıkça hem toz form hem de doğal zeolit adsorbsiyon kapasitelerinde azalma eğilimi gözlenmiştir. 1-3 mm'lik ve toz zeolit

örneklerindeki çalışmalara göre; yüzey alanı arttıkça adsorbsiyon kapasitelerinin arttığı belirlenmiştir. Kullanılan zeolit miktarı arttıkça adsorbsiyon kapasitesi artmıştır. Tampon denemelerinde 5% oranında ilave edilen zeolit miktarlarında maksimum adsorbsiyon elde edildiğinden, süre ve sıcaklık çalışmalarında bu oran kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonu adsorbsiyon süresini kısaltmıştır. Yüzey modifikasyonu yapılan zeolit normal zeolite göre adsorbsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. İşlem sıcaklığının artması adsorbsiyon kapasitesini iyileştirmiştir. 5% zeolit ilave edilmiş 10 ng.mL^{-1} ($10 \text{ } \mu\text{g/L}^{-1}$) OTA içeren üzüm suyu örneklerinde 120 dakika sonunda, gerek normal gerekse de modifiye zeolit 83-85% oranında ortamdaki OTA'yı adsorbe etmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yüzey modifikasyonu yapılmış olan zeolit sıcaklık artışı, süre artışı, miktar artışı gibi durumlarda normal zeolite oranla adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bununla birlikte, gerek doğal zeolit gerekse de modifiye zeolit uygulamaları sonucu üzüm suyunun kimyasal bileşiminde, özellikle zeolitlerin yüksek iyon değişim kapasitesi ve insan sağlığı açısından oldukça önemli olan fenolik bileşiklerin tutulumu gibi konular düşünüldüğünde, örneklerin mineral madde kompozisyonu ve fenolik bileşik kompozisyonunda meydana gelen değişimler bu çalışmada ortaya konulamamıştır. Bu çalışmanın ışığında, zeolitlerin kullanımı sonrası üzüm suyunda meydana gelebilecek mineral madde ve fenolik bileşik değişikliklerini ortaya koyacak yeni çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Üzüm sularında, Türk gıda kodeksi ve Avrupa komisyonu tarafından OTA için belirlenen 2 ng.mL^{-1} yasal limit değeri düşünüldüğünde, doğal ve modifiye zeolit, doğru miktar, işlem süresi ve sıcaklığı kullanıldığında, aktif karbona alternatif olarak doğal adsorban olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP, Proje No: FEN-BAP-A-140316-35) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Akova, Y., (2009). Kuru Üzüm, T. C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi Sektör Raporu, 2009.
- Battilani, P., Giorni, P., Pietri, A. (2003). Epidemiology of Toxin- Producing Fungi and Ochratoxin A Occurrence in Grape. *European Journal of Plant Pathology*, 109, 715–722.
- Battilani, P., Magan, N., Logrieco, A. (2006). European research on ochratoxin A in grapes and wine. *Int J Food Microbiol.* 111:2–4.
- Bilgin, Ö., Koç. B. (2013). Doğal zeolitlerin çevre kirliliği kontrolünde kullanımı. *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 6(1), 169-174.
- Breyden, W. L. (2007). Mycotoxins in The Food Chain: Human Health Implications, *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* (16), 95- 101.

- Cabaroğlu, T., Yılmaztekin, M. (2006, Kasım). Üzümün bileşimi ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Buldan Sempozyumu* (s. 999-1004). Denizli. Pamukkale Üniversitesi.
- Daković, A., Tomašević-Čanović, M., Rottinghaus, G., Dondur, V., Mašić, Z. (2003). Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite-heulandite tuff. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 30(1-2), 157-165.
- European Commission. (2006). Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (Text with EEA relevance). *Official Journal of the European Union*, No 1881.
- Jackson, L. S., Al-Taher, F. (2008). Factors Affecting Mycotoxin Productions in Fruits, *Mycotoxins in Fruits and Vegetables* (Barkai- Golan, R., Paster, N. Eds.), Academic Press, UK, pp75- 105.
- Jha, B., Singh, D. N. (2016). Fly ash zeolites, *Advanced Structured Materials*, Chapter 2, Basics of zeolites.
- Kabak, B., Var, I. (2014). Mikotoksinlerin Detoksifikasyonunda Adsorban Maddelerin Kullanımı. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 8,49-56.
- Lamprecht, M., Bogner, S., Steinbauer, K., Schuetz, B., Greilberger, J. F., Leber, B., Oberwinkler, T. (2015). Effects of zeolite supplementation on parameters of intestinal barrier integrity, inflammation, redoxbiology and performance in aerobically trained subjects. *Journal of the International Society of Sports Nutrition*, 12(1), 40.
- Malir, F., Ostry, V., Pfohl-Leszkowicz, A., Malir, J., & Toman, J. (2016). Ochratoxin A: 50 years of research. *Toxins*, 8(7), 191.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment—how effective is their use. *Water treatment*, 5, 81-112.
- Mercurio, M., Mercurio, V., de'Gennaro, B., de'Gennaro, M., Grifa, C., Langella, A., Morra, V. (2010). Natural zeolites and white wines from Campania region (Southern Italy): a new contribution for solving some oenological problems. *Periodico di Mineralogia*, 79(1), 95-112.
- Narayanasamy, P. (2006). *Postharvest Pathogens and Disease Management*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 582p, 2006.
- Pasinli T., Henden E. (2013). Solid Phase Extraction of Zearalenone (ZEN) from Beer Samples Using Natural Zeolite Clinoptilolite and Organo-Zeolites Prior to HPLC Determination. *Ekoloji* 22(89): 57-66.
- RASSF, 2020: <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/?event=searchResultList> (Erişim Tarihi, Ekim 2020)
- Seo, J. A., Yu, J. H. (2005). *Toxigenic Fungi and Mycotoxins*. In Handbook of Industrial Mycology, Edited by Z. An., Marcell Dekker Inc, 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, 749p.
- Sherif, S. O., Salama, E.E., & Abdel-Wahhab, M. A. (2009). Mycotoxins and child health: The need for health risk assessment. *International journal of hygiene and environmental health*, 212(4), 347-368.
- Tomašević-Čanović, M., Daković, A., Rottinghaus, G., Matijašević, S., & Đuričić, M. (2003). Surfactant modified zeolites—new efficient adsorbents for mycotoxins. *Microporous and mesoporous materials*, 61(1), 173-180.
- Top, A., Ülkü, S. (2004). Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*, 27, 13-19.
- Var, I., Kabak, B., Erginkaya, Z. (2008). Reduction in ochratoxin A levels in white wine, following treatment with activated carbon and sodium bentonite. *Food Control*, 19(6), 592-598.
- Varga, J., Kocsubé, S., Péteri, Z., Vágvölgyi, C., Tóth, B. (2010). Chemical, physical and biological approaches to prevent ochratoxin induced toxicoses in humans and animals. *Toxins*, 2(7), 1718-1750.
- Wasielowski, S., Rott, E., Minke, R., Steinmetz, H. (2018). Evaluation of different clinoptilolite zeolites as adsorbent for ammonium removal from highly concentrated synthetic wastewater. *Water*, 10(5), 584.
- Zimmerli, B., Dick, R. (1996). Ochratoxin A in table wine and grape-juice: occurrence and risk assessment. *Food Addit. Contam.* 13:655–668.

***Viscum Album* (Ökse Otu) Ekstrelerinin Antimikrobiyal, Antioksidan ve Antidiyabetik Etkilerinin Belirlenmesi**

Dorukhan KÖSEOĞLU¹, Filiz Gökçenaz YİĞİT², Gülüşan TUNCAY³, Kadriye ÖZCAN^{4*}

Öz

Doğada bulunan birçok bitki, fenolik bileşik yönünden zengin olup doğal antioksidan ve antimikrobiyal özellikler taşımaktadır. Bu nedenle, bitkiler biyoteknolojik alanda önem kazanmaya ve kronik hastalıkların tedavisi için alternatif kaynak olarak tercih edilmeye başlanmıştır. Günümüzde önemli bir sağlık sorunu olan diyabet hastalığının tedavisinde anti-diyabetik özellik taşıyan bitkilerin kullanılabilirliği düşünülmektedir. Bu özelliğinden dolayı bitkiler, son yıllarda araştırmacıların odak konusu haline gelmiştir. Bu bitkilerden birisi olan ve birçok hastalığın tedavisinde kullanılan ökse otunun (*Viscum album*), diyabet hastalığının tedavisi için de etkili olabileceği düşünülmüştür. Bu sebeple, bu çalışmada Artvin Arhavi bölgesinden toplanan armut ağacı üzerinde yetişen ökse otu bitkisinin üç farklı çözücü (kloroform, aseton, etanol) ile hazırlanmış ekstrelerinin fenolik ve flavonoid madde, antioksidan kapasite, antimikrobiyal aktivite ve enzim inhibisyon aktivite tayinleri yapılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında günümüzde yüksek bir biyolojik aktiviteye sahip olan ökse otu bitkisinin ilaç endüstrisinde kullanım potansiyelinin olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: *Viscum album*, antimikrobiyal, antioksidan, enzim inhibisyon, diyabet.

Determination of Antimicrobial, Antioxidant and Antidiabetic Effects of *Viscum Album* (Mistletoe) Extracts

Abstract

Many plants in nature are rich in phenolic compounds and have natural antioxidant and antimicrobial properties. Therefore, plants have started to gain importance in the biotechnological field and are preferred as alternative sources for the treatment of chronic diseases. Today, it is thought that herbs with antidiabetic properties can be used in the treatment of diabetes, which is an important health problem. Because of this feature, plants have become the focus of researchers in recent years. It is thought that the mistletoe (*Viscum album*), which is one of these plants and used in the treatment of many diseases, can also be effective for the treatment of diabetes. For this reason, in this study, phenolic and flavonoid substance, antioxidant capacity, antimicrobial activity and enzyme inhibition activity of extracts prepared with three different solvents (chloroform, acetone, ethanol) of mistletoe grown on pear tree collected from Artvin Arhavi region were investigated. When the results obtained from the study are taken into consideration, it can be said that the mistletoe plant, which has a high biological activity today, has a potential of use in the pharmaceutical industry.

Keywords: *Viscum album*, antimicrobial, antioxidant, enzyme inhibition, diabetes.

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Giresun, Türkiye, koseogludorukhan@gmail.com

²Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Giresun, Türkiye, gkcnzyiit@gmail.com

³Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Giresun, Türkiye, glsn.tuncay@hotmail.com

⁴Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Giresun, Türkiye, kadriye.ozcan@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-4497-7417>

²<https://orcid.org/0000-0001-9361-8296>

³<https://orcid.org/0000-0002-3972-241X>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-4913-6035>

1. Giriş

Doğada bulunan birçok bitki, hastalıkların tedavisinde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılmıştır ve kullanılmaya devam edilmektedir. Şifa amaçlı kullanılan bu bitkilerden bir tanesi de ökse otu (*Viscum album*)'dur. Ökse otu, *Santalales* takımı, *Loranthaceae* familyasına ve *Viscum* cinsine bağlı olup köknar, çam, ladin, armut, vişne, kiraz, kabak ağaçları gibi ağaçlar üzerinde yetişen dört mevsim boyunca yeşil olan yarı asalak bir bitkidir (Shinde ve ark., 2012). Günümüze kadar yapılmış olan bilimsel çalışmalar *Viscum album* bitkisinde, lektin (Wagner ve ark., 1986), viskotoksin, fenilpropan, lignan, flavonoid (Fukunaga ve ark., 1983), alkaloid ve poliholozit (Khivaja ve ark., 1986) gibi çeşitli etken maddelerinin varlığı tespit edilmiştir.

Ökse otu, bakteri ve küf gibi mikroorganizmaların gelişmelerini engelleyerek antimikrobiyal özellikler sergilemekle birlikte, serbest radikaller tarafından oluşturulabilecek oksidatif etkiyi ortadan kaldırarak hücre hasarını engelleyebilen antioksidan özelliğe de sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı kanser ve kardiyovasküler hastalıklarının tedavisinde de kullanılmaktadır (Barney ve ark., 1998; Ergun ve ark., 1994).

Diyabet hastalığı hem insülin üretimi yetersizliği hem de insüline dirençten kaynaklanan yüksek kan glukoz düzeyi ile karakterize edilen kronik bir hastalıktır (Alberti ve Zimmet, 1998). Günümüzde epidemik bir hastalık haline gelmiş olan diyabet hastalığına yakalanan kişi sayısı, hızlı nüfus artışı, nüfusun yaşlanması, şehirleşme, obezite ve fiziksel inaktivite prevalansının artması nedeniyle giderek artmaktadır (Çubuk ve İnce, 2015). Hastalığın tedavisinde etkili yaklaşımlardan biri, karbohidratların monomerlerine hidrolizini azaltmaktır. Bu işlem, α -amilaz ve α -glukosidaz gibi karbohidrat hidrolizinden sorumlu anahtar enzimlerin aktivitesinin inhibe edilmesiyle başarılabilir. α -amilaz, nişastada bol miktarda bulunan uzun zincirli karbohidratlar olan amiloz ve amilopektinin hidrolizinden sorumludur. α -amilaz aktivitesinin bir sonucu olarak salınan serbest glukoz molekülleri bağırsaktan emilir ve kan dolaşımına geçer. Bu kan şekeri seviyelerinin yükselmesine neden olur. Bu enzimin inhibisyonu, serbest glukoz moleküllerinin oluşumunu azaltacağından, kan dolaşımına giren glukoz miktarı da azalır (Laube, 2002). Bazı bitki ekstreleri α -amilazı inhibe eder ve glukozun emilimini geciktirerek diyabet hastalığının yönetimine etki etmektedir. Bu nedenle, bitkilerde bulunan anti-diyabetik aktivitenin tespiti için bitkilerdeki fitokimyasalların saptanması, izolasyonu ve saflaştırılması, araştırmacıların son yıllarda odaklandığı bir alan haline gelmiştir.

Tıbbi bitkilerin diyabet hastalığının tedavisi için araştırılmasının bir diğer büyük nedeni ise diyabet hastalığının tedavisinde kullanılan birçok yan etkiye sahip oral anti-diyabetik ajanlar yerine kullanılacak alternatif olarak düşünülmeleridir (WHO, 1980). Kullanılan sentetik veya yarısentetik anti-diyabetik ilaçların glukoz kontrolünü sağladığı, fakat hastalığın ilerlemesini durdurma konusunda etkilerinin sınırlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca bu ilaçların hipoglisemi,

iştahsızlık, bulantı, kusma, tıkanma ikteri, hematolojik sistem etkileri, deri lezyonları, uygunsuz ADH sekresyonu, troidde iyot alımının azalması gibi yan etkileri tespit edilmiştir (Duman ve Keser, 2018). Bu ilaçlara alternatif olarak bitkisel kaynaklı ajanların kullanılmasına olan yönelim çeşitli araştırmalar sonucunda oksidatif DNA hasarının ve birçok hastalığın tedavisinde *V. album* bitkisinin diyabet hastalığının kontrolünde de kullanılabileceğini düşündürmüştür. Çalışmamızda bu amaçla Artvin-Arhavi bölgesinden toplanan armut ağacı üzerinde yetişmiş olan ökse otu (*V. album*) bitkisinin toplam fenolik ve flavonoid madde içeriği, antioksidan kapasite, antimikrobiyal aktivite ve anti-diyabetik etkinliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitkilerin Toplanması

Tez çalışmasında armut ağacı üzerinde yaşamsal faaliyet gösteren ökse otu kullanılmıştır. Bitki Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yer alan Artvin ilinin Arhavi ilçesine bağlı olan Tepeyurt Köyü sınırları içerisinde 24 Ağustos 2019 tarihinde toplanmış, gölgede kurutulmuştur.

2.2. Bitki Ekstrelerinin Eldesi

Kurutulmuş bitki örnekleri, öğütücü yardımıyla öğütülerek analizler için uygun hale getirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için toz hale getirilen örnekler üç farklı çözügen kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Çözügen olarak farklı polaritelere sahip olan etanol, aseton, kloroform kullanılmıştır. İşlem için öncelikle beş gram tartılan örnekler 100 ml çözügen ile 125 rpm 37°C'yi aşmayacak şekilde gece boyunca çalkalayıcı inkübatörde bekletilmiştir. Daha sonra örnekler filtre kâğıdı kullanılarak bitki kısımlarından arındırılmıştır. Elde edilen süzüntüden çözücüyu uzaklaştırmak için vakum altında 37°C'yi geçmeyecek sıcaklıkta evaporasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ekstratlar ileri çalışmalar için -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

2.3. Toplam Fenolik İçerik Tayini

Ekstrelerin toplam fenolik içeriği Folin-Ciocalteu yönteminde (Slinkard ve Singleton, 1977) bazı değişiklikler yapılarak mikropalakalarda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Acet ve Özcan, 2018). Reaksiyon için ilk olarak 31.25 µl ekstre, 125 µl folin reaktifi ve sodyum karbonat ile toplam hacim 250 µl olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve 750 nm'de spektrofotometre ile okuma yapılarak sonuçlar gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g ekstre) olarak hesaplanmıştır.

2.4. Toplam Flavonoid Bileşen Tayini

Ekstrelerin, toplam flavonoid madde miktarı, alüminyum nitrat kolorimetrik yönteminde bazı değişiklikler yapılarak mikropalakalarda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Moreno vd., 2000). Ökse otu ekstraktları ve seyreltmeleri yapılan çözeltilerden 30 µl alınarak sırasıyla 80 µl metanol, 6 µl % 10 alüminyum klorür, 6 µl potasyum asetat ve 125 µl ultra saf su ilave edilmiş ve oda sıcaklığında karanlık ortamda reaksiyonun gerçekleşmesi için 30 dakika beklenilmiştir. Reaksiyon sonunda 415 nm dalga boyunda mikropalaka okuyucuda okuma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kuersetin eşdeğeri olarak (mg QE/g ekstre) hesaplanmıştır.

2.5. ABTS Radikali Giderme Tayini

Ekstrelerin ABTS radikalini süpürme etkinliği yöntem üzerinde küçük değişiklikler yapılarak belirlenmiştir (Re ve ark., 1999). 80 µl örnek ve örneğin üzerine 160 µl DPPH çözeltisi pipetlenmiştir. Daha sonra altı dakika karanlık ortamda bekletilen karışımın etanol çözeltisine karşı 750 nm'de ölçümü yapılmıştır. Sonuçlar troloks eşdeğeri (mg TE/g ekstre) olarak hesaplanmıştır.

2.6. DPPH Radikali Süpürme Aktivite Tayini

Ekstrelerin DPPH radikali giderme özelliği, mikropalaka kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Kirby ve Schmidt, 1997). 125 µl örnek ve örneğin üzerine 125 µl DPPH çözeltisi pipetlenerek mikropalakada 490 nm'de metanol çözeltisine karşı okuma yapılmıştır. Sonuçlar troloks eşdeğerliği (mg TE/g ekstre) olarak hesaplanmıştır.

2.7. Disk Difüzyon Yöntemi

Ekstrelerin konsantrasyon stokları kullanılarak disk difüzyon yöntemiyle antimikrobiyal aktivite tayin yapılmıştır (CLSI, 2017). İlk olarak mikroorganizmalar seyreltilmiştir (0.5 McFarland). Hazırlanan mikroorganizmalar eküvyon kullanılarak MHA petri üzerine yayma ekimle uygulanmıştır. Daha sonra ekimi yapılan petrilere boş diskler yerleştirilmiştir. Disklere 20 µl ekstre uygulanmış ve besiyeriye difüze olması için 4°C'de 2 saat bekletilmiştir. Petriler iki gün boyunca 37°'de inkübasyona bırakılmış ve süre sonunda disklerin çevresinde oluşan inhibisyon zon çapı cetvel yardımıyla ölçülmüştür.

2.8. Minimum İnhibisyon Konsantrasyon Değerinin Belirlenmesi

Disk difüzyon yönteminde inhibisyon zonu oluşturan mikroorganizmalar kullanılarak ekstrelerin MİK değerleri belirlenmiştir (CLSI, 2017). Test organizmaları (*Proteus vulgaris* ATCC 13315, *Yersinia pseudotuberculosis* ATCC 911, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27583, *Bacillus cereus* RSKK 709, *Escherichia coli* ATCC 29998, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *Candida tropicalis* NRLL YB-366, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212) konsantrasyonları 0.5 McFarland bulanıklığına seyreltilmiştir. Öncelikle, MHB besiyeri mikropkaya kuyucuklarına aktarılmış ve daha sonra ilk kuyucuğa bitki ekstreleri eklenerek seri dilüsyon işlemi uygulanmıştır. Son olarak her kuyucuğa mikroorganizma eklenmiş ve 37°de 48 saat boyunca inkübe edilerek mikroorganizma büyümesini engelleyen en düşük konsantrasyon değeri saptanmıştır.

2.9. α -amilaz Aktivite Tayini

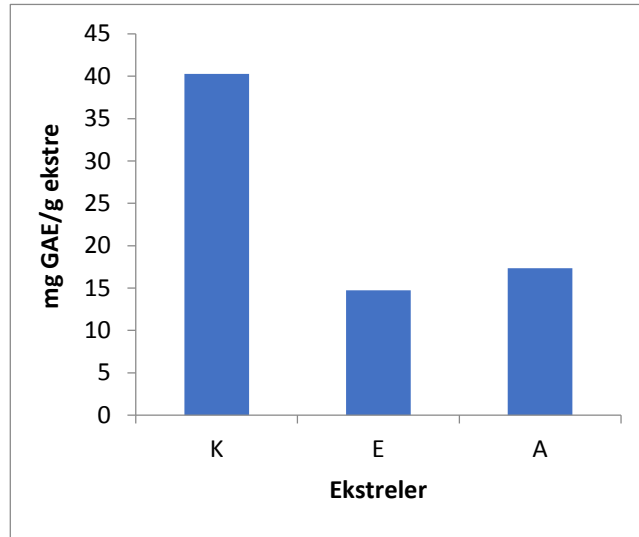
Ekstrelerin α -amilaz inhibisyon aktivitesinin saptanmasında İKI yöntemi esas alınmıştır (Yang ve ark., 2012). Öncelikle, 25 μ l örnek, 50 μ l α -amilaz çözeltisi ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım 10 dakika boyunca 37°C'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi dolduktan sonra nişasta çözeltisi (50 μ l %0.05) ilave edilerek reaksiyonun başlaması sağlanmıştır. Karışım tekrar 37°de inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon süresi bittikten sonra reaksiyonu durdurmak için karışıma 50 μ l HCl (1 M) ve 200 μ l potasyum iyodür çözeltisi ilave edilmiştir. 630 nm'de spektrofotometrik ölçüm yapılmış ve sonuçlar akarboz eşdeğerliği (mmol ACAE/g ekstre) olarak hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Ülkemiz sınırları içerisinde bir tür ve bu türe bağlı üç alt türü içeren *V. album* bitkisi armut, köknar, ayva, elma gibi farklı ağaçlar üzerinde yaşamsal faaliyetini idame ettiren yarı parazit bir bitkidir (Gölse, 1955; Hofstetter, 1985; Miller, 1982; Nagl ve ark., 1989). *V. album* yaşamını devam ettirdiği bitkilerin su ve organik maddelerini ksilem aracılığıyla kullanır. *V. album*'un göstereceği kimyasal özellikler yarı parazit olarak bulunduğu ağacın türüne göre değişiklik gösterebilmektedir (Calder ve ark., 1983). Ayrıca günümüzde birçok sağlık sorununun tedavisinde kullanılan *V. album*'un Orta Çaę'da yazılmış olan birçok şifalı bitkiler kitabında da dalak yetmezliği, kısırlık, nefes darlığı, doğum hastalıklarının tedavisinde kullanıldığı belirtilmiştir (Franz, 1985; Bock ve ark., 2004). Tez çalışmasında Artvin'in Arhavi ilçesine bağlı 252 m yüksekliğine sahip Tepeyurt köyünden toplanan armut ağacı üzerinde yetişmiş olan *V. album* bitkisinin farklı çözgenler kullanılarak elde edilen ekstrelerinin toplam fenolik ve flavanoid madde miktarları, amilaz enzim inhibisyonları,

antioksidan özellikleri ve antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir. Farklı çözümlerin ekstraksiyon işlemini etkileyeceği ve buna bağlı olarak çalışmanın sonucuna tesir edecekleri ve ayrıca kullanılan farklı çözümlerin sonuçlara pozitif veya negatif olarak nasıl bir etkide bulunacağını saptanması amacıyla birden fazla çözümler kullanılmıştır. Yürütülen çalışmada analizi yapılan ekstraktlar polarite değerleri birbirinden ayrı olan üç çözümler kullanılarak elde edilmiştir.

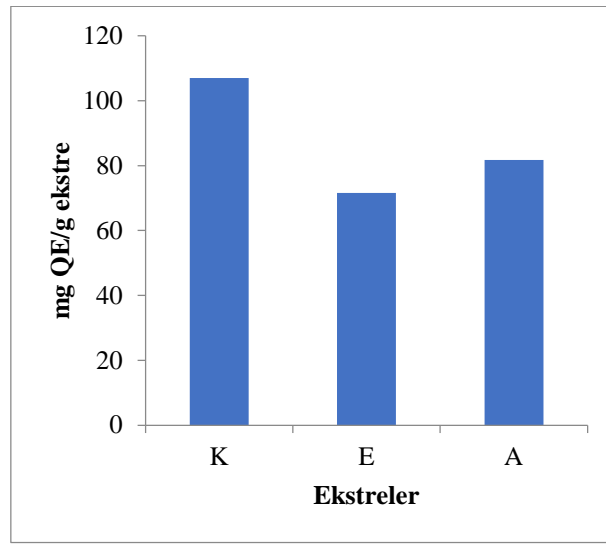
Toplam fenolik madde içeriğinin belirlenmesinde Folin–Coicalteu yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1’de gösterilmiştir. En yüksek toplam fenolik madde kloroform ekstresinde (40.27 ± 0.23 mg GAE/g ekstre) gözlemlenmiştir. Diğer iki çözümlerde de fenolik miktar gözlemlense de kloroforma kıyasla oldukça düşüktür. Yapılan bir çalışmada farklı ağaçlar (*Sorbus aucuparia* L., *Populus nigra* L., *Malus domestica*) üzerinde yetişmiş olan ökse otu bitkisinin metanol ekstraktlarının içerdiği fenolik madde miktarları saptanmıştır. Sırasıyla saptanan değerler şu şekildedir; 9.66 ± 0.28 , 10.43 ± 0.20 , 6.71 ± 0.32 mg GAE/g ekstre. Yapılan bir başka çalışmada ise Yıldız ve arkadaşları (2019) Trabzon bölgesinde yetişen ökse otu metanol ekstresinin toplam fenolik içeriğini 6.114 mg GAE/g ekstre olarak saptamıştır. Çalışmamızda kullanılan ökse otu armut ağacı üzerinde yetişmiştir. Literatürde bulunan verilerle kıyaslandığında bitkinin yetişmiş olduğu ağacın ve bölgenin bitkinin fenolik içeriğine etkisi olduğu söylenebilir. Ayrıca çözümler olarak çalışmamızda kullanılan kloroformun diğer çalışmaya kıyasla daha iyi bir etkiye sahip olduğu görülmektedir (Pietrzak ve ark., 2017).



Şekil 1. Ekstrelerin mg GAE/g ekstre eşdeğerlik değerlikleri

Örneklerin toplam flavanoid içeriklerini tespit etmek için flavanoid grubuna bağlı olan bir flavanol olan kuersetin eşdeğerlik miktarının belirlenmesi temel alınmıştır. Kuersetinin önemli ölçüde antioksidan özelliğinin olduğu bilinmektedir. Ayrıca araştırmacılar için kuersetin, kansere karşı çözüm olarak umut kaynağıdır (Nam ve ark., 2016). Çalışmamızda ökse otu bitkisi etanol,

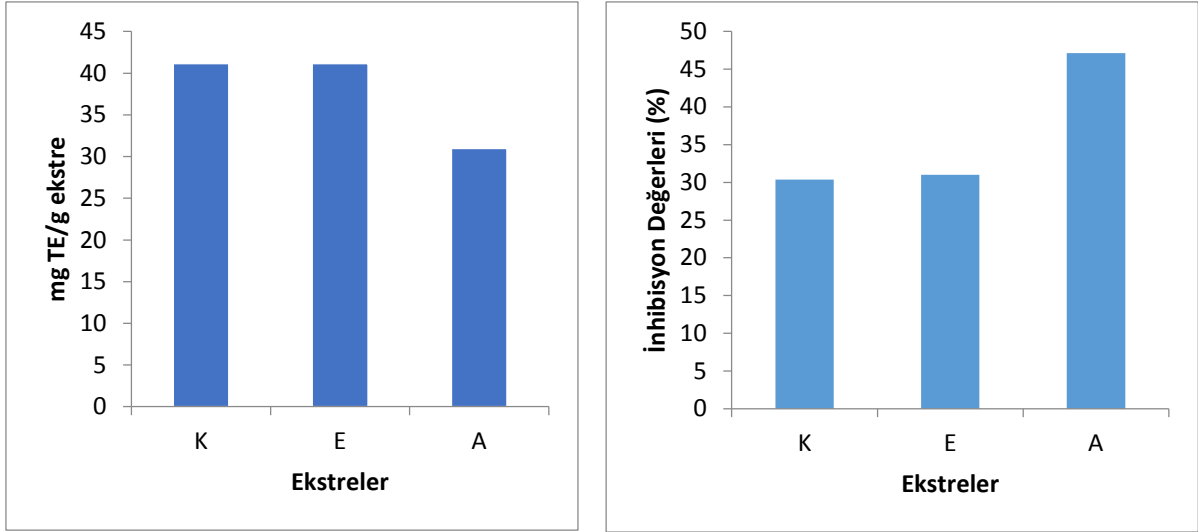
kloroform ve aseton olmak üzere üç farklı çözücü ile muamele edilmiş ve toplam flavanoid içerikleri (mg QE/g ekstre) belirlenmiştir (Şekil 2). Yapılan analizler sonucunda sırasıyla toplam flavanoid içeriği 71.61 ± 5.93 , 106.94 ± 12.28 , 81.74 ± 8.69 mg QE/g ekstre olarak belirlenmiştir. Yıldız ve arkadaşları (2019) Trabzon bölgesinden toplamış oldukları *V. album* ile yapmış oldukları çalışmada %99 metanol ile muamele edilen ökse otu bitkisinin flavanoid içeriğini 2.73 mg QE/g ekstre olarak saptamıştır. İki ayrı çalışmada belirlenen değerler birbirinden oldukça farklıdır. Bu durum toplanan ökse otu bitkisinin farklı bölgelerden toplanmış olması ve buna bağlı olarak fitokimyasal içerikteki değişiklikten kaynaklandığını söylenebilir. Ayrıca kullanılan farklı çözücülerin de alınan sonuçlarda etkisi göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 2. Örneklerin mg QE/g ekstre eşdeğerlikleri

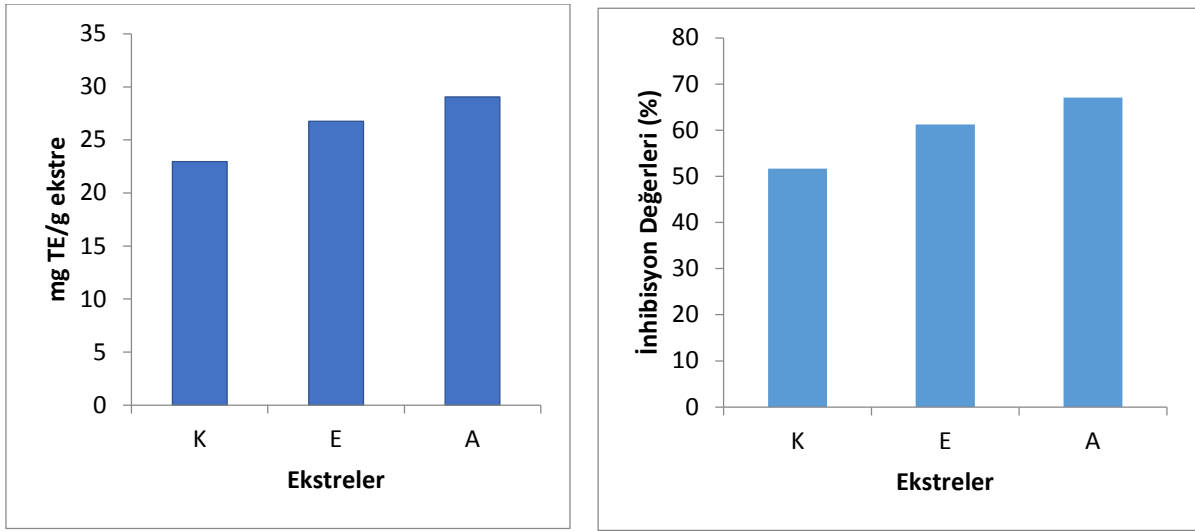
Ökse otu ekstralarının antioksidan özelliklerinin belirlenmesinde DPPH ve ABTS yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan tayin sonucunda sonuçlar mg TE/g ekstre ve % inhibisyon değerleri olarak Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmiştir. DPPH analizi sonucunda troluks eşdeğerliği kloroform ve etanol örneklerinin değerleri birbirlerine oldukça yakın çıkmıştır ve değerler sırasıyla 41.14 mg TE/g ekstre ve 41.13 mg TE/g ekstre şeklindedir. % inhibisyon değerlerine bakıldığında ise kloroform ekstresinin %75.96 gibi oldukça yüksek bir değere sahip olduğu söylenebilir. Uçar ve arkadaşları (2006) yapmış oldukları çalışmada farklı ağaçlar üzerinde yetişen ökse otlarının metanol ekstralarının DPPH radikal giderimi % inhibisyon değerlerini saptamıştır. Alınan % inhibisyon sonuçları 59.52-95.12 değerleri arasında değişkenlik göstermektedir. Yaptığımız çalışmada armut ağacı üzerinde yetişmiş *V. album*'un % inhibisyon değerleri 47.12-30.39 aralığındadır. Uçar ve arkadaşları (2006)'nın yaptığı çalışmayla mukayese edildiği zaman armut ağacı üzerinde yetişen *V. album* bitkisi için etanol, kloroform ve aseton ekstralarının daha düşük troluks eşdeğerliğine sahip olduğu görülmektedir.

Sonuçların birbirinden farklı çıkmasının nedeninin ökse otunun konukçusu olduğu bitkiye bağlı olarak fitokimyasal özelliklerinin de değişkenlik göstermesi olabilir.



Şekil 3. Örneklerin ABTS metodu sonuçları kullanılarak hesaplanmış troloks eşdeğerliği ve % inhibisyon değerleri

Yapılan bir diğer antioksidan kapasitesi tayin yöntemi olan ABTS analizinde ise mg TE/g ekstre olarak hesaplanan sonuçlarda kloroform, aseton ve etanol örneklerinin sonuçları birbirlerine yakın olmak ile birlikte en yüksek aktiviteye sahip ekstre 29.05 mg TE/g ekstre değeri ile aseton ekstresidir. Troloks eşdeğerliği yüksek olmasına karşın % inhibisyon değerlerine bakıldığında en yüksek inhibisyon etkisine sahip olan örnek aseton örneğidir (%67.06). Roman ve arkadaşları (2009) *V. album* bitkisinin ABTS tayininde saflaştırma basamağında milipor membran yöntemini temel alarak troloks eşdeğerlik tayini yapmıştır. Çözücü olarak distile su kullanılan örneğin troloks eşdeğerliği 241.37 $\mu\text{mol/ml}$ hesaplanmıştır. Yaptığımız çalışmada elde edilen eşdeğerlik değerlerinin bu çalışmaya göre daha düşük olduğu söylenebilir. Bu durumun sebebi ekstraksiyon basamağında çalışmamızdan daha farklı yöntemleri kullanması ve buna bağlı olarak daha yüksek bir değer elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4. Örneklerin DPPH metodu sonuçları kullanılarak hesaplanmış troloks eşdeğerliği ve % inhibisyon değerleri

Ekstrelerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesinde disk difüzyon ve mikrodilüsyon yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen disk difüzyon verileri Tablo 1’de ve MİK değerleri ise Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 1. Örneklerin disk difüzyon yöntemi sonuçları

Ekstreler ve Antibiyotik	İnhibisyon Çapları (mm)			
	Kloroform	Etanol	Aseton	Gentamisin
Gram (+) organizmalar				
<i>B. cereus</i>	12	11	10	25
<i>L. monocytogenes</i>	-	-	-	23
<i>S. epidermidis</i>	10	11	11	28
<i>E. faecium</i>	-	-	-	18
MRSA	-	-	-	25
<i>E. faecalis</i>	8	-	-	11
Gram (-) organizmalar				
<i>V. parahaemolyticus</i>	-	-	-	23
<i>P. aeruginosa</i>	-	-	8	26
<i>E. coli</i>	-	-	8	26
<i>P. vulgaris</i>	12	12	11	29
<i>S. typhimurium</i>	-	-	-	28
<i>Y. pseudotuberculosis</i>	11	12	10	24
Maya				
<i>C. tropicalis</i>	-	-	10	-

Disk difüzyon yönteminde kloroform ekstresi *B. cereus* ve *P. vulgaris* bakterilerine karşı en yüksek inhibisyon etkisi göstermiştir. Göstermiş oldukları etkiye bağlı olarak zon çapları sırasıyla 12 ve 11 mm’dir. Ekstre maya türüne karşı herhangi bir inhibisyon özelliği gösterememiştir. Etanol ekstresinde ise *P. vulgaris* ve *Y. pseudotuberculosis* bakterilerine karşı inhibisyon özelliği en üst seviyededir. Oluşan inhibisyon çapları ise ikisi içinde 12 mm’dir. Son olarak asetone ekstresinde ise elde edilen en yüksek zon çapı *P. vulgaris* ve *S. epidermidis* bakterilerine karşıdır. Gözlemlenen zon

çapı ise 11 mm'dir. Üç ekstreninde ortak olarak Gram (-) bakteri olan *P. vulgaris*'e karşı bir inhibisyon etkisine sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca üç ayrı ekstre ele alındığında maya türüne karşı tek etkinin aseton ekstresinde olduğu saptanmıştır.

Ertürk ve arkadaşları (2003), yapmış oldukları çalışmada aynı yöreden toplanmış olan *V. album* bitkisinin n-hekzan ekstresinin antimikrobiyal aktivitesini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda birçok mikroorganizmaya karşı benzer sonuçlar alınsa da bazı mikroorganizmalara karşı inhibisyon çapları çalışmamızdan çok daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebinin, çalışmalarda kullanılan farklı çözücülerden ve test uygulamalarında kullanılan ekstre miktarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Yapılan başka bir çalışmada ise Kumar ve arkadaşları (2004) mango ağacı üzerinde yetişen ökse otunun antimikrobiyal aktivitesini saptamak için etanol ile ekstrete edilmiş örneğe disk difüzyon yöntemi uygulamıştır. Bu iki çalışmada, etanol ile ekstrakte edilmiş ökse otu örneklerinin ortak olarak *P. aeruginosa* bakterisine karşı herhangi bir inhibisyon etkisi gözlemlenmemiştir. Sonuçların birbiri ile paralellik göstermesine dayanılarak ökse otu bitkisinin *P. aeruginosa* bakterisine karşı inhibe edici özelliğinin olmadığı söylenebilir. Fakat çalışmamızda aseton ekstresinin *P. aeruginosa* bakterisine karşı 8 mm'lik inhibe edici bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Bu durumda çözücüler değiştikçe örneğin antimikrobiyal özelliğinin de değiştiği yorumu yapılabilir (Kumar ve ark., 2014).

Disk difüzyon testinde inhibisyon zonu gözlenen sonuçlar değerlendirilerek mikrodilüsyon yöntemiyle MİK değerleri tespit edilmiştir (Tablo 2). MİK değeri, kullanılan antimikrobiyal ajanın mikrobiyal büyümeyi inhibe ettiği en düşük konsantrasyondur. Dolayısı ile düşük MİK değeri, o örneğin yüksek inhibisyon aktivitesi olduğunu gösterir. Etanol, aseton ve kloroform ekstrelerinin üçü de Gram negatif bir bakteri olan *V. parahaemolyticus* ve *P. vulgaris*'e karşı inhibisyon etkisi göstermiştir. *C. tropicalis* mayasına karşı ise sadece aseton ekstresinin 32 µg/ml konsantrasyon değerinde inhibisyon gösterdiği belirlenmiştir. *P. vulgaris* için kloroform ekstresinin 32 µg/ml, etanol ekstresinin ise 64 µg/ml MİK değeri saptanmıştır. Alınan sonuçlar değerlendirildiğinde örneklerin *P. vulgaris*'e karşı önemli bir inhibe edici etkisi olduğu yorumu yapılabilir. Ohikhena ve arkadaşları (2017) kauçuk ağacı üzerinde büyüyen ökse otunun aseton, metanol ve etanol ekstrelerinin antimikrobiyal aktivitelerini saptamak için mikrodilüsyon yöntemi uygulamışlardır. Alınan sonuçlar genel olarak 1.5-2.5 mg/ml aralığında değişkenlik göstermektedir. İki çalışmada da ortak olarak çalışılmış Gram negatif bir bakteri *P. aeruginosa*'da sonuçlar değişkenlik göstermektedir. Yaptığımız çalışmada armut ağacı üzerinde yetişmiş olan ökse otu bitkisinin aseton ekstresinde alınan minimum inhibisyon konsantrasyon değeri 32 µg/ml iken Ohikhena ve arkadaşları (2017) yapmış oldukları çalışmada kauçuk ağacı üzerinde yetişmiş olan ökse otu bitkisinin aseton ekstresinde belirlenen minimum inhibisyon konsantrasyon değeri 2500 µg/ml olarak belirlenmiştir. Dolayısı ile bitkimizin etkinliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum göz önüne alınarak bitkinin yetişmiş olduğu ağaç türünün bitkinin fitokimyasal özelliklerinde ciddi bir etkisinin olduğu görüşüne

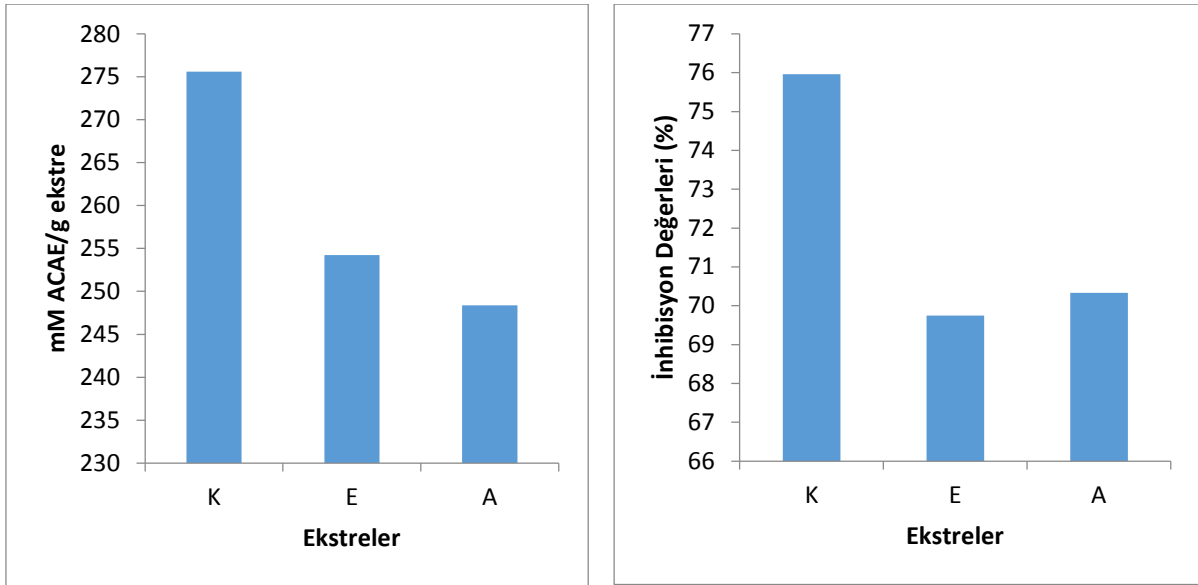
varılabilir. Yapılan bir başka çalışmada ise Kumar ve arkadaşları (2004) mango ağacı üzerinde yetişen ökse otunun antimikrobiyal aktivitesini mikrodilüsyon yöntemini kullanarak belirlemiştir. Çözücü olarak etanol kullanılmış ve *P. aeruginosa* ile *E. coli* üzerine 500 µg/ml MİK değeri saptamışlardır. Çalışmamızda ise etanol ekstresinin bu organizmalar üzerinde herhangi bir aktiviteye sahip olmadığı görülmektedir. Fakat çalışmamızda *E. coli* bakterisine karşı aseton ekstresinde 64 µg/ml MİK değeri saptanmıştır. Veriler mukayese edildiği zaman daha önce belirtildiği gibi ökse otunun farklı ağaçlar üzerinde fitokimyasal özelliğinin değiştiği yorumu bu bulgular ile desteklenmektedir. Ayrıca farklı çözücülerin kullanılması örneğin değişmesine ve farklı sonuçların alınmasına neden olduğu da açıkça görülmektedir.

Tablo 2. Örneklerin minimum inhibisyon konsantrasyon değerleri

İnhibisyon Konsantrasyon Değerleri (µg/ml)			
Mikroorganizmalar	Kloroform	Etanol	Aseton
<i>B. cereus</i>	128	128	128
<i>L. monocytogenes</i>	-	-	-
<i>S. epidermidis</i>	64	128	256
<i>E. faecium</i>	-	-	-
MRSA	-	-	-
<i>E. faecalis</i>	64	-	-
<i>V. parahaemolyticus</i>	64	128	128
<i>P. aeruginosa</i>	-	-	32
<i>E. coli</i>	-	-	64
<i>P. vulgaris</i>	32	64	64
<i>S. typhimurium</i>	-	-	-
<i>Y. pseudotuberculosis</i>	-	-	-
<i>C. tropicalis</i>	-	-	32

Son zamanlarda bitkilerin aktif bileşenleri tedavi amaçlı olarak kullanılmaktadır. Yapay olarak geliştirilmiş olan kimyasal ilaçların çeşitli zararlı etkileri mevcuttur. Buna bağlı olarak doğal ürünlere yönelim artmıştır (Dabbas ve ark., 2006). Günümüzün en büyük sağlık problemlerinden birisi ise diyabettir. Diyabetin tedavisinde ise hipergliseminin yavaşlatılması önemli bir yaklaşımdır. Hipergliseminin yavaşlatılabilmesi için karbohidrat sindirim enzimi olan amilaz ve glukozidazın inhibe edilmesi ve buna bağlı olarak glukoz absorpsiyonunun düşük değerlere çekilmesiyle sağlanır (Rahabasa-Lhoret ve ark., 2009). Çalışmamızda son olarak örneklerin α -amilaz enziminin inhibisyon ve mMol akarboz eşdeğerlikleri belirlenmiştir. Etanol, kloroform, aseton ekstrelerinin α -amilaz enziminin inhibisyon değerleri sırasıyla %69.75, 75.96 ve 70.33 olarak saptanmıştır. Bu değerler göz önüne alındığı zaman kloroform ekstresinin α -amilaz enziminin inhibisyon değerinin en yüksek

olduğu görünmektedir. Orhan ve arkadaşları (2004) yapmış oldukları çalışmada *V. album* bitkisinin su ekstresinin % α -amilaz inhibisyon değerini 14.0 ± 4.2 olarak saptanmıştır. Yapılan bir başka çalışmada ise çalışmamızda bulunan değerler literatüre nazaran daha yüksektir. Bu verilere dayanarak çalışmamızda kullanılan *V. album* bitkisinin toplanan yöre ve kullanılan çözücülere bağlı olarak özellikle kloroform ekstresinin ciddi bir inhibisyon etkisine sahip olduğu söylenebilir. Yapılan başka bir çalışmada ise Stefanucci ve arkadaşları (2020) tarafından *V. album* bitkisinin yaprak bölümü kullanılmıştır. Ekstraksiyon yöntemimde homojenizatör destekli ekstraksiyon yöntemi seçilmekle birlikte solvent olarak metanol tercih edilmiştir. Alınan sonuçlarda ekstrenin mmol akarboz/g ekstre değeri 0.98 ± 0.01 olarak saptanmıştır. Çalışmamızda ise en yüksek 275 mMol akarboz/g ekstre değeri kloroform ekstresidir. İki çalışma değerleri karşılaştırıldığında çalışmamızda bulunan akarboz eşdeğerlik değeri literatüre kıyasla oldukça yüksek seviyelerdedir. Bunun sebebi ekstraksiyon yönteminin farklılığı, çözücünün farklılığı veya bitkinin gelişim göstermiş olduğu ağaç türünün farklılığından kaynaklanmaktadır. Orhan ve arkadaşları (2014) Ankara ilinden toplanmış olan *V. album* ssp. *austriacum* bitkisinin maserasyon infüzyon ekstraksiyon yöntemini kullanarak etanol ve su solventi ile ekstrakte edilmiştir. 1000 $\mu\text{g/ml}$ konsantrasyon değerinde α -amilaz enziminin inhibisyon değerleri sırasıyla 16.7 ± 0.7 ve 7.03 ± 0.06 olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda ise aynı konsantrasyon değerlerindeki etanol, kloroform, aseton ekstratlarının α -amilaz enziminin inhibisyon değerleri sırasıyla %69.75, 75.96 ve 70.33 olarak belirlenmiştir. İki çalışma mukayese edildiğinde çalışmamızda kullanılan bitkinin daha yüksek oranda enzim inhibisyon yeteneğine sahip olduğu söylenebilir. Değerlerin farklılık sebebi ise ökse otu bitkisinin yetişmiş olduğu ağaca bağlı olarak fitokimyasal özelliklerinin değişkenlik göstermesi söylenebilir. Ayrıca kullanılan ekstraksiyon yöntem tercihinin farklı oluşunun buna sebebiyet verdiği söylenebilir (Orhan ve ark., 2014). Obok ve arkadaşları (2018) yapmış oldukları çalışmada Afrika bölgesinde yetişen ve ekmek ağacı üzerinde yaşamsal faaliyet gösteren ökse otu bitkisini %80'lik aseton ile ekstrakte etmişlerdir. 4 $\mu\text{g/ml}$ konsantrasyon değerinde ekstrenin α -amilaz enziminin inhibisyon değeri %81 olarak belirlenmiştir. Aynı solvent ile kendi çalışmamızda almış olduğumuz değer 1000 $\mu\text{g/ml}$ konsantrasyondaki ekstrakt için %70.33 olarak belirlenmiştir. İki değer yorumlandığında bitkinin toplanmış olduğu bölgenin bitkinin özelliklerine olan etkisinin oldukça yüksek olduğu yorumu yapılabilir. Literatür taraması sonucunda bulmuş olduğumuz veriler ve kendi çalışmamız neticesinde ulaşılmış olduğumuz sonuçlar göz önüne alındığı zaman ökse otu bitkisinin günümüzün en önemli hastalıklarından biri olan diyabete karşı bir doğal çözüm yolu olabileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 5. Örneklerin mM akarboz eşdeğeri ve % inhibisyon değerleri

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sonuç olarak, bu çalışmada Artvinde yetişen armut ağaçlarından toplanan ökse otunun antioksidan, antimikrobiyal ve antidiyabetik gibi bazı biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır. Buna göre, bitkinin toplam fenolik ve flavonoid bileşik miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir. İlave olarak bitkinin antioksidan ve antimikrobiyal etkinliklerinin de kayda değer derecede güçlü olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte; bu çalışma ile bitkinin, diyabetin kontrolünde önemli anahtar enzimlerden birisi olan α -amilaz inhibisyon aktivitesi ilk defa belirlenmiştir. Bu sonuçlar, *V. album* bitkisinin ilaç endüstrisinde ve diyabet hastalığının yönetiminde kullanım potansiyelinin olduğunu düşündürmektedir.

Kaynaklar

- Acet, T., ve Özcan, K. (2018). Aslanpençesi (*Alchemilla Ellenbergiana*) ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (1), 113-121.
- Alberti, K.G., and Zimmet, P.F. (1998). Definition, Diagnosis And Classification Of Diabetes Mellitus And Its Complications. Part 1: Diagnosis And Classification Of Diabetes Mellitus. Provisional Report Of A WHO Consultation. *Diabetic Medicine*, 15(7), 539-553.
- Barney, C.W., Hawksworth F.G. and Geils B.W. (1998). Hosts of *Viscum album*. *European Journal of Forest Pathology*, 28, 187-208.
- Bock, P.R., Friedel, W.E., Hanisch, J., Karasmann, M., and Schneider, B. (2004). Efficacy and safety of long-term complementary treatment with standardized european mistletoe extract (*Viscum album* L.) in addition to the conventional adjuvant oncologic therapy in patients with primary nonmetastasized mammary carcinoma/results of a multicenter, comparative, epidemiological cohort study in Germany and Switzerland. *Arzneimittel Forschung*. 54, 456-466.

- Calder, M., and Bernhardt, P. (1983). *The biology of mistletoes*. Fifth Avenue New York, US Academic Press Inc. 3, 23-25.
- Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), 2017. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing; 27th Informational Supplement. CLSI/ NCCLS, 27th ed.; Clinical and Laboratory Standards Institute: Wayne, PA, USA.
- Çubuk, G., and İnce, S. (2015). Oral Antidiabetic Drugs, Kocatepe Veterinary Journal, 8 (1), 95-102.
- Dabbas, M., Kitahara, K., Sukanuma, T., Hashimoto, F., and Tadera, K. (2006). Antioxidant and α -amylase inhibitory compounds from Aerial parts of *Varthemia iphionoides* Boiss, Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 70, 2178-2184.
- Duman, E., ve Keser A. (2018). Saponinler ve Diabetes Mellitus Üzerine Potansiyel Etkileri. *Ankara Sağlık Bilimleri Dergisi*, 7(1), 50-60.
- Ergun, F., Deliorman, D., ve Şener, B. (1994). *Viscum album L.* (Ökseotu) (*Loranthaceae*) Bitkisinin Morfolojik Özellikleri ve Türkiye'deki Yayılışı Hakkında Bazı Araştırmalar. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 1(2),47-62.
- Ertürk, Ö. (2003). Antimicrobial Activity of *Viscum album L.* Subsp. *Abietis* (wiesb). *Turkish Journal Of Biology*, 27 (4), 255-25.
- Franz, H. (1985). Inhaltsstoffe der Mistel (*Viscum album L.*) als Potentielle Arzneimittel, *Pharmazie*. 40(2), 97-103.
- Fukunaga, T., Kajikawa, I., Nishiya, K., Watanabe, Y., Silzski, N., Takeya, K., and Itokowa, H. (1983). Studies on the constittienis of the European mistletoe. *Viscum Album L.* iI, *Chem. Pharm. Bull.*, 36 (3),1185-1189.
- Gölse, J. (1955). *Precis de Matière Medicale*, Paris Fransa: G. Doin: Cie, Pari
- Hofstetter, M. (1985). HPLC-Charakterisierung von Lektinen der Mistel (*Viscum album L.*) und Verbreitung der Pflanze in der Schweiz, Doktora Tezi, Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Zürich
- Khivaja, T.A., Dias, C.B., and Pentecost, S. (1986). Recent studies on the anticacer activities of mistletoe (*Viscum Album L*) and its alkaloids. *Oncology*, 13(1), 42-50.
- Kirby, A.J., and Schmidt, R.J. (1997). The antioxidant activity of Chinese herbs for eczema and of placebo herbs. *Journal of Ethnopharmacol.* 56 (2), 103-108.
- Kumar, K., Saraswathy, A., Amerjoth, S., and Ravishankar, B. (2014). *Journal of traditional and complemantary medicine*, 4(4), 258-262
- Laube, H. (2002). Acarbose An Update Of Its Therapeutic Use İn Diabetes Treatment. *Clinical Drug Investigation*, 22 (3), 141–156.
- Miller, A.G. (1982). *Viscum album L.* Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Edinburgh University Press, 547-548
- Moreno, M.I.N., Isla, M.I., Sampietro, A.R., and Vattuone, M.A. (2000). Comparison of the free radical-scavenging activity of propolis from several regions of Argentina. *Journal Ethnopharmacology*, 71, 1-2, 109-114.
- Nagl, W., and Stein, B. (1989). DNA Characterization in Host- Spesific *Viscum album Subspecies* (Viscaceae), *Plant Syst. Evol*, 166 (3-4), 243-248.
- Nam, J.S., Sharma, AR., Nguyen, L.T., Chakraborty, C., Sharma, G., and Lee, S.S. (2016). Application of bioactive quercetin in oncotherapy from nutrition to nanomedicine. *MDPI Molecules* 21 (1) 108.
- Oboh, G., Babatola, LJ., and Ademiluyi, AO. (2018). In vitro inhibitory effects of mistletoes (*Loranthus begwensis L.*) phenolic-rich extracts on a-amylase, a-glucosidase, and angiotensin converting enzyme activities. *Journal Food Biochem*,42 (4) 12504-12508
- Ohikhen, F.U., Wintola, O.A., and Afolayan, A.J. (2017). Evaluation of the Antibacterial and Antifungal Properties of Phragmanthera capitata (Sprengel) Balle (Loranthaceae), a Mistletoe Growing on Rubber Tree, Using the Dilution Techniques. *The Scientific World Journal*, 1-8
- Orhan, N., Hoçbaç, S., Orhan, D., Asya, M., ve Ergun, F. (2014). Haziran Türkiye'nin bazı antidiyabetik bitkilerinin enzim inhibitör ve radikal süpürücü etkileri *Journal Basic Med. Sci.* 17 (6), 426-432.
- Pietrzak, W., Nowak, R., Gawlik-Dziki, U., Lemieszek, M., and Rzeski, W. (2017). LC-ESI-MS/MS Identification of Biologically Active Phenolic Compounds in Mistletoe Berry Extracts from Different Host Trees. *MDPI Molecules* 22 (4), 624 doi:10.3390 / molecules22040624
- Rahabasa-Lhoret, R., and Chiasson, J. L. (2009). α -Glucosidase inhibitors. *International Textbook of Diabetes Mellitus*, 1,(3) 901-914.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., and Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying and improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med*, 26 (9-10), 1231-1237.

- Roman, G.P., Neagu, E., Radu, G.L. (2009). Antiradical Activities of *salvia Officinalis* and *Viscum album L.* Extracts Concentrated by ultrafiltration process. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 8(3), 47-58.
- Shinde, A., Ganu, J., and Naik, P. (2012). Effect of free radicals & Antioxidants on oxidative stress. *J Dent Allied Sci.* ,1(2), 63- 66.
- Slinkard, K., and Singleton, V.L. (1977). Total phenol analysis: Automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28, (1) 49- 55.
- Stefanucci, A., Zengin, G., and Martinez, E.J. (2020). *Viscum album L.* homogenizer-assisted and ultrasound-assisted extracts as potential sources of bioactive compounds. *Journal of Food Biochem.* 44 (9), <https://doi.org/10.1111/jfbc.13377>
- Uçar, Ö., Karagöz, A., ve Arda, N. (2006). *Viscum album ssp.* antioksidan aktivitesi. *Fitoterapia*, 77 (7-8), 556-560.
- Wagner, H., Feil, B., Seligmann, O., Petricic, I., and Kalogjera, Z. (1986). Phenylpropanes and lignans of *Viscum Album L* cardioactive drugs V., *Planta Med.*, (2), 702-704.
- WHO, (1980). Expert Committee On Diabetes Mellitus. Technical Report Series, World Health Organization, Geneva.
- Yang, X.W., Huang, M.Z., Jin, Y.S., Sun, L.N., Song, Y., and Chen, H.S. (2012). Phenolics from *Bidens bipinnata* and their amylase inhibitory properties. *Fitoterapia* 83 (7) , 1169– 1175.
- Yıldız, S., Gürgen, A., Kılıç, C., Tabbouche, S., Kılıç, A., ve Can, Z. (2019). Antioxidant, Antimicrobial, and Anti-Quorum Sensing Activities of *Usnea filipendula* and *Viscum album*. *Anadolu Çev. ve Hay. Dergisi*, 4(4), (613-620).

Türkiye'deki Müşterilerin Akıllı Şebekelerde Yük Kaydırmaya Dayalı Talep Tarafı Yönetimine Tepkileri

Recep ÇAKMAK^{1*}, İsmail Hakkı ALTAŞ²

Öz

Akıllı şebeke üzerine teknik çalışmalar tüm dünyada ve Türkiye’de devam etmektedir. Akıllı şebekeleri geleneksel şebekelerden ayıran en önemli özelliklerden birisi, akıllı şebekelerin dağıtık üretim yapısına sahip olmasıdır. Bu nedenle talep tarafı yönetimi günümüzün dağıtım şebekelerinde öne çıkan araştırma konularından biridir. Geleneksel şebekelerdeki “tüketime göre üretim” yaklaşımı yerine akıllı şebekelerde, talep tarafı yönetimi ile “üretim göre tüketim” yaklaşımı benimsenmektedir. Akıllı şebeke ve talep tarafı yönetimi üzerine teknik ve akademik çalışmalar yapılırken, akıllı şebekelerin uygulama safhasında önemli paydaşlarından biri olan tüketicilerin akıllı şebekelere ve talep tarafı yönetimine ilişkin tutumlarının araştırılması önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Türkiye’deki müşterilerin akıllı şebekelerde yük kaydırmaya dayalı talep tarafı yönetimine yönelik tepkileri ve tutumları, İstanbul’da gerçekleştirilen bir kamuoyu araştırmasının (anket) sonuçları kullanılarak sunulmuştur. Sunulan sonuçlar, anket verilerinin istatistiksel frekans analizine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen bulgular Türkiye’de akıllı şebeke çalışmalarının ve talep tarafı yönetimi politikalarının geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Akıllı şebekeler, Anket, Elektrik tüketimi, Elektrik müşterileri, Talep tarafı yönetimi.

The Reactions of Customers in Turkey Towards Load Shifting Based Demand Side Management in Smart Grids

Abstract

Technical studies on smart grids have been underway all over the world and in Turkey. One of the most important features that distinguishes the smart grids from conventional electrical grids the distributed generation structure of the smart grids. Therefore, demand side management (DSM) studies are one of the prominent research topics in today’s power distribution networks. In the smart grids, “consumption follows generation” paradigm is adopted by means of DSM instead of the “generation follows consumption” paradigm in conventional electrical grids. While progressing technical and academic studies on the smart grid and demand-side management, it is important to investigate the perspective of consumers, who are one of the important stakeholders in the implementation phase of the smart grids. In this study, reactions and attitudes of customers in Turkey towards load shifting based demand side management in the smart grids are presented using results of a public survey, which is implemented in Istanbul. The presented results are obtained through statistical frequency analysis of the public survey data. The findings would contribute to the development of the smart grid studies and demand-side management policies in Turkey.

Keywords: Smart grids, Public survey, Electricity consumption, Electricity customers, Demand side management.

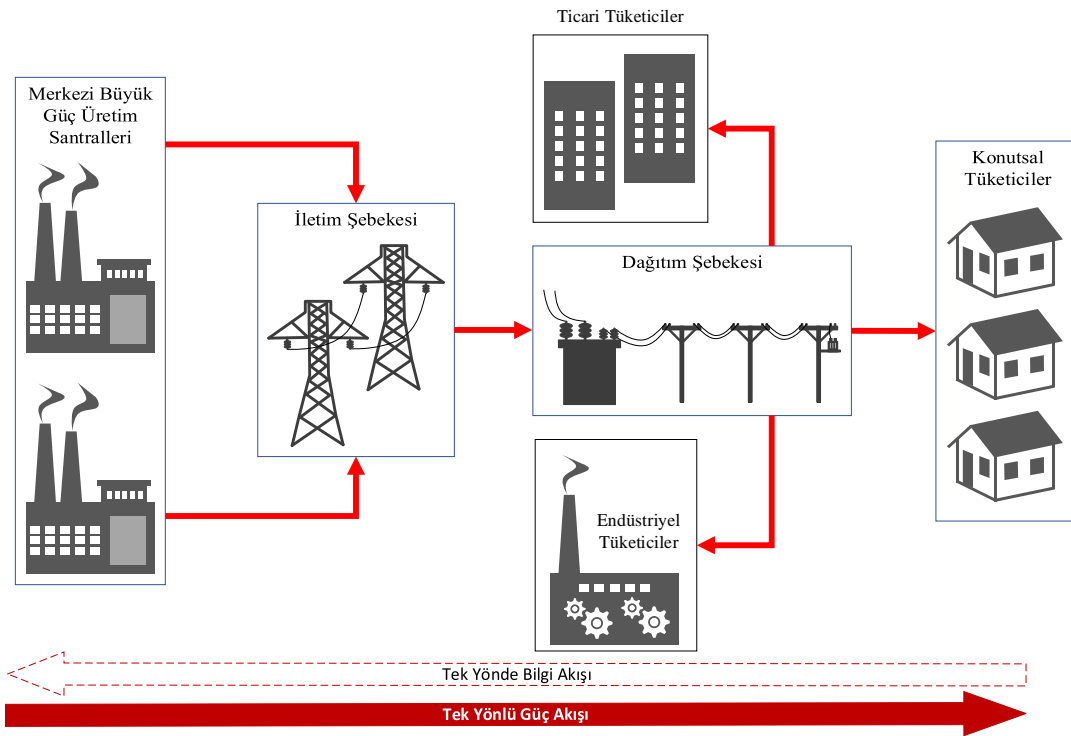
¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gümüşhane, Türkiye, rcakmak@gumushane.edu.tr

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Trabzon, Türkiye, ihaltas@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6467-6240> ²<https://orcid.org/0000-0001-9298-4091>

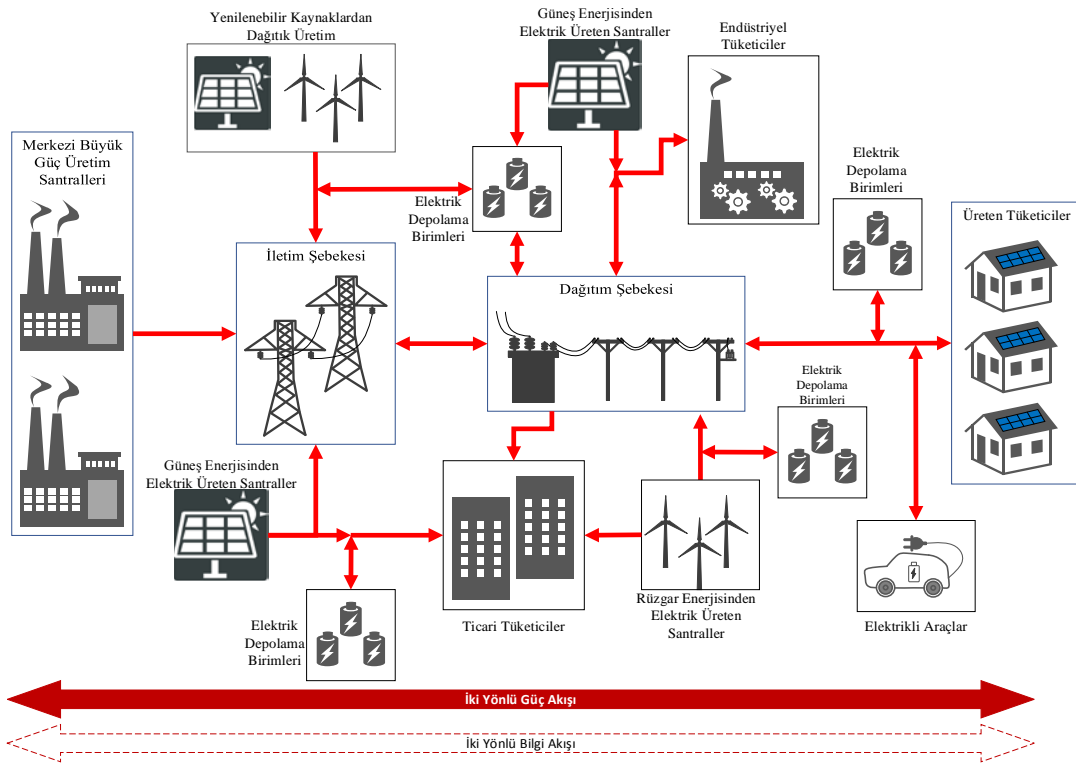
1. Giriş

Yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretiminde düşük maliyetler ve yenilenebilir kaynaklardan elektrik üretimi için verilen devlet teşvikleri sonucunda yenilenebilir kaynaklardan elektrik üreten çok sayıda dağıtık üretim birimi elektrik şebekesine dahil olmuştur. Bu durum mevcut elektrik şebekesinin değişim ve dönüşümüne yol açmaktadır. Geleneksel elektrik şebekeleri Şekil 1’de gösterildiği gibi tek yönlü bir veri akışı ve elektrik güç akışı yapısında iken, üretim ve tüketim birimlerinin iç içe olduğu akıllı elektrik şebekelerinin yapısı ise Şekil 2’de gösterildiği gibidir.



Şekil 1. Geleneksel elektrik şebekesinin temel yapısı ve bileşenleri.

Geleceğin şebekesi olarak ifade edilen, çift yönlü veri ve enerji akışına olanak sağlayan, gelişmiş iletişim ve veri işleme teknolojilerine sahip olan akıllı şebeke sistemlerinde, yenilenebilir güç üretim sistemlerinin bağlantı noktalarında üretilen güçle tüketilen gücün eşleşmesinden kaynaklanan sorunların ve tepe tüketimlerin oluşturduğu sorunların çözümü için uygun maliyetli bir yöntem olarak talep tarafının yönetimi (TTY) önerilmektedir (Gelazanskas ve Gamage, 2014).



Şekil 2. 21.yy'da oluşmaya başlayan ve dağıtık üretim birimlerinden oluşan akıllı şebeke.

Bugünün şebekesiyle geleceğin akıllı şebekelerinin karşılaştırılması (Wissner, 2011) Tablo 1'de yer almaktadır.

Tablo 1. Bugünün şebekesiyle geleceğin akıllı şebekelerinin karşılaştırılması.

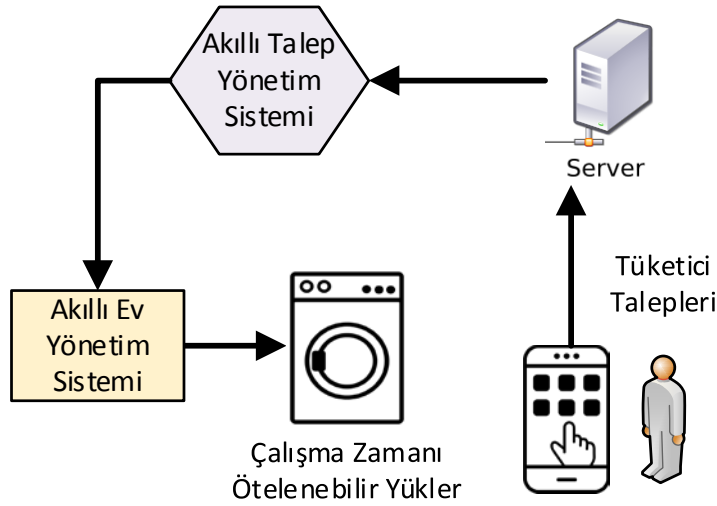
	Bugünün Elektrik Şebekeleri	Geleceğin Akıllı Şebekeleri
Üretim	Üretim, merkezi büyük güç santrallerinde yapılarak tüketim noktalarına iletilir.	Daha çok yenilenebilir kaynaklardan küçük ölçekli dağıtık üretim sistemleriyle tüketicinin yakınında yapılır.
İletim ve Yedek Güç	Yedek güç birimleri telefon aracılığıyla sistem operatörü tarafından talep edilir.	Yedek güç isteği, akıllı sistemler yoluyla isteklerin otomatik olarak yönlendirildiği geniş bant bağlantısı üzerinden yapılır.
Dağıtım	Tüketime göre üretim yapılan ve tek yönlü güç akışına göre çalışan dağıtım sistemi vardır.	Üretime göre talebin ayarlandığı, iki yönlü güç akışının olduğu dağıtım sistemi vardır.
Sayaç Sistemleri	Geleneksel sayaçlar ile tek yönlü bilgi akışı vardır.	İki yönlü bilgi akışına olanak sağlayan akıllı sayaçlar vardır.
Tüketiciler	Cihazların ve ısıtıcıların kontrolü tüketiciler tarafından yapılır.	Akıllı cihazların ve ısıtıcıların kontrolü, tüketicinin isteklerine göre, otomatik olarak, akıllı sistemlerle yapılır.
Genel Sistem	Üretimden tüketime doğru sürekli bilgi akışı yoktur.	Üretimden tüketime ve tüketimden üretime doğru sürekli bilgi akışı vardır.

Değişen ve dönüşen elektrik şebekelerindeki teknik sorunların çözümünün yanı sıra, elektrik üretiminden kaynaklı sera gazı salınımlarını azaltmak ve iklim değişikliği konusundaki kötü gidişi değiştirmek için sera gazı salınımının en kısa sürede azaltılması gerekmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (International Energy Agency-IEA) 2016 raporuna (IEA, 2016) göre, karbon salınımının 2030 yılına kadar hedeflenen seviyeye getirilebilmesi için kullanılan araçlar arasında en büyük pay, yenilenebilir enerji kaynaklarına ve talep tarafının yönetimine düşmektedir.

Gelişen akıllı şebeke teknolojileri, elektrik tüketicilerinin (müşterilerin) tüketimleri hakkında bilgi sahibi olmalarına olanak sağlamanın yanı sıra, tüketimlerinin miktarlarını ve zamanlarını ayarlamalarına da imkân verecektir. Akıllı şebekelerde tüketicilerin aktif olarak sistemin içinde var olmasına imkân sağlayan, tüketicilerin faturalarında tasarruf yapmalarına olanak sağlayan ve elektrik şebekesinin daha verimli işletilmesinde yardım eden bu yapı, talep tarafının yönetimi (TTY) olarak adlandırılmaktadır. TTY konusunda literatürdeki ilk ve temel çalışmalardan biri olan makalede (Gellings, 1985) TTY kavramı, tüketicinin elektrik tüketimini, elektrik tedarikçisinin arzu ettiği yük tüketim eğrisini elde edecek şekilde etkilemek için planlama, uygulama ve izleme etkinlikleri olarak tanımlanmıştır.

TTY'nin nihai amacı, elektrik şebekesinin verimli işletilmesini sağlayabilmek için elektrik tüketicilerinin akıllı şebekede dinamik ve aktif olarak yer bulmasını sağlayan teknolojileri kullanarak, elektrik tüketicilerinin tüketim biçimlerini değiştirmek ve yönetmektir. TTY'nin amaçlarından birisi müşterilerin tüketimlerinin daha verimli olmasını sağlamak, diğeri ise tüketicilerin tüketim zamanlarının ötelenmesini sağlamaktır. Bu iki amaç kısaca enerji verimliliği ve yük kaydırma olarak da ifade edilebilir (Davito ve ark., 2010). Tepe tüketimlerin kontrol edilmesinde, dağıtım şebekesinde gerilimin kontrol edilmesinde ve yenilenebilir enerji kaynaklarının şebekeye bağlantısıyla ortaya çıkacak olan problemlerin çözümünde TTY sistemlerinin etkili bir araç olarak kullanılabileceğine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Cardell ve Tabors, 1997; Uddin ve ark., 2018; Moura ve De Almeida, 2010; Stadler, 2008; Xu ve Taylor, 2008; Çakmak ve Altaş, 2017). TTY sistemleri akıllı şebekelerin en önemli araçlarından biridir (Davito ve ark., 2010) ve akıllı şebeke çalışmalarında tüketim tarafına yönelik çalışmalara bir eğilim vardır (Verbong ve ark., 2013).

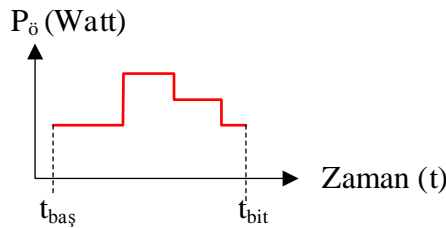
Akıllı talep yönetim sistemleri (ATYS) üzerine literatürde birçok çalışma yapılmış olup, bu sistemlerin en önemli özelliği, tüketicilerin çamaşır makinesi, bulaşık makinesi gibi ötelenebilir cihazlarını, tüketicilerin belirlediği aralıkta şebeke parametreleri veya son tüketiciye sunulan elektrik fiyat kriterine göre otomatik olarak çalıştırılmasıdır. Gelişen bilgi işlem ve haberleşme teknolojilerini kullanan akıllı şebekelerde tüketicilerin ötelenebilir cihazlarının ATYS ile kontrolünü gösteren diyagram Şekil 3'te görülmektedir (Mohsenian-Rad ve ark., 2010; Di Giorgio ve Pimpinella, 2012; Shahnian ve ark., 2012; Altaş ve Çakmak, 2020; Çakmak ve Altaş 2020).



Şekil 3. Akıllı şebekelerde tüketicilerin ötelenebilir cihazlarının ATYS ile kontrolü.

Tüketicilerin ötelenebilir cihazlarının akıllı talep yönetim sistemleriyle talep cevabı programları kapsamında yönetilmesindeki amaç, arzu edilen yük eğrisinin elde edilmesi ve tepe tüketimlerin düşük tüketim bölgelerine kaydırılmasıdır. Böylece tepe tüketimin ortalama tüketime oranı (*peak to average ratio-PAR*) azaltılabilecektir (Liu ve ark., 2014).

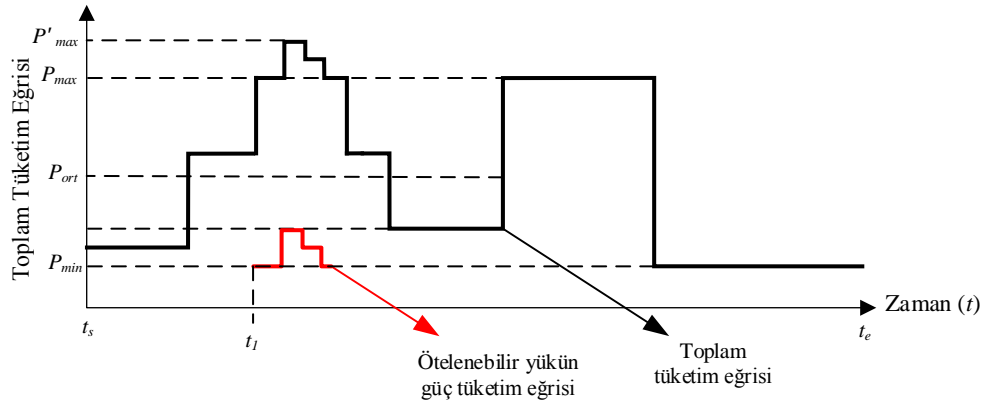
Ötelenebilir bir yükün temsili güç tüketimi ($P_o(t)$) Şekil 4'teki gibi olsun. Bu yük $t_{baş}$ anında çalışmaya başlamakta ve t_{bit} anında çalışmasını tamamlamaktadır. Bu bölümde ATYS ile *PAR* değerinin azaltılmasını açıklamak üzere iki durum ele alınarak irdelenecektir. Birinci durumda bir tüketim bölgesindeki üç tüketici bulunsun ve üç tüketicide de Şekil 4'te güç tüketim eğrisi verilen ötelenebilir yükten bulunsun. Bu yüklerin üçü de t_1 anında devreye girmiş olsun. Bu durumda bu yüklerin bulunduğu tüketim bölgesindeki güç tüketim eğrisinin Şekil 5'teki gibi olduğu kabul edilsin.



Şekil 4. Ötelenebilir bir yükün temsili güç tüketim eğrisi.

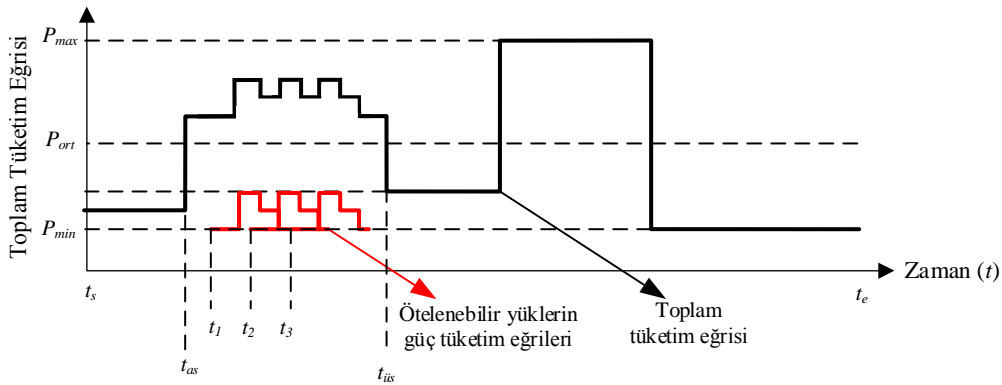
Şekil 5'teki toplam tüketim eğrisinin $[t_s, t_e]$ aralığındaki ortalama değeri P_{ort} , maksimum (tepe) değeri P'_{max} olmak üzere, *PAR*₁ değeri Denklem (1)'deki gibi hesaplanır.

$$PAR_1 = \frac{P'_{max}}{P_{ort}} \quad (1)$$



Şekil 5. Birinci durumdaki (ATYS devrede değil) toplam güç tüketim eğrisi.

İkinci durumda, sözü edilen üç tüketici ötelenebilir yüklerine ait çalışma başlangıç alt sınırı (t_{as}) ve çalışma bitiş üst sınırı ($t_{üs}$) olan esnek bir zaman aralığı belirlemiş olsunlar. Sistemdeki diğer tüm tüketimler Şekil 4'teki ile aynı olmak üzere, üç tüketicinin ötelenebilir yükleri ATYS tarafından PAR oranını düşürecek biçimde Şekil 6'daki gibi t_1 , t_2 ve t_3 zamanlarında çalıştırılmış olsun.



Şekil 6. İkinci durumdaki (ATYS devrede) toplam güç tüketim eğrisi.

ATYS tarafından yapılan planlama neticesinde oluşan toplam güç tüketim eğrisinin yeni tepe değeri P_{max} olacaktır. ATYS ile tüketicilerin ötelenebilir yüklerinin sadece çalışma zamanı değiştirilmiş olduğundan sistemdeki toplam tüketim miktarı değişmeyecek, $[t_s, t_e]$ aralığındaki ortalama tüketim değeri yine P_{ort} olacaktır. ATYS ile yapılan planlama neticesinde oluşan yeni durum için PAR_2 değeri Denklem (2) ile aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$PAR_2 = \frac{P_{max}}{P_{ort}} \quad (2)$$

Şekil 5, Şekil 6, Denklem (1) ve Denklem (2)'den görüleceği üzere, ATYS ile yapılan planlama neticesinde ötelenebilir yüklerin çalışma zamanları yayılarak tepe tüketimin ortalama tüketime oranı (PAR) azalmıştır. Yukarıdaki örnek incelemede her birinde birer ötelenebilir yük olan 3 adet tüketici ele alınmıştır. Sistemde n adet ötelenebilir yük varsa, tüketicinin esnek aralık sunduğu bu ötelenebilir yükler, ATYS tarafından PAR değerini minimum yapmak üzere Denklem (5)'teki amaç fonksiyonunu minimum yapacak şekilde, toplam tüketim eğrisi göz önünde bulundurularak planlanacaktır. i . ötelenebilir yükün çalışmaya başladığı zaman $t_{baş}^i$, çalışmasının sona erdiği zaman t_{bit}^i olmak üzere, bu yükün toplam çalışma süresi $t_{çs}^i$ Denklem (3)'teki gibi olacaktır.

$$t_{çs}^i = (t_{baş}^i - t_{bit}^i) \quad (3)$$

Toplam tüketim eğrisi P_t olan bir tüketim bölgesinde i . ötelenebilir yük için ATYS tarafından planlanan optimum çalışma başlangıç zamanı x_i olsun. Bu durumda toplam tüketim eğrisinin yeni değeri P_{tn} Denklem (4) ile hesaplanabilir.

$$P_{tn}(t) = P_t(t) + \sum_{t=x_i}^{t+t_{çs}^i} (P_t(t) + P_i(t)) \quad (4)$$

Her bir yükün planlanması sonucunda P_{tn} değeri son değerini alacaktır. ATYS'nin amacı, ötelenebilir yükleri T periyodu için minimum PAR değerini elde edecek şekilde tüketicinin belirlediği çalışma başlangıç zamanı alt sınırı t_{as} ve çalışma başlangıç zamanı üst sınırı $t_{üs}$ aralığında planlamaktır.

$$f(t) = \min \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\max \left[P_t(t) + \sum_{t=x_i}^{t+t_{çs}^i} (P_t(t) + P_i(t)) \right]}{\frac{1}{T} \left(P_t(t) + \sum_{t=x_i}^{t+t_{çs}^i} (P_t(t) + P_i(t)) \right)} \right) \right], \{x_i \mid x_i \leq t_{as}^i \wedge x_i \geq t_{üs}^i\} \quad (5)$$

Burada,

n : Toplam ötelenebilir yük sayısı

P_i : i . ötelenebilir yükün gücü

P_t : Toplam tüketim eğrisindeki güç

t_{as}^i : i . ötelenebilir yük için verilen çalışma başlangıç zamanı alt sınırı

$t_{üs}^i$: i . ötelenebilir yük için verilen çalışma başlangıç zamanı üst sınırı

$t_{çs}^i$: i . ötelenebilir yükün çalışma süresi

Görüleceği üzere, Denklem (5)'teki amaç fonksiyonunu minimum yapmak üzere çözülmesi gereken problem, bir optimizasyon problemidir. Bu optimizasyon probleminde, toplam ötelenebilir yük sayısı n ve tüketicilerin ötelenebilir yükleri için belirledikleri esnek çalışma aralığı $(t_{üs}^i - t_{as}^i)$ ne kadar fazla olursa, olası çözüm sayısı artacağından dolayı amaç fonksiyonunu minimum yapmak o kadar kolay olacaktır. Bu nedenle, TTY yönetimi çalışmalarında talep cevabı programlarının oluşturulması, uygulanması ve alt yapısının sağlanması kadar, bu programlara katılacak olan tüketicilerin sayısı ve ötelenebilir yükleri için sağlayacakları esneklik de önemli bir konudur.

Akıllı şebekelere ve TTY'ye tüketicilerin bakış açısını ölçmek ve TTY'ye katılıma etki eden faktörleri belirlemek için literatürde birçok anket çalışması yapılmıştır (Mert ve ark., 2008; Oseni ve ark., 2013; Spence ve ark., 2015; Mert ve Tritthart, 2009; Park ve ark., 2017; Back ve ark., 2011). Akıllı cihazların şebeke operatörü tarafından işletilmesinin kullanıcı tarafından kabul edilebilirliğini ve tüketicilerin alışkanlıklarını değiştirmeye istekli olup olmadıklarını tespit ederek analiz etmek için Avrupa'daki beş ülkede (Avusturya, Almanya, İtalya, Slovenya ve İngiltere) toplam 2907 kişiye bir anket uygulanmıştır (Mert ve ark., 2008; Mert ve Tritthart, 2009). Bu çalışmada özellikle tüketicilerin ötelenebilir yüklerinin akıllı cihazlar yoluyla şebeke tarafından kontrol edilmesine yönelik bakışlarını tespit etmek ve ötelenebilir yüklerini ne kadar öteleyebileceklerine ait veri elde etmek amaçlanmıştır.

Tüketicilerin elektrik tüketim davranışlarını ve akıllı sayaçlara yönelik tutumlarını ölçmek için 2013 yılında İngiltere'de yapılan anket çalışmasında (Oseni ve ark., 2013), 18 yaş üstü kişilerin tutumlarına yönelik cinsiyet, gelir durumu, eğitim durumu gibi demografik sorular, ölçülen tüketim verilerinin kaydedilmesine karşı tutumlarına yönelik sorular, elektrik tüketim alışkanlıklarını değiştirmede etkili olan faktörleri belirlemeye yönelik sorular, elektrikli cihazlarının uzaktan otomatik olarak kontrol edilmesine yönelik tutumlarını ölçen sorular ve elektrik tüketim alışkanlıklarını belirlemeye yönelik sorular sorulmuştur. Anket sonuçları istatistiksel frekans analizine tabi tutularak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 2006, 2008 ve 2010 yıllarında aynı konuda yapılan araştırmaya göre ölçülen tüketim bilgilerinin kaydedilmesini kabul eden katılımcıların oranı artmış olsa da gizlilik konusunun hala büyük bir endişe kaynağı olmaya devam ettiği tespit edilmiştir. Ankete katılanların yarıdan fazlası, enerji sağlayıcıları tarafından akıllı sayaçlar aracılığıyla ayrıntılı ölçülen tüketim bilgilerinin kaydedilmesini kabul ederken, verilerinin üçüncü şahıslar tarafından erişilebilir olmasına karşı endişe duyduklarını belirtmişlerdir. Söz konusu çalışmada akıllı cihazların kullanımı yoluyla isteğe bağlı elektrik yüklerini tepe tüketim bölgelerinden kaydırmaya yönelik önemli bir potansiyelin var olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, cihazların

ihtiyaç duyulduğunda kullanılmama durumu ve kişisel kullanım verilerinin mahremiyeti tüketicilerin duyduğu başlıca endişeler arasında yer almıştır. Araştırma sonuçlarına göre tüketicilerin tüketimlerini değiştirmede en etkili olan faktörün ekonomik unsurlar, yani elektrik fiyatı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca talep tarafı yönetimine katılımın fazla olması için tüketicilerin konfor seviyelerinin en az etkilenmesi ve mahremiyet konularında tüketicilerin tatmin edilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Talep tarafı yönetiminin kamuoyu algısını ölçmek ve tüketicilerin daha akıllı bir enerji geleceğine yönelik tutumlarını tespit etmek üzere İngiltere’de 2441 kişiye çevrimiçi yapılan bir başka anket çalışmasında (Spence ve ark., 2015) çamaşır makinesinin tüketicinin belirleyeceği bir zamanda bitecek şekilde ayarlanıp, talep tarafı yönetim sistemi tarafından otomatik olarak çalıştırılması konusuna tüketicilerin %50’ye yakınının olumlu tutum sergilediği ortaya çıkmıştır.

Akıllı şebekelerin tüketici tarafından kabul edilebilirliği ve tüketicilerin bu teknolojiyi benimsemelerine yönelik tutumlarını ölçmek üzere Finlandiya ve İsveç’te yapılan bir çalışmada (Back ve ark., 2011), tüketicilerin %80’e yakınının ekonomik bir karşılık alması durumunda tüketimlerinin izlenmesine ve kaydedilmesine olumlu baktığı görülmüştür. Anket sonuçlarına göre çamaşır makinesi ve bulaşık makinesi gibi yüklerin talep tarafı yönetiminde kullanılmasına tüketicilerin genel bakışının olumlu olduğu tespit edilmiş, buzdolabı ve derin dondurucu gibi yüklerin talep tarafı yönetiminde kullanım potansiyelinin olmadığı ortaya çıkmıştır.

Yukarıda literatürdeki bazı anket çalışmalarından örnekler ve öne çıkan bazı sonuçlar verilmiştir. Literatürdeki bu anket çalışmalarının yapıldığı ülkelerde anketlerden elde edilen sonuçlara göre, tüketicilerin TTY’ye katılımını arttırmak ve yeni çözümler geliştirmek için stratejiler oluşturulmaktadır. Bu bakımdan herhangi bir TTY çalışmasının geliştirilme aşamasında, tüketicilere yönelik anket çalışmasıyla tüketici eğilimlerinin, isteklerinin ve çekincelerinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Literatür incelendiğinde, Türkiye’de konutlarda yaşayan tüketicilerin akıllı şebekelerde yük kaydirmaya dayalı talep tarafı yönetimine yönelik tutumlarını ölçen, tüketicilerin ötelenebilir yüklerinin kullanım alışkanlıklarını elde etmeye dönük bir çalışmaya rastlanamamıştır. Literatüre katkı sağlamak üzere yapılan bu çalışma;

- Tüketicilerin akıllı şebeke ve talep tarafı yönetimine yönelik tutumlarını,
- Tüketicilerin elektrik tüketimlerinin analiz edilmesine ve kaydedilmesine yönelik bakışını,
- Tüketicilerin ötelenebilir yüklerinin talep tarafı yönetimi kapsamında kullanılmasına yönelik tutumlarını,
- Tüketicilerin ötelenebilir yüklerini akıllı talep yönetim sistemiyle planlamaya yönelik tutumlarını,
- Türkiye’deki tüketicilerin çamaşır makinesi, bulaşık makinesi gibi ötelenebilir yüklerini kullanma alışkanlıklarına ait sayısal verileri

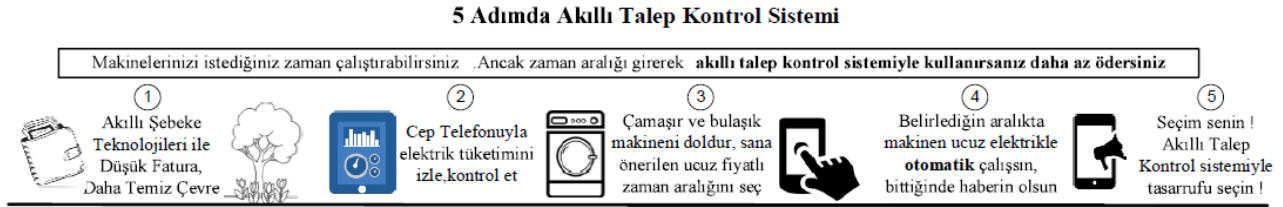
elde etmeyi amaçlamaktadır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Türk tüketicilerin akıllı şebekelerde yük kaydırmaya dayalı talep tarafı yönetimine yönelik tutumlarını ölçmek ve ötelenebilir yüklerini çalıştırma alışkanlıklarını elde edebilmek için yapılan anket sonuçları verilmiştir. Anketler belirli bir konuda kişilere yöneltilen sorulardan elde edilen cevaplara dayalı olarak veri toplama tekniği olup, günümüzde birçok alanda farklı şekillerde kullanılmaktadır. Yüz yüze, telefonla ve posta yoluyla görüşmeye dayanan geleneksel anket türleri olmakla birlikte, bilgisayar destekli olarak internet üzerinden veri toplamaya dayanan anket türleri de mevcuttur (Akalin, 2015). Bu çalışma kapsamında yapılan anket yüz yüze yapılmış olup, araştırma kapsamında 18 yaş ve üzerindeki kişilerin görüşleri esas alınmıştır. Hazırlanmış olan anket sorularının uygulanması için İstanbul ili seçilmiştir. Çünkü İstanbul ili, Türkiye'nin küçük bir özeti olma özelliğine sahiptir. Nitekim, Türkiye'de yapılan siyasi ve yerel seçimlerde İstanbul'da alınan sonuçlar Türkiye geneliyle paralellik göstermektedir. Bu nedenle anket İstanbul özelinde uygulanmıştır. Anketin yapıldığı dönemdeki resmi nüfus verilerine göre İstanbul'da 15 milyon kişi yaşamaktadır ve bunların yaklaşık 12 milyonu 18 yaş ve üzerindeki bireylerden oluşmaktadır. Dolayısıyla anket 12 milyonluk ana kütleyle uygulanmalıdır. Fakat anketin uygulanması gereken ana kütlelerin tamamına ulaşmak mali ve teknik açıdan çok güç olduğundan, araştırma İstanbul'un Anadolu ve Avrupa yakasındaki en işlek iki alışveriş merkezinde yapılmıştır. Bu kapsamda, anket 01.06.2016-11.07.2016 tarihleri arasında olasılığa dayalı sistematik örnekleme yoluyla (Çilingir ve Yıldız, 2010; Akalin, 2015) seçilen 415 tüketiciye gönüllülük esasına göre uygulanmıştır. İlgili örneklem büyüklüğü hesaplamasında, 0,05 anlamlılık düzeyinde ve 0,05 örneklem hatasında belirtilen 100.000'den büyük evren büyüklüğü için 384 sayısı örneklem için yeterli bulunmaktadır (Altunışık ve ark., 2007). Sistematik örnekleme yoluyla alışveriş merkezine ikinci ve dokuzuncu sırada giren bireyler seçilmiştir. Bireylerin seçiminde dikkate alınan sıra numaraları belirlenirken, torba içerisine atılan ve 1'den 10'a kadar rakamların yazılı olduğu kağıtlar arasından seçim yapılmıştır. Anket doldurulmak istenmediğinde bir sonraki bireye geçilmiştir. Yapılan anket çalışması sonucunda geri dönüş sağlanan 400 adet anket formundan, eksik veya hatalı bulunan 24 adet anket formunun elenmesinden sonra elde edilen 391 anket formundaki veriler bilgisayar ortamına aktarılmıştır.

Anketteki sorularda tüketicilerin akıllı şebekelerde talep tarafı yönetimine yönelik tutumları ve ötelenebilir yüklerini çalıştırma alışkanlıklarına ilişkin verileri elde etmek için sorular özgün olarak bu çalışmada belirlenmiştir, anket soruları bu çalışmaya özeldir. Bununla birlikte, demografik soruların hazırlanmasında (Yıldız, 2017) çalışmasından faydalanılmıştır. Anket sorularının belirlenmesinin ardından 40 kişi üzerinde bir ön test işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu ön test işleminde soruların anlaşılabilir olup olmadığı, soruları yanıtlayanların sorulan anket sorularını anlayıp

anlamadıkları tespit edilerek sorularda gerekli düzenlemeler yapıp anket sorularına son hali verilmiştir. Tüketicinin akıllı talep yönetimi sistemi (ATYS) hakkında bilgi sahibi olmasını sağlamak için Şekil 7’de verilen “5 adımda akıllı talep yönetim sistemi” adlı bilgilendirme şeması anket formunda soruların öncesine yerleştirilmiştir.



Şekil 7. “Akıllı talep yönetim sistemini anlatan “5 adımda akıllı talep yönetim sistemi” bilgilendirme şeması.

Anket, üç ana bölümde ölçme ve veri toplamaya yönelik sorulardan oluşturulmuştur. Birinci bölümde ankete katılım sağlayan tüketicilerin demografik özelliklerini belirlemeye yönelik sorular ve tüketicilerin ATYS’den bekledikleri tasarruf oranı sorusu bulunmaktadır. Demografik özellikleri belirlemeye yönelik sorular; cinsiyet, yaş, aylık net gelir, öğrenim durumu, meslek, ev büyüklüğü, ortalama aylık elektrik faturası, evde yaşayan kişi sayısı sorularını içermektedir. Demografik verileri ölçen sorular ve tüketicilerin ATYS’den bekledikleri tasarruf oranına ilişkin soru Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Anketteki demografik sorular ve ATYS ile beklenen tasarruf oranı sorusu.

Cinsiyetiniz?	Öğrenim Durumunuz?	Aylık Ortalama Elektrik Faturanız?
<input type="checkbox"/> Kadın	<input type="checkbox"/> İlköğretim	<input type="checkbox"/> 50 TL ve daha az
<input type="checkbox"/> Erkek	<input type="checkbox"/> Lise	<input type="checkbox"/> 51 – 70 TL
Yaşınız?	<input type="checkbox"/> Önlisans	<input type="checkbox"/> 71 – 90 TL
<input type="checkbox"/> 18 – 28	<input type="checkbox"/> Üniversite	<input type="checkbox"/> 91 – 110 TL
<input type="checkbox"/> 29 – 39	<input type="checkbox"/> Y.Lisans/Doktora	<input type="checkbox"/> 111 – 130 TL
<input type="checkbox"/> 40 – 50	Mesleğiniz?	<input type="checkbox"/> 131 – 150 TL
<input type="checkbox"/> 51 – 61	<input type="checkbox"/> Serbest meslek	<input type="checkbox"/> 151 TL ve üzeri
<input type="checkbox"/> 62 ve üzeri	<input type="checkbox"/> Esnaf	Yaşadığınız evde kaç kişi yaşamaktadır?
Aylık Net Geliriniz?	<input type="checkbox"/> Memur	<input type="checkbox"/> 1
<input type="checkbox"/> 1300 TL ve altı	<input type="checkbox"/> İşçi	<input type="checkbox"/> 2
<input type="checkbox"/> 1301–2000 TL	<input type="checkbox"/> Emekli	<input type="checkbox"/> 3
<input type="checkbox"/> 2001–3000 TL	<input type="checkbox"/> Ev Hanımı	<input type="checkbox"/> 4
<input type="checkbox"/> 3001–4000 TL	<input type="checkbox"/> Öğrenci	<input type="checkbox"/> 5
<input type="checkbox"/> 4001–5000 TL	<input type="checkbox"/> Diğer.....	<input type="checkbox"/> 6 ve daha fazla
<input type="checkbox"/> 5001 TL ve üzeri	Yaşadığınız evin büyüklüğü?	ATYS ile beklediğiniz tasarruf oranı?
Eviniz kaç odalıdır?	<input type="checkbox"/> 80 m ² ve daha az	<input type="checkbox"/> % 10
<input type="checkbox"/> 1+1	<input type="checkbox"/> 81 – 100 m ²	<input type="checkbox"/> % 11 – % 20
<input type="checkbox"/> 2+1	<input type="checkbox"/> 101 – 120 m ²	<input type="checkbox"/> % 21 – % 30
<input type="checkbox"/> 3+1	<input type="checkbox"/> 121 – 140 m ²	<input type="checkbox"/> % 31 – % 40
<input type="checkbox"/> 4+1	<input type="checkbox"/> 141 – 160 m ²	<input type="checkbox"/> % 41 ve üzeri
<input type="checkbox"/> 5+1 ve daha fazla	<input type="checkbox"/> 161 m ² ve daha fazla	

Anketin ikinci bölümündeki sorular, tüketicilerin akıllı şebekelerde yük kaydırmaya dayalı talep tarafının yönetimine ve ATYS ile ötelenebilir yüklerinin kontrolüne ilişkin tutumlarını ölçmeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda hazırlanan 13 adet soru ile ankete katılanlardan, soruların her bir soruya kendi durumlarına uygun cevap vermeleri istenmiş ve 1: Kesinlikle katılmıyorum, 2: Katılmıyorum, 3: Katılıp katılmama oranım eşit, 4: Katılıyorum, 5: Kesinlikle katılıyorum şeklinde Beşli Likert Ölçeği (Joshi ve ark., 2015) kullanılmıştır. Tüketicilerin akıllı şebekelerde yük kaydırmaya dayalı talep tarafının yönetimine ve ATYS ile ötelenebilir yüklerinin kontrolüne ilişkin tutumlarını ölçen sorular Tablo 3'te yer almaktadır.

Tablo 3. Tüketicilerin akıllı şebekelerde yük kaydırmaya dayalı talep tarafının yönetimine ve ATYS ile ötelenebilir yüklerinin kontrolüne ilişkin tutumlarını ölçmeyi amaçlayan anket soruları

S1: Akıllı elektrik şebekesi kavramını daha önce duydum
S2: Talep tarafı yönetimi kavramını daha önce duydum
S3: Elektrik faturamın daha az gelmesi için elektrik tüketim değerlerimin izlenmesini ve kaydedilmesini isterim
S4: Elektrik faturamı azaltmak için akıllı cihazlar ile yönlendirilmeyi isterim
S5: Düşük fatura ödemek için çamaşır ve bulaşık makinemi elektriğin ucuz olduğu zamanlarda çalıştırmak isterim
S6: Düşük fatura ödemek için çamaşır ve bulaşık makinemin benim belirleyeceğim bir zaman aralığında akıllı kontrol sistemiyle otomatik olarak çalıştırılmasını isterim.
S7: Çamaşır ve bulaşık makinemin otomatik olarak çalıştırılması için makineyi hazır hale getirmek elektrik faturamı azaltacağı için katlanabileceğim bir durumdur.
S8: Çamaşır ve bulaşık makinemi akıllı kontrol sistemiyle planlarsam daha ucuz elektrik fiyatıyla çalışmasını isterim.
S9: Ütü yapacağım zamanı akıllı kontrol sistemiyle planlayarak daha az elektrik faturası ödemeyi tercih ederim.
S10: Elektrik süpürgeyi çalıştıracığım zamanı akıllı kontrol sistemiyle planlayarak daha az fatura ödemeyi tercih ederim.
S11: Akıllı kontrol sistemini evimde kullanmak isterim.
S12: Akıllı kontrol sistemiyle çalıştıracığım makinelerimi gün öncesi planlama yapabilirim.
S13: Akıllı kontrol sistemiyle çalıştıracığım makinelerimi çalıştırmayı düşündüğüm anda planlama yapmak isterim.

Anketin üçüncü bölümünde, ilk olarak tüketicilerin Tablo 4'te verilen cihazlardan hangilerini ATYS'nin yönlendirmeleriyle kullanmak istediklerine ilişkin seçimlik sorular sorulmuştur.

Tablo 4. Tüketicilerin ATYS'nin yönlendirmeleriyle kullanmak istediği cihazların tespitine yönelik soru

<i>Lütfen Akıllı Kontrol Sisteminin yönlendirmeleriyle kullanmak istediğiniz cihazları işaretleyiniz.</i>		
<input type="checkbox"/> Çamaşır Makinesi	<input type="checkbox"/> Elektrikli Süpürge	<input type="checkbox"/> Ütü
<input type="checkbox"/> Bulaşık Makinesi	<input type="checkbox"/> Çamaşır Kurutma Makinesi	<input type="checkbox"/> Diğer.....

Tüketicilerin çamaşır makinesi, bulaşık makinesi, çamaşır kurutma makinesi, ütü ve elektrikli süpürge gibi yüksek güç tüketimine sahip yüklerinin çalıştırılma zamanlarına ait veri elde etmek için bir günün saatleri dörde bölünerek (06:01-12:00; 12:01-18:00; 18:01-23:59; 00:00-06:00) tüketicilere bu cihazlarını bu zaman dilimlerinin hangisinde/hangilerinde çalıştırdıkları Tablo 5'teki sorular aracılığıyla sorulmuştur.

Tablo 5. Ötelenebilir yüklerin çalıştırılma zamanlarına yönelik veri toplama sorusu

Lütfen aşağıdaki cihazlardan kullandıklarınızı işaretleyip, kaç saat çalıştığını yazınız ve çalıştırdığınız saat aralıklarını seçiniz?

Cihaz Adı	Genellikle çalıştırdığınız saat aralığı				Kaç saat çalışır?
	06:01 12:00	12:01 18:00	18:01 23:59	00:00 06:00	
<input type="checkbox"/> Çamaşır Makinesi	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Bulaşık Makinesi	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Çamaşır Kurutma Makinesi	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Ütü	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Elektrikli Süpürge	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	

Yapılan anket çalışması sonucunda geri dönüş sağlanan anket formundan eksik ve hatalı bulunan 24 adet formun elenmesinden sonra geriye kalan 391 anket formunun verisi bilgisayar ortamına aktarılarak sayısal veri haline getirilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirmesinde verilerin sayısal olarak dağılımlarını belirlemek için, ölçme sonuçlarının görülme sıklığı (frekans) değerlerinden yola çıkarak frekans analizi yapılmıştır.

Anket verilerinin analizi için farklı istatistiksel teknikler kullanılabilir. Aritmetik ortalama ve standart sapma değerlerinin hesabı, istatistikte kullanılan merkezi eğilim ölçülerindedir. Merkezi eğilim ölçüleri hesabı, elde edilen sonuçların verilerin merkezine olan uzaklığı hakkında bilgi verir. Bu çalışmada Beşli Likert ölçeğinde sorulan sorulara verilen yanıtların her birinin aritmetik ortalaması ve standart sapmaları hesaplanarak, tüketicilerin verdiği cevapların analiz edildiği grafiklerinin yanına yazılmıştır. Beşli Likert ölçeğinde 1: Kesinlikle katılmıyorum, 2: Katılmıyorum, 3: Katılıp katılmama oranım eşit, 4: Katılıyorum, 5: Kesinlikle katılıyorum şeklinde ölçeklendirildiğinden, bir soruya verilen yanıtların ortalamasının 4 civarında olması tüketicilerin ilgili soru hakkındaki görüşünün *Katılıyorum*'a daha yakın olduğunu gösterir. Aşağıdaki denklemlerde standart sapma ve aritmetik ortalama hesabına ait formüller yer almaktadır.

x : İlgili soru için Beşli Likert ölçeğinde verilen yanıtların sayısal değerleri (1-5)

\bar{x} : Aritmetik ortalama

ss : Standart sapma

n : Dizideki eleman sayısı

x_n :Dizinin n . elemanı

olmak üzere;

$$x = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n] \quad (6)$$

Aritmetik ortalama Denklem (7) ile hesaplanmıştır.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (7)$$

Standart sapma(ss) Denklem (8) ile hesaplanmıştır.

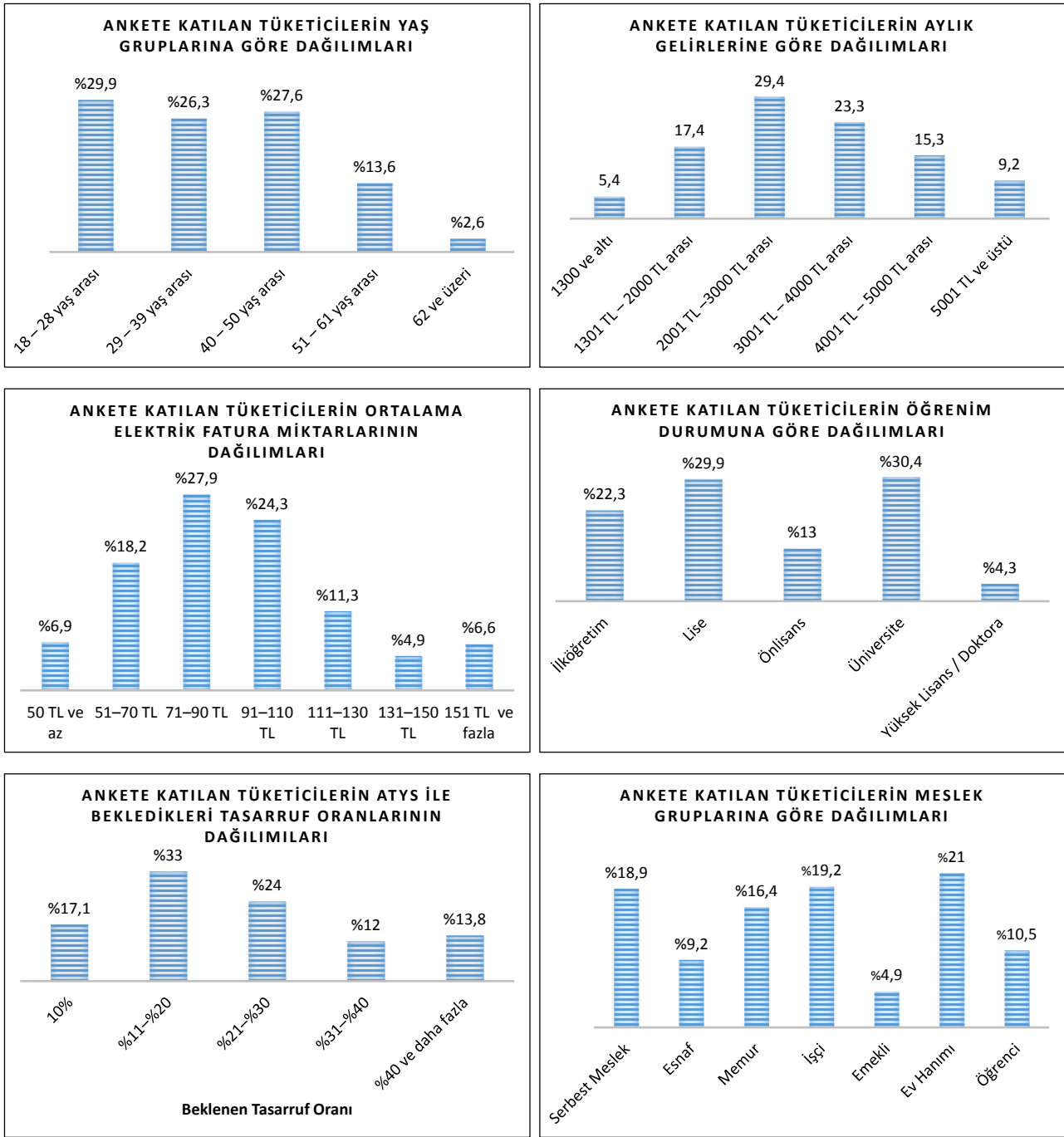
$$ss = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

3. Bulgular ve Tartışma

Ankete katılanların cinsiyete göre dağılımları Şekil 8'deki grafikte verilmiştir. Ankete katılanların %59,3'ünü kadınlar, %40,7'sini erkekler oluşturmaktadır. Ankete katılanların demografik özelliklerine ait frekans analizinden elde edilen yüzdeler dağılımları gösteren grafikler ise Şekil 9'da yer almaktadır. Şekil 9'da ayrıca, ankete katılan tüketicilerin ATYS'den bekledikleri tasarruf oranlarına ait frekans analizi sonuçları da yer almaktadır.



Şekil 8. Ankete katılan tüketicilerin cinsiyete göre dağılımı.



Şekil 9. Ankete katılan tüketicilerin demografik özellikleri ve tüketicilerin ATYS'den bekledikleri tasarruf oranı.

Şekil 9'daki sonuçlardan, tüketicilerin %33'ünün ATYS ile %11-%20 aralığında bir tasarruf beklediği, %24'ünün ise %21-%30 aralığında bir tasarruf beklediği görülmektedir. Ankete katılan tüketicilerin %13,8'inin %40'tan fazla tasarruf beklediği görülmüştür. %10'un altında tasarruf bekleyen tüketicilerin oranı ise %17,1 olarak tespit edilmiştir.

Ankete katılanların yaş grupları incelendiğinde ankete katılım sağlayarak cevap veren tüketicilerin %83,8'inin 18 ile 50 yaş aralığında olduğu saptanmıştır. Ankete katılanların meslek dağılımları incelendiğinde, ankete katılanlar arasında en büyük paya %21 ile ev hanımlarının sahip olduğu görülmektedir.

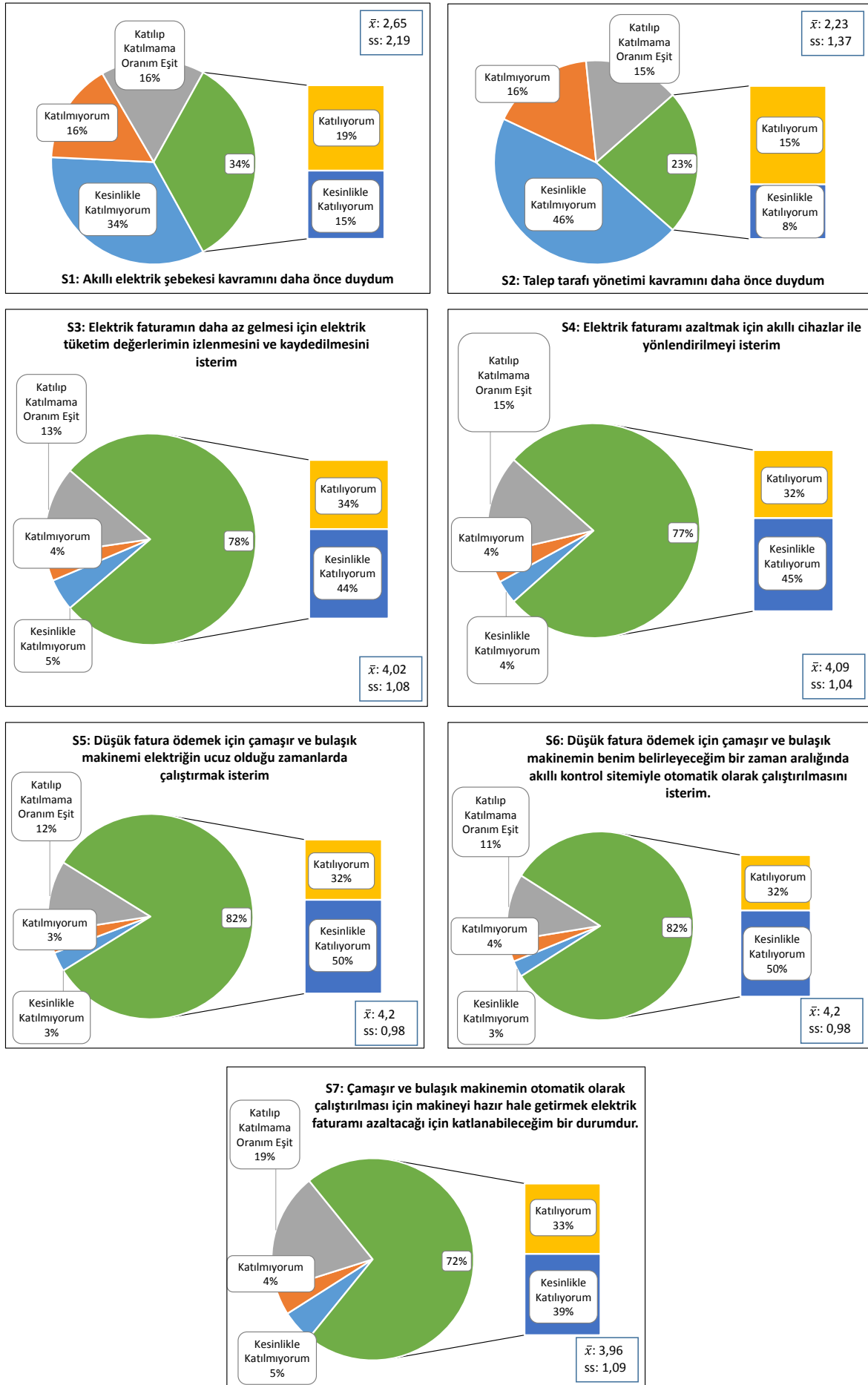
Şekil 9'daki demografik verilere sahip katılımcıların, akıllı şebekelerde talep tarafı yönetimi kapsamında akıllı talep yönetim sistemi ile ötelenebilir yüklerinin kontrolüne ilişkin tutumlarını ölçen sorulara verdikleri yanıtların frekans analizleri, yanıtların Beşli Likert ölçeğindeki aritmetik ortalama değerleri ve standart sapmaları Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir.

Şekil 10 ve Şekil 11'deki grafikler incelendiğinde “Akıllı Şebeke kavramını daha önce duydum” sorusuna ankete katılanların toplamda %34'ünün “*Katılıyorum*” ve “*Kesinlikle Katılıyorum*” cevaplarını verdiği görülmektedir. Bu soruya “*Kesinlikle Katılmıyorum*” ve “*Katılmıyorum*” cevabı verenlerin oranı ise toplamda %50 olarak tespit edilmiştir. “Talep tarafı yönetimi kavramını daha önce duydum.” sorusuna araştırmaya katılan tüketicilerin yaklaşık %46'sı “*Kesinlikle Katılmıyorum*”, %16'sı ise “*Katılmıyorum*” yanıtını vermişlerdir. Bu veriler ışığında, akıllı şebeke ve talep tarafı yönetimi konularının uygulamaya geçirilebilmesi ve tüketicilerin bu teknolojilere daha fazla katılımının sağlanabilmesi için, tüketicilerin akıllı şebekeler ve talep tarafı yönetimi konularında bilgilendirilmesi gerektiği sonucu çıkarılabilir.

“Elektrik faturamın daha az gelmesi için elektrik tüketim değerlerimin izlenmesini ve kaydedilmesini isterim” sorusuna ankete katılan tüketicilerin %78'inin (%34 *Katılıyorum*, %44 *Kesinlikle Katılıyorum*) olumlu bir tutum sergilediği görülmektedir. Benzer şekilde, “Elektrik faturamı azaltmak için akıllı cihazlar ile yönlendirilmeyi isterim” sorusuna cevap veren tüketicilerin %77'sinin (%32 *Katılıyorum*, %45 *Kesinlikle Katılıyorum*) olumlu bir tutuma sahip olduğu görülmektedir. “Düşük fatura ödemek için çamaşır ve bulaşık makinemi elektriğin ucuz olduğu zamanlarda çalıştırmak isterim” sorusuna katılımcıların %82'sinin (%32 *Katılıyorum*, %50 *Kesinlikle Katılıyorum*) olumlu bir tutuma sahip olduğu görülmektedir.

Tüketicilerin kendi belirleyeceği saat aralıklarında çamaşır ve bulaşık makinelerinin akıllı kontrol sistemiyle otomatik olarak çalıştırılmasına yönelik tutumlarını ölçmek için oluşturulan “Düşük fatura ödemek için çamaşır ve bulaşık makinemin benim belirleyeceğim bir zaman aralığında akıllı kontrol sistemiyle otomatik olarak çalıştırılmasını isterim.” ifadesine katılımcıların 82'sinin (%32 *Katılıyorum*, %50 *Kesinlikle Katılıyorum*) olumlu baktıkları görülmektedir.

Akıllı talep kontrol sistemiyle çamaşır makinesi ve bulaşık makinesi gibi cihazları kullanabilmek için bu makinelerin önceden hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Tüketicilerin bu konu hakkındaki tutumlarını tespit edebilmek için hazırlanan “Çamaşır ve bulaşık makinemin otomatik olarak çalıştırılması için makineyi hazır hale getirmek elektrik faturamı azaltacağı için katlanabileceğim bir durumdur.” ifadesine ankete katılan tüketicilerin %72'sinin (%33 *Katılıyorum*, %39 *Kesinlikle Katılıyorum*) olumlu baktıkları tespit edilmiştir.



Şekil 10. Tüketicilerin ATYS ile ötelenebilir yüklerinin kontrolüne ilişkin tutumlarının analizi-1.

Elektrik birim fiyatının ve elektrik faturalarının tüketicilerin çamaşır makinesi ve bulaşık makinesi gibi yüklerini ATYS ile kullanmalarına olan etkisini, tüketicilerin akıllı kontrol sistemini evlerinde kullanmayı düşünüp düşünmediklerini ve tüketicilerin akıllı kontrol sistemiyle planlama yapma davranışları konularında tüketicilerin tutumlarını tespit edebilmek için hazırlanan sorulara (S8-S13) alınan yanıtlara ait frekans analizleri Şekil 11’de verilmiştir.

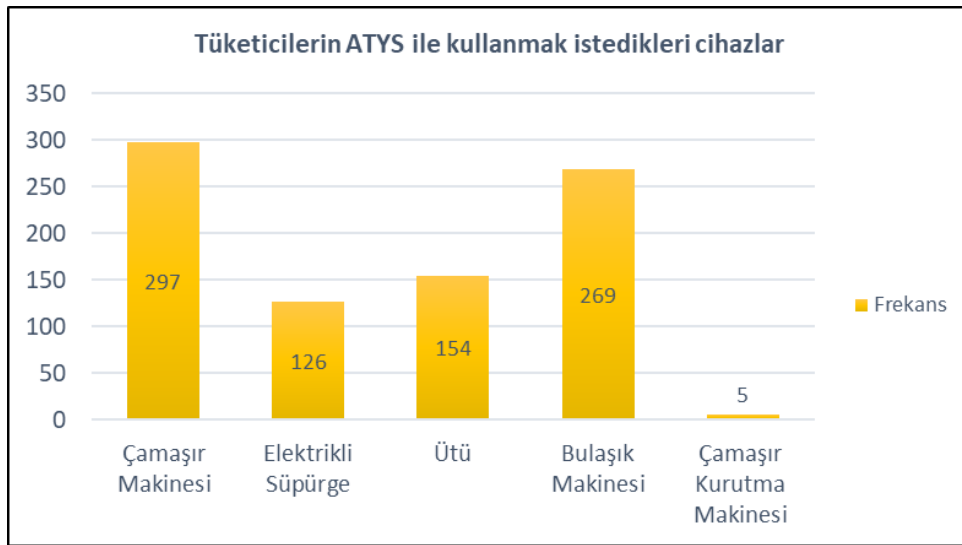


Şekil 11. Tüketicilerin ATYS ile ötelenebilir yüklerinin kontrolüne ilişkin tutumlarının analizi-2.

Ankete katılanların %85’i (%34 *Katılıyorum*, %51 *Kesinlikle Katılıyorum*) çamaşır ve bulaşık makinelerini ATYS planladıklarında daha ucuz bir elektrik fiyatıyla faturalandırılmak isteğini belirtmiştir. Bu sorunun ütü ve elektrik süpürgesi için sorulan versiyonunda ise tüketicilerin olumlu

tutumları sırasıyla %76 (%32 *Katılıyorum*, %44 *Kesinlikle Katılıyorum*) ve %72 (%29 *Katılıyorum*, %43 *Kesinlikle Katılıyorum*) olarak tespit edilmiştir. Ankete katılan tüketicilerin %82'si (%38 *Katılıyorum*, %44 *Kesinlikle Katılıyorum*) akıllı kontrol sistemini evimde kullanmak isterim ifadesine olumlu bakmaktadır. “Akıllı kontrol sistemiyle çalıştıracığım makinelerimi gün öncesi planlama yapabilirim” ifadesi için tüketicilerin %70'inin (%34 *Katılıyorum*, %36 *Kesinlikle Katılıyorum*) olumlu tutuma sahip olduğu görülmektedir. “Akıllı kontrol sistemiyle çalıştıracığım makinelerimi çalıştırmayı düşündüğüm anda planlama yapabilirim” ifadesine olumlu tutuma sahip tüketicilerin oranı ise %76 (%35 *Katılıyorum*, %41 *Kesinlikle Katılıyorum*) olarak tespit edilmiştir.

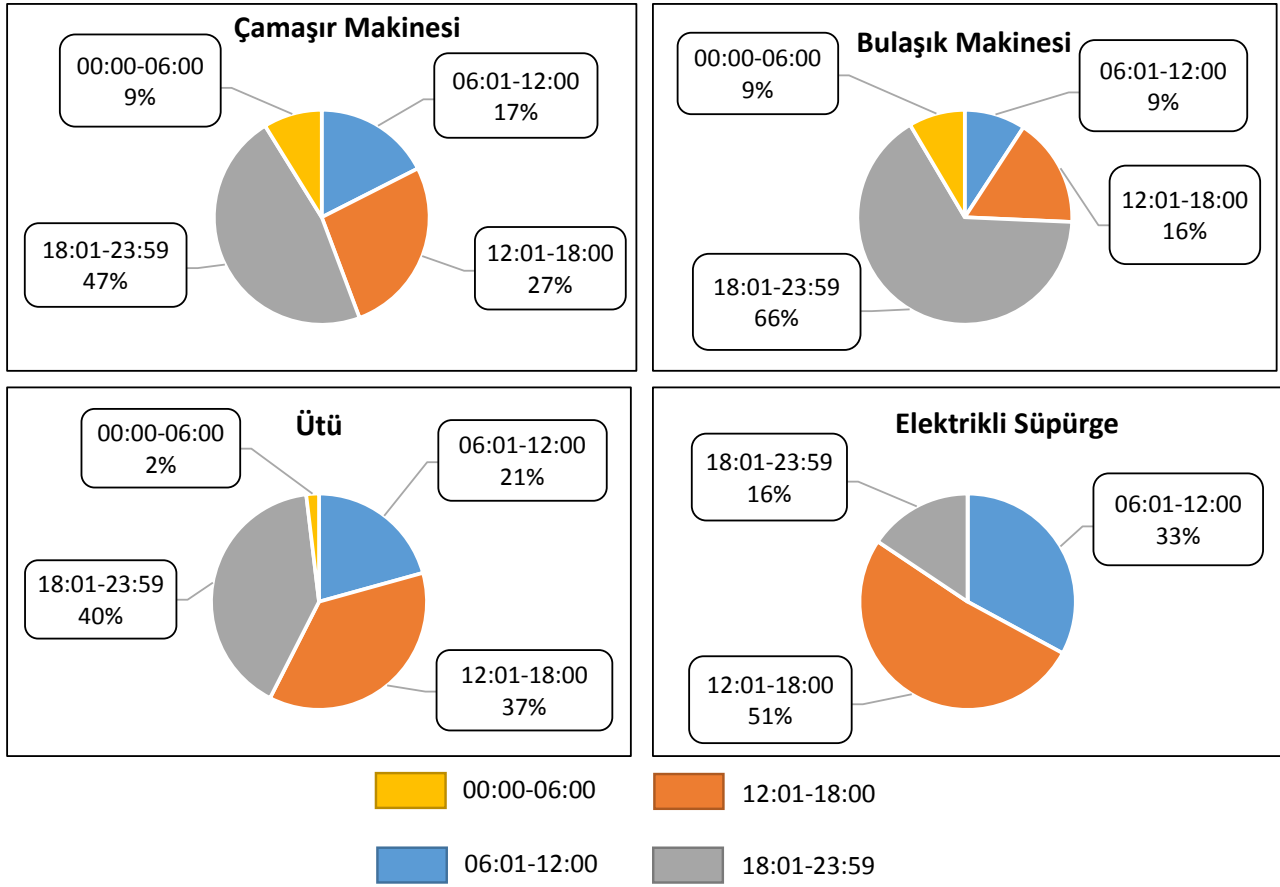
Tüketicilerin Tablo 4'te verilen cihazlardan hangilerini ATYS'nin yönlendirmeleriyle kullanmak isteyebileceğine ilişkin seçimlik sorulara verdikleri cevapların frekansları Şekil 12'de sunulmuştur. Buna göre, soruya verilen yanıtlarda çamaşır makinesinin frekansı 297, elektrik süpürgesinin frekansı 126, ütünün frekansı 154, bulaşık makinesinin frekansı 269 olarak elde edilmiştir. Bu grafikte çamaşır kurutma makinesini işaretleyen kullanıcı sayısının 5 olduğunu görülmektedir. Bunun sebebi, ankete katılan tüketicilerin çok büyük bir kısmının evinde çamaşır kurutma makinesinin bulunmuyor olmasıdır.



Şekil 12. Tüketicilerin ATYS ile kullanmak istedikleri cihazlara ait frekans analizi.

Tüketicilerin ötelenebilir yüklerini çalışma zamanlarına ait veri elde etmek için bir günün saatleri dörde bölünerek (06:01-12:00; 12:01-18:00; 18:01-23:59; 00:00-06:00) tüketicilere çamaşır makinesi, bulaşık makinesi, çamaşır kurutma makinesi, ütü ve elektrikli süpürge gibi yüksek güç tüketimine sahip yüklerini genellikle bu zaman dilimlerinin hangisinde/hangilerinde çalıştırdıkları Tablo 5'teki sorular aracılığıyla sorulmuştur. Elde edilen yanıtlara ait frekanslardan yola çıkarak oluşturulan grafikler Şekil 13'te verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, özellikle bulaşık makinesinin %66'sının tüketimin tepe olduğu zaman diliminde (18:01-23:59) çalıştırıldığı görülmektedir. Elde edilen bulgulara göre, tepe tüketimlerin yaşandığı zaman diliminde çamaşır makinelerinin %47'si,

ütülerin %40'ı, elektrikli süpürgelerin ise %16'sı çalışmaktadır. Düşük tüketimlerin olduğu gece 00:00 ile sabah 06:00 arasında, yüksek güç tüketen bu cihazların çalıştırılma frekansları çamaşır ve bulaşık makineleri için %9, ütüler için ise %2 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 13. Tüketicilerin bazı yüksek güç tüketen cihazlarını çalıştırdıkları zaman dilimleri

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada Türkiye'de konutlarda yaşayan tüketicilerin ötelenebilir yüklerinin akıllı şebekelerde yük kaydırmaya dayalı talep tarafı yönetimi kapsamında kullanılmasına yönelik tutumlarını ölçmek ve tüketicilerin ötelenebilir yüklerinin kullanım alışkanlıklarına ait veri elde etmek için yapılan bir anket çalışmasından elde edilen bulgular aktarılmıştır. Anket sonuçları tüketicilerin akıllı talep yönetim sistemlerine ilişkin tutumlarının olumlu olduğunu göstermektedir. Anket sonuçlarına göre, tüketiciler ötelenebilir yüklerini gün öncesi planlama yapmaktansa, dinamik olarak planlama yapmayı önceliklendirmektedirler. Bununla birlikte tüketiciler, akıllı talep yönetim sistemiyle planlayıp otomatik olarak çalıştırılmasını istediği cihazlarının genel elektrik fiyatından farklı, daha avantajlı bir fiyat ile faturalandırılmasına olumlu bakmaktadırlar. Bu sonuç, (Çakmak ve Altaş, 2020) çalışmasının tüketicilerde olumlu bir karşılığının bulunduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, tüketicilerin ATYS sistemine ve akıllı şebekelerde yük kaydırmaya dayalı talep tarafı yönetimine olan bakış açılarını ölçmek için yapılan anket sonuçlarından elde edilen bulgular, ankete katılanların %70'inden fazlasının tutumlarının olumlu (*Katılıyorum* ve *Kesinlikle Katılıyorum*) olduğunu göstermektedir. Burada tüketicilerin akıllı şebekelerde talep tarafı yönetimine tutumlarını olumlu yönde arttıracak olan iki faktörün mevcut olduğu söylenebilir. Bunlardan birincisi, tüketicilerin faturalarında elde edeceği indirim miktarıdır. İkinci önemli faktör ise, tüketicilerin ötelenebilir yüklerini ATYS ile kullanırken konfor düzeylerinin minimum şekilde etkilenmesidir. Bununla birlikte, tüketicilerin akıllı şebekelerde talep tarafı yönetimi konularında bilgilendirilmesi ve bu sistemlerin sağlayacağı olumlu katkılar konusunda tüketicilerde farkındalık yaratılması da önem arz etmektedir.

Teşekkür

Yazarlar anket çalışmasının hazırlık ve değerlendirme çalışmalarında desteklerini esirgemeyerek bilgi ve birikimleriyle vermiş oldukları katkılardan dolayı Prof. Dr. Ekrem CENGİZ'e, Doç. Dr. Salih YILDIZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Ersin DİKER'e teşekkür eder.

Kaynaklar

- Akalın, M. (2015). *Anket: örnek açıklamalarıyla sosyal bilimlerde araştırma tekniği*. Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- Altaş, İ. H., and Çakmak, R., (2020). A fuzzy decision maker to determine optimal starting time of shiftable loads in the smart grids. *International Journal of Reasoning-based Intelligent Systems*, 12(3), 210-216.
- Altunışık, R., Coşkun, R., Bayraktaroğlu, S., ve Yıldırım, E., (2007). *Sosyal bilimlerde araştırma yöntemleri*. Sakarya: Sakarya Yayıncılık.
- Arıkan, R. (2013). *Anketler ve Anket Soruları*. Ankara: Nobel Yayınları.
- Back, A. K., Evens, C., Hukki, K., Manner, P., Niska, H., Pykälä, M. L., Saarenpää, J. and Similä, L., (2011). Consumer acceptability and adoption of Smart Grid. *SGEM Research Report D1.2*: Cleen Ltd.
- Cardell, J., and Tabors, R., (1997). Operation and control in a competitive market: distributed generation in a restructured industry. *The Energy Journal*, International Association for Energy Economics, vol. 0(Special I), pages 111-136.
- Çakmak, R., and Altaş, İ. H. (2017, December). Optimal scheduling of time shiftable loads in a task scheduling based demand response program by symbiotic organisms search algorithm. *2017 Saudi Arabia Smart Grid (SASG 2017)* (pp. 1-7). IEEE.
- Çakmak, R., and Altaş, İ. H., (2020). A novel billing approach for fair and effective demand side management: Appliance level billing (AppLeBill). *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 121, 106062.
- Çilingir, Z., ve Yıldız, S., (2010). Tüketicilerin Ürünlere Olan İlgileniminin Marka Sadakati Üzerindeki Etkisi: Sembolik Nitelikteki Bir Ürün Grubu İçin İstanbul İli Pilot Çalışması. *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi*, 6(11), 79-100.
- Davito, B., Tai, H., and Uhlener, R., (2010). The smart grid and the promise of demand-side management. *McKinsey on Smart Grid*, 3, 8-44.
- Di Giorgio, A., & Pimpinella, L., (2012). An event driven smart home controller enabling consumer economic saving and automated demand side management. *Applied Energy*, 96, 92-103.

- Gelazanskas, L., and Gamage, K. A., (2014). Demand side management in smart grid: A review and proposals for future direction. *Sustainable Cities and Society*, 11, 22-30.
- Gellings, C. W. (1985). The concept of demand-side management for electric utilities. *Proceedings of the IEEE*, 73(10), 1468-1470.
- IEA (International Energy Agency), (2016). World Energy Outlook 2016, IEA Publications, Paris, 2016.
- Joshi, A., Kale, S., Chandel, S., and Pal, D. K. (2015). Likert Scale: Explored and Explained. *Current Journal of Applied Science and Technology*, 7(4), 396-403.
- Liu, Y., Yuen, C., Huang, S., Hassan, N. U., Wang, X., & Xie, S. (2014). Peak-to-average ratio constrained demand-side management with consumer's preference in residential smart grid. *IEEE Journal of Selected Topics in Signal Processing*, 8(6), 1084-1097.
- Mert, W., Suschek-Berger, J., and Tritthart, W., (2008). Consumer acceptance of smart appliances. *Smart domestic appliances in sustainable energy systems (Smart-A)*.
- Mert, W., and Tritthart, W., (2009, November). Get smart! Consumer acceptance and restrictions of Smart Domestic Appliances in Sustainable Energy Systems. In *TRANSPOSE Midterm Conference* (pp.1-21). Institut für Politikwissenschaft der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.
- Mohsenian-Rad, A. H., Wong, V. W., Jatskevich, J., Schober, R., and Leon-Garcia, A., (2010). Autonomous demand-side management based on game-theoretic energy consumption scheduling for the future smart grid. *IEEE transactions on Smart Grid*, 1(3), 320-331.
- Moura, P. S., and De Almeida, A. T., (2010). The role of demand-side management in the grid integration of wind power. *Applied Energy*, 87(8), 2581-2588.
- Oseni, M. O., Pollitt, M. G., Retner, D. M., Richter, L. L., Chyong, K., & Baddeley, M., (2013). *2013 EPRG Public Opinion Survey: Smart Energy Survey—Attitudes and Behaviours (No. 1352)*. Faculty of Economics, University of Cambridge.
- Park, E. S., Hwang, B., Ko, K., and Kim, D., (2017). Consumer acceptance analysis of the home energy management system. *Sustainability*, 9(12), 2351.
- Shahnia, F., Wishart, M. T., Ghosh, A., Ledwich, G., and Zare, F., (2012). Smart demand side management of low-voltage distribution networks using multi-objective decision making. *IET generation, transmission & distribution*, 6(10), 986-1000.
- Spence, A., Demski, C., Butler, C., Parkhill, K., and Pidgeon, N. (2015). Public perceptions of demand-side management and a smarter energy future. *Nature Climate Change*, 5(6), 550-554.
- Stadler, I. (2008). Power grid balancing of energy systems with high renewable energy penetration by demand response. *Utilities Policy*, 16(2), 90-98.
- Uddin, M., Romlie, M. F., Abdullah, M. F., Abd Halim, S., and Kwang, T. C., (2018). A review on peak load shaving strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3323-3332.
- Verbong, G. P., Beemsterboer, S., and Sengers, F., (2013). Smart grids or smart users? Involving users in developing a low carbon electricity economy. *Energy policy*, 52, 117-125.
- Wissner, M. (2011). The Smart Grid—A saucerful of secrets?. *Applied Energy*, 88(7), 2509-2518.
- Xu, T., and Taylor, P. C., (2008). Voltage control techniques for electrical distribution networks including distributed generation. *IFAC Proceedings Volumes*, 41(2), 11967-11971.
- Yıldız, S., (2011). *Elektronik hizmet marka değerini etkileyen faktörler: Elektronik hizmet müşterileri üzerine bir uygulama*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.

4-Floro-N-salisilidenanilin Spektroskopik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Muhammet Hakkı YILDIRIM^{1*}

Öz

Bir Schiff baz bileşiği olan 4-floro-N-salisilidenanilin bileşiğinin moleküler ve elektronik yapısı spektroskopik ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) metotları ile belirlendi. Seçilen teorik modelin doğruluğunu belirleyebilmek için YFT hesaplamalarından elde edilen moleküler bağ parametreleri ile deneysel tek kristal X-ışını kırınımı sonuçları karşılaştırıldı. Tatmin edici sonuçların ardından, FT-IR ve UV-Vis. spektrum hesaplamaları önceki teori seviyesi kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm 72 normal titreşim modlarının bant atamaları, potansiyel enerji dağılım katkıları ile yapıldı. Keto-enol dönüşüm tautomerizmi, gaz ve çözücü ortamda teorik tarama hesaplamaları ile çalışıldı. Tarama hesaplamaları O-H...N patikası boyunca gaz ve dört farklı çözücü ortamda gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar hem katı hem de çözücü fazda enol yapının keto yapıdan daha baskın olduğunu gösterdi. Doğrusal olmayan optik özellik hesaplamaları bileşiğin iyi bir birinci dereceden hiper-kutuplanabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff baz, N-salisilidenanilin, Spektroskopi, YFT.

Determining of Spectroscopic and Non-Linear Optical Properties of 4-Fluoro-N-salicylideneaniline

Abstract

Molecular and electronic structure of a Schiff base compound 4-Fluoro-N-salicylideneaniline were determined by spectroscopic and density functional theory (DFT) methods. Molecular bond parameters which were obtained from DFT calculations were compared to experimental single crystal X-ray diffraction results to determine accuracy of the selected theoretical model. After the satisfactory results, FT-IR and UV-Vis. spectra calculations were performed by using the former level of theory. Band assignments of all 72 normal vibrational modes with potential energy distribution contributions were done. Keto-enol tautomerism was studied in gas and in solvent media by theoretical scan calculations. The scan calculations of proton transfer on the O-H...N pathway in gas and four different media were performed. Obtained results show that the enol structure is more dominant than the keto structure both solid and solvent state. NLO calculations have been revealed that the compound has a good first order hyperpolarizability capacity.

Keywords: Schiff base, N-salicylideneaniline, Spectroscopy, DFT.

¹Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye, hakki.yildirim@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-6576-0252>

1. Giriş

İmin ($>C=N-$) grubu içeren bileşikler, 1864'deki Hugo Schiff'in bu konudaki çalışmalarının (Schiff, 1864) ardından Schiff bazı olarak isimlendirilmiştir. Genel formülü $RCH=NR'$ şeklinde olup, aldehit ve ketonların primer aminler ($R'-NH_2$) ile reaksiyona girmeleri sonucunda oluşmaktadırlar (Tidwell, 2008). Schiff bazlarının elektronik yapısını ayrıntılı bir şekilde açığa çıkarmak için kristalografik, spektroskopik ve hesaplamalı yöntemleri bir arada bulunduran çalışmalar son yıllarda oldukça popülerdir (Albayrak Kaştaş vd., 2017; Eryılmaz vd., 2016; Kaştaş ve Kaştaş, 2019; Özdemir Tarı vd., 2016). Özellikle molekül içi hidrojen bağı nedeniyle farklı tautomerik yapılar sahip olabilen *O*-hidroksi Schiff bazları ilgi çekmektedir. Bunlar genellikle enol (OH) ve keto (NH) iki mümkün tautomerik formda gözlenirler. Bu iki olası tautomerik form, oksijen ve azot atomu arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağındaki hidrojen atomunun konumuna göre değişir. Bu bileşiklerde hidroksi oksijen atomundan imin azot atomuna proton transferiyle fotokromik ve termokromik özellik gösterdikleri bulunmuştur (Eugene Hadjoudis ve Mavridis, 2004). Fotokromizm, bir molekülün ışıkla renkli başka bir moleküle dönmesidir. Termokromizm de bir bileşiğin ısı etkisinde renkli başka bir moleküle dönüşmesidir. Her iki özellik de tersinirdir. Bazı termokromik ve fotokromik Schiff baz bileşiklerinden, molekülün geometrik yapısına bakılarak molekül düzlemsel ise termokromik, düzlemsel değilse fotokromik özellik gösterebileceği söylenebilir (E Hadjoudis vd., 1999). Fotokromik maddeler, optik veri depolama aletleri ve görüntü sistemlerinde kullanılabildikleri için son yıllarda bu tür maddeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Cohen vd., 1964).

1999 yılında Burgess ve arkadaşları tarafından (Burgess vd., 1999) 4-Floro-N-salisilidenanilin (IUPAC ismi: 2-[(4-florofenil)iminometil] fenol, kısaca fsa) bileşiğinin moleküler bağ yapısı tek kristal X-ışını çalışmaları ile açığa çıkarılmıştır. Zaitsev ve arkadaşları fsa bileşiğinin çift dişli ligant özelliğini kullanarak alüminyum katkılı metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Zaitsev vd., 2014). Sengar ve Narula fsa ve farklı ikincil ligantlar kullanarak 5 tane Eu(III) lüminesans özellikli kompleks sentezlemiş ve lüminesans özelliklerini açığa çıkarmışlardır (Sengar ve Narula, 2019). fsa'nın termokromik özelliğini kullanarak yeni ve daha verimli moleküller elde etmek için Mercier ve arkadaşları ko-kristal mühendisliği yaklaşımı ile 4 yeni kristal elde etmişlerdir (Mercier vd., 2016). Kaur ve arkadaşları $C-H\cdots F$ hidrojen bağlarının paketleme üzerindeki etkilerini araştırmak için kullandıkları 20 bileşiğin içinde fsa bileşiğinin de moleküler paketlenmesini açığa çıkarmışlar ve düşük sıcaklık tek kristal x-ışını kırınım verilerini yayınlamışlardır. Hem Schiff bazlarının hem de fsa bileşiğinin ilgi çekici özelliklerine rağmen, bildiğimiz kadarıyla fsa bileşiğinin kendi başına detaylı spektroskopik ve teorik çalışmaları yapılmamıştır. Bu çalışmada bileşiğin hesaplamalı yöntemlerle desteklenen spektroskopik analizleri ile doğrusal olmayan optik özellikleri için teorik veriler de ilk defa olarak verilmektedir.

2. Materyal ve Metot

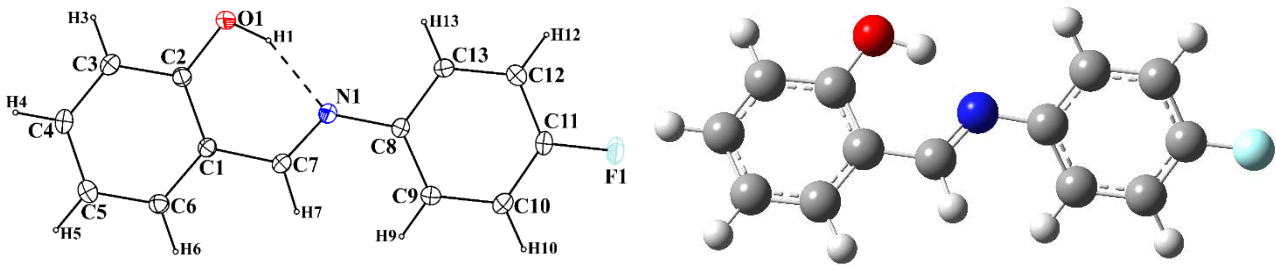
Bileşiğin katı haldeki moleküler yapısı Burgess ve ark. ile Kaur ve ark. tarafından yapılan tek kristal X-ışını çalışmalarından alınmıştır (Burgess vd., 1999; Kaur vd., 2016). Bileşiğin spektroskopik verileri Spectrabase web sitesinden alınmıştır (Bio-Rad Laboratories, 2019). FT-IR spektrumu Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresi kullanılarak, KBR disk yöntemi ile ve UV-Vis. spektrumu metanol çözücüsü içinde 200-500 nm aralığında elde edilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Varian A-60 ve CFT-20 spektrometreleri ile, chloroform-d çözücüsünde toplanmıştır.

Bu çalışmadaki tüm hesaplamalar, Gaussian 09W paket programında (Frisch vd., 2009), yoğunluk fonksiyoneli teorisinde B3LYP (Becke, 1993) hibrit fonksiyoneli ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlavenen bileşiğin optimizasyonu için Minnesota 06 fonksiyonellerinden (Zhao ve Truhlar, 2008) M06-2X fonksiyoneli ile Karlsruhe baz setlerinden def2TZVP (Weigend ve Ahlrichs, 2005) baz seti karşılaştırma amaçlı kullanılmıştır. Teorik hesaplamaların görselleştirilmesinde GaussView 5 programı (Dennington vd., 2009) kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Moleküler Yapının Hesaplamalı Yöntemle Modellenmesi

Kaur ve arkadaşları tarafından 100°K sıcaklıkta gerçekleştirilen tek kristal x-ışını kırınımı deneyindeki verilerden (Kaur vd., 2016) yararlanılarak elde edilen atom isimlendirilmiş %50 ısısal olasılık elipsleri ve B3LYP ile hesaplanmış molekül yapıları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. fsa bileşiğinin %50 termal olasılıklı elipsoitlerle temsil edilen (sol) ve hesaplanan (sağ) moleküler yapıları

Bir molekülün geometrik parametreleri elektron yoğunlukları ile doğrudan ilgili olduğundan seçilen hesaplamalı yöntemin geometrik parametreleri belirlemedeki başarısı diğer elektronik özelliklerinin modellenmesi için bir kıstas olarak belirlenebilir. Bu amaçla bileşiğin optimize

moleküler yapısı hem B3LYP/6-311++(d,p) hem de M062X/def2TZVP yöntemi ile hesaplandı. Seçili bağ parametreleri için elde edilen deneysel ve hesaplamalı değerler Tablo 1.'de verildi.

Tablo 1. Bileşiğin seçili bağ geometrilerinin deneysel ve hesaplanan değerleri

Bağ Uzunluğu (Å)	XRD ^a	XRD ^b	B3LYP	M062X
N1-C7	1,273	1,290	1,289	1,277
N1-C8	1,419	1,417	1,408	1,408
O1-C2	1,353	1,355	1,341	1,335
O1-H1	0,943	0,894	0,992	0,986
C1-C7	1,443	1,451	1,449	1,452
C7-H7	0,930	0,950	1,096	1,096
C8-C13	1,378	1,400	1,402	1,394
F1-C11	1,362	1,363	1,356	1,341
Bağ Açısı (°)				
N1-C7-C1	122,54	121,15	122,55	122,90
N1-C7-H7	118,73	119,41	121,11	120,85
C8-N1-C7	123,08	122,07	121,27	120,20
C9-C8-N1	124,99	125,39	123,09	122,61
C13-C8-N1	116,03	115,45	117,93	118,06
C1-C2-O1	121,56	121,64	121,90	122,13
C1-C7-H7	118,74	119,45	116,34	116,25
C2-C1-C7	121,56	121,85	121,45	121,51
C3-C2-O1	118,62	118,71	118,62	118,52
C10-C11-F1	118,50	118,42	118,91	118,96
C12-C11-F1	118,79	118,56	118,94	118,96
C13-C8-C9	118,98	119,16	118,95	119,30
Burulma Açısı (°)				
C2-C1-C7-H7	175,4	174,4	179,9	179,5
C2-C1-C7-N1	-4,6	-5,6	0,7	0,4
C6-C1-C7-H7	-5,0	-6,1	-0,1	-0,3
C6-C1-C7-N1	175,0	174,0	-179,2	-179,4
C7-N1-C8-C13	-173,8	-173,6	-145,3	-143,1
C7-N1-C8-C9	6,1	6,8	37,1	39,0
C8-N1-C7-C1	-179,1	-178,9	-177,2	-178,0
C8-N1-C7-H7	0,9	1,1	3,7	2,9
H1-O1-C2-C1	1,9	2,6	-0,3	-0,3

^a(Burgess vd., 1999), ^b(Kaur vd., 2016)

Ölçülen ve hesaplanan değerler arasındaki sapmanın miktarını belirlemenin yollarından birisi de kare ortalama karekök sapmasını (RMSE) bulmaktır. Düşük sıcaklıkta verilerin toplandığı dolayısıyla bağ parametrelerinin daha güvenilir olduğu Kaur ve arkadaşlarının x-ışını çalışması referans alınarak her iki yöntem için de RMSE hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar hidrojenlerinki de dahil olmak üzere tüm bağ parametreleri kullanılarak, uzunluk, açı ve burulma olmak üzere üç grupta yapıldı. Bağ uzunluklarında B3LYP yönteminde sapma 0,078 Å iken M06-2X için 0,077 Å

olarak bulunmuştur. B3LYP yöntemi bağ açıları ve burulmalarında sırasıyla $1,00^\circ$ ve $5,8^\circ$ sapmaya sahipken aynı değerler diğer yöntem için $1,08^\circ$ ve $6,1^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplamaların izole tek bir molekül için gerçekleştirilmesi yüzünden moleküller arası etkileşimlerin dikkate alınmadığı hesaba katılırsa sonuçlardan her iki modelin de yeterli doğrulukta (*İng.: accuracy*) olduğu söylenebilir. Başlıktaki bileşiğin B3LYP optimizasyonu için işlemci zamanı (*İng.: cpu time*) 1 saat 29 dakika 48 saniye iken aynı bilgisayarda M06-2X yöntemi 4 saat 52 dakika 26 saniye olarak gerçekleşti. Hesaplamalı yöntemlerde model seçerken dikkat edilen bir diğer parametre olan maliyet de dikkate alınarak bileşiğin diğer hesaplamaları sadece B3LYP yöntemi ile yapıldı.

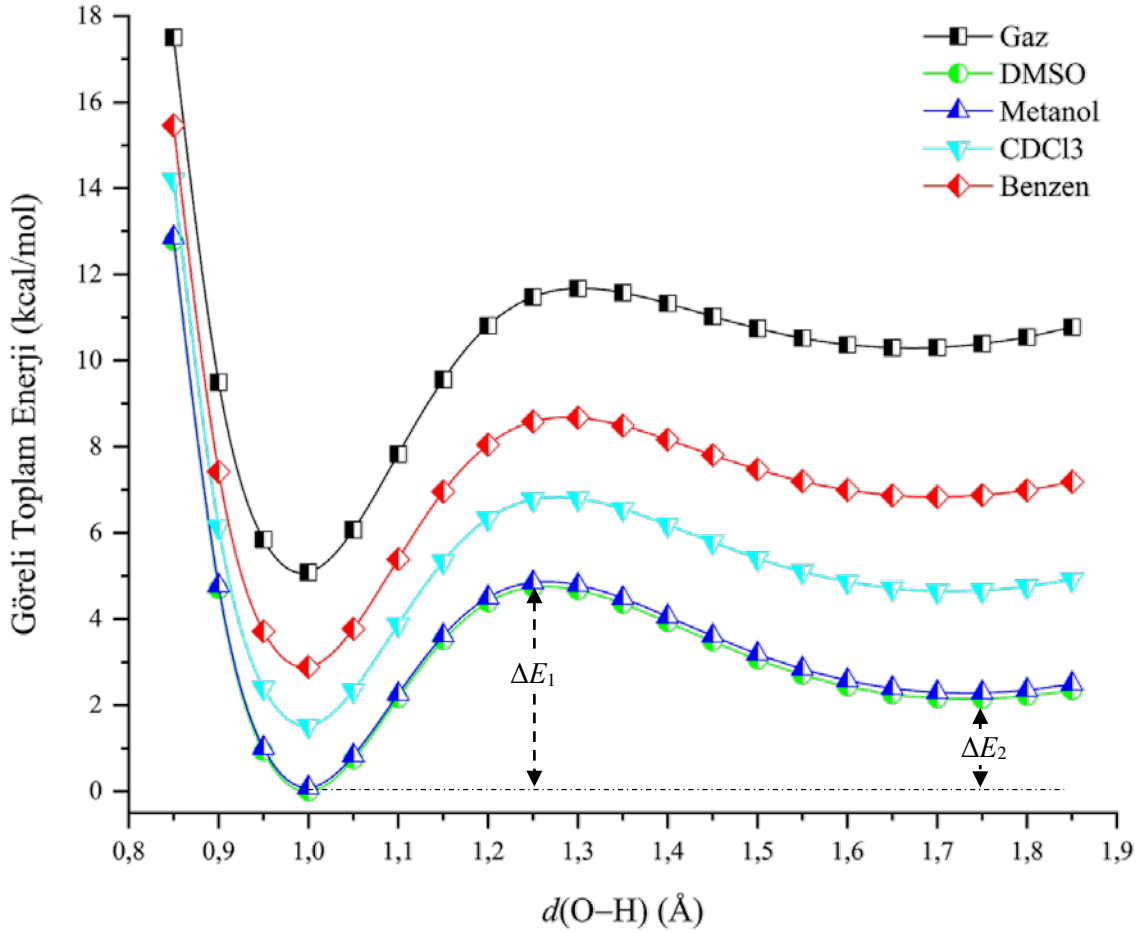
Schiff bazlarında C—N ve C—O bağ uzunlukları gösterge bağ uzunlukları olarak adlandırılır ve bileşiğin tautomerisinin belirlenmesinde kullanılırlar (Karabiyik vd., 2009). Azot atomunun komşu karbon atomları ile yaptığı N1—C7 çift ve N1—C8 tek bağları deneysel olarak sırasıyla 1.273 (2) ve 1.419 (2) Å bulunmuş iken optimize yapıda 1.289 ve 1.408 Å olarak hesaplanmıştır. Hidroksi grubunun benzen halkasıyla yaptığı bağ, deneysel olarak 1.362 (2) Å uzunluğunda tipik bir tek bağ iken 1.341 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağlar literatürdeki benzer yapılarla (Demircioğlu vd., 2018; Özdemir Tarı vd., 2018) uyumlu ve bileşiğin katı fazda enol yapıda olduğunu doğrulamaktadır.

Poliaromatik bileşiklerde, aromatik halka düzlemlerinin arasındaki açı molekülün düzlemselliği hakkında bilgi verir. Bileşik kristal halde neredeyse düzlemsel ($2,16^\circ$) olmasına rağmen gaz faz için hesaplanan yapıda ($38,30^\circ$) olarak bulunmuştur. Bu durumun gaz fazı hesaplamalarında paketlenme etkilerinin dikkate alınmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Özek Yıldırım vd., 2016). Bu nedenle bileşiğin katı halde termokromik özellik gösterebileceği, sıvı fazda ise fotokromik özellik gösterebileceği söylenebilir.

3.2. Keto-enol Tautomerizm Dönüşüm Bariyeri Taraması

Schiff bazlarında, dışardan verilen termal ya da ışın enerjisi ile keto-enol dönüşümü yapılabilir ve bu sayede bileşiğin fotokromik yada termokromik özellik göstermesi sağlanabilir (Ünver vd., 2008). Bu dönüşümü gerçekleştirmek için gerekli olan enerji miktarı oksijen atomundan azot atomuna doğru göç ettirilen protonun molekülün toplam enerjisindeki değişimine bakılarak bulunur ve potansiyel enerji bariyeri olarak adlandırılır (Tezer ve Karakus, 2009). Bu bariyerin yüksekliği çözücüye yüksek oranda bağlı olduğu için, molekülün potansiyel enerji bariyeri tarama yöntemi ile gaz, metoksi, benzen, kloroform ve DMSO çözücüleri içinde hesaplandı. Tarama yönteminde, oksijen atomuna bağlı olan proton, 20 adım boyunca, her adımda 0.05 Å azot atomuna doğru yaklaştırılarak optimize edildi. Her optimizasyonda sadece oksijen-hidrojen bağı sabit tutuldu, diğer tüm parametreler optimize edildi ve toplam enerji değerleri en düşük enerjili olan (DMSO içinde 1 Å

$d(\text{O-H})$ şekillenime göre görelî toplam enerjiler hesaplandı. Elde edilen tarama eğrileri Şekil 2.'de verildi.



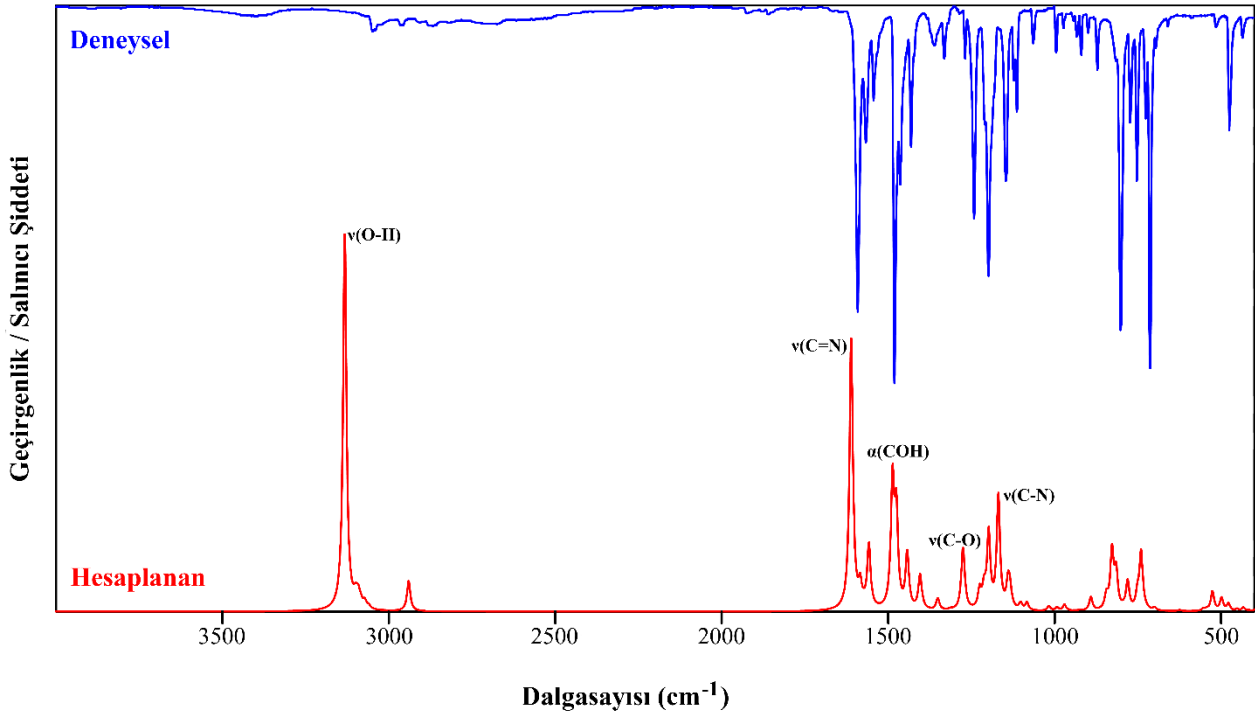
Şekil 2. fsa molekülünün proton transfer sürecindeki tek boyutlu toplam enerji değişimi

Yapılan hesaplamalardan molekülün en düşük enerjili formunun, DMSO çözeltisi içinde O-H bağ uzunluğunun 1 Å olduğu durum olarak belirlendi. Proton transferi için gerekli enerji miktarı ya da diğer adıyla keto-enol enerji bariyeri (ΔE_1); DMSO, metanol, kloroform, benzen ve gaz için sırasıyla, 4,7, 4,8, 5,3, 5,8 ve 6,6 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Molekülün keto-enol durumları arasındaki enerji farkı (ΔE_2) aynı ortamlar için sırasıyla 2,1, 2,2, 3,1, 3,9 ve 5,2 kcal/mol olarak bulunmuştur. Molekülün farklı ortamlardaki toplam enerjilerinde, keto-enol bariyerinde ve keto-enol enerji farkındaki artışın ortamın elektrotatik potansiyel değeri (ϵ_{ps}) değeri (DMSO: $\epsilon=46.82$ Metanol: $\epsilon=32.61$ Kloroform: $\epsilon=4.71$ Benzen: $\epsilon=2.27$) ile ters orantılı olduğu ve ortamın polaritesi arttıkça enerji bariyerinin azaldığı görülmüştür. Bu sonuç Dudek ve Dudek (Dudek ve Dudek, 1966) tarafından yapılan Schiff bazlarında keto-enol dengesinin deneysel NMR ile incelenmesi çalışmasında elde edilen polar çözücülerde enol formun daha baskın olması sonucu ile uyumludur.

3.3. FT-IR Spektroskopisi ile Titreşim Analizleri

Gaussian 09 programında titreşimsel frekanslar, enerjinin kartezyen nükleer koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanmakta ve çekirdek konumlarına doğrudan bağlıdır (Foresman ve Frisch, 1996). Bu nedenle optimize olmuş kararlı bir yapıda hesaplanan frekans değerleri moleküler modellemede en önemli adımdır. Bu yüzden ölçülen ve hesaplanan değerler arasındaki bu uyum modellemenin doğruluğunu göstermektedir.

Hesaplanan IR spektrumlarında sistematik hataları elimine etmek için Andersson ve Uvdal tarafından önerilen 0,9679 (Andersson ve Uvdal, 2005) ölçeklendirme çarpanı kullanılmıştır. Bileşiğin KBr pellet tekniği ile çekilen katı fazdaki Fourier dönüşümlü kırmızı-altı spektrumu ile hesaplamalı yöntemden elde edilen kırmızı-altı spektrumu karşılaştırmalı olarak Şekil 3.'de verilmiştir.



Şekil 3. Bileşiğin deneysel FT-IR spektrumu (mavi-üstte) ve hesaplanan IR spektrumunun (kırmızı-altta) karşılaştırılması

C1 nokta simetrisine sahip fsa bileşiğinin toplam 26 atomdan oluştuğu için 72 normal titreşim koordinatına sahiptir. Bileşiğin deneysel IR spektrumundan ayırt edilebilen titreşim değerleri, tüm koordinatlarına ait hesaplanan titreşim değerleri ile bu titreşimlerin bileşenleri potansiyel enerji dağılımı analizi yardımı belirlenmiş ve Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 2. Bileşiğin hesaplanan IR titreşimleri ve bant atamalarının potansiyel enerji dağılımları

Den.	Hes.*	Titreşim bant ataması ve yüzdelik potansiyel enerji dağılımı
	3130	$\nu(\text{O1-H1})(\%98)$
3061	3101	$\nu(\text{C9-H9})(\%22)+\nu(\text{C10-H10})(\%75)$
3052	3099	$\nu(\text{C12-H12})(\%81)+\nu(\text{C13-H13})(\%16)$
2979	3096	$\nu(\text{C2-H2})(\%49)+\nu(\text{C3-H3})(\%19)+\nu(\text{C4-H4})(\%29)$
2971	3090	$\nu(\text{C2-H2})(\%-41)+\nu(\text{C4-H4})(\%55)$
2919	3086	$\nu(\text{C9-H9})(\%76)+\nu(\text{C10-H10})(\%-22)$
	3081	$\nu(\text{C12-H12})(\%-17)+\nu(\text{C13-H13})(\%80)$
	3069	$\nu(\text{C3-H3})(\%78)$
	3057	$\nu(\text{C5-H5})(\%88)$
2880	2938	$\nu(\text{C7-H7})(\%99)$
1620	1611	$\nu(\text{N1-C7})(\%39)$
1596	1609	$\nu(\text{N1-C7})(\%11)+\nu(\text{C4-C5})(\%11)+\nu(\text{C1-C2})(\%23)+\alpha(\text{H1-O1-C1})(\%-12)$
1573	1584	$\nu(\text{C12-C11})(\%-11)+\nu(\text{C10-C9})(\%11)+\nu(\text{C13-C12})(\%19)+\nu(\text{C9-C8})(\%-11)$
	1572	$\nu(\text{C11-C10})(\%37)+\nu(\text{C9-C8})(\%-10)+\alpha(\text{C10-C9-C8})(\%13)$
1511	1557	$\nu(\text{N1-C7})(\%12)+\nu(\text{C3-C4})(\%15)+\alpha(\text{H1-O1-C1})(\%14)$
1495	1487	$\alpha(\text{H1-O1-C1})(\%10)+\alpha(\text{H4-C4-C5})(\%-10)+\alpha(\text{H13-C13-C12})(\%-10)$
1462	1475	$\alpha(\text{H1-O1-C1})(\%14)+\alpha(\text{H4-C4-C5})(\%-11)$
	1443	$\nu(\text{O1-C1})(\%-11)+\alpha(\text{H2-C2-C3})(\%12)+\alpha(\text{H3-C3-C2})(\%-12)$
	1404	$\nu(\text{C2-C3})(\%11)+\alpha(\text{H1-O1-C1})(\%36)+\alpha(\text{H3-C3-C2})(\%-13)+\alpha(\text{H5-C5-C6})(\%11)$
	1396	$\nu(\text{C10-C9})(\%18)+\nu(\text{C13-C12})(\%-17)$
1363	1351	$\nu(\text{N1-C7})(\%10)+\alpha(\text{H7-C7-N1})(\%53)$
1302	1312	$\nu(\text{C2-C3})(\%21)+\nu(\text{C4-C5})(\%20)+\nu(\text{C1-C2})(\%-10)+\nu(\text{C5-C6})(\%-11)$
	1278	$\nu(\text{C12-C11})(\%-27)+\nu(\text{C10-C9})(\%-10)+\nu(\text{C9-C8})(\%19)$
1275	1275	$\nu(\text{O1-C1})(\%30)$
	1272	$\alpha(\text{H9-C9-C10})(\%-12)+\alpha(\text{H10-C10-C11})(\%-11)+\alpha(\text{H12-C12-C13})(\%-13)+\alpha(\text{H13-C13-C12})(\%16)$
1232	1225	$\nu(\text{C5-C6})(\%17)+\nu(\text{N1-C8})(\%10)+\alpha(\text{H5-C5-C6})(\%16)+\alpha(\text{H7-C7-N1})(\%15)$
	1212	$\nu(\text{C1-C2})(\%-15)+\nu(\text{N1-C8})(\%-11)+\alpha(\text{H2-C2-C3})(\%12)+\alpha(\text{H5-C5-C6})(\%16)$
1180	1198	$\nu(\text{F1-C11})(\%36)+\alpha(\text{H13-C13-C12})(\%-10)$
1148	1169	$\nu(\text{C6-C7})(\%10)+\nu(\text{N1-C8})(\%22)$
	1140	$\nu(\text{C3-C4})(\%-10)+\alpha(\text{H2-C2-C3})(\%17)+\alpha(\text{H3-C3-C2})(\%25)+\alpha(\text{H4-C4-C5})(\%26)$
	1134	$\alpha(\text{H9-C9-C10})(\%12)+\alpha(\text{H10-C10-C11})(\%-15)+\alpha(\text{H12-C12-C13})(\%24)+\alpha(\text{H13-C13-C12})(\%14)$
	1102	$\nu(\text{C2-C3})(\%-12)+\nu(\text{C4-C5})(\%23)+\alpha(\text{H3-C3-C2})(\%-16)+\alpha(\text{H4-C4-C5})(\%11)$
1032	1083	$\nu(\text{C10-C9})(\%-13)+\nu(\text{C13-C12})(\%11)+\alpha(\text{H9-C9-C10})(\%-17)+\alpha(\text{H10-C10-C11})(\%20)+\alpha(\text{H12-C12-C13})(\%18)+\alpha(\text{H13-C13-C12})(\%13)$
	1018	$\nu(\text{C2-C3})(\%15)+\nu(\text{C4-C5})(\%10)+\nu(\text{C3-C4})(\%37)+\alpha(\text{H2-C2-C3})(\%15)$
	993	$\alpha(\text{C13-C12-C11})(\%-42)+\alpha(\text{H10-C10-C11})(\%11)+\alpha(\text{C12-C11-C10})(\%15)+\alpha(\text{C11-C10-C9})(\%-22)$
	971	$\zeta(\text{H7-C7-N1-C8})(\%81)$
958	957	$\zeta(\text{H2-C2-C3-C4})(\%-13)+\zeta(\text{H3-C3-C4-C5})(\%49)+\zeta(\text{H4-C4-C5-C6})(\%-22)$
	940	$\zeta(\text{H9-C9-C10-C11})(\%-34)+\zeta(\text{H10-C10-C11-C12})(\%30)$
	924	$\zeta(\text{H2-C2-C3-C4})(\%10)+\zeta(\text{H4-C4-C5-C6})(\%-12)+\zeta(\text{H5-C5-C6-C1})(\%34)+\zeta(\text{C3-C4-C5-C6})(\%12)$
910	921	$\zeta(\text{H12-C12-C13-C8})(\%-19)+\zeta(\text{H13-C13-C12-C11})(\%-24)+\zeta(\text{C13-C12-C11-C10})(\%-11)$
	892	$\alpha(\text{C2-C3-C4})(\%-10)+\alpha(\text{C4-C5-C6})(\%-16)+\alpha(\text{C6-C7-N1})(\%14)$
841	845	$\zeta(\text{H2-C2-C3-C4})(\%20)$
	844	$\alpha(\text{C12-C11-C10})(\%-11)+\zeta(\text{H2-C2-C3-C4})(\%-18)$
	828	$\zeta(\text{H9-C9-C10-C11})(\%-17)+\zeta(\text{H10-C10-C11-C12})(\%-15)+\zeta(\text{H12-C12-C13-C8})(\%-12)+\zeta(\text{H13-C13-C12-C11})(\%11)+\rho(\text{F1-C10-C12-C11})(\%-11)$
812	816	$\zeta(\text{H1-O1-C1-C2})(\%79)$
793	795	$\zeta(\text{H9-C9-C10-C11})(\%18)+\zeta(\text{H10-C10-C11-C12})(\%24)+\zeta(\text{H12-C12-C13-C8})(\%-28)+\zeta(\text{H13-C13-C12-C11})(\%24)$

Den.	Hes.*	Titreşim bant ataması ve yüzdeler potansiyel enerji dağılımı
768	781	$\nu(\text{F1-C11})(\%12)+\alpha(\text{C10-C9-C8})(\%-11)+\alpha(\text{C3-C4-C5})(\%-14)$
754	752	$\alpha(\text{C2-C3-C4})(\%-12)$
	741	$\zeta(\text{H3-C3-C4-C5})(\%17)+\zeta(\text{H4-C4-C5-C6})(\%45)+\zeta(\text{H5-C5-C6-C1})(\%20)+\rho(\text{O1-C2-C6-C1})(\%-11)$
	726	$\zeta(\text{H2-C2-C3-C4})(\%-15)+\zeta(\text{C2-C3-C4-C5})(\%11)+\zeta(\text{C1-C2-C3-C4})(\%-16)+\zeta(\text{C3-C4-C5-C6})(\%-18)+\rho(\text{O1-C2-C6-C1})(\%-16)$
	701	$\zeta(\text{C12-C11-C10-C9})(\%-11)+\zeta(\text{C11-C10-C9-C8})(\%28)+\zeta(\text{C13-C12-C11-C10})(\%14)$
	630	$\nu(\text{C11-C10})(\%12)+\alpha(\text{C13-C12-C11})(\%-10)+\alpha(\text{C11-C10-C9})(\%31)+\alpha(\text{N1-C8-C13})(\%11)+\alpha(\text{F1-C11-C12})(\%-13)$
	625	$\alpha(\text{C1-C2-C3})(\%-12)+\alpha(\text{C2-C3-C4})(\%26)$
	555	$\alpha(\text{C1-C2-C3})(\%-27)+\alpha(\text{C4-C5-C6})(\%-10)+\alpha(\text{C3-C4-C5})(\%17)+\alpha(\text{C5-C6-C7})(\%-10)$
	545	$\zeta(\text{H3-C3-C4-C5})(\%13)+\zeta(\text{C4-C5-C6-C7})(\%18)+\zeta(\text{C1-C2-C3-C4})(\%-17)+\rho(\text{O1-C2-C6-C1})(\%17)$
520	527	$\zeta(\text{H10-C10-C11-C12})(\%10)+\rho(\text{F1-C10-C12-C11})(\%-13)+\rho(\text{N1-C9-C13-C8})(\%17)$
	500	$\alpha(\text{N1-C8-C13})(\%16)$
	479	$\alpha(\text{C2-C3-C4})(\%-10)+\alpha(\text{C12-C11-C10})(\%12)$
	453	$\alpha(\text{O1-C1-C2})(\%-10)+\zeta(\text{C3-C4-C5-C6})(\%15)+\rho(\text{F1-C10-C12-C11})(\%11)$
	434	$\alpha(\text{O1-C1-C2})(\%47)$
	418	$\zeta(\text{H9-C9-C10-C11})(\%10)+\zeta(\text{H13-C13-C12-C11})(\%11)+\zeta(\text{C12-C11-C10-C9})(\%-18)+\zeta(\text{C11-C10-C9-C8})(\%11)+\zeta(\text{C13-C12-C11-C10})(\%-33)$
	398	$\alpha(\text{F1-C11-C12})(\%32)+\zeta(\text{C11-C10-C9-C8})(\%-14)+\rho(\text{F1-C10-C12-C11})(\%10)$
	370	$\alpha(\text{F1-C11-C12})(\%27)+\zeta(\text{C11-C10-C9-C8})(\%10)+\rho(\text{F1-C10-C12-C11})(\%-15)$
	315	$\zeta(\text{C4-C5-C6-C7})(\%24)+\zeta(\text{C1-C2-C3-C4})(\%21)+\zeta(\text{C5-C6-C7-N1})(\%14)+\rho(\text{O1-C2-C6-C1})(\%-12)$
	283	$\alpha(\text{C5-C6-C7})(\%26)+\alpha(\text{N1-C8-C13})(\%-12)$
	211	$\zeta(\text{C5-C6-C7-N1})(\%20)$
	210	$\zeta(\text{C2-C3-C4-C5})(\%-28)+\zeta(\text{C1-C2-C3-C4})(\%-14)+\zeta(\text{C3-C4-C5-C6})(\%14)+\zeta(\text{C5-C6-C7-N1})(\%10)$
	172	$\alpha(\text{C5-C6-C7})(\%-11)+\alpha(\text{C6-C7-N1})(\%10)+\alpha(\text{N1-C8-C13})(\%10)+\zeta(\text{C2-C3-C4-C5})(\%-10)$
	124	$\zeta(\text{C4-C5-C6-C7})(\%20)+\zeta(\text{C12-C11-C10-C9})(\%10)+\zeta(\text{C5-C6-C7-N1})(\%-11)$
	64	$\alpha(\text{C7-N1-C8})(\%29)+\alpha(\text{C6-C7-N1})(\%-14)+\zeta(\text{C5-C6-C7-N1})(\%12)$
	46	$\zeta(\text{C4-C5-C6-C7})(\%19)+\zeta(\text{C6-C7-N1-C8})(\%44)+\rho(\text{N1-C9-C13-C8})(\%17)$
	38	$\zeta(\text{C7-N1-C8-C9})(\%66)+\zeta(\text{C5-C6-C7-N1})(\%18)$

v: Gerilme, α : Açık Bükülmesi, τ :Düzlem içi burulma, ρ :Düzlem dışı burulma

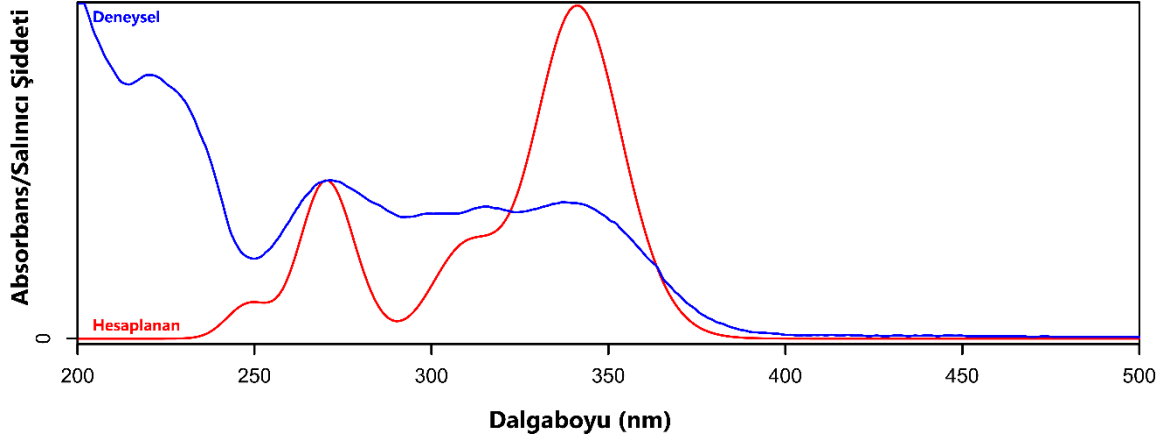
*0,9679 (Andersson ve Uvdal, 2005)

Gösterge titreşimlere bakıldığında, hidroksi grubunun gerilme titreşimi molekül içi güçlü hidrojen bağı nedeniyle deneysel spektrumda yayvan bir bant şeklinde iken 3081 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bir diğer gösterge titreşim olan C=N gerilmesi 1611 cm^{-1} 'de olarak hesaplanmış ve deneysel spektrumda 1620 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Diğer gözlenen ve hesaplanan değerler tablodan görüleceği üzere uyum içindedir.

3.4. UV Spektroskopisi ile Elektronik Geçiş Analizi

Schiff bazlarında UV spektrumunda 400 nm üzerinde görülen maksimum bileşiğin keto formundan kaynaklanır ve keto-enol dengesi hakkında bilgi verir (Ünver vd., 2001). Bileşiğin metanol çözücüsü içinde çekilmiş UV spektrumu ve zamana bağlı YFT yöntemi ile elde edilmiş UV spektrumları Şekil 4.'de verildi. Şekilden görüldüğü üzere 400 nm üzerinde geçişin bulunmaması

bileşiğin sıvı formda da enol formunu benimsediğini göstermektedir. Potansiyel enerji taramasında da belirttiği üzere polar çözücülerde keto-enol bariyeri daha düşük olmasına rağmen bileşiğin bu formda bulunması takı etkilerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Bileşiğin metanol çözücüsü içindeki gözlenen ve hesaplanan UV spektrumları

UV spektrumundaki maksimumların hangi moleküler orbitaller arasındaki geçişten kaynaklandığını belirlemek için majör katkılar Gaussum programı (O'boyle vd., 2008) yardımı ile hesaplanarak Tablo 3.'deki gibi verildi.

Tablo 3. Gözlenen ve hesaplanan elektronik geçişlerin türleri ve bileşenleri

Den.(nm)	Hes. (nm)	Geçiş	Salınıcı Şiddeti	Majör Katkılar
337	341	$n \rightarrow \pi^*$	0.501	H \rightarrow L (96%)
315	310	$n \rightarrow \pi^*$	0.141	H-1 \rightarrow L (91%)
271	272	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.124	H-3 \rightarrow L (12%), H-2 \rightarrow L (51%), H \rightarrow L+1 (20%)
	269		0.118	H-4 \rightarrow L (12%), H-3 \rightarrow L (37%), H-2 \rightarrow L (19%), H \rightarrow L+1 (22%)

H: Dolu orbitallerin en yüksek enerjilisi, L: Boş orbitallerin en düşük enerjilisi

Schiff baz köprüsünde bulunan azot atomunun eşleşmemiş elektronlarının uyarılmaları ile gerçekleşen $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri bileşiğin UV spektrumundaki enol formunu tercih ettiğini gösterir. Sengar ve Nagula tarafından fsa bileşiğinin metal kompleksi çalışmalarında da benzer durum rapor edilmiş (Sengar ve Narula, 2019) ve bileşiğin komplekslerinde 300 nm üzerindeki geçişlerin yok olması ligant-metal bağının kurulmasına yorulmuştur.

3.5. Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

Doğrusal olmayan optik (NLO) özellik maddenin bir özelliği olup, doğrusal olmayan ortamlarda: kırılma indisi gelen ışığın şiddetine bağlı, gelen ışığın frekansı maddeden çıktığında

değişebilir ve çıkan ışık başka bir ışık ile kontrol edilebilir (Sarı, 2020). Bu nedenle doğrusal olmayan optik özellik gösteren madde tasarımı ve üretimi optoelektronik alanındaki en popüler konulardandır. En temel doğrusal olmayan optik özellik gösteren molekül tasarımı, donör ve akseptör gruplarının bir π bağı ile bağlanmasıdır (Bosshard vd., 2000). Schiff bazlarında var olan azometin köprüsü ve yüksek delokalize elektronlara sahip aromatik halkalar bu bileşiklerin NLO özelliklerinin yüksek olmasını sağlamakta ve araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Molekülün taban durum dipol momentleri μ , kutuplanabilirlik parametreleri α ve birinci merteye aşırı kutuplanabilirlik (hyperpolarizability) parametreleri β , Thanthiriwatte ve Silva'nın önermiş olduğu şekilde (Thanthiriwatte ve Nalin de Silva, 2002) hesaplandı ve Tablo 4.'de verildi.

Tablo 4. Molekülün hesaplanan optik özellikleri

Dipol Moment (Debye)		Kutuplanabilirlik (\AA^3)	Aşırı Kutuplanabilirlik (a.u.)
μ_x	-1,2	α_{xx}	303,2
μ_y	-2,0	α_{xy}	7,3
μ_z	0,4	α_{yy}	158,3
μ_{ort}	2,4	α_{xz}	0,5
		α_{yz}	3,0
		α_{zz}	93,9
		$\Delta\alpha$	15,5
			β_{xxx}
			β_{xxy}
			β_{xyy}
			β_{yyy}
			β_{xxz}
			β_{xyz}
			β_{yyz}
			β_{xzz}
			β_{yzz}
			β_{zzz}
			β_{top} (cm^5/esu)
			8,16x10 ⁻³⁰

Donaldson ve Tang'ın yaptığı çalışmada (Donaldson ve Tang, 1984), üre kristallerinin KDP kristali yerine kullanılabilirdiğini deneysel olarak ortaya koyarak hem üretimi basit hem de ucuz olan organik materyallerden NLO materyal üretilebileceğini göstermiş oldu. Bu dönemden sonra yapılan NLO çalışmalarında üre bir karşılaştırma maddesi olarak kullanıldı. Ledox ve Zyss (Ledoux ve Zyss, 1982) ürenin aşırı kutuplanabilirlik değerini $0.45 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ olarak belirledi. Bu verilerden fsa bileşiğinin ürenin 18 katı bir aşırı kutuplanabilirlik gösterdiği söylenebilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

YFT/B3LYP/6-311G++(d,p) ve YFT/M06-2x/def2TZVP yöntemleri ile yapılan moleküler geometri optimizasyonunda B3LYP yönteminin yeterli doğrulukta olduğu görüldü. Tarama hesaplamalarında, keto-enol dönüşüm bariyerinin yüksekliği DMSO gibi yüksek polariteli çözeltilerde 4,7 kcal/mol ve gaz fazında 6,6 kcal/mol olarak elde edildi. Bileşiğin 72 normal titreşim koordinatının

tümü potansiyel enerji dağılımı yöntemi ile bileşenlerine ayrılarak atamaları yapıldı ve deneysel verilerle karşılaştırıldı. Bileşiğin kristal halde iken bulunduğu enol formunun, metanol içinde çekilen UV spektrumu incelenerek, çözelti içinde de baskın olduğu görüldü. Bileşiğin hesaplanan NLO değerleri üre ile kıyaslandığında iyi bir NLO materyal olma kapasitesine sahip olduğu söylenebilir. Bu çalışmalar aynı zamanda sonraki çalışmalar için de yardımcı olacaktır.

Kaynaklar

- Albayrak Kaştaş, Ç., Kaştaş, G., Güder, A., Gür, M., Muğlu, H. ve Büyükgüngör, O., (2017). Investigation of two o-hydroxy Schiff bases in terms of prototropy and radical scavenging activity. *Journal of Molecular Structure*, 1130, 623–632.
- Andersson, M. P. ve Uvdal, P., (2005). New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- ζ basis Set 6-311+G(d,p). *The journal of physical chemistry. A*, 109(12), 2937–2941.
- Becke, A. D., (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648.
- Bio-Rad Laboratories, I. S., (2019). Bio-Rad Laboratories, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=5Y3IKqtn0oh. <http://spectrabase.com/compound/5Y3IKqtn0oh> adresinden erişildi
- Bosshard, C., Bösch, M., Liakatas, I., Jäger M., ve Günter, P., (2000). Second-Order Nonlinear Optical Organic Materials: Recent Developments, *Nonlinear Optical Effects and Materials*, Peter Günter (Ed.), (ss. 163–299). New York, NY: Springer.
- Burgess, J., Fawcett, J., Russell, D. R., Gilani, S. R. ve Palma, V., (1999). Four N -(2-hydroxybenzylidene)aniline derivatives. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 55(10), 1707–1710.
- Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J. ve Flavian, S., (1964). Topochemistry. Part VI. Experiments on Photochromy and Thermochromy of Crystalline Anils of Salicylaldehydes. *Journal of the Chemical Society*, 2041–2051.
- Demircioğlu, Z., Kaştaş, Ç. A. ve Büyükgüngör, O., (2018). XRD, FT-IR and UV characterization, hirshfeld surface analysis and local-global chemical descriptor studies of (E)-2-((3-fluorophenylimino)methyl)-3-methoxyphenol (1) and (E)-2-((2-fluorophenylimino)methyl)-3-methoxyphenol (2). *Journal of Molecular Structure*, 1166, 131–146.
- Dennington, R., Keith, T. ve Millam, J., (2009). GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Donaldson, W. R. ve Tang, C. L., (1984). Urea optical parametric oscillator. *Applied Physics Letters*, 44(1), 25–27.
- Dudek, G. O. ve Dudek, E. P., (1966). Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N 15 -Substituted Anilides 1,2. *Journal of the American Chemical Society*, 88(11), 2407–2412.
- Eryılmaz, S., Gül, M., İnkaya, E., İdil, Ö. ve Özdemir, N., (2016). Synthesis, crystal structure analysis, spectral characterization, quantum chemical calculations, antioxidant and antimicrobial activity of 3-(4-chlorophenyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanobenzo[d]isoxazole. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 219–233.
- Foresman, J. B. ve Frisch, A., (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Second Ed.). Wallingford, CT, Gaussian Inc..
- 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. V., 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. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., 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. ve Foresman, J. B., (2009). Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford, CT, Gaussian Inc.
- Hadjoudis, E., Mavridis, I. M., Dziembowska, T., Rozwadowski, Z. ve Anulewicz, R., (1999). Spectroscopic and Structural Studies of the Thermochromism of Solid Di-Anil of 2-Hydroxy-5-Methyl-Isophthalaldehyde. *Molecular Engineering*, 8, 97–104.
- Hadjoudis, Eugene ve Mavridis, I. M., (2004). Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chemical Society reviews*, 33(9), 579–588.
- Karabiyik, H., Petek, H., Iskeleli, N. O. ve Albayrak, Ç., (2009). Structural and aromatic aspects for tautomerism of (Z)-6-((4-bromophenylamino)methylene)-2,3-dihydroxycyclohexa-2,4-dienone. *Structural Chemistry*, 20(6), 1055–1065.
- Kaştas, G. ve Kaştas Ç. A., (2019). Scrutinizing the two new o-hydroxy Schiff bases from the point of tautomeric behavior and non-covalent interactions (H-bond, Br··Br, $\pi\cdots\pi$ and C–H·· π) in their supramolecular architectures. *Journal of Molecular Structure*, 1184, 427–434.
- Kaur, G., Singh, S., Sreekumar, A. ve Choudhury, A. R., (2016). The evaluation of the role of C–H··F hydrogen bonds in crystal altering the packing modes in the presence of strong hydrogen bond. *Journal of Molecular Structure*, 1106, 154–169.
- Ledoux, I. ve Zyss, J., (1982). Influence of the molecular environment in solution measurements of the Second-order optical susceptibility for urea and derivatives. *Chemical Physics*, 73(1–2), 203–213.
- Mercier, G. M., Robeyns, K. ve Leyssens, T., (2016). Altering the Photochromic Properties of N-Salicylideneanilines Using a Co-Crystal Engineering Approach. *Crystal Growth & Design*, 16(6), 3198–3205.
- O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L. ve Langner, K. M., (2008). cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*, 29(5), 839–845.
- Özdemir Tarı, G., Ceylan, Ü., Ađar, E. ve Eserci, H., (2016). Crystal structure, spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of 5-(diethylamino)-2-((3-nitrophenylimino)methyl)phenol. *Journal of Molecular Structure*, 1126, 83–93.
- Özdemir Tarı, G., Ceylan, Ü., Uzun, S., Ađar, E. ve Büyükgüngör, O., (2018). Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV–Vis), experimental (X-Ray) and theoretical (HF/DFT) study of: (E)-2-Chloro-N-((4-nitrocyclopenta-1,3-dienyl)methylene)benzenamine. *Journal of Molecular Structure*, 1174, 18–24.
- Özek Yıldırım, A., Albayrak Kaştas, Ç. ve Gülsu, M., (2016). Synthesis, structural characterization and computational studies of (E)-4-bromo-2-((3-chlorophenylimino)methyl)-6-ethoxyphenol. *Journal of Molecular Structure*, 1103, 311–318.
- Sarı, H., (2020). Bölüm 11: Doğrusal Olmayan Optik. 10 Ekim 2020 Tarihinde, https://acikders.tuba.gov.tr/pluginfile.php/1070/mod_resource/content/1/Bolum-11.pdf adresinden erişildi
- Schiff, H., (1864). Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 131(1), 118–119.
- Sengar, M. ve Narula, A. K., (2019). Luminescence Sensitization of Eu(III) Complexes with Aromatic Schiff Base and N,N'-Donor Heterocyclic Ligands: Synthesis, Luminescent Properties and Energy Transfer. *Journal of Fluorescence*, 29(1), 111–120.
- Tezer, N. ve Karakus, N., (2009). Theoretical study on the ground state intramolecular proton transfer (IPT) and solvation effect in two Schiff bases formed by 2-aminopyridine with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 2-hydroxy salicylaldehyde. *Journal of Molecular Modeling*, 15(3), 223–232.
- Thanthiriwatte, K. S. ve Nalin de Silva, K., (2002). Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617(1–3), 169–175.
- Tidwell, T. T., (2008). Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(6), 1016–1020.
- Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D. M. ve Durlu, T. N., (2001). Keto – enol tautomerism, conformations, and structure. *Journal of Chemical Crystallography*, 31(4), 203–209.
- Ünver, H., Yıldız, M., Kiraz, A. ve Özgen, Ö., (2008). Spectroscopic Studies and Crystal Structure of (Z)-6-[(2-hydroxyphenylamino)methylene]-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone. *Journal of Chemical Crystallography*, 39(1), 17–23.
- Weigend, F. ve Ahlrichs, R., (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297.
- Zaitsev, K. V., Piskun, Y. A., Oprunenko, Y. F., Karlov, S. S., Zaitseva, G. S., Vasilenko, I. V., Churakov,

- A.V., ve Kostjuk, S. V., (2014). Controlled ring-opening homo- and copolymerization of ϵ -caprolactone and D,L-lactide by iminophenolate aluminum complexes: An efficient approach toward well-defined macromonomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52(9), 1237–1250.
- Zhao, Y. ve Truhlar, D. G., (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1–3), 215–241.

Tarımsal Arazi Değerlemesinde Mevcut Sorunlar ve Çözüm Yaklaşımları

Volkan BAŞER^{1*}

Öz

Türkiye'nin topraklarının büyük bir çoğunluğu yapısız alanlardan oluşmakta, tarım arazi varlığı ise yaklaşık %30 olarak dikkat çekmektedir. Bunun dışında kentsel alanda olup tarımsal faaliyette kullanılan taşınmazlarda tarım arazi özellikleri ile değerlendirilmektedir. Bu çalışmada tarım arazilerinin değerlendirilmesinde yaşanan sorunların tespit edilmesi ve çözüm yaklaşımlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Alanda uzman ve akademisyenler ile yarı yapılandırılmış mülakat formu geliştirilmiştir. Soruların kapsam geçerliliği ve anlaşılabilirliği sağlandıktan sonra mülakatlar alanda uzman farklı disiplinlerden 12 kişi ile yüz yüze gerçekleştirilmiştir. Mahkemelere sunulmuş bilirkişi raporları sağlanmış ve incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen en önemli sonuçlar şu şekilde özetlenebilir: Meslekler arası çatışma, taşınmazın ve davanın özelliğine göre farklı disiplinleri de içerecek şekilde bilirkişi belirlenememesi, basmakalıp ve yetersiz bilirkişi raporları hazırlanması, raporların yargı denetimi dışında bir denetime tabi olmaması, tekâmül etmemiş dosyalarla keşif icra edilmesi, dosyaların bilirkişilerce tekâmülünün sağlanması, emsal taşınmaz tespitinin yeterli nitelikte yapılamaması, emsal taşınmaz tespiti devamında değerlendirme kriterleri ve ağırlıklarının subjektif olarak belirlenmesi, yargı denetiminden geçmiş emsal taşınmazlarla ilgili bir veri tabanı olmayışı sıralanabilir. Çözüm olarak ise tüm bu sorunları bertaraf edecek karar destek sistemlerinin e-Türkiye üzerinden tesis edilmesi söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Değerleme, Taşınmaz, Tarım Arazisi, Arazi Yönetimi.

The Problems and Resolution Approaches in Agricultural Land Valuation

Abstract

The vast majority of the country's land consists of unstructured areas, while the presence of agricultural land attracts attention to approximately 30%. In addition, agricultural properties are used in real estate properties used in agricultural activities in urban areas. In this study, it is aimed to identify the problems experienced in the valuation of agricultural land and to develop solution approaches. Semi-structured interview form was developed with experts and academicians in the field. After ensuring the validity and comprehensibility of the questions, the interviews were conducted face to face with 12 people from different disciplines who are experts in the field. Expert reports submitted to the courts were provided and examined. The most important results of the study can be summarized as follows. Conflict between professions, failure to identify experts to include different disciplines according to the nature of real estate and the case, preparation of stereotypical and inadequate expert reports, reports not subject to an audit other than judicial review, execution of discovery with un-developed files, adequate determination of files by competent experts. In addition, the valuation criteria and their weights are subjectively determined, the lack of a database on the peer-reviewed real estates. As a solution for all these problems is through e-Turkey said that the establishment of decision support systems will be eliminated.

Keywords: Valuation, Real Estate, Agricultural Land, Land Management.

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, volkan.baser@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-5353-2287>

1. Giriş

Arazi yönetimi, arazi kaynaklarını etkin kullanabilme işlemidir. Arazi yönetiminin, arazinin sahipliği, arazi değeri, arazi kullanımı ve arazi gelişimi olmak üzere birbirleriyle ilişkili dört fonksiyonu bulunmaktadır (Enemark, 2012). Bu bağlamda birçok etkeni içinde barındıran karmaşık bir yapıya sahip olan taşınmaz, hem dünya ekonomisinde hem de ülkemizde önemli bir yatırım aracıdır (Yalçın, Selçuk, & Şentürk, 2018). Taşınmaz değerlendirme işlemi de bu kapsamlı yapının bir ayağıdır. Bu nedenledir ki taşınmazın değerinin belirlenmesi objektif kriterlerle yapılmalıdır (Başer, Biyik, Uzun, Yildirim, & Nişancı, 2016). Arazi değerini toprak kalitesi, parsellerin konumu, pazarlara olan mesafenin yanı sıra en yakın şehre olan uzaklık arazi değerlerini etkilediği görülmüştür (Choumert & Phélinas, 2015).

Taşınmaz malların değer takdiri çeşitli kurumlarca farklı isimler altında yapılmaktadır. Bunlar; gayrimenkul değerlendirme, değer takdiri ve değerlendirme, kıymet takdiri ve değer belirleme vb. şeklindedir. Taşınmaz değerlemesi Sermaye Piyasası Kurulu (SPK) öncülüğünde Türkiye Değerleme Uzmanları Birliğinin kurulması ve SPK lisanslı değerlendirme uzmanlarının faaliyet göstermesi ile yeni bir uzmanlık alanı doğurmuştur. Özellikle kamulaştırma davalarının, farklı nitelikte birçok taşınmaz içermesi, değerlendirme işleminin önemini daha da arttırmaktadır. Tüm bu yapı içinde değerlendirme konusunu yöneten bir kamu otoritesi boşluğu tartışılırken (Özalp, Akıncı, & Kılıçer, 2020), Tapu ve Kadastro Genel Müdürlüğüne bağlı Taşınmaz Değerleme Daire Başkanlığı, Cumhurbaşkanlığı Kararnamesi (Gazete, 2018) ile kurulmuştur. Değerleme konusunun önemli olması ve çok farklı disiplini bir araya getirmesi ister istemez farklı tartışmalara da sebebiyet verebilmektedir. Arsa, arazi ve bina nitelikli taşınmazların değerlemesinde harita mühendisleri, ziraat mühendisleri ve inşaat mühendisleri ön plana çıkmaktadır. İşin içine imar planı, orman, jeolojik sakıncalı alanlar, denizel alanlar gibi farklı nitelikler girdiğinde farklı uzmanlık alanları da konuya dâhil olabilmektedir.

Tarımsal arazilerin değerlendirilmesi taşınmaz değerlemenin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Tarım arazilerinin değerlendirilmesi yapılırken taşınmaz değerlendirme hususlarında dikkat edilen faktörler aynı şekilde dikkate alınır. Bir taşınmazın vasfı (arsa veya arazi) o taşınmazın değerlendirilmesi yapılırken dikkat edilecek kriterlerin farklılaşmasına sebebiyet verebilmektedir.

Türkiye’de tarım arazileri, 2002 yılında 26 milyon 579 bin hektar iken 2019’de 23 milyon 94 bin hektara kadar düşerek 18 senede yüzde 12,3 oranında azalmıştır (TUIK, 2020). Yüzölçümü 780 bin km² olan Türkiye’nin %30’u tarım arazisi niteliğindedir. Son yıllardaki azalmalara rağmen bu oran oldukça yüksektir ve değerlendirme işlemini önemli kılmaktadır. Tarım arazilerinin bazıları hâlihazırda arsa olarak da kullanılabilir. Bu tip arazilerin değerlendirilmesi arsa nitelikli taşınmazların değerlendirilmesi şeklinde yapılmaktadır. Eğer üzerinde zirai ürünler veya muhdesat mevcut ise bunlar zemin değeri üzerine eklenerek taşınmazın değeri hesaplanmaktadır. Tersisi durumda ise,

yani taşınmaz arsa olarak kullanılıyor ancak arazi vasfında ise, bu tip taşınmazlar da arsa olarak değerlendirilmektedir. Belediye ya da mücavir alan sınırları içinde olup, belediye ve diğer kamu kuruluşlarınca getirilmiş yol, su, elektrik, ulaşım, çöp toplama, kanalizasyon, aydınlatma gibi belediye ve altyapı hizmetlerinden yararlanan yerler arasında bulunmayan taşınmazlar da arazi niteliği ile değerlemeye konu edilirler (Yargıtay 18. Hukuk Dairesi 2014/4328 E., 2014/6755 K.). Ayrıca emlak vergisi noktasında, belediye veya mücavir alan sınırları içindeki taşınmazların hangi vasıf ile vergiye konu edileceği de farklı uygulamalara sebebiyet verebilmektedir.

Yapılan bu çalışmada esas amaç taşınmaz değerlemesine konu tarım arazilerinin değerlendirilmesinde hangi hususlara dikkat edilmesi gerektiği ve diğer taşınmazların değerlemesinde kullanılan yöntemlerden nerelerde ayrıldığını, değerlemede oluşan mevcut sorunlara nasıl çözümlerle yaklaşılması gerektiğini ortaya koymaktır.

2. Tarımsal Arazinin Değerlemesi

Taşınmazların değerlendirilmesi ve bu değerlerin vergiye yansıtılması gelişmiş toplumların önemli ekonomik kaynaklarından birini oluşturmaktadır (Yomralıoğlu, Nişancı, Çete, & Candaş, 2011). Tarımsal arazinin değerlendirilmesi arazi üzerindeki ürünün, arazinin sahip olduğu gelir ve hakların değerinin belirlenmesi işlemidir. Değerleme yapılırken hangi yöntemin kullanılacağı bilgisinin yanında, değeri belirlenecek malın teknik ve ekonomik özellikleri de iyi bilinmelidir. Emsal alınacak arazilerin de nitelikleri araştırılıp değerlemeye etkileri göz önüne alınmalıdır. Değerleme için ihtiyaç duyulan veriler; arazi malikleriyle görüşülmesi, bölgedeki ilgili Gayrimenkul Değerleme Uzmanları, Tarım İl ve İlçe Müdürlüğü, Ziraat Odaları, Tapu Sicil Müdürlüğü, Belediye gibi kurum ve kuruluşlardan gerekli bilgilerin toplanması ile düzenlenmelidir.

Bir taşınmaza neden değer biçileceği önemlidir. Amacı bilinmeden bir taşınmaza değer biçilemez. Değerleme yapım amacı; kamulaştırma, arazi ipotegine dayalı kredi, arazi ve tarımsal taşınmazların vergilendirilmesi, taşınmazlar üzerinde irtifak hakkı kurulması, zarar ve kayıp değerlerinin saptanması, tarımsal sigorta, alım-satım amacıyla tarım arazisinin kıymet takdiri, miras, çevre etki değerlendirme (Rehber, 2017) şeklinde sıralanabilir.

2.1. Kıymet Takdirinde Yasal Süreç

Ülkemizdeki kamulaştırmalarda, Kamulaştırma Kanunu gereği öncelikle satın alma yönteminin uygulanması; tarım arazilerinde gelir, arsalarda emsal değer ve yapılarda maliyet kriterlerine göre bedel hesaplanması yasal bir zorunluluktur.

Kamulaştırma Kanununa (2942 sayılı) göre tarım arazilerinin kamulaştırma bedellerinin hesaplanmasında; “Taşınmaz mal veya kaynağın kamulaştırma tarihindeki mevki ve şartlarına göre ve olduğu gibi kullanılması halinde getireceği net gelirinin” dikkate alınması gerekmektedir. Kamulaştırma Kanunu’nda ifade edilen arazi net geliri, arazinin rantı olup kamulaştırma bedeli hesaplanırken bu değer dikkate alınmaktadır (Gazete, 1983).

Arazi değerlemesinde tarımsal üretim maliyeti, arazi piyasası ile ilgili veriler toplanmalı, bölgeyle ilgili özel kuruluşların verileri de dikkate alınmalı ve tüm veriler analiz edilmelidir. Arazi yetenek sınıflarına (Kuru Tarım, Sulu Tarım, Bağlık, Meyvelik, Kavaklık) ve münavebelere göre arazilerin yıllık ortalama net gelirleri ve geçerli kapitalizasyon faiz oranları (KFO) belirlenmelidir. Arazinin gelir yöntemine göre değerini belirlemek için yıllık ortalama net gelir ve KFO bilinmelidir. Bunun için kullanılması gereken temel kapitalizasyon eşitliği (Mülayim, 2001);

$$\text{Arazi Değeri (D)} = \frac{\text{Arazinin Yıllık Ortalama Net Geliri (Rantı)(R)}{\text{Kapitalizasyon Faiz Oranı (f)}}$$

R: Net Gelir (Brüt Gelir – Giderler)

f: Kapitalizasyon Faiz Oranı

D: Bir dönüm alanın değeri

İşletme masrafları (giderler) brüt gelirin 1/3’ünden az olamaz (Dosya No:2018/946 Karar No:2018/902 - Dosya No:2018/945 Karar No:2018/901 - Dosya No:2018/954 Karar No:2018/903).

Tarımsal arazi değerlemesi hakkında ilişkilendirilen bilgiler;

- Bahçede üretim yapılıyor ise; Tarımsal üretim, Toprağın niteliği, Topografik durum, Arazideki ağaç adedi, yaşı, cinsi, üretim şekli, Sulama kaynakları, sulama sistemi, bahçenin ulaşım bilgileri

- Tarlada üretim yapılıyor ise; Tarla üzerindeki tarımsal ürün bilgisi, Sulu ve kuru üretim şekli, Sulu üretim yapılıyorsa suyun kaynağı hakkında bilgi, Tarlada birden fazla üretim yapılıyorsa her bir üretimin yapıldığı alan, Tarlanın ulaşım bilgileri, Tarla ile sınırı bulunan diğer tarlalardaki ürün bilgisi

- Serada üretim yapılıyor ise; Tarımsal ürün belirtilmeli (çay, fındık, biber...), Üretim şekli (topraklı, topraksız), ilgili tarlanın ne kadarlık kısmında sera üretimi yapıldığı, seranın ısınma, su temin edilme şekli, sera boyutları ve cinsi, seranın ulaşım bilgileridir (ARVES, 2020).

Araziden elde edilen gelirin saptanmasında dikkat edilecek diğer bir husus münavebe düzenidir (Engindeniz, Başaran, & Susam, 2015). Münavebe, aynı tarım alanı üzerinde farklı türden kültür bitkilerinin aralıklarla arka arkaya yetiştirilmesi işlemidir. Münavebenin doğru tanımlanması objektif

bir değerlendirme için önemlidir. Münavebe bitkileri, arazinin iklim bölgesine, sulu ve kuru tarım arazisi olmasına ve fiziksel konumuna göre değişebilmektedir (Özel, 2015).

Tarım arazilerinde münavebenin yanında üretim masrafları da dikkate alınmalıdır. Maliyeti oluşturan masraflar; arazi kirası, işçilik masrafları, cari masraflar, amortismanlar ve faizdir (Rehber, 2017).

Arazinin kullanım veya verim değerine ulaşabilmek için, bu gelirlerin belirli bir faiz oranına göre kapitalize edilmesi gerekmektedir. Kapitalizasyon faizi, gelecekte elde edilmesi beklenen gelirlerin şimdiki zamana indirgeme oranıdır (Cennet & Zühal, 2004).

KFO; sermaye kurtarma faktörü olup araziye yatırılmış sermayenin kullanma hakkıdır (Mülayim, 2001), karşılığı toprak olan sermayenin riskidir. Bu bağlamda araziye yatırılan sermayenin çok az riskli olması ve arazinin çok uzun yıllar kullanılabilmesi, taşınmazın ulaşım ve sosyal güvenilirliği, topoğrafik yapısı, merkezine yakınlığı, bölgede araziye olan talebin ve toprak sevgisinin çok fazla olması gibi hususlar ile belirlenmelidir. Çiftçinin arazisine bağlılığı, kırsal kesimde yaşama isteği, arazisini gelecek için bir güvence olarak görmesi, arazisine işgücünü değerlendirecek bir yatırım olarak bakması gibi özellikler de dikkate alınmalıdır.

Para ve yatırım piyasasına başvurarak, açıklanan yaklaşımlarla bir KFO elde etmek, bu piyasalar hakkında risk, idarecilik masrafları, enflasyon, vergi uygulamaları gibi birçok açıdan bilgili olmayı gerektirmektedir.

Yargıtay 18. Hukuk Dairesi (E.1990/5-507, K. 1990/539 ve T. 31.10.1990.) KFO için belirli özellikler dikkate alarak %3 ile %15 arasında bir yorum geliştirmiştir (Özel, 2015). KFO'nun %3 alınabilmesi için taşınmazın; nüfus yoğunluğunun çok, arazinin kıt bulunduğu bölgeler seçilmelidir. Bu oranlar uygulanırken takdir komisyonlarının komisyon üyeleri iyi veri toplamalıdır. Araziyi gidip yerinde görmeli ve etki altında kalmamalıdır. Arazi değerinin artışına neden olacak başka bir kriter olması durumunda objektif değer artışı, komisyon üyelerince belirlenir. 2942 sayılı kamulaştırma kanununun 11. maddesine (Değişik: 19/4/2018-7139/27 md.) eklenen objektif değer artışının % 50'yi geçmemesi yönündeki karar, Anayasa Mahkemesinin 10/4/2019 tarihli ve E.:2018/156; K.:2019/22 sayılı kararı ile iptal edilmiştir.

2.2. Tarımsal Arazinin Vergilendirilmesi

Vergi, Anayasada yer alan ve herkesin ödeme gücüne göre yerine getirmekle yükümlü olduğu bir görevdir (Can, Bülbül, & Dağışan, 2013). Tarım topraklarının vergilendirilmesi 193 sayılı Gelir Vergisi Kanunu (GVK) ve 1319 sayılı Emlak Vergisi Kanunu (EVK) gereğince yapılmaktadır.

Emlak vergisi için birim değer tespitine ilişkin komisyonları kurulur. Bu komisyonlara kıymet takdir komisyonları adı verilmektedir. Emlak vergisi dört yılda bir yapılan takdir işlemleri ile yeniden

belirlenmektedir. Takdir komisyonları arsalar ve araziler için ayrı olarak oluşturulmaktadır. Ayrıca Büyükşehirlerde arsa ve araziye ait takdir komisyonu kararlarını inceleyecek merkez komisyon oluşturulmaktadır (Can et al., 2013).

Diğer taraftan Türkiye’de taşınmaz değer artışı geri kazanma mekanizması tam olarak kurulamamıştır. Bu nedenle taşınmaz değerindeki artıştan kaynaklı vergiye esas değer tam olarak belirlenememektedir. Ayrıca kamu yatırımları ile bölgede oluşabilecek değer artışları vergilendirilememektedir (Baser, Uzun, & Yildirim, 2019; Başer, 2019). Bu bağlamda taşınmaz değerindeki artış mülk sahibi ile kamu arasında paylaşılmalıdır. Ekonomik istikrar, sosyal barış ve huzurun sağlanması ancak çıkarların dengelenmesi ile oluşabilecektir. Gelişmekte olan ülkelerde rant paylaşımı kamu lehine fazla olmalıdır. Çünkü altyapı yetersizliklerini gidermek ve kaliteli bir yaşam çerçevesi oluşturmak üretici olmayan sermaye gücüne bağımlıdır.

3. Materyal ve Yöntem

Bu araştırma da taşınmaz değerlemesine konu tarım arazilerinin değerlendirilmesinde hangi hususlara dikkat edilmesi gerektiği ve diğer taşınmazların değerlemesinde kullanılan yöntemlerden nerelerde ayrıldığını, değerlemede oluşan mevcut sorunlara nasıl çözümlerle yaklaşılması gerektiğini ortaya koymak amaçlanmaktadır. Bu bağlamda çalışma kapsamında mülakat metodu kullanılarak alanında uzman 12 kişi ile görüşülüp önceden hazırlanan sorular kendilerine yöneltilmiş ve 5 mülakat değerlendirmeye alınmıştır. Bu 5 mülakat, sorulara yeterli açıklayıcı bilgiyi veren, verdiği bilgi diğer örneklem grubu üyelerine kıyasla daha tatmin edici düzeyde olan mülakatlar seçilmiştir. Mülakat soruları yöneltilen kişilere, isimleri belirtilmeden örneklem grubu adı altında her biri için bir kod verilmiştir. Mülakata katılanların kişisel bilgilerine ilişkin veriler Tablo 1’de gösterilmiştir. Ayrıca konuya ilişkin bilirkişi rapor örnekleri analiz edilmiş ve sunulmuştur.

Tablo 1. Örneklem Grubu Kişisel Bilgileri.

	A	B	C	D	E
Cinsiyet	Erkek	Erkek	Erkek	Erkek	Erkek
Çalıştığı Kurumlar	Özel Sektör	Özel Sektör, Kamu	Özel Sektör, Gayrimenkul Değerleme Uzmanı	Özel Sektör, Gayrimenkul Değerleme Uzmanı	Özel Sektör, Belediye
Unvan	Avukat	Ziraat Müh.	Harita Müh.	Ziraat Müh.	Harita Yük. Müh.
Eğitim Durumu	L	L	L,	L	L, YL
Değerleme Tecrübesi	U, K	U, K	U, BK	U	U, K

BK: Bilir Kişi, K: Kontrol, L: Lisans, U:Uygulama, YL: Yüksek Lisans

4. Bulgular

Bu bölümde, önceden hazırlanan yarı yapılandırılmış mülakat sorularına, örneklem grubunun verdiği cevaplar başlıklarına göre gruplandırılmıştır. Son kısımda ise bilirkişi rapor örneklerinden analizler yapılarak sunulmuştur.

Taşınmaz değerlemesinde arsa ve arazi farklılıklarına ulaşmak adına;

Bir taşınmazın değerlemesinde, arsa ve arazi ayrımını nasıl yapıyorsunuz? Taşınmazın arsa veya arazi olması, malikin ödeyeceği emlak vergisini nasıl değiştirir? Arazinin emlak vergisi nasıl, hangi periyotlarda, kimler tarafından belirlenir? Kentsel alanda, arazi olarak kullanılan, hukuki yönden arsa vasfındaki bir taşınmazın değerlemesi, kamulaştırma ve tapu iptali-tescil davalarında, ayrı ayrı, nasıl yapılmalıdır? Kentsel alanda, arsa olarak kullanılan, hukuki yönden arazi vasfındaki bir taşınmazın değerlemesi, kamulaştırma ve tapu iptali-tescil davalarında, ayrı ayrı, nasıl yapılmalıdır? Kırsal alanda, arazi olarak kullanılan, hukuki yönden arsa vasfındaki bir taşınmazın değerlemesi, kamulaştırma ve tapu iptali-tescil davalarında, ayrı ayrı, nasıl yapılmalıdır? Kırsal alanda, arsa olarak kullanılan, hukuki yönden arazi vasfındaki bir taşınmazın değerlemesi, kamulaştırma ve tapu iptali-tescil davalarında, ayrı ayrı, nasıl yapılmalıdır? Sorularının sorulması sonucu alınan cevaplar Tablo 2’de yer almaktadır.

Tablo 2: Taşınmaz Değerlemesinde Arsa ve Arazi Farklılığı Başlığı Altındaki Cevaplar

A	İmar planı içerisinde ise ve belediyenin bütün hizmetlerinden faydalanıyorsa arsa, değilse arazidir. Arsa vergisi araziden fazladır. 4 yılda bir komisyonlar tarafından belirlenir. Kentsel alanda arazi olarak kullanılsa da arsa üzerinden değer belirlenir, ürün eklenir. Demek ki taşınmaz kadastral parsel, bu durumda arsa olarak değerleriz ama imar parseli kadar değerli değildir. Cins değişikliği ile arsa olarak yazdırmış olabilir ama önemli olan imar planı durumudur. Planlı alanda değilse arazi olarak değerlendirilir. Belediye özel bir plan yapmış olabilir. Arsa olarak değerlendirilebilir.
B	İmar planı içerisinde ise ve belediyenin bütün hizmetlerinden faydalanıyorsa arsa, değilse arazidir. Arazinin rayiç bedelinin 10.000 TL’yi aşması durumunda emlak vergisi alınır. 4 yılda bir komisyonlar tarafından belirlenir. Gelecekte arsa ama şuan mevcut durumda arazi olması ne tam arazi olarak nede arsa olarak değerleyemiyoruz Arsa için gerekli koşulları sağlaması halinde arsa olarak değerlendirilir. Taşınmaz arsa vasfında olsa bile uygulamada gözlemlerimiz sonucu kullanımının arazi olması o taşınmazın değerinin arazi üzerinden yapılacağı anlamına gelir. Kırsal alanda arsa olarak kullanılması taşınmazın değerinin arsa üzerinden yapılacağını gösterir.

C	İmar planı ve meskûn alanda ise arsa değilse arazidir. Arsa vergisi araziden fazladır. 4 yılda bir komisyonlar tarafından belirlenir. Belediyeden gelen yazı ile ilgili taşınmazın hukuki yönü arsa ise bu taşınmaza arsa olarak değerlendirme yaparız. Bu durumda diyelim ki tapuda tarla arazisi fakat mücavir alan içerisinde oluşu, imar planı içerisinde oluşu ve tüm belediye hizmetlerinden faydalanması taşınmazı arsa olarak değerlendirmemizi sağlıyor. Bu taşınmazın değerlemesi de eğer ki arsa vasfını taşıyacak nitelikte fakat arazi olarak kullanılıyorsa o zaman arsa olarak değerlendirme yaparız. Bu taşınmaz arsa vasıflı bir taşınmazın değerlemesi gibi değerlendirme yapılır. Bu araziye arsa vasfındaki taşınmazın özelliklerini taşıyorsa objektif değer artışına götürülür.
D	Tüm belediye hizmetlerinden yararlanıyorsa, mücavir alan içerisinde ise, meskûn mahal ise imar planı içinde veya dışında olmasına bakılmaksızın arsa kabul edilir. Arsa vergisi araziden fazladır. 4 yılda bir komisyonlar tarafından belirlenir. Taşınmazın değerini kullanım biçiminden belirleriz, ancak vasfının arsa olması nedeniyle değerini arttırıcı yönde bir değerlendirme yaparız. Taşınmazın vasfı arazide olsa arsa olarak kullanılması bizim için önceliklidir. Bu nedenle her iki davada da arsa üzerinden değer belirlenir. Kırsal alanda vasfının arsa olması taşınmazı arsa yapmaz. Eğer bir taşınmaz imar planı içerisinde değilse arazi olarak belirlenir ve değer bu vasıf üzerinden hesaplanır. Böyle bir uygulamayla karşılaşmamakla birlikte kırsal alanda arsa vasfının olması özel bir durum olabilir.
E	İmar planı, mücavir alan içinde ise ve belediye hizmetlerinden yararlanıyorsa arsa, değilse arazidir. Alım tarihinden 5 yıl içerisinde satış oluyorsa gelir vergisinin yanında emlak vergisi de alınır. Komisyonlar tarafından belirlenir. İmar planı içerisinde ise ve tapu da arsa olarak kayıtlı ise bu alan artık arsa olarak nitelendirilir. Kentsel alandaki taşınmaz zaten imar geçmişse o taşınmaz arsa vasfında nitelendirilir. 18.madde uygulaması yapılmışsa imar parseli, yapılmamışsa kadastro parselidir. Buna göre değerlendirme yapılır. Tapu Niteliği arsa ise değiştirmeyiz direkt arsa olarak alırız Kırsalda tapusu arazi olup ama arsa olarak kullanılan bir taşınmaza rastlanmamıştır.

Arazi Değerlemesinin nasıl yapıldığına ulaşmak adına;

Arazi değerlemesinde kullanılan, kapitalizasyon faiz oranı nedir? Nasıl ve neye göre belirlenir? Bu oran dışında değere etki edecek farklı oran veya katsayılar da var mıdır? Arazi üzerindeki mahsulün çeşitliliği, farklı kullanım alanları (tarla, fındık bahçesi, arsa, bina, ahır vb.) değerlemeyi nasıl etkiler? Bu tip karma kullanıma sahip taşınmazlarda değerlendirme yaparken hangi unsurlar göz önüne alınmalıdır? Objektif değer artışı kavramı nedir? Tarım arazilerinde bu değer nasıl belirlenir? Uygulamada bu değere ilişkin maksimum veya minimum bir takım kısıtlamalar var mıdır? Arsa ve arazi vasfındaki taşınmazların değerlemesinde, zemin üzerinde muhdesat şeklinde bulunan ağaçların değerlemeye etkisi olur mu? Bu etki ağacın türü, yaşı, büyüklüğü ve cinsi gibi faktörlere göre nasıl hesaplanır? Arazi vasfında olup da, üzerinde herhangi bir yapı veya ürün bulunmayan taşınmazın değerlendirilmesi nasıl yapılır? Sorularının sorulması sonucu alınan cevaplar Tablo 3’de yer almaktadır.

Tablo 3: Arazi Değerlemesinin Nasıl Yapıldığı Başlığı Altındaki Cevaplar

A	Sermaye kurtarma faktörü olup, araziye yatırılmış sermayenin kullanma hakkıdır.%3 ile %15 arasında değişir. Ağaçların cinsi, yaşı ve verim durumu dikkate alınarak maktuen değer biçilir. Bu değerler arazi değerine eklenir. Yer in değeri belirlendikten sonra değerin daha fazla edebileceğini düşündüğümüzde bazı değer artıcı unsurları belirterek değer artışı uygulanmasıdır. Belirlediğimiz taşınmaz değerinin üzerine ağaç bedelini de ekliyoruz. Ama eğer kapama değil de münferitse o zaman ağacın yaş ve cinsine göre maktuen bedelini buluyoruz. Boş arazideki değer belirlenirken arazinin konumuna, bakışına, hâkim bitki örtüsüne bakıyoruz.
B	Kapitalizasyon faiz oranı arazinin gerçek değerinin satış değerine oranıdır. Tarım arazilerinin hesaplanmasında kullanılır. Bu değer Yargıtay'da %3 ile %15 arasındadır. Ürünlerin kilo, satış, masrafına göre getirisini öğreniriz. Ürünlerin ayrı ayrı değerler hesaplanıp taşınmazın değeri üzerine eklenir. Objektif değer artışı kapitalizasyon faiz oranının taşımadığı özellikleri taşır. Çeşitlerine göre gruplandırılarak Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlükleri tarafından belirlenen değerler doğrultusunda değerlendirme yapılır. 18. maddede sayılan yöntemler içinde, boş arsa ve arazilerin değerlendirilmesinde kullanılabilir iki yöntem Ekspertiz Değeri ve Tasfiye Değeri metodlarıdır.
C	Arazinin tek bir parçadan oluşması gibi faktörler kapitalizasyon oranını belirlemede etkili olur. Bu oran dışında değere etki eden oran objektif değer artış oranıdır. Arazideki mahsul çeşitliliğine göre tek tek her çeşide göre değer verilir. Objektif değer artışı arazilerde kullanılır. Kapitalizasyon faiz oranının kapsadığı özellikler dışında değerlemeyi etkileyecek başka faktörlerinde bulunması durumunda objektif değer artışına gidilir. Bu etki ağacın cinsi, yaşı, büyüklüğüne bakılarak araziler üzerinde maktuen değer biçilir. Tek tek ağaçlara değer verilir. Eğer ki üzerinde herhangi bir yapı ve ürün bulunmayan yani boş arazinin değerlendirilmesi için etrafındaki emsal alınabilecek arazilere bakılarak değerlendirme yapılır.
D	Kapitalizasyon faiz oranı, araziden elde edilmesi beklenen getiri oranıdır. Arazi üzerindeki karma ürünler için genellikle ürünlerin getirisini ilgili kurumlardan öğrendikten sonra ortalama bir getiri belirlenir. Objektif değer artışı sadece araziler için geçerli olan bir kavramdır. Öncelikle taşınmazın cinsini belirleriz ve cinsi üzerinden bir değer hesaplarız. Boş arsa ve arazilerin değerlendirilmesinde kullanılacak iki yöntem Ekspertiz Değeri ve Tasfiye Değeri kullanılır.
E	Kapitalizasyon faiz oranı, araziye yatırılmış birim sermayenin kullanılma hakkıdır. Tarım arazilerinin hesaplanmasında kullanılır. Bu değer %3 ile %15 arasındadır. Kıymet takdir komisyonu fiyat belirler. Arazi üzerindeki mahsulün çeşitliliği, farklı kullanım alanları değerlemeyi etkileyen unsurlardır. Mahsullerin çeşidine göre değerlendirme yapılır. Kapitalizasyon faiz oranının taşımayan özellikleri ile objektif değer artışına gidilir.

Bilirkişi rapor örneklerinin analizi;

Mahkemelere yapılan başvurularda itirazlara konu olan taşınmazlara ilişkin teknik bilirkişi raporlarında;

1. **Taşınmazın Cinsi ve Özellikleri;** Bu bağlamda taşınmaza ilişkin bilgiler toplanmaktadır. Taşınmazın yüzölçümü, eğimi, arazinin toprak yapısı, vasfı, üzerinde yapı bulunun bulunmadığı, hâkim bitki örtüsü ve bölgenin coğrafi yapısı gibi veriler toplanmaktadır.

2. **Taşınmaz Üzerindeki Ürün Miktarları ile m² Değerleri;** Gayri Safi Gelir tespitinde yıllık dekardeki ürün miktarları, parselin mevcut durumu, toprağın yapısı ve tarımsal faktörler dikkate alınmaktadır. Üretim masraflarının hesaplanmasında budama, gübre ve gübreleme, ilaç ve ilaçlama, işçilik, hasat, nakliye vb. masraflar dikkate alınmaktadır. Ürün fiyatlarının tespitinde Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı İl Müdürlüğünün istatistiklerinden yararlanılmıştır.
3. **Kapitalizasyon Faiz Oranının Tespiti;** *“Yargıtay uygulaması ile benimsenen bilimsel verilere göre, Türkiye genelinde kapitalizasyon faiz oranı 3 ile 15 arasında değişmektedir. Kapitalizasyon faiz oranının % 3 alınabilmesi için taşınmazın; nüfus yoğunluğunun çok, arazinin kıt bulunduğu Karadeniz Sahil Bandı gibi bölgelerde bulunması gerekmektedir.”* (Yargıtay 5. Hukuk Dairesi -2009/18740 Esas –2010/5280 karar)

Taşınmaz vasfı çaylık arazi olan bir parselin 2017 m² değeri;

1 dekar Çaylığın Gayri Safi Geliri;

Gayri Safi Gelir =Dekara ortalama verim x ürün fiyatı

Yaş Çay =1.000 kg/da x 1,0 TL

=1.900,00 TL

Üretim Masrafları =850,00 TL

Net Gelir =Gayri Safi Gelir - Üretim Masrafları

=1.900,00 TL - 850,00 TL

= 1.050,00 TL

1 dekar Çaylığın değeri =Net Gelir/ Kapitalizasyon Faizi

=1.050,00 TL /0,03= 35 000 TL

1 m² çaylık arazinin değeri =35 000 TL /1000

=35,00 TL /m²dir.

5. Sonuç ve Öneriler

Ülkemizde taşınmaz değerlendirme konusunda mevzuat ve yönetim açısından aksaklıklar olduğu ortadadır. Taşınmaz değerlemenin bir parçası olan tarım arazilerinin değerlemesinde daha ciddi yasal düzenlemelerin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla; yarı yapılandırılmış mülakat sorularından elde edilen veriler ve uygulamada karşılaşılan sorunlar karşılaştırılmıştır.

Tarım arazilerinin değerlendirilmesinde bazı gereksinimler belirlenmiş ve aşağıda sunulmuştur.

- Tarım arazilerinin bazıları hâlihazırda arsa olarak kullanılabilir. Bu tip arazilerin değerlendirilmesi arsa nitelikli taşınmazların değerlendirilmesi şeklinde yapılmaktadır. Eğer üzerinde zirai ürünler veya muhdesat mevcut ise bunlar zemin değeri üzerine eklenerek taşınmazın

değeri hesaplanmaktadır. Tersisi durumda ise, yani taşınmaz arsa olarak kullanılıyor ancak arazi vasfında ise, bu tip taşınmazlar da arsa olarak belirlenmektedir.

- Tarım arazilerinde rayiç bedelinin 10,000 TL'yi aşması durumunda emlak vergisi alındığı, KFO'nun uygulamada %3-%15 arasında belirlendiği, KFO'nun taşımadığı özellikleri objektif değer artışı kavramı ile bertaraf edildiği belirlenmiştir.
- Değerlemenin çok ayrıntılı, teknik, hukuki ve ekonomi bilgisi gerektiren bir uzmanlık alanı olduğu unutulmadan, taşınmaz değerini gerçekleştiren özel şirketlerin varlığının kuvvetlendirilmesi gerekmektedir.
- Bilirkişilik kurumunun oluşturularak aktif hale getirilmesi gerekmektedir. Alanında uzman kişilerin bilirkişiliklerde görev alması sağlanmalıdır.
- Boş duran arsaları vergilendirme, imar hakkının harca bağlanması, kentsel toprakların fiyatlarının dondurulması, değer tespiti ve arazi fiyatları ile doğrudan ilişkilidir.
- Alım – satım işlemleri sırasında alınan tapu harcı vatandaşın beyanı üzerinden gerçekleştirilmekte, bu da alınacak verginin çok az olmasına neden olmaktadır.
- Değer haritalarının oluşturulamaması nedeni ile arsa pazarında devletin etkisi azalmakta ve haksız kazanç oluşmaktadır.
- Kamusal yatırımlar sonucu (yol, okul, park vb.) ortaya çıkan değer artışından devlet ekonomik olarak yararlanamamaktadır (Örneğin kamulaştırma sonucunda bazı parsellerde oluşan değer artışından şerefiye payının kaldırılmasından dolayı devletin yararlanamaması gibi).
- Güvenilir bir değerlendirme için vergiye konu nesnelere, kadastral parseller, yüzey alanı ve parsellerin özellikleri bilinmelidir. Tapu daireleri, vergi daireleri arasında uygun ara yüzler oluşturularak bilgi akışı sağlanmalıdır.

Kaynaklar

- ARVES. (2020). Tarım Değerleme. Retrieved from <https://www.arvesgd.com.tr/tarim-degerleme.html>
- Baser, V., Uzun, B., & Yildirim, V. (2019). An alternative method for expropriation for lane-like projects in planned area: a case study from Trabzon in Turkey. *Survey Review*, 51(365), 147-153.
- Başer, V. (2019). Kamu Ulaşım Yatırımlarının Taşınmaz Üzerindeki Etkileri: Ordu-Giresun Havalimanı Örneği. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 82-93.
- Başer, V., Biyik, C., Uzun, B., Yildirim, V., & Nişancı, R. (2016). A Recommendation of decision-support model based on geographical information systems for generating real estate evaluation maps: kaşüstü/trabzon example. *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 34(3).
- Can, B., Bülbül, Z., & Dağışan, V. (2013). Açıklamalı ve İçtihatlı Belediyelerde Emlak Vergisi Uygulaması. *Türkiye Belediyeler Birliği, Ankara, Ocak*.
- Cennet, O., & Zühal, Ü. (2004). Konya ili çumra ilçesi sulu tarım arazilerinde kapitalizasyon faiz oranının tespiti. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, 18(33), 8-16.
- Choumert, J., & Phélinas, P. (2015). Determinants of agricultural land values in Argentina. *Ecological Economics*, 110, 134-140.
- Enemark, S. (2012). Sustainable land governance. *FIG Working Week, Rome, Italy*, 6-10.

- Engindeniz, S., Başaran, C., & Susam, B. (2015). Tarım arazilerinin kamulaştırma bedellerinin saptanmasında gelir yönteminin uygulanmasıyla ilgili anlaşmazlıklar. *TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası*, 15.
- Gazete, R. (1983). 2942 Sayılı Kamulaştırma Kanunu. *T*, 8(1983), 18215.
- Gazete, T. C. R. (2018). Bakanlıklara Bağlı, İlgili, İlişkili Kurum ve Kuruluşlar ile Diğer Kurum ve Kuruluşların Teşkilatı Hakkında 4 Nolu Cumhurbaşkanlığı Kararnamesi. *Erişim adresi: http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/07/20180715-1.pdf* Erişim tarihi, 15, 2019.
- Mülayim, Z. (2001). Tarımsal Değer Biçme ve Bilirkişilik, Yenilenmiş ve Genişletilmiş 2. Baskı, *Yetkin Yayınları, Ankara*.
- Özalp, A. Y., Akıncı, H., & Kılıçer, S. T. (2020). Artvin Örneğinde Arsa Vasıflı Taşınmaz Malların Değerini Etkileyen Faktörlerin Analizi. *Geomatik*, 5(2), 100-111.
- Özel, S. (2015). Tarımsal Arazilerin Kamulaştırma Bedelinin Tespitine Yönelik Yasal Ölçütlerin Mülkiyet Hakkı Açısından İncelenmesi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 5(1), 162-181.
- Rehber, E. (2017). *Tarımsal Değerleme ve Bilirkişilik (Değerleme Uzmanlığı)*. Ankara: Ekin Basım Yayın.
- TUIK. (2020). Tarım Alanları. Retrieved from <https://data.tuik.gov.tr>
- Yalçın, G., Selçuk, O., & Şentürk, E. (2018). Bursa İli Mustafakemalpaşa İlçesi Tarım Arazilerinde Kapitalizasyon Oranının Tespiti. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(2), 548-560.
- Yomralıoğlu, T., Nişancı, R., Çete, M., & Candaş, E. (2011). Dünya’da ve Türkiye’de Taşınmaz Değerlemesi.

Fotovoltaik Enerji Kaynaklı İkili Yapılı Flyback Dönüştürücünün Fuzzy-Tuned PI ve Fractional PID Tipi Denetleyicilerle Gerilim Kararlılığının Karşılaştırılması

Hilmi ZENK^{1*}

Öz

Bu çalışmada, fotovoltaik güneş enerjisi üretim sistemi tarafından kontrolü için Fuzzy-tuned PI ve Fractional PID tabanlı kontrolörler ile dual yapıli flyback dönüştürücü tasarımı sunulmuştur. Fotovoltaik güneş enerjisi sisteminde ortam sıcaklığı ve güneş radyasyonu seviyeleri değiştiğinden yükler bu değişkenlikten etkilenir. Sistemdeki yüklerin talep ettiği değişken DC gerilim ihtiyacını karşılamak için tasarlanan bu yeni dual flyback dönüştürücü yapısını kullanarak etkin bir gerilim kontrolü yapılabileceği gösterilmiştir. Dual flyback dönüştürücünün tasarımı ve kontrolü sırasıyla Fuzzy-tuned PI ve Fraksiyonel PID denetleyicisi ile gerçekleştirildi. Sistem verimliliği ve kararlılığı, bu iki farklı kontrolör türünün etkisi altında karşılaştırıldı. Kararlı ve geçici durumlarda sistem performansı çalışmaların teorik tutarlılığını vurgulamak için çalışmalar MATLAB-SIMULINK ortamında gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotovoltaik güneş enerjisi, dual flyback dönüştürücü, fuzzy-tuned PI denetleyici, fractional PID denetleyici.

Comparison of Voltage Stability of Photovoltaic Power Source Dual Structure Flyback Converter with Fuzzy-Tuned PI and Fractional PID Type Controllers

Abstract

In this study, fuzzy-tuned PI and fractional PID based controllers and a dual structure flyback converter design are presented for the control of a photovoltaic solar energy generation system. Since the ambient temperature and solar radiation levels change in the photovoltaic solar energy system, the loads are affected by this variability. It has been shown that an effective voltage control can be achieved by using this new dual-flyback converter structure designed to meet the variable DC voltage requirement of the loads in the system. The design and control of the dual flyback converter was performed with the fuzzy-tuned PI and fractional PID controller, respectively. System efficiency and stability were compared under the influence of these two different types of controllers. The studies were carried out in MATLAB-SIMULINK environment to emphasize the theoretical consistency of system performance studies in stable and transient conditions.

Keywords: Photovoltaic solar energy, dual flyback converter, fuzzy-tuned PI controller, fractional PID controller.

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, hilmi.zenk@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-1653-8580>

1. Giriş

Kirliliğe ve iklim değişikliğine neden olan fosil yakıtlar, dünyanın tüm coğrafi bölgelerinde kolay ulaşılamazken, daha rahat ulaşılabilen yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmak daha verimli bir yoldur (Guner ve Zenk, 2020). Sınırlı ve giderek azalan fosil yakıt rezervleriyle karşı karşıya kalan ülkelerin çoğu artık alternatif enerji kaynakları aramaya başlamaktadır (Şenol ve Zenk, 2020). Ekonomik ve sosyal gelişme ve insan yaşamı için; güvenilir, ucuz ve temiz enerji temini günümüzde en önemli sorun haline gelmiştir (Zenk, 2018a). Geleneksel enerji üretim yöntemlerine alternatif tabiata zarar vermeden elektrik enerjisi üretmenin en etkili yollarından biri de bilindiği gibi güneş enerjisi kullanmaktır. Güneş enerjisinden, elektrik enerjisi üretmek, güneş ışınlarının yarıiletken malzemelere dikey olarak etkisi prensibine dayanan fotovoltaiik olayda tanımlanıyor (Zenk, 2019a). Fotovoltaiik olay, güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşümü olarak tanımlanan fiziksel bir fenomendir. Güneş pilleri, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen yarı iletkenlerdir. Bu prensiple çalışan güneş pili, üzerine düşen ışık miktarına bağlı olarak uçlarda bir gerilim üretir. Üretilen gerilim, doğrudan gelen güneş ışığının miktarına bağlı olarak değişir.

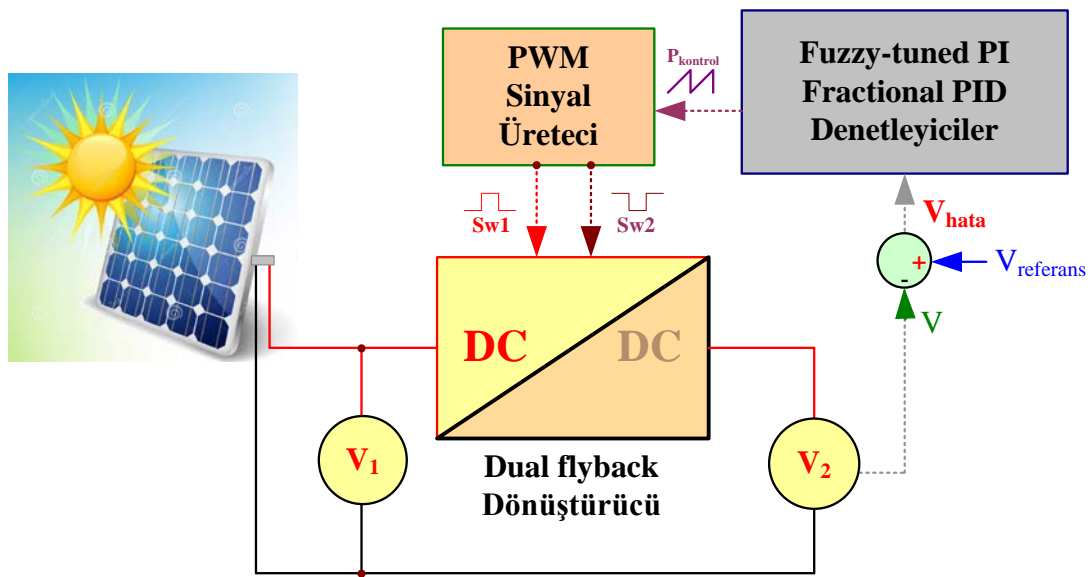
Paneller oluşturmak için bir dizi güneş pili birleştirilir ve paneller, PV güç sistemleri oluşturmak için birleştirilir (Zenk, 2018b). Güneş panellerinin çıkışında DC elektrik enerjisinden üretilir. Bu gelen DC gerilim ve gücü, çeşitli güç elektroniği dönüştürücüleri ile DC veya AC yüklere bağlanabilir (Zenk, 2019b).

Güneş pilleri, amorf silikon, bakır indiyum galyum selenid ve kadmiyum tellür gibi birçok malzemedan üretilebilir (Lee ve Ebong, 2017). Güneş panellerinde maliyet ve verimlilik konusunda birçok çalışma bulunmaktadır. Mevcut fotovoltaiik panelin verimliliği birçok kez ifade edilmiş ve % 35'e ulaşmıştır (Praveen ve VijayaRamaraju, 2017). Güneş enerjisi ile büyük miktarda elektrik enerjisi üreten ülkelerde, üretimin önemli şekilde artması, panellerin güç değerlerinin ve verimliliğin artması ile güneş paneli üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve daha ekonomik hale gelmesi ile sağlanmıştır.

Fotovoltaiik güneş panellerinden üretilen DC tipi elektrik enerjisi, kullanım amacına göre DC veya AC elektrik enerjisine dönüştürülmelidir. Bunun için farklı bir dönüştürücü türü gereklidir. Ancak dönüştürücüler bir kontrol sistemine ihtiyaç duyar. Bu dönüştürücüler, P, PI, PD, PID tipi denetleyiciler (Kiyak ve Gol, 2016;Zenk ve ark., 2019) ile, bulanık mantık tabanlı denetleyicileri (Saygin ve Kerem, 2017), kesirli PID (Rasoanarivo ve ark., 2011), yapay sinir ağları (Soliman ve ark., 2017), vektör denetim yöntemleri (Fathima ve ark., 2017), model öngörücü kontrol (Su ve Sun, 2017) ve genetik algoritmalar (Qian ve ark., 2016) gibi klasik ve gelişmiş denetim yöntemleri kullanılarak denetlenebilir.

2. Materyal ve Metot

Şekil 1'de sırasıyla fuzzy-tuned PI denetleyici ve fractional PID'ye bağlı dual yapılı Flyback dönüştürücü ve enerji kaynağı olarak güneş paneli bağlı sistemin genel şeması verilmiştir. Güneş panelleri 3 paralel kol ve Her dalda 3 panel. Bu panellerden gelen DC gerilim, Dual-Flyback dönüştürücüye bağlanır. Çıkış gerilimini istenen referans aralığında kontrol etmek için alınan örnekler kontrol ünitesine girer. Kontrolör çıkışındaki kontrol sinyalleri PWM sinyali üreticisine bağlanır ve anahtar sinyalleri üretilir. Bu sinyaller Flyback dönüştürücünün anahtarını çalıştırarak referans değerinde gerilim üretilmesini sağlar.

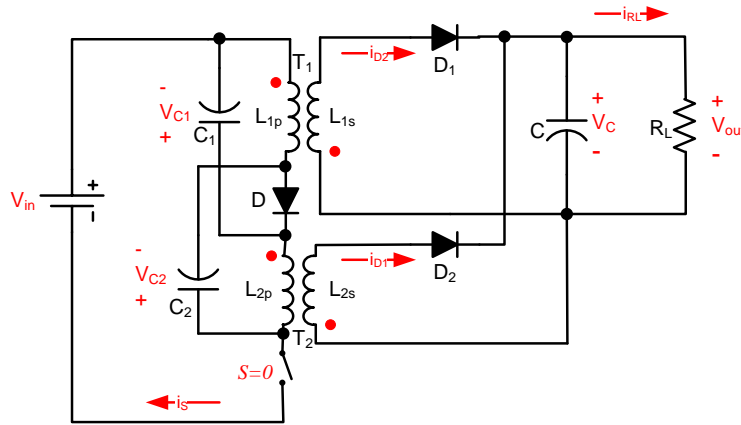


Şekil 1. Sistemin genel blok diyagramı.

2.1. Dual Flyback Dönüştürücünün Çalışması

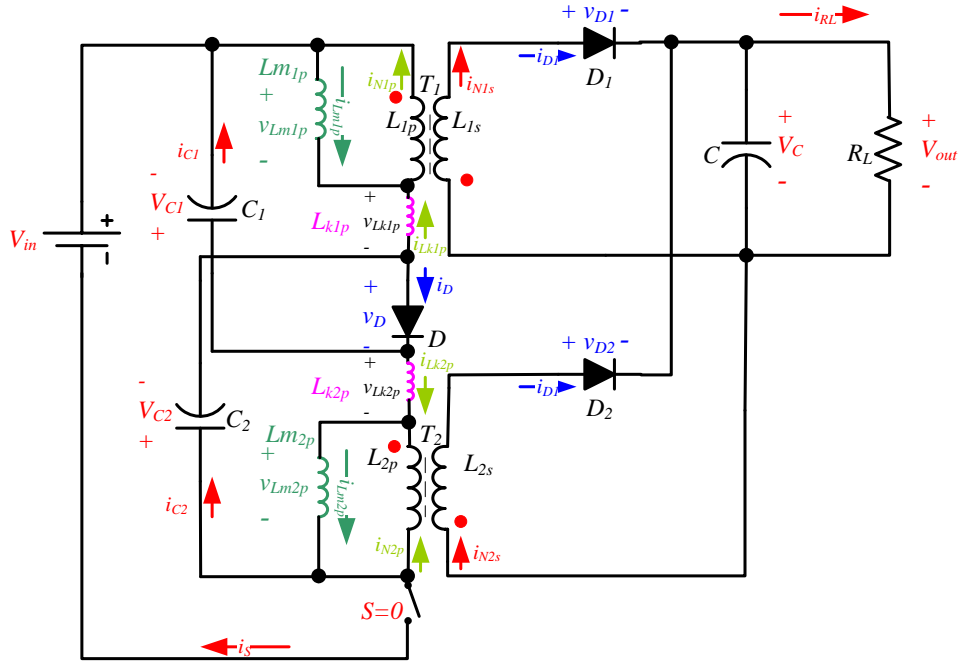
Elektriksel güç dönüşümü ihtiyacı gereken durumlarda, güç elektroniği dönüştürücüleri kullanılır. Yalıtım ve düşük güç gerektiren uygulamalarda daha çok forward ve flyback dönüştürücü türleri tercih edilmektedir (Finney ve ark., 1996). Flyback tabanlı trafo devre tasarımları kolay kontrolü ve az sayıda eleman olması nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak, Flyback tipi dönüştürücülerde kullanılan transformatörünün kaçak endüktansı önemli bir sorun olarak karşımıza çıkar. Bu kaçak endüktans, dönüştürücüdeki kontrol anahtarında ciddi gerilim artışına ve yüksek güç kayıpları gibi olumsuz etkilere neden olur. Bu sorunları iyileştirmek için bazı teknikler mevcuttur. Bu tekniklerden birisi aktif anahtarlardaki (Chen ve ark., 2000) voltaj artışlarını sınırlamak için bir fren direnci (RCD) kullanılabilir. Bu yöntemle birlikte, trafonun kaçak endüktansında depolanan enerji, RCD direnci üzerinde dağıtılır.

Başka bir yöntemde transformatörlerin, kaçak enerjisini geri dönüştürmek için iki anahtarlı dual tipli flyback dönüştürücü yapısı kullanılabilir (Kim ve Jung, 2009). Ancak bu devre topolojisinde iki aktif anahtara ihtiyaç vardır (Murthy-Bellur ve Kazimierczuk, 2011). Aktif anahtarlardaki gerilim artışını ortadan kaldırmak için aktif bir clamp devresi uygulanabilir. Ek olarak, bu dönüştürücü, aktif anahtar için sıfır voltaj anahtarlama da sağlayabilir. Ancak, bu dönüştürücüde yüksek güç uygulamaları için iki transformatör kullanır Spiazzi ve ark., 2011). Önerilen dönüştürücünün devre konfigürasyonu Şekil 2'de gösterilmektedir. Önerilen dönüştürücü, bir anahtar S, iki T_1 ve T_2 transformatör, üç diyot ve üç kapasitörden oluşur (Zenk, 2018c). T_1 ve T_2 transformatörlerindeki sargılar aynı rölatif dönüş yönlerine sahiptir, $N_{1p} = N_{2p}$ ve $N_{1s} = N_{2s}$ ve dönüş oranları $a = N_{1s} / N_{1p} = N_{2s} / N_{2p}$. T_1 ve T_2 transformatörlerinin kaçak enerjileri, kapalı periyot S'de D_1 diyot aracılığıyla C_1 ve C_2 kapasitörlerine geri dönüştürülebilir. Bu nedenle güç kayıpları azaltılabilir. Önerilen dönüştürücünün devre analizini basitleştirmek için, tüm bileşenlerin ideal olduğu varsayılır. Bu nedenle devre elemanlarının kayıpları hesaba katılmaz. Ayrıca devredeki kapasitörler yeterince büyüktür. Bu kapasitörlerdeki voltajlar, her anahtarlama döneminde sabit kabul edilir.



Şekil 2. Dual flyback konvertör basit devre modeli.

Dual flyback dönüştürücünün eşdeğer bir devresi Şekil 3'te gösterilmektedir. S anahtarı, darbe genişliği modülasyon stratejisi kullanılarak kontrol edilir. T_1 ve T_2 transformatörlerinin karşılıklı manyetik endüktansı L_{m1p} ve L_{m2p} , kaçak indüktansları L_{k1p} ve L_{k2p} ideal transformatörler olarak modellenmiştir. T_1 ve T_2 transformatörlerinin sargıları eşdeğer olduğundan, mıknatıslanma endüktans denklemi (1) ve kaçak indüktanslar denklem (2) 'de verildiği gibi eşit kabul edilir. T_1 ve T_2 transformatörlerinin kuplaj katsayısı k denklem (3) 'te verilmiştir.



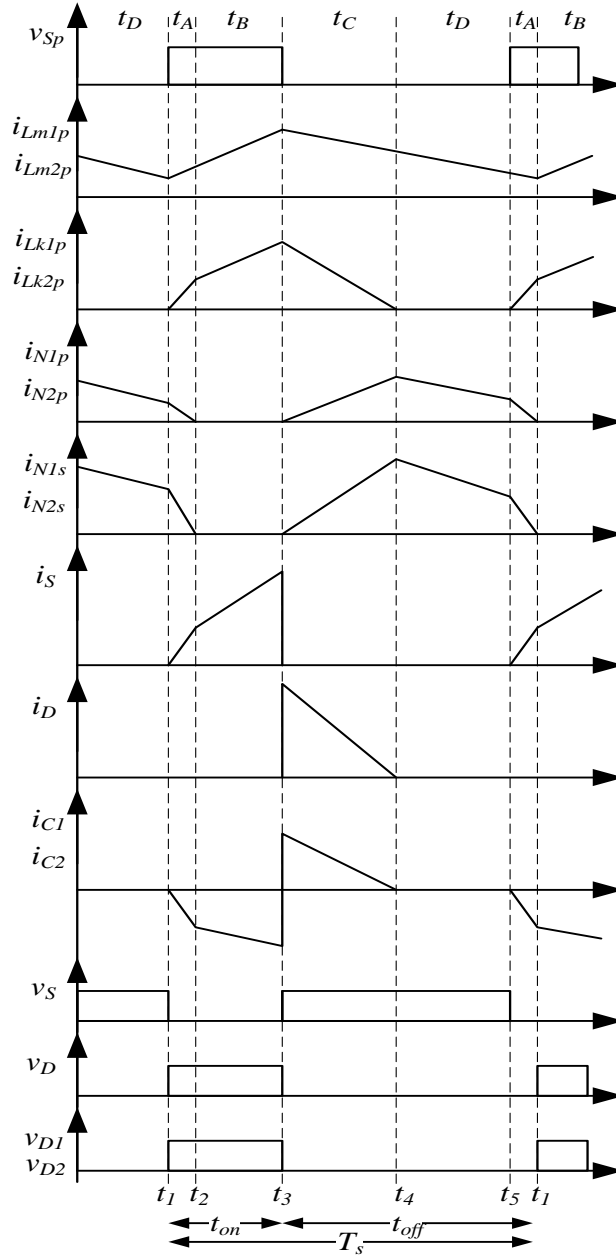
Şekil 3. Dual flyback konvertör eşdeğer devresi.

$$L_m = L_{m1p} = L_{m2p} \quad (1)$$

$$L_k = L_{k1p} = L_{k2p} \quad (2)$$

$$k = \frac{L_{m1p}}{L_m + L_k} \quad (3)$$

Sürekli çalışma modunda (CCM) bir anahtarlama periyodu sırasında önerilen dual flyback dönüştürücü devresindeki bazı devre elemanlarının akım-gerilim ifadeleri denklemler (4) - (8)'de verilmiş, akım-gerilim (i-v) dalga formları Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Dual flyback dönüştürücünün akım ve gerilim dalga formları.

$$v_{Lm} = v_{Lm1p} = v_{Lm2p} \quad (4)$$

$$v_{Lk} = v_{Lk1p} = v_{Lk2p} \quad (5)$$

$$i_{Lm} = i_{Lm1p} = i_{Lm2p} \quad (6)$$

$$i_{Lk} = i_{Lk1p} = i_{Lk2p} \quad (7)$$

$$V_c = V_{c1} = V_{c2} \quad (8)$$

Önerilen dual flyback dönüştürücünün sürekli akım çalışma modunu açıklamak için, devredeki anahtarın çalışma periyodunun belirli zaman aralıklarında farklı devre analizlerinin incelenmesi gerekir.

2.1.1. Dual Flyback Dönüştürücünün A Çalışma Modu ($t_a = t_2 - t_1$)

S aktif anahtarının açık olduğu durumdaki devre akım yönleri Şekil 5'te gösterilmektedir. Transformatörlerin L_{m1p} ve L_{m2p} mıknatıslanma endüktanslarında depolanan enerjiler, ideal kondansatörler ve D_2 ve D_3 diyotları aracılığıyla C_o çıkış kondansatörüne ve R yüküne aktarılır. Giriş gerilim kaynağı V_{in} , kapasitör C_1 ve mıknatıslanma endüktansı L_{m2p} , enerjilerini aktif anahtar S üzerinden seri olarak kaçak endüktans L_{k2p} 'ye iletir. Benzer şekilde, V_{in} kaynağı, mıknatıslanma endüktansı L_{m1p} ve kapasitör C_2 , enerjileri seri olarak S aktif anahtarı üzerinden kaçak endüktans L_{k1p} 'ye aktarır. Bu nedenle, Şekil 4'te gösterildiği gibi mıknatıslanma endüktans akımları i_{Lm1p} ve i_{Lm2p} azaltılır ve kaçak endüktans akımları i_{Lk1p} ve i_{Lk2p} artar. Bu mod, i_{Lm1p} ve i_{Lm2p} mıknatıslanma endüktans akımları, i_{Lk1p} ve i_{Lk2p} kaçak endüktans akımlarına eşit olduğunda t_2 'de sona erer.

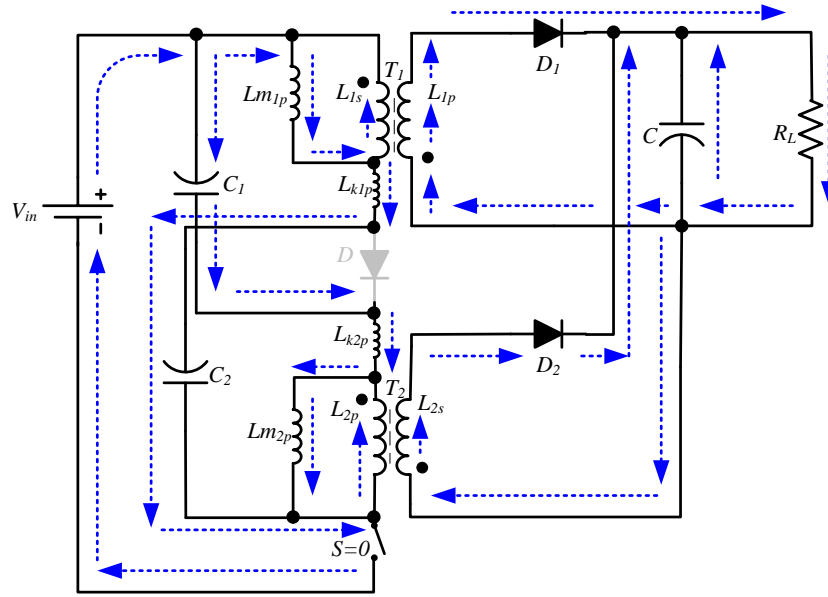
Mıknatıslanma endüktansı L_{m1p} ile L_{m2p} arasındaki gerilimler ve L_{k1p} ve L_{k2p} kaçak endüktansları denklem (9) - (12) ile hesaplanabilir.

$$v_{Lm}^A = -\frac{V_o}{a} \quad (9)$$

$$v_{Lk}^A = V_{in} + V_c + \frac{V_o}{a} \quad (10)$$

$$i_{Lm}^A(t) = -\frac{V_{in}}{aL_m}(t - t_1) + i_{Lm}(t_1) \quad (11)$$

$$i_{Lk}^A(t) = \frac{1}{L_k}(V_{in} + V_c + \frac{V_o}{a})(t - t_1) \quad (12)$$



Şekil 5. Dual flyback konvertörün A modunda çalışırken akım yönleri.

2.1.2. Dual Flyback Dönüştürücünün B Çalışma Modu ($t_b = t_3 - t_2$)

Flyback dönüştürücünün 2. çalışma modunda, devredeki S anahtarı açık pozisyonda kalır. Mevcut yönler Şekil 6'da kesikli oklarla gösterilmiştir. V_{in} kaynağı ve C_1 kondansatörü, S aktif anahtarı aracılığıyla manyetizasyon endüktansı L_{m2p} ve kaçak endüktansı L_{k2p} için enerjilerini iletmek üzere seri olarak bağlanmıştır. Öte yandan, V_{in} kaynağı ve C_2 kondansatörü, mıknatıslanma endüktansı L_{m1p} ve kaçak indüktans L_{k1p} enerjilerini aktif anahtar S üzerinden aktarmak için seri olarak bağlanır. Çıkış kondansatörü C'de depolanan enerji, R yükünde boşaltılır. Bu nedenle, B modu sırasında mıknatıslanma endüktans akımları i_{Lm1p} ve i_{Lm2p} ve kaçak endüktans akımları i_{Lk1p} ve i_{Lk2p} artar. Mod B, t_3 anında S anahtarı kapalı konuma geçtiğinde sona erer. Bu süre zarfında (13) - (18) denklemleri elde edilir.

$$v_{Lm}^B + v_{Lk}^B = V_{in} + V_c \quad (13)$$

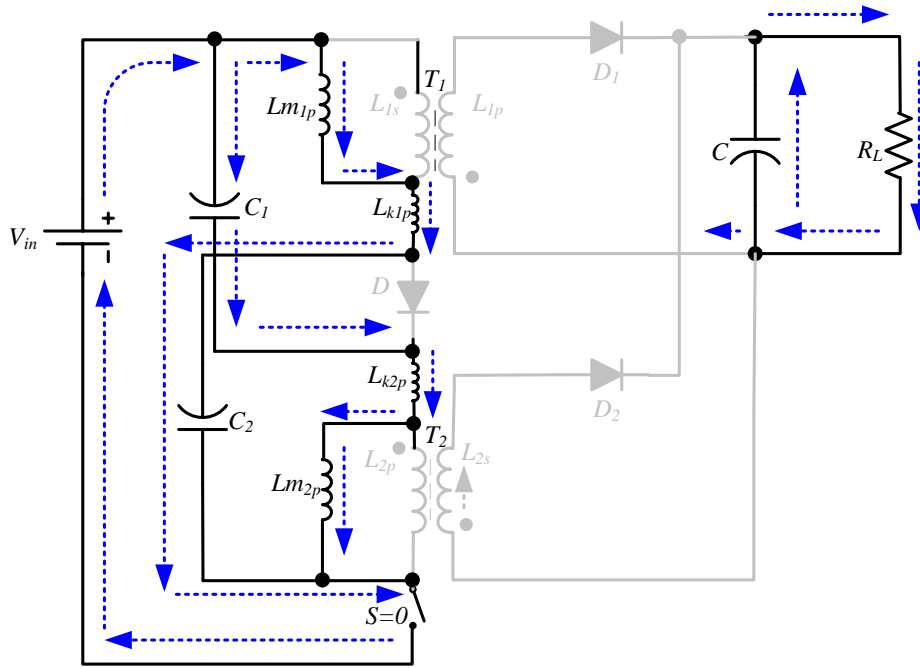
$$i_{Lk}^B = i_{Lm}^B \quad (14)$$

$$v_{Lk}^B = L_k \frac{di_{Lk}^B}{dt} = \frac{1-k}{k} L_m \frac{di_{Lm}^B}{dt} \quad (15)$$

$$v_{Lk}^B = \frac{1-k}{k} v_{Lm}^B \quad (16)$$

$$v_{Lm}^B = k(V_{in} + V_c) \quad (17)$$

$$i_{Lm}^B(t) = \frac{(V_{in} + V_c)}{L_m} (t - t_2) + i_{Lm}(t_2) \quad (18)$$



Şekil 6. Dual flyback konvertörün B modunda çalışırken akım yönleri.

2.1.3. Dual Flyback Dönüştürücünün C Çalışma Modu ($t_c = t_4 - t_3$)

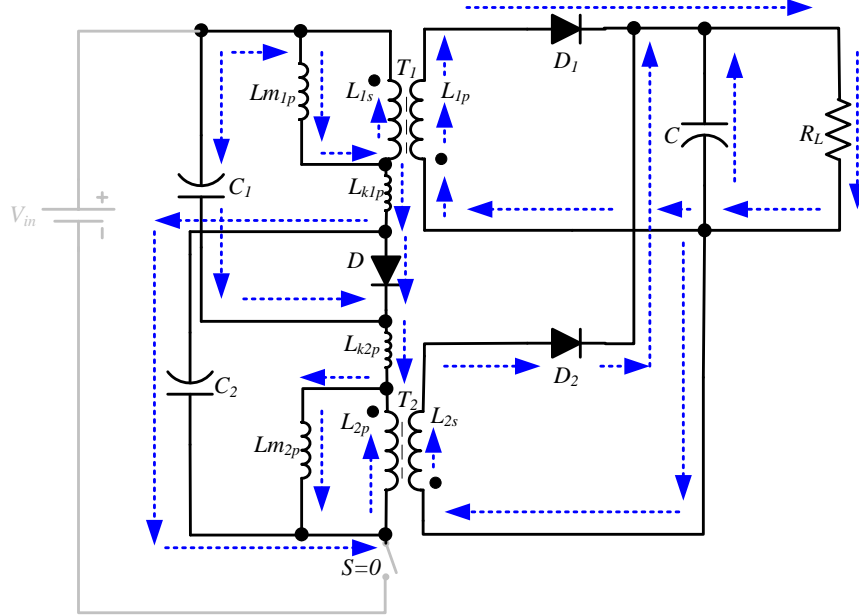
S anahtarı, çalışma modundan C kapalı konumdadır. Devre akım yönleri Şekil 7'de gösterilmiştir. Mıknatıslanma endüktansı L_{m2p} ve kaçak endüktans L_{k2p} , enerjilerini C_2 kondansatörü ile seri olarak D diyotuna iletir. Benzer şekilde, devrenin diğer kısmında, L_{m1p} mıknatıslanma endüktansında ve L_{k1p} kaçak endüktansında depolanan enerji, seri bağlı bir D diyot kullanılarak C_1 kapasitörüne aktarılır. Böylece kaçak enerjiler geri kazanılır ve kayıp azaltılır. Mıknatıslanma endüktanslarında L_{m1p} ve L_{m2p} depolanan enerjiler $T_1 - T_2$ transformatörleri, $D_1 - D_2$ diyotları aracılığıyla R yüküne yatırılır. C çıkış kapasitörünün çıkışı da R yüküne boşaltılır. Bu nedenle, Şekil 4'te gösterildiği gibi mıknatıslanma indüktans akımları i_{Lm1p} ve i_{Lm2p} ve kaçak indüktans akımları i_{Lk1p} ve i_{Lk2p} azalır. C çalışma modunun sonunda yani t_4 'te; i_{Lk1p} ve i_{Lk2p} kaçak endüktans akım değerleri sıfırdır. C modu sırasında $L_{m1p} - L_{m2p}$ mıknatıslanma endüktansları ve $L_{k1p} - L_{k2p}$ kaçak endüktans akımı ve gerilim ifadeleri (19) ve (22) nolu denklemlerde verilmiştir.

$$v_{Lm}^C = -\frac{V_0}{a} \quad (19)$$

$$v_{Lk}^C = \frac{V_0}{a} - V_c \quad (20)$$

$$i_{Lm}^C(t) = -\frac{V_0}{aL_m}(t - t_3) + i_{Lm}^B(t_3) \quad (21)$$

$$i_{Lk}^C(t) = \frac{1}{L_k} \left(\frac{V_0}{a} - V_C \right) (t - t_3) + i_{Lk}^B(t_3) \quad (22)$$



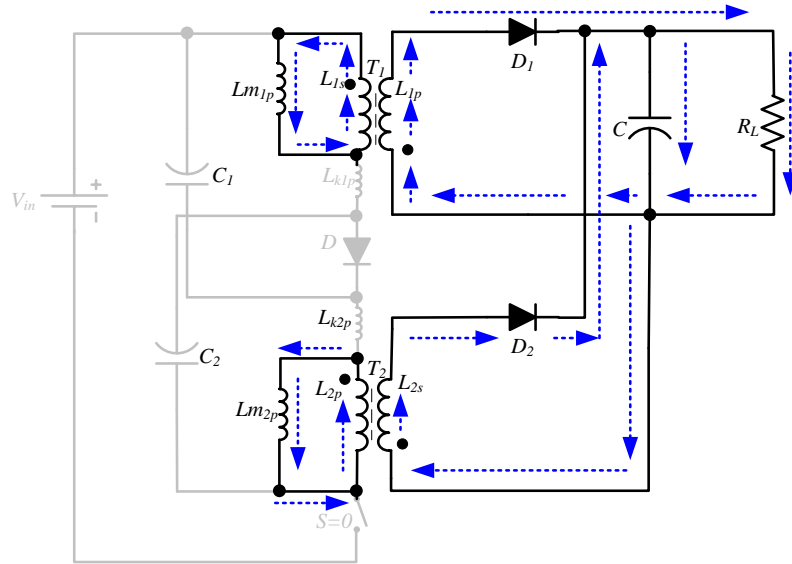
Şekil 7. Dual flyback konvertörün C modunda çalışırken akım yönleri.

2.1.4. Dual Flyback Dönüştürücünün D Çalışma Modu ($t_a = t_5 - t_4$)

D çalışma modunda, S anahtarı kapalı konumunda kalır. Devredeki enerji akış yönü Şekil 8'de detaylı olarak gösterilmiştir. Mıknatıslanma endüktansları L_{m1p} ve L_{m2p} 'de depolanan enerjiler, ideal kapasitörler ve $D_1 - D_2$ diyotlar aracılığıyla C çıkış kondansatörüne ve R yüküne aktarılır. Böylece, mıknatıslanma endüktans akımları i_{Lm1p} ve i_{Lm2p} , Şekil 4'te gösterildiği gibi azaltılır. D modunda, S anahtarı yalnızca t_5 açık konuma getirildiğinde açılır. Öte yandan, t_5 zamanı bir sonraki anahtarlama döneminin başlangıç noktasıdır. Mıknatıslanmış endüktanslar L_{m1p} ve L_{m2p} , D modu, voltaj denklemi (23) ve akım denklemi (24) boyunca verilmektedir.

$$v_{Lm}^D = -\frac{V_0}{a} \quad (23)$$

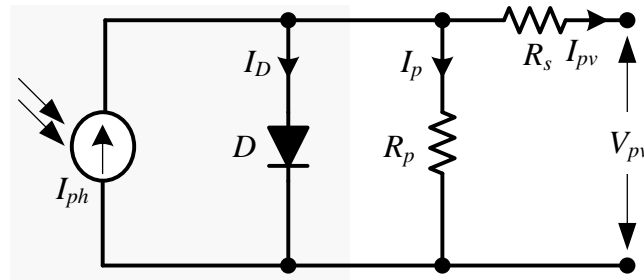
$$i_{Lm}^D(t) = -\frac{V_0}{aL_m}(t - t_4) + i_{Lm}^C(t_4) \quad (24)$$



Şekil 8. Dual flyback konvertörün D modunda çalışırken akım yönleri.

2.2. Fotovoltaik Güneş Pilleri

Fotovoltaik güneş pilleri, güneş ışığını elektrik enerjisine çeviren yarı iletken bileşenlerdir (Yang, 2018). Fotovoltaik güneş pillerinin davranışını ve elektriksel özelliklerini incelemek için, elektrik devre elemanlarından oluşan eşdeğer bir devreye ihtiyaç vardır (Alfaro ve Vilanova, 2016). Literatürde basit ve gelişmiş fotovoltaik güneş pilleri için farklı eşdeğer devre modelleri bulunmaktadır (Bianchi ve ark., 2006). Fotovoltaik güneş pilleri ideal elementler olmadıkları için fiziksel yapıları gereği kayıp elementlerdir. Bu nedenle kayıplar dirençlerle temsil edilir.



Şekil 9. PV güneş pili eşdeğer devresi.

Bir fotovoltaik güneş pili için yaygın olarak kullanılan eşdeğer devre modeli Şekil 9'da görülmektedir. I_{ph} akım kaynağı, fotonlar tarafından üretilen akımı gösterir ve sabit radyasyon ve sıcaklık altında sabittir. Paralel R_p direnci, kaçak akımı ve çıkıştaki voltaj düşüşüne karşı seri R_s

direncini temsil etmek için kullanılır. Fotovoltaik bataryadaki dönüşümün verimliliği, R_s 'deki küçük değişikliklere duyarlıdır. Ancak, R_p 'deki değişikliklere duyarlı değildir. R_s 'deki küçük bir artış, fotovoltaik modülün (Damiano ve ark., 1999) çıkışını önemli ölçüde azaltır.

PV hücrenin çıkış voltajı Denklem 25'de verilmiştir (Zenk ve ark., 2011). Burada kullanılan değişkenlerin açıklamaları Tablo 1'de görülmektedir.

$$V_{PV} = \frac{N}{\lambda} \ln \left(\frac{I_{SC} - I_{PV} + MI_0}{MI_0} \right) - \frac{N}{M} R_s I_{PV} \quad (25)$$

Tablo 1. PV güneş hücresi ile ilgili temel bilgiler.

Sembol	Tanım	Birim
V_{PV}	PV hücre çıkış gerilimi	V
I_{PH}	Işınlama seviyesinin ve sıcaklık birleşiminin bir fonksiyonu olarak Foto akım,	A
I_{PV}	PV hücre çıkış akımı	A
I_{SC}	Hücre kısa devre akımı	A
I_0	Ters saturasyon akımı	A
R_s	PV hücrenin seri direnci	Ω
N	Dizi başına hücre sayısı	
λ	Sabit bir katsayı	
M	Paralel dizi sayısı	

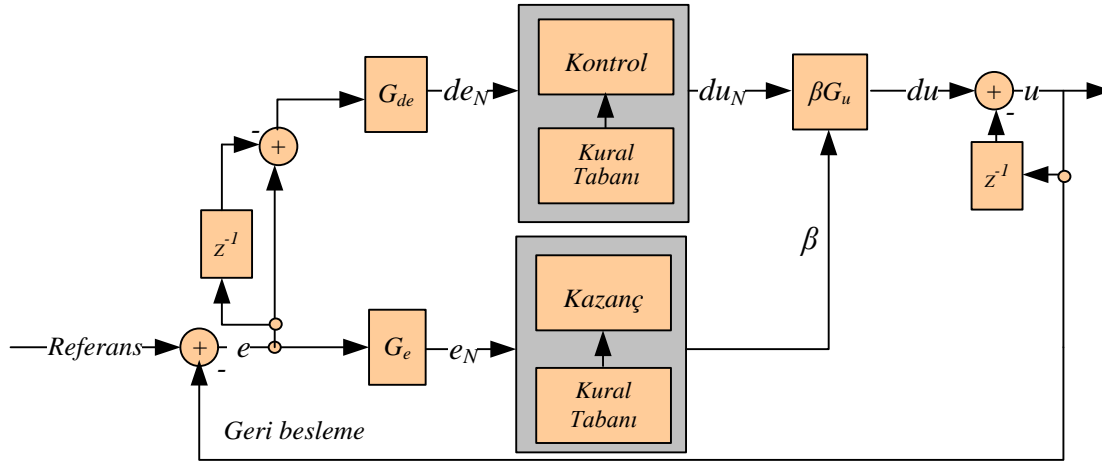
Seçilen güneş paneli bir BP SX3190 modelidir ve piyasadan kolayca temin edilebilir. Tablo 2, silikon nitrür çok kristalli silikon hücreli yüksek verimli fotovoltaik modül ile ilgili bilgileri gösterir.

Tablo 2. Seçilen PV panel teknik bilgileri.

Birim	Değer
Açık devre voltajı	30,6021 V
Kısa devre akımı	8,51029 A
Maksimum güç	190 W
Maksimum güç noktasında voltaj	24,3003 V
Maksimum güç noktasında akım	7,82945 A
Kısa devre akımının sıcaklık katsayısı	(0,065±0,015)%/°C
Açık devre voltajının sıcaklık katsayısı	-(111±10)mV/°C
Seri direnç	0,17514 ohm
Paralel direnç	755,51 ohm
Diyot doygunluk akımı	1,0647e-6A
Diyot ideallik faktörü	1,5

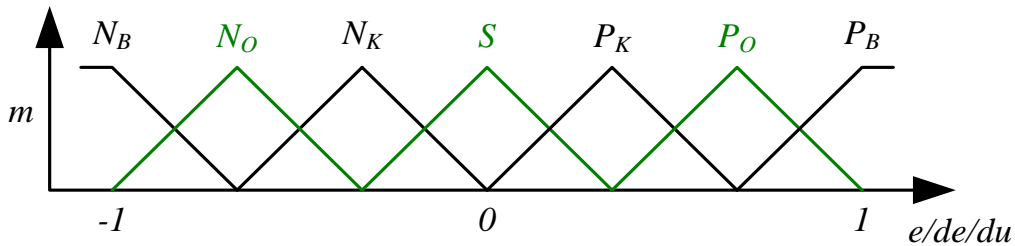
2.3. Fuzzy-Tuned PI Denetleyici

Fuzzy-tuned PI denetleyicilerin basitleştirilmiş blok diyagramı Şekil 10'da gösterilmektedir. Bu kontrolör tipi giriş hatası (e), hata değişikliği (de) ve kontrolör çıkışı (du) için üyelik fonksiyonları normalleştirilmiş etki alanında $[-1,1]$ Şekil 11'de gösterildiği gibi tanımlanmıştır. β üyelik fonksiyonları (MF) ise $[0, 1]$ aralığında Şekil 12'de gösterildiği gibi tanımlanır.

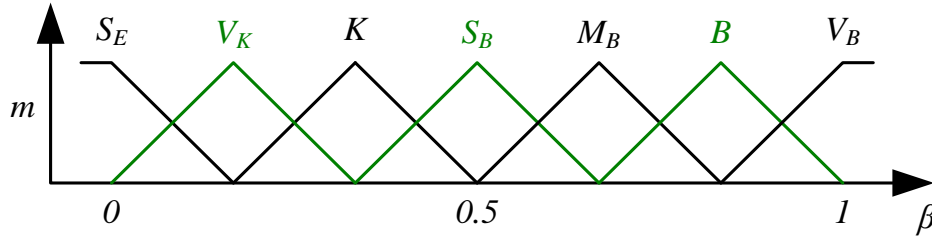


Şekil 10. Fuzzy-tuned PI denetleyicinin temel konfigürasyonu.

Doğal ve tarafsız doğası nedeniyle, eşit taban genişliğine ve komşu MF'lerle % 50 örtüşmeye sahip simetrik üçgenler burada kullanılır (Pal ve Naskar, 2013). PI tipi FLC için e , de , du terim kümeleri dilsel değerlerin büyüklük kısmı için aynı dilsel ifadeleri içerir (Zenk ve Akpınar, 2013; Zenk, 2016).



Şekil 11. Üyelik fonksiyonundaki girişler (e , de) ve çıkış (du), $L_e = L_{de} = L_{du} \{N_B, N_O, N_K, S, P_K, P_O, P_B\}$.



Şekil 12. Kazanç güncelleme faktörü β 'nın MF'lere eşlenmesi $\{S_E, V_K, K, S_B, M_B, B, V_B\}$.

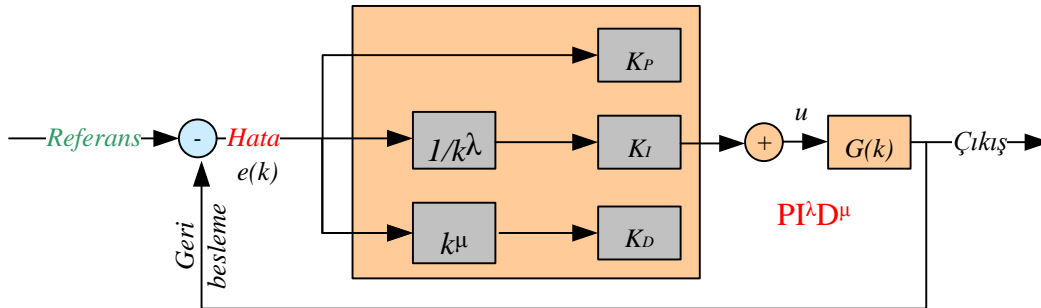
Burada du , kontrolör çıkışındaki artımlı değişiktir. Fuzzy-tuned PI denetleyici Şekil 10 ve denklem (26)'da gösterildiği gibi basit bulanık PI denetleyicisinin çıkışı değiştirilerek doğrusal olmayan denetleyici çıkışı, (du) 'nun üretilmesi sağlanır.

$$u(k) = u(k-1) + du(k) \quad (26)$$

$$du = \beta Gu(du_N1) \quad (27)$$

2.4. Fractional PID Denetleyiciler ($PI^\lambda D^\mu$)

Fractional tip PID denetleyicileri, PID'lerin genelleştirilmiş formu olarak tanımlanabilir. Başka bir ifade ile sistem çıktı verileri, girdinin doğrusal bir kombinasyonu, girdinin kesirli bir türevi ve girdinin bir kesirli integrali olarak özetlenebilir (Podlubny, 1998). Kesirli PID'ler aynı zamanda $PI^\lambda D^\mu$ denetleyicileri olarak da bilinir; burada λ ve μ , entegrasyon ve farklılaşma sıralarıdır; her iki değer de 1 ise, sonuç normal bir PID'dir (bundan böyle kesirli bir PID'nin aksine "tamsayı" PID olarak adlandırılır).



Şekil 13. $PI^\lambda D^\mu$ PID Kontrolörün temel konfigürasyonu.

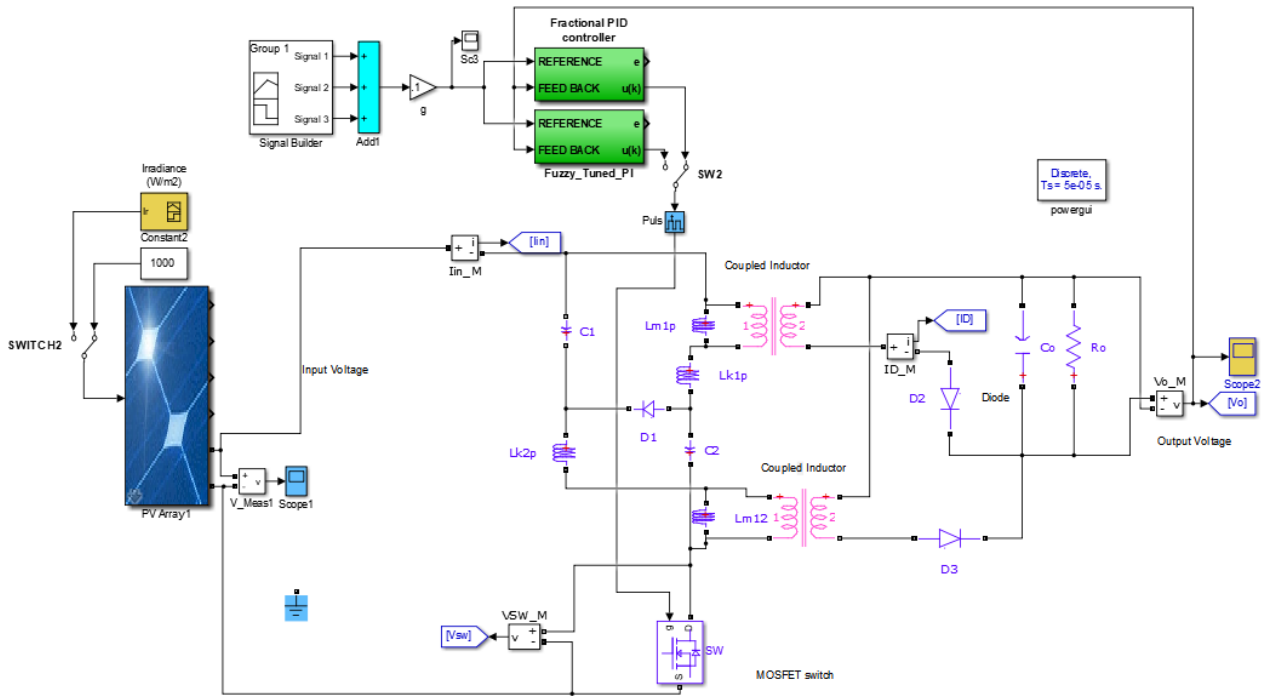
$PI^\lambda D^\mu$ denetleyicileri, klasik PI denetleyicilerinden daha iyi sonuçlar verebilen gelişmiş denetleyicilerdir. PID denetleyicilerinden daha hassas ayar yapabildikleri için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. En iyi bilinenler M. Caputo, Grunwald-Letkinov ve Reimann-Liouville'in (Shah ve Agashe, 2016; Rasoanarivo ve Sargos, 2013) tanımlarıdır. $PI^\lambda D^\mu$ kontrolör genel blok şeması Şekil 13'te gösterilmektedir.

Bu çalışmada λ ve $\mu \geq 0$, λ entegrasyon sırası ve μ farklılaştırıcı sıradır. K_P , K_I ve K_D , PID denetleyici kazançlarıdır. $U(s)$ ve $E(s)$ sırasıyla kontrol ve hata sinyalleridir. Bu çalışmada, $PI^\lambda D^\mu$ kontrolör yazılımı FOMCON Toolbox (Tepljakov, 2017) tarafından yapılmıştır. Sistem çıkışı, $C(k)$ Denklem 28'de görüldüğü gibidir.

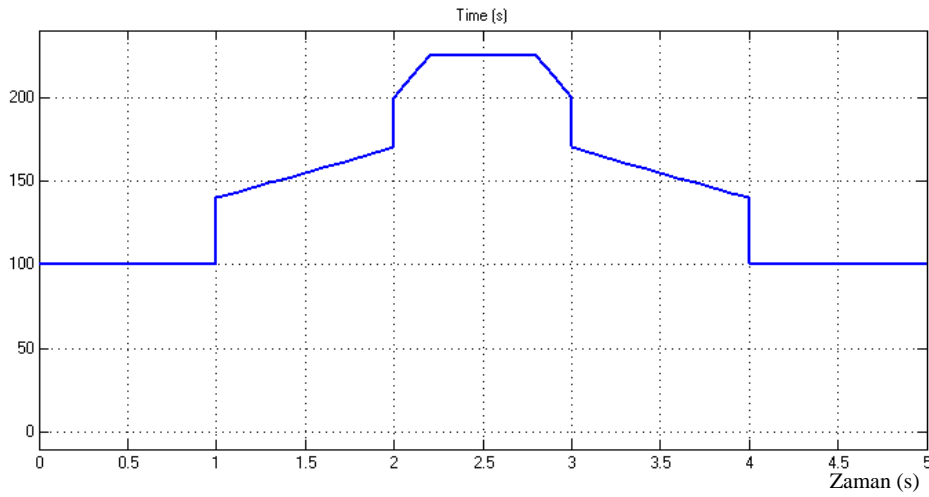
$$C(k) = K_P + \frac{K_I}{k^\lambda} + K_D k^\mu \quad (28)$$

3. Bulgular ve Tartışma

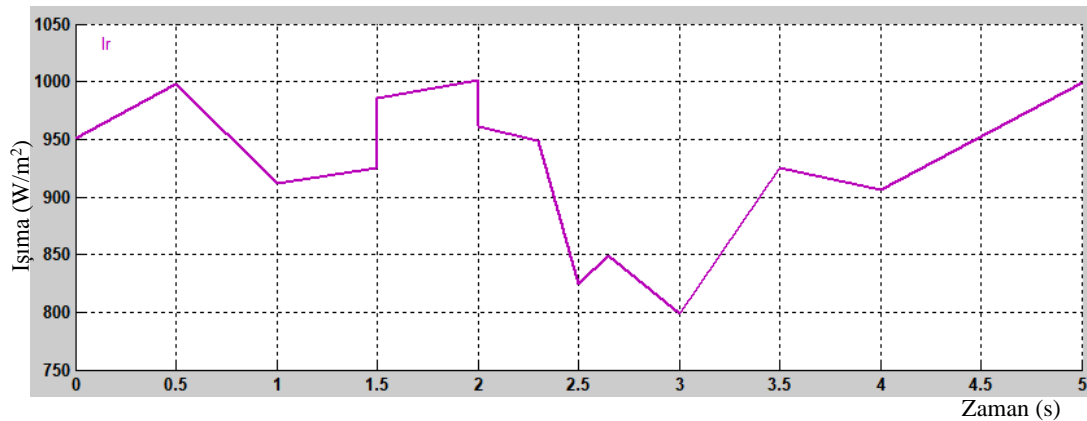
Tasarlanan sisteme ait Matlab/Simulink dijital ortamında hazırlanan devre Şekil 14'te verilmiştir. Tüm veriler incelenirken ortam sıcaklık değeri $t=25$ °C olarak alınmış, güneş ışınım değeri ise değişken bir grafikte belirlenmiştir. Yük olarak 23 Ω 'luk bir sabit yük kullanılmıştır. Ayrıca sistemde kullanılan dual flyback dönüştürücüye bağlı Bulanık ayarlı PI ve kesir dereceli PID kontrolörün katsayı değerleri aynıdır. Kontrol tekniğinde ise kesir dereceli PI'da Caputo yaklaşımı kullanılmıştır. Sistemde anahtarlama frekansı 50kHz seçilmiştir. Bu bölümde çalışma sonucunda elde edilen bulgular verilmektedir.



Şekil 14. Tasarlanan sistemin Matlab/Simulink ortamındaki gösterimi.



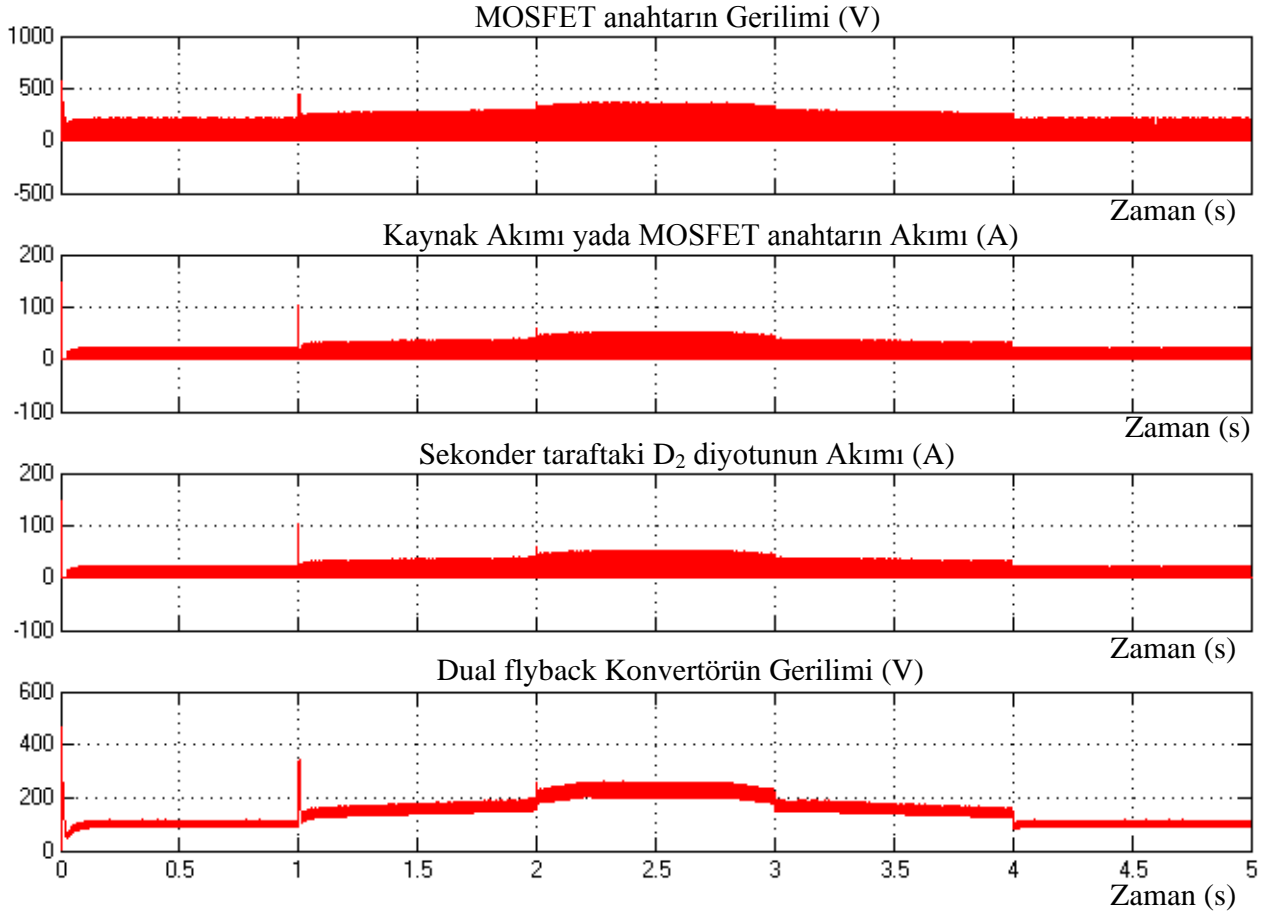
Şekil 15. Tasarlanan sistemdeki çıkış gerilimini sağlaması istenen referans gerilim değerinin zamanla değişimi.



Şekil 16. Zamanla değişen güneş ışınım durumu

3.1. Fuzzy-Tuned PI Kontrollü Sistem Çıktıları

Şekil 14’te verilen sistemde kontrolör olarak Fractional PID seçildiğinde önerilen dual flyback dönüştürücünün bazı parametrelerinin 5 saniyelik değişimi Şekil 17’de verilmiştir.

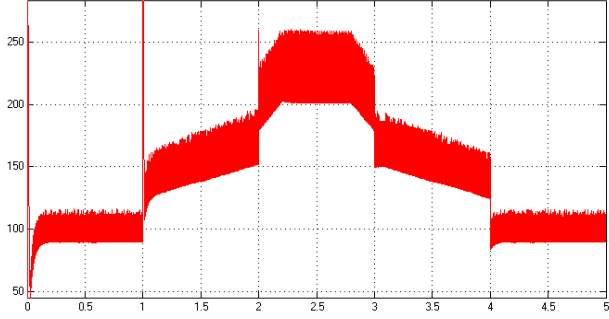


Şekil 17. Fuzzy-tuned PI denetimli Sistem parametreleri

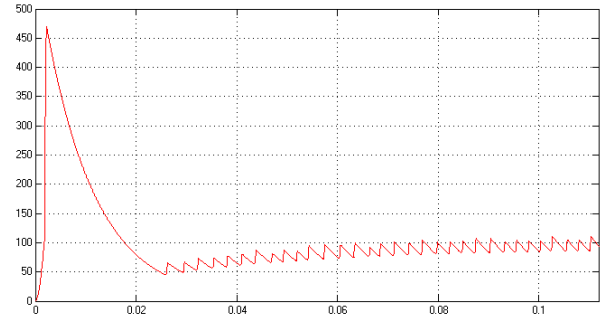
Tablo 3. Fuzzy-tuned PI denetimli sistemin verileri.

Zaman Aralığı (s)	Referans	Çıkış Gerilimi (V)	$\Delta V = V_{ref} - V_o$	% Hata	Şekil 18
0-0,01	100	469,7	-369,7	369,7	b)
0,02	100	90-115	2,5	2,5	b)
1-1,05	100-140	343,6	-203,6	145,42	c)-d)
1,05	141,5	120-150	6,5	4,59	c)
2-2,01	170-200	260	60	30	e)-f)
2,02	200	182-228	5	2,5	f)
4,6	100	90-115	2,5	2,5	g)
2,5	225	202-258	2,5	1,11	h)
1,492-1,504	155	138-178	-3	1,93	i)
0,5	100	89-112	-1,5	1,5	j)

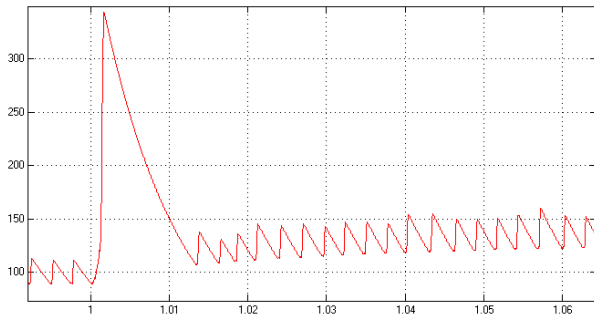
Tablo 3'te verilen bilgiler incelendiğinde % hataların toplamı %561,75 bulunur. Bu hata değeri alınan on adet örnekleme oranlanırsa yaklaşık bir ortalama değer bulunur. Bu değer % 56,178 bulunur.



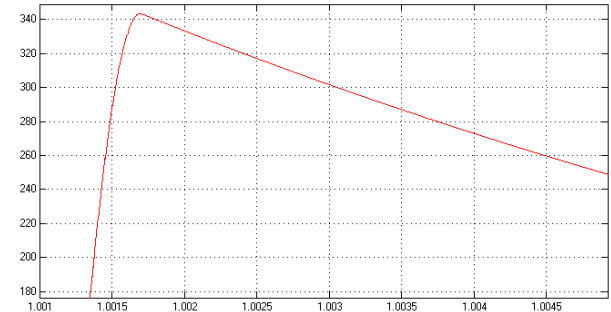
a)



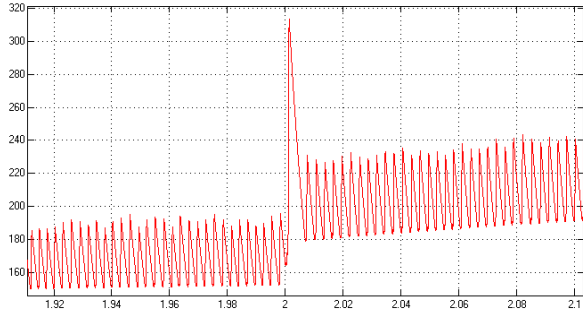
b)



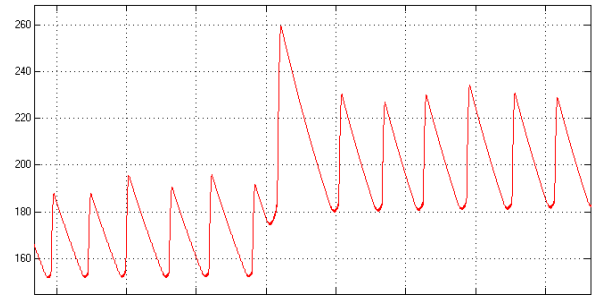
c)



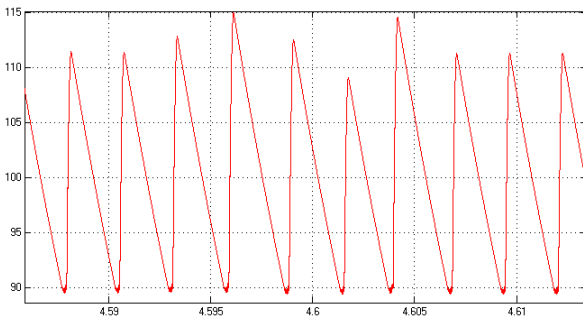
d)



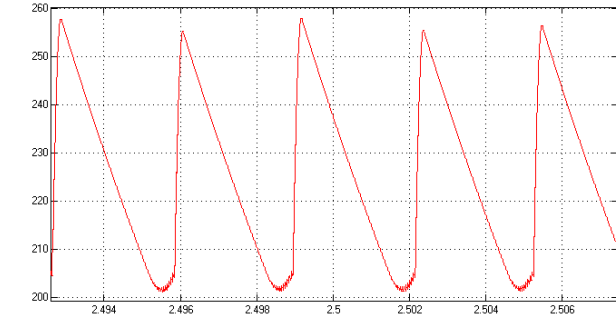
e)



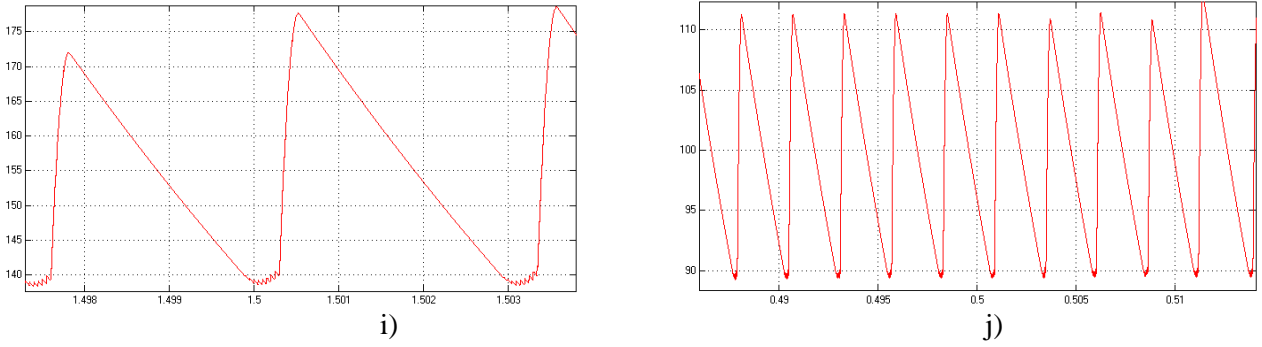
f)



g)



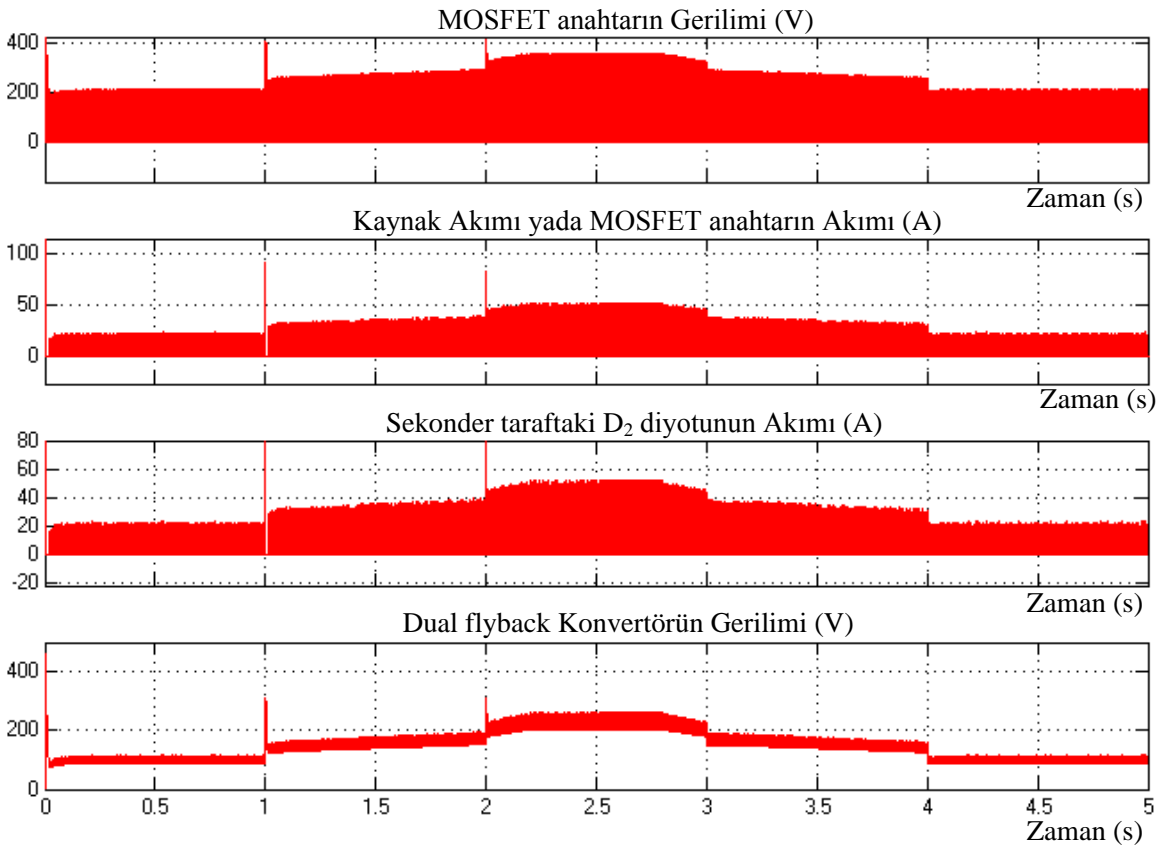
h)



Şekil 18. Fuzzy-tuned PI denetimli dual flyback dönüştürücünün çıkış gerilim (V) – zaman (s) sinyalleri.

3.2. Fractional PID Kontrollü Sistem Çıktıları

Şekil 14’te verilen sistemde kontrolör olarak fractional PID seçildiğinde önerilen dual flyback konvertörün bazı parametrelerinin 5 saniyelik değişimi Şekil 19’da verilmiştir.

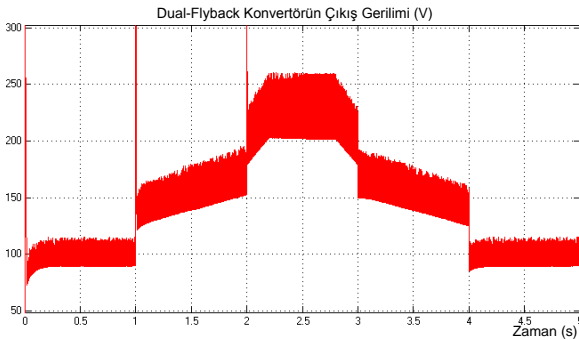


Şekil 19. Fractional PID denetimli sistem parametreleri

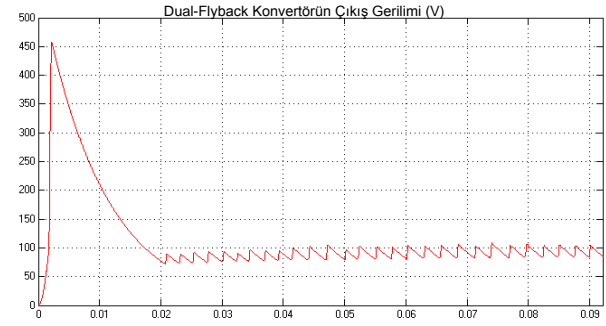
Tablo 4. Fractional PID denetimli sistemin verileri.

Zaman Aralığı (s)	Referans	Çıkış Gerilimi (V)	$\Delta V = V_{ref} - V_o$	% Hata	Şekil 20
0-0,01	100	460	-360	-360	b)
0,02	100	90	10	10	b)
1-1,05	100-140	310,5	-170,5	82,11	c)-d)
1,05	141,5	140	1,5	1,06	c)
2-2,01	170-200	313,1	113,1	56,55	e)-f)
2,02	200	180-200	0	0	f)
4,6	100	90-110	0	0	g)
2,5	225	205-260	7,5	3,33	h)
1,492-1,504	155	140-180	-5	-3,22	i)
0,5	100	90-113	-1,5	1,5	j)

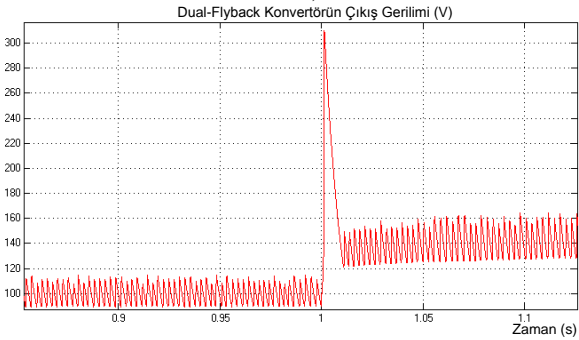
Tablo 4'te verilen bilgiler incelendiğinde % hataların toplamı %517,77 bulunur. Bu hata değeri alınan on adet örneklere oranlanırsa yaklaşık bir ortalama değer bulunur. Bu değer % 51,777 bulunur.



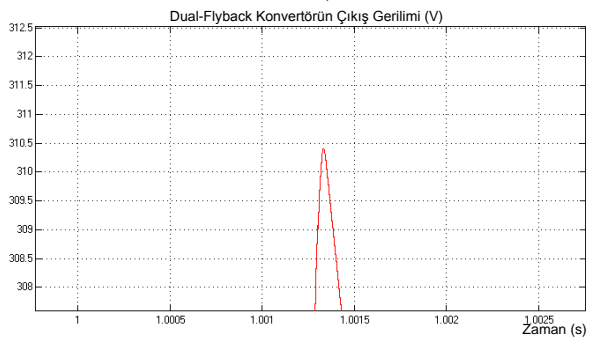
a)



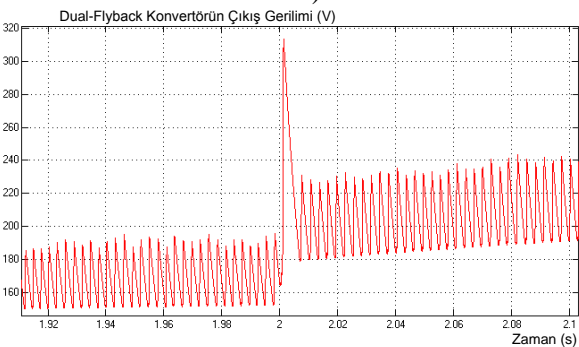
b)



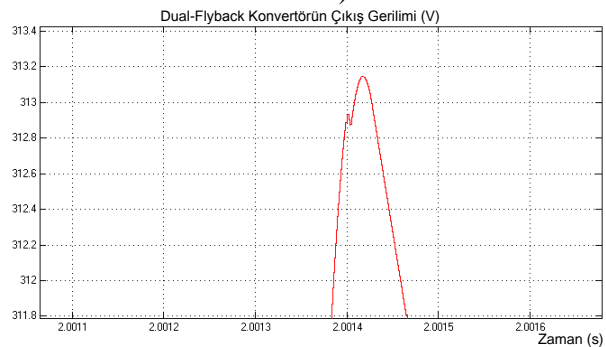
c)



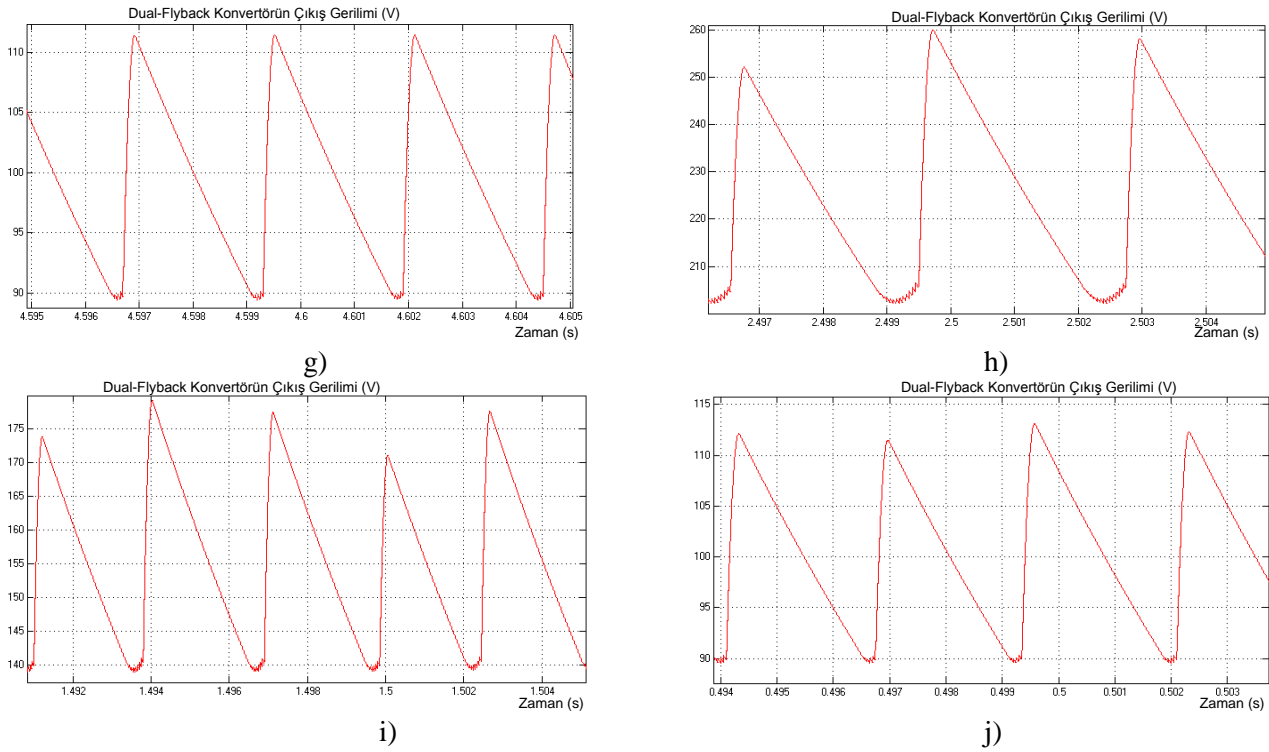
d)



e)



f)



Şekil 20. Fractional PID denetimli dual flyback dönüştürücünün çıkış gerilim (V) – zaman (s) sinyalleri.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Mevcut klasik DC flyback dönüştürücü, basit yapısı ve düşük maliyeti sebebiyle önemli bir kullanım alanına sahiptir. Bununla birlikte, bu dönüştürücüler aynı zamanda transformatörün kaçak endüktansa da sahiptir. Bu durum daha düşük bir verimlilikle sonuçlanır. Bu çalışmada, önerilen dönüştürücüde yalnızca tek bir anahtar ve aynı endüktansa sahip iki transformatör kullanılmıştır. Anahtarın kapalı periyodu sırasında, transformatörlerin mıknatıslanma endüktansının enerjileri çıkışa aktarılır. Bu arada transformatörlerin kaçak enerjileri geri dönüştürülebilir. Elde edilen deneysel sonuçlardan transformatörlerin kaçak enerjilerinin geri dönüştürüldüğü görülmektedir. Bu yeni konvertör ileri kontrolörlerden fuzzy-tuned PI ve fractional PID kontrolörün uyumlu bir şekilde çalışabildiği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların detaylı olarak verildiği Tablo 3 ve Tablo 4 incelendiğinde, fractional PID denetimindeki dual flyback konvertör sisteminin referans işareti izleme başarısı fuzzy-tuned PI bağlı sistemden daha iyi olduğu görülür. Ayrıca Şekil 18 ve Şekil 20 detaylı olarak incelendiğinde, referans sinyaldeki değişimlere fractional PID denetimli sistem, fuzzy-tuned PI bağlı sistemden daha hızlı tepki vererek hata payını sıfıra götürüyor.

Ancak, her iki denetleyicinin bağlı olduğu dual flyback dönüştürücü sistemi de referans işareti kabul edilebilir bir sürede kontrol etmeyi başarmıştır.

Kaynaklar

- Alfaro, V. M., & Vilanova, R. (2016). *Model-reference robust tuning of PID controllers* (p. 202). Berlin, Germany: Springer.
- Bianchi, N., Bolognani, S., & Luise, F. (2006). High speed drive using a slotless PM motor. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 21(4), 1083-1090.
- Chen, G., Lee, Y. S., Hui, S. Y. R., Xu, D., & Wang, Y. (2000). Actively clamped bidirectional flyback converter. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 47(4), 770-779.
- Damiano, A., Gatto, G., Pisano, A., & Usai, E. (1999, July). Digital second order sliding mode control of PM DC motor. In *ISIE'99. Proceedings of the IEEE International Symposium on Industrial Electronics (Cat. No. 99TH8465)* (Vol. 1, pp. 322-326). IEEE.
- Fathima, M. B., Princy, P. M. J., & RamPrasath, S. (2017, April). Mathematical modeling of SVPWM inverter fed 3 phase induction motor vector control in MATLAB/Simulink environment. In *2017 International Conference on Circuit, Power and Computing Technologies (ICCPCT)* (pp. 1-8). IEEE.
- Finney, S. J., Williams, B. W., & Green, A. T. C. (1996). RCD snubber revisited. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 32(1), 155-160.
- Guner, F., & Zenk, H. (2020). Experimental, Numerical and Application Analysis of Hydrokinetic Turbine Performance with Fixed Rotating Blades. *Energies*, 13(3), 766.
- Kim, M. G., & Jung, Y. S. (2009). A novel soft-switching two-switch flyback converter with a wide operating range and regenerative clamping. *Journal of Power Electronics*, 9(5), 772-780.
- Kiyak, E., & Gol, G. (2016). A comparison of fuzzy logic and PID controller for a single-axis solar tracking system. *Renewables: Wind, Water, and Solar*, 3(1), 7.
- Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.
- Murthy-Bellur, D., & Kazimierczuk, M. K. (2011). Zero-current-transition two-switch flyback pulse-width modulated DC-DC converter. *IET power electronics*, 4(3), 288-295.
- Pal, A. K., & Naskar, I. (2013). Design of self-tuning fuzzy PI controller in LabVIEW for control of a real time process. *International Journal of Electronics and Computer Science Engineering*, 2(2), 538-545.
- Podlubny, I. (1998). *Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications*. Elsevier.
- Praveen, J., & VijayaRamaraju, V. (2017). Materials for optimizing efficiencies of solar photovoltaic panels. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5233-5238.
- Qian, S., Ye, Y., Wu, H., & Zhuang, Z. (2016, August). Optimizing PWM switching sequence of inverters using an immune genetic algorithm. In *2016 8th International Conference on Intelligent Human-Machine Systems and Cybernetics (IHMSC)* (Vol. 1, pp. 7-10). IEEE.
- Rasoanarivo, I., Arab-Tehrani, K., & Sargos, F. M. (2011, October). Fractional order PID and modulated hysteresis for high performance current control in multilevel inverters. In *2011 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting* (pp. 1-7). IEEE.
- Rasoanarivo, I., & Sargos, F. M. (2013, October). Multi-objective analysis for designing and controlling microgrids under multi-control with PID, MHCC and FOPID controllers. In *2013 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting* (pp. 1-8). IEEE.
- Saygin, A., & Kerem, A. (2017, September). Fuzzy logic based control of a loaded asynchronous motor using a 6-switched 3-level inverter. In *2017 18th International Conference on Computational Problems of Electrical Engineering (CPEE)* (pp. 1-4). IEEE.
- Shah, P., & Agashe, S. (2016). Review of fractional PID controller. *Mechatronics*, 38, 29-41.
- Soliman, H., Abdelsalam, I., Wang, H., & Blaabjerg, F. (2017, June). Artificial neural network based DC-link capacitance estimation in a diode-bridge front-end inverter system. In *2017 IEEE 3rd International Future Energy Electronics Conference and ECCE Asia (IFEEC 2017-ECCE Asia)* (pp. 196-201). IEEE.
- Spiazzi, G., Mattavelli, P., & Costabeber, A. (2011). High step-up ratio flyback converter with active clamp and voltage multiplier. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 26(11), 3205-3214.
- Su, J., & Sun, D. (2017, August). Model predictive torque-vector control for four-switch three-phase inverter-fed PMSM with capacitor voltage offset suppression. In *2017 20th International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)* (pp. 1-5). IEEE.
- Şenol, H., & Zenk, H. (2020). Determination of the biogas potential in cities with hazelnut production and examination of potential energy savings in Turkey. *Fuel*, 270, 117577.

- Tepljakov, A. (2017). FOMCON: fractional-order modeling and control toolbox. In *Fractional-order Modeling and Control of Dynamic Systems* (pp. 107-129). Springer, Cham.
- Yang, L. S. (2018). Novel dual DC-DC flyback converter with leakage-energy recycling. *Journal of Power Electronics*, 18(4), 1007-1014.
- Zenk, H., Zenk, O., & Akpınar, A. S. (2011). Two different power control system load-frequency analysis using fuzzy logic controller. In *2011 International Symposium on Innovations in Intelligent Systems and Applications* (pp. 465-469). IEEE.
- Zenk, H., & Akpınar, A. S. (2013). PI, PID and fuzzy logic controlled SSSC connected to a power transmission line, voltage control performance comparison. In *4th International Conference on Power Engineering, Energy and Electrical Drives* (pp. 1493-1497). IEEE.
- Zenk, H. (2016). A Comparative Application of Performance of the SEPIC Converter Using PI, PID and Fuzzy Logic Controllers for PMDC Motor Speed Analysis. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, 2(12), 1226-1231.
- Zenk, H. (2018a). Investigation of Energy Efficiency in Turkey. *Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara*, 16(1), 93-96.
- Zenk, H. (2018b). Low Cost Provides of the Energy Needs of Plateau Houses by Using Photovoltaic Systems. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6(12), 1768-1774.
- Zenk, H. (2018c). Comparison of Electrical Performances of Power Electronics Switches and an Effective Switch Selection Algorithm. *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 897-901.
- Zenk, H. (2019a). Comparison of the Performance of Photovoltaic Power Generation-Consumption System with Push-Pull Converter under the Effect of Five Different Types of Controllers. *International Journal of Photoenergy*, 2019.
- Zenk, H. (2019b). Bulanık Ayarlı-PI denetleyicili Zeta Konvertörün Sürdüğü, Seri DC Motorunun Kalkınma Akımının Etkili Denetimi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 196-211.
- Zenk, H., Şenol, H., & Güner, F. (2019). Lunar Excursion Module Landing Control System Design with P, PI and PID Controllers. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2), 390-405.

Sazan Balığı (*Cyprinus carpio*, L., 1758)'nın Yaş Tayininde 6 Farklı Kalsifiye Yapının Değerlendirilmesi

Zafer ARSLAN¹, Ramazan YAZICI^{2*}

Öz

Bu çalışmada Çoğun Baraj Gölü'nde yaşayan *Cyprinus carpio*'nun en güvenilir kalsifiye yapısı belirlenmiştir. Yaş tayini amacı ile pul, omur, asteriskus, lapillus, operkül ve suboperküller alınmıştır. Güvenilir kalsifiye oluşumu tespit etmek amacı ile yüzde uyum (YU), ortalama yüzde hata (OYH) ve değişim katsayısı (DK) hesabı yapılmıştır. Tekrarlı okumalar neticesinde tüm yapılarda 4 yıl sınıfı elde edilmiş olup en baskın yaş grubunun 5 yaş olduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre en yüksek yüzde uyum asteriskusta (%76.8) tespit edilirken en düşük yüzde uyum ise suboperkülle (%31.0) saptanmıştır. OYH ve DK değerleri en düşük asteriskusta (OYH= 2.79, DK= 3.94) tespit edilmiştir. Sonuç olarak türün yaş tayini için güvenilir kalsifiye yapı asteriskus olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sazan balığı, Yaş tayini, *Cyprinus carpio*, Çoğun Baraj Gölü.

Evaluation of 6 Different Calcified Structure in Age Determination of Common Carp (*Cyprinus carpio*, L., 1758)

Abstract

In this study, the most reliable calcified structure of *Cyprinus carpio* living in Çoğun Dam Lake was determined. Scales, vertebra, asteriscus, lapillus, operculum and subopercules were taken for age determination. Percentage of agreement (PA), average percentage of error (APE) and coefficient of variation (CV) were calculated in order to determine reliable calcified formation. As a result of repeated readings, 4-year class was obtained for all calcified structures and it was determined that the most dominant age group was 5 years. According to the results of the analysis, the highest PA was detected in the asteriscus (76.8%), while the lowest PA was found in the subopercule (31.0%). The lowest APE and CV values were determined in asteriscus (APE = 2.79, CV = 3.94). As a result, the reliable calcified structure for age determination of the species was determined as asteriscus.

Keywords: Common Carp, Age determination, *Cyprinus carpio*, Çoğun Dam Lake.

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü/Biyoloji Bölümü, Kırşehir, Türkiye, zaferarslan04@gmail.com

²Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Çiçekdağı Meslek Yüksekokulu/Veterinerlik Bölümü, Kırşehir, Türkiye, rmznyzci@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0003-1021-7740> ²<https://orcid.org/0000-0003-2274-0707>

1. Giriş

Ülkemizde ekonomik olarak önemli bir tür olan sazan balıklarının (*Cyprinus carpio* Linnaeus,1758), sıcaklık toleransının yüksek olması, yetiştirme sırasında yakalanma ve çeşitli işlemlere dayanıklı olması, 5 ile 9 arasındaki pH aralığında yaşayabilmesi ve oksijen gereksiniminin az olması nedeniyle kültür balıkçılığı için uygun olduğu bilinmektedir (Pullin, 1986). Sazan balığı ülkemizde 7,223 ton/yıl üretim payı ile tatlı su balıkçılığı açısından önemli bir yere sahiptir (Anonim, 2015). Balık üretiminde yüksek verimin elde edilebilmesi için balıkların; büyüme oranları, yumurtlama dönemleri, yaşam süreleri, ölüm oranlarının tespit edilmesi ve verilerin güncellenmesi gerekmektedir. Bu bilgiler de ancak doğru yaş verileriyle elde edilebilir (Polat, 1986). Balıkçılık kaynaklarının yönetiminde kullanılan populasyon dinamiği çalışmalarında yaş verileri oldukça önemlidir (Ricker, 1975). Yaş tespiti geleneksel olarak kalsifiye yapılarda (pullar, omurlar, yüzgeç ışınları, otolitler, operküller vs) mevsimlere bağlı olarak gerçekleşen büyüme bölgelerini göz önüne alarak yapılmaktadır (Chilton ve Beamish, 1982; Beamish ve McFarlane, 1983). Ancak balıkların yaşları tayin edilirken oldukça dikkat edilmelidir. Çünkü yaş tayininde yapılacak 1 yıllık bir hata dahi populasyon hakkında birçok verinin yanlış elde edilmesine neden olacaktır. Bu nedenle balıklarda yaş tayininin olabildiğince farklı kalsifiye oluşumlar kullanılarak yapılması ve her bir kalsifiye yapı bir okuyucu tarafından birden fazla kez ya da birçok okuyucu tarafından okunarak okumalar arasındaki hatalar ve uyumlar değerlendirilerek güvenilir kalsifiye yapının tespit edilmesi gerekmektedir. Nitekim birçok balık türünde ve sazan balıklarında farklı habitatlarda güvenilir kalsifiye oluşum belirleme çalışmaları yapılmıştır (Gümüş ve ark., 2007; Yılmaz ve ark., 2007; Yılmaz ve Polat, 2008; Yılmaz ve ark., 2011; Hobbs ve ark., 2014; Yazıcı ve ark., 2014; Yılmaz ve ark., 2015; Yazıcıoğlu ve ark., 2016; Khan ve ark., 2017; Klein ve ark., 2017; Long ve Nealis, 2017; Zhu ve ark., 2017.). Ancak Çoğun Baraj Gölü'nde herhangi bir araştırma mevcut değildir. Balıklarda yaş tayini yapılarının türden türe ve habitattan habitata değişebildiği bilinmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada Çoğun Baraj Gölü'nden elde edilen *Cyprinus carpio* örneklerinde güvenilir kalsifiye oluşumu belirlemek ve tespit edilen güvenilir oluşumun diğer yapılarla kıyaslanması ile türün bu lokasyondaki güvenilir yaş tayini yapısını belirlemek amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Araştırma Alanı

Kırşehir ili, merkeze bağlı Çoğun köyünde bulunan Çoğun Baraj Gölü 39°32'38.7" kuzey enlemi ve 34°11'83.22" doğu boylamı ile 39°34'11.33.7" kuzey enlemi ve 34°09'26.5" doğu boylamı

arasında uzanmaktadır (Köksaldı, 2020). Kırşehir'e 15 kilometre uzaklıkta bulunan Çoğun Baraj Gölü, kentin kuzeyinde, Çoğun köyünün kuzeybatısındadır. Araz Çayı'nın üzerinde kurulan baraj. 1970'li yılların ortasında taşkın koruma ve tarımsal alanların sulanması amacı ile hizmete açılmıştır. Temelden yüksekliği 43 metre olup 22 milyon metreküp su toplama kapasitesine sahiptir (Köksaldı, 2020). Çoğun Baraj Gölü'nün etrafında DSİ'nin yaptığı ağaçlandırma sahası dışında çevre düzenlemesi yapılmadığından ve tarım alanlarının çokluğundan dolayı göl çanağı erozyona açık bir konumdadır (Pektaş, 2001). Çoğun Baraj Gölü'nün balık faunasını 2 familyaya ait (Cyprinidae, Atherinidae) 3 tür oluşturmaktadır. Bunlar; Cyprinidae familyası üyesi *Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758, *Capoeta sieboldi* Steindachner, 1864 ve Atherinidae familyası üyesi *Atherina boyeri* Risso, 1810 türleridir (Köksaldı, 2020).

2.2. Avcılık ve Laboratuvar Süreçleri

Balık örnekleri Haziran 2019-Şubat 2020 tarihleri arasında Çoğun Baraj Gölü'nün çeşitli bölgelerinden elde edilmiştir. Örneklemede 50x50, 55x55 mm göz açıklığına sahip fanyalı uzatma ağlar kullanılmıştır. Ağlar bir gün önceden göle serilmiş olup ertesi gün geri toplanmıştır. Avlanmalar sonucunda 120 adet sazan balığı elde edilmiştir. Yakalanan balıklar, içerisinde buz bulunan taşıma çantaları ile Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Hidrobiyoloji Araştırma Laboratuvarı'na getirilmiş, su ile yıkanarak, üzerlerindeki kirler ve mukus tabakası temizlenmiştir. Örneklerin total, çatal ve standart boyları ± 1 mm hassasiyetle balık ölçüm tahtasında ölçülmüş, ağırlıkları ise ± 0.01 g hassasiyetli hassas terazi ile tartılmıştır. Eşey tayini gonadların makroskobik incelenmesiyle yapılmıştır. Yaş tayini için pul, omur, asteriskus ve lapillus otolitler, operkül ve suboperkül yapıları alınmış ve yaş okumaya hazır hale getirilmiştir. Pul, omur ve otolitler Chugunova (1963)'nin, operkül ve suboperküller Astanin (1974)'nin önermiş olduğu yöntemle preparat haline getirilmiştir.

2.3. Veri Analizleri

Ön incelemeler neticesinde türün 6 kalsifiye yapısından (Pul, omur, asteriskus, lapillus, operkül ve suboperkül) da yaş tayini yapılabileceği kanısına varılmıştır. Yaş okumaları bir okuyucu tarafından, binoküler mikroskopta 10x büyütmede ve farklı zamanlarda 3 kez tekrarlanmıştır. Okumalar esnasında boy ve ağırlık verileri dikkate alınmamış olup sadece yakalanma tarihi ve gonad durumu göz önünde bulundurulmuştur. Örneklerin gerçek yıl sınıflarına yerleştirilmeleri Kuzey yarım kürede yaşayan balıklar için kabul edilen 1 Ocak tarihine göre yapılmıştır. *C. carpio* türünde tekrarlı yaş okumaları neticesinde elde edilen verilerden, yüzde uyum (YU), ortalama yüzde hata (OYH) ve değişim katsayısı (DK) gibi hesaplamalar yapılmıştır.

Yüzde uyum, tekrarlı yaş okumaları arasındaki uyumun tespit edilmesinde kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Bu yöntemle her bir kalsifiye oluşum için elde edilen tekrarlı okumalardaki benzerlik derecesi belirlenmekte ve yüzde olarak ifade edilmektedir. Bu çalışmada uyum sayısı tam yaş ve ± 1 yaş uyumu olmak üzere kategorize edilmiştir. Her bir kategorideki örnek sayısı toplam örnek sayısına bölünerek yüzde (%) cinsinden ifade edilmektedir.

Bir populasyondaki tüm örnekler için ayrı ayrı hesaplanan OYH'lerin ortalamaları alınmıştır. OYH hesabı için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Beamish ve Fournier, 1981).

$$OYH_j = 100\% \frac{1}{R} \sum_{i=1}^R \frac{|x_{ij} - x_j|}{x_j} \quad (1)$$

Formülde; OYH_j= j balığı için ortalama yüzde hata, X_{ij}= j balığında i'inci yaş okuması, X_j= j balığında ortalama yaş, R= j balığı için yapılan tekrarlı okuma sayısını ifade etmektedir. Değişim katsayısı (DK) hesabında Chang (1982)'ın önerdiği ve aşağıda gösterilen denklem kullanılmıştır.

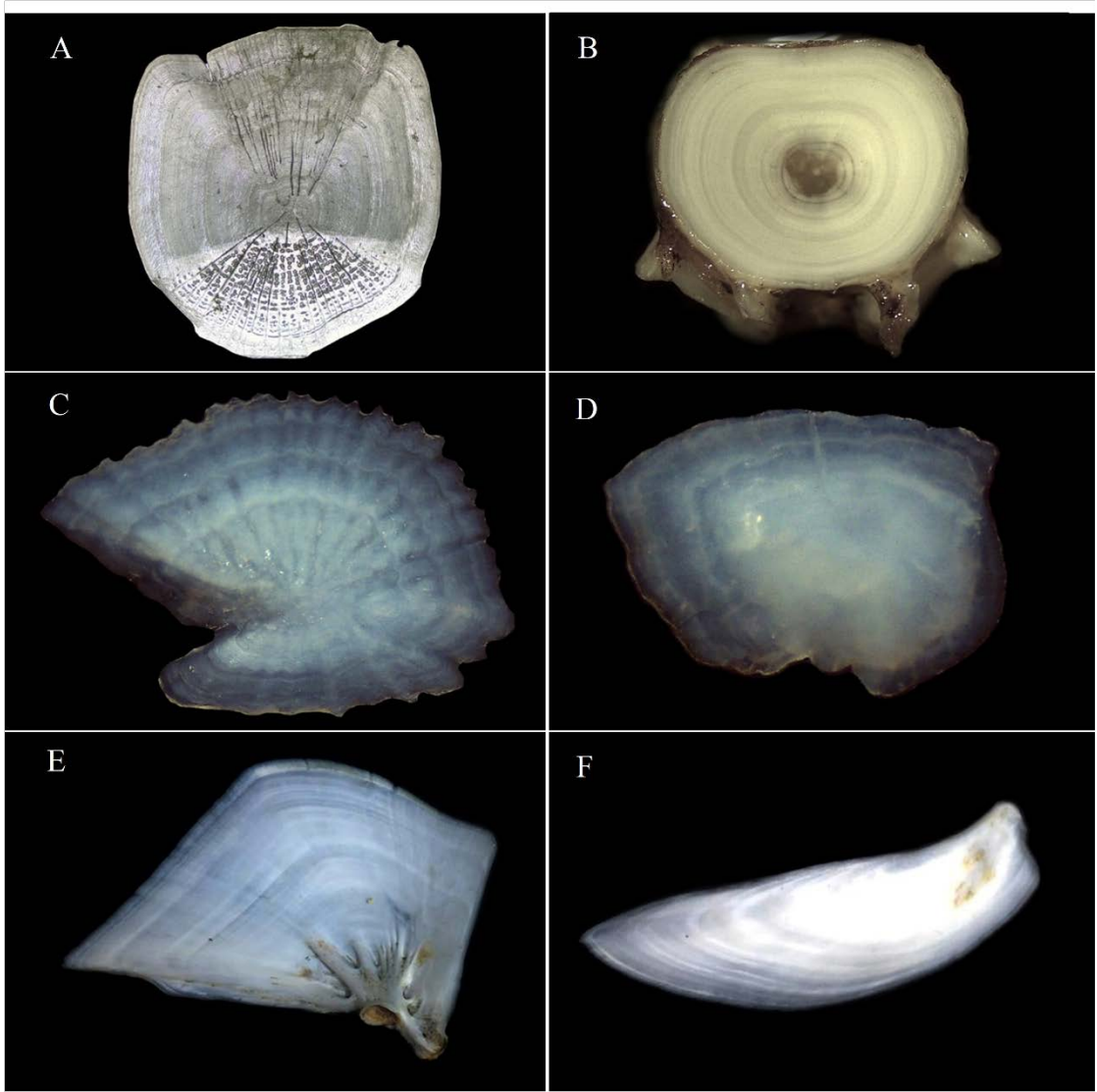
$$DK_j = 100\% \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^R (x_{ij} - x_j)^2}{R-1}}}{x_j} \quad (2)$$

Formülde; DK_j= j balığı için değişim katsayısı, X_{ij}= j balığında i'inci yaş okuması, X_j= j balığı için ortalama yaş, R= j balığı için yapılan tekrar okuma sayısını ifade etmektedir.

Çoğun Baraj Gölü'nde yaşayan *Cyprinus carpio* bireylerinden elde edilen yaş verilerinden yukarıdaki hesaplamalar yapılmış olup yüksek uyum ve düşük ortalama yüzde hataya sahip olan kalsifiye yapı güvenilir yaş tayini yapısı olarak kabul edilmiştir. Güvenilir kalsifiye yapı ile diğer yapılar arasındaki uyuma da bakılarak güvenilir kalsifiye yapıya en yakın yaş veren yapı tespit edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Çoğun Baraj Gölü'nde yaşayan *Cyprinus carpio* örneklerinden elde edilen pul (Şekil 1A), omur (Şekil 1B), asteriskus (Şekil 1C), lapillus (Şekil 1D), operkül (Şekil 1E) ve suboperküller (Şekil 1F) ön incelemeye tabi tutulmuş olup elde edilen tüm yapılarda yaş halkaları gözlenmiştir.



Şekil 1. *Cyprinus carpio* türünün kalsifiye yapıları (A: pul; B: omur; C: asteriskus; D: lapillus; E: operkül; F: suboperkül).

Tekrarlı yaş okumaları sonucunda 3-6 arası yaşlar elde edilmiştir. Bütün yapılarda 4 yıl sınıfı oluşmuştur. Elde edilen yaş grupları ile her yaş grubundaki örnek sayıları ve yüzdeleri Tablo 1’de verilmiştir Yaş analizleri yapılabilen örneklerin tümü dikkate alındığında bütün yapılarda 5 yaş grubunun baskın olduğu belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Örnekleme yaş gruplarına göre örnek sayıları ve yüzdeleri.

Kalsifiye Yapı		Yaş Grupları				Toplam
		3	4	5	6	
Pul	N	1	34	69	16	120
	%	0.8	28.3	57.5	13.4	100
Omur	N	1	43	67	9	120
	%	0.8	35.8	55.8	7.6	100
Lapillus	N	3	24	66	20	113
	%	2.7	21.2	58.5	17.7	100
Asteriskus	N	3	22	70	17	112
	%	2.7	19.6	62.5	15.3	100
Operkül	N	2	29	75	14	120
	%	1.7	24.2	62.5	11.8	100
Suboperkül	N	2	38	72	4	116
	%	1.7	32.8	62.2	3.4	100

Sazan balıklarından elde edilen altı kalsifiye yapının yüzde uyum değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Tam yaş uyumunun en yüksek olduğu kalsifiye yapının asteriskus (%76.8) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ± 1 yaş uyumunun tüm yapılarda yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 2. Kalsifiye yapılarda yüzde uyum değerleri.

Kalsifiye Yapı	Toplam Örnek Sayısı	Okunabilen Örnek Sayısı	Tam Yaş Uyumu	± 1 Yaş Uyumu
Pul	120	120	44.2	91.6
Omur	120	120	49.2	91.6
Lapillus	120	113	53.5	99.1
Asteriskus	120	112	76.8	97.3
Operkül	120	120	34.2	91.6
Suboperkül	120	116	31.0	93.1

Güvenilir yapının tespit edilmesi için kullanılan diğer uyum kriterlerinden olan, ortalama yüzde hata (OYH) ve değişim katsayısı (DK) değerleri Tablo 3’te verilmiştir.

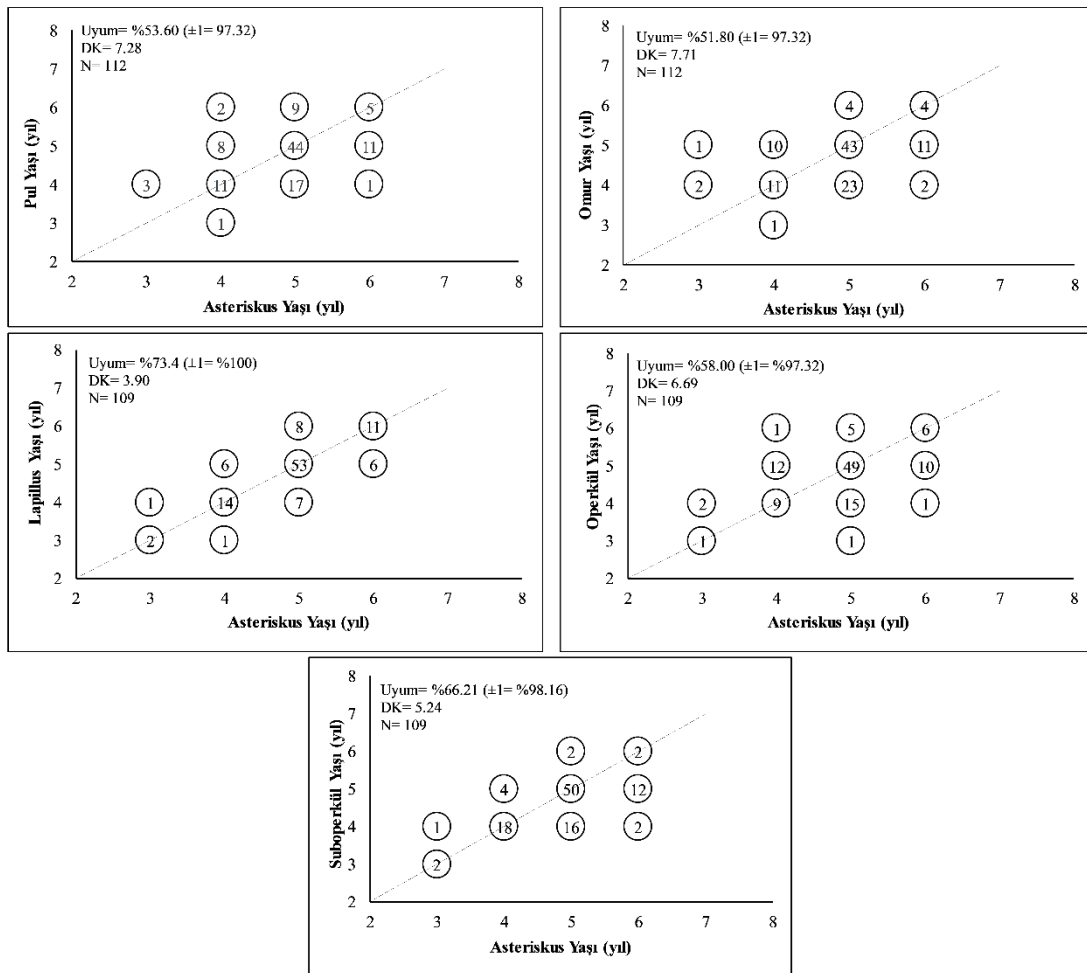
Tablo 3. Kalsifiye yapılarda OYH ve DK değerleri.

Kalsifiye Yapı	Örnek Sayısı	Ortalama Yüzde Hata (OYH \pm Sh)	Değişim Katsayısı (DK \pm Sh)
Pul	120	6.80 \pm 0.61	9.62 \pm 0.86
Omur	120	6.63 \pm 0.67	9.37 \pm 0.94
Lapillus	113	6.53 \pm 0.55	9.24 \pm 0.77
Asteriskus	112	2.79 \pm 0.52	3.94 \pm 0.73
Operkül	120	8.24 \pm 0.61	11.66 \pm 0.86
Suboperkül	116	8.67 \pm 0.62	12.25 \pm 0.87

Ortalama yüzde hata ve değişim katsayısı değerleri nisbeten asteriskusta daha düşük bulunmuştur. Pul, omur ve lapillus yapıları birbirine benzer değerlere sahip olup operkül ve suboperkül yapılarında diğer yapılara nazaran daha yüksek ortalama yüzde hata ve değişim katsayısı değerleri hesaplanmıştır.

Yaş analizleri sonucunda elde edilen yüzde uyum, ortalama yüzde hata ve değişim katsayısı verilerinin değerlendirilmesi ile en yüksek yüzde uyum, en düşük ortalama yüzde hata ve değişim katsayısının asteriskusta olduğu saptanmıştır. Diğer bir ifade ile asteriskus diğer yapılara nazaran daha uyumlu yaşlar sunmuştur. Bu sebeple *Cyprinus carpio* türünün Çoğun Baraj Gölü popülasyonu için en güvenilir yapı asteriskustur.

Cyprinus carpio türünün Çoğun Baraj Gölü için güvenilir yaş tayini yapısı olarak belirlenen asteriskus ile diğer yapılardan elde edilen yaşların karşılaştırılması Şekil 2’de sunulmuştur.



Şekil 2. *Cyprinus carpio* türünde güvenilir yapı ile diğer yapıların karşılaştırılması (DK: değişim katsayısı; N: örnek sayısı).

Güvenilir kalsifiye yapı ile diğer yapıların ikili karşılaştırmasında dikkate alınan YU ve DK değerlerine göre, asteriskus okumaları ile en uyumlu yaş verileri lapillustan elde edilmiştir. Ayrıca diğer yapılar ile ± 1 yaş uyumlarına bakıldığında tüm yapıların güvenilir kalsifiye oluşuma yakın yaşlar verdiğini söylemek mümkündür (Şekil 2).

Bu çalışmada Çoğun Baraj Gölü'nde yaşayan ve sazan balığı olarak bilinen *Cyprinus carpio* türünde yaş tayini için ideal kalsifiye oluşum belirlenmiştir. Sazan balıklarında 6 farklı yapıdan yaş verileri alınabilmiştir. Bu yapıların her birinin ayrı ayrı değerlendirilmesi aşağıda ifade edilmiştir.

Pullar, kolay bir şekilde alınabilmesi ve balığın öldürülmesine gerek kalmaması açısından yaş tayininde her zaman en popüler kalsifiye yapı olarak değerlendirilmiştir (Vilizzi, 2018). Ancak bu çalışmada pullarda birtakım olumsuzluklar tespit edilmiştir. Pullarda absorpsiyonların görülmesi oldukça sık rastlanılan bir durum olmuştur. Bunun yanında çift halkaların gözlenmesi ve yalancı annulusların varlığı pulların yaş tayini açısından değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Ayrıca preparasyon aşamasının zor ve dikkat isteyen bir iş olması pullardan yaş tayini yapılırken okuyucuların dikkat etmesi gereken bir durumdur. Nitekim pullarda yaş okuma esnasındaki benzer problemler farklı çalışmalarda da rapor edilmiştir (Vilizzi ve Walker, 1999; Yılmaz, 2006).

C. carpio örneklerinde omurlar özellikle boyutunun büyük olması dolayısı ile saklama ve okuma esnasında oldukça pratiktir. Buna karşın çift halka oluşumu, larval halka ve ilk yaş halkasının tespit edilmesinin zorluğu, temizleme esnasında üzerinde kalan doku parçalarının okuma güçlüğü oluşturması ve konkav yapısından ötürü yaş halkalarının oluşum takibinin yapılmasında zorlukların yaşanması yapının önemli dezavantajlarından. Bizim bulgularımızla benzer olarak Yılmaz (2006) yapmış olduğu çalışmada omurlarda çift halka karakterlerinin görülebildiğini ve bu durumun yüksek yaş verileri elde edilmesine neden olabileceğini belirtmiştir.

Sagittalar ince ve kırılğan yapıda olması sebebi ile preparasyon işlemleri sırasında yaş tayinine hazır hale getirilememiştir. Nitekim benzer bulguyu Yılmaz (2006) yaptığı çalışmada rapor etmiş ve alınabilen sagittalarda belirgin bir yaş halkası karakterinin gözlenemediğini bildirmiştir.

Lapilluslar örneklerin büyük bir çoğunluğundan rahatça elde edilmiştir. Lapilluslardan elde edilen yaşların daha güvenilir olduğu birçok balık türünde rapor edilmiştir. Ancak lapilluslarda özellikle merkez bölgesinde meydana gelen kalınlaşmalar yüzeyden yaş okuma konusunda olduğundan daha küçük yaşların tespit edilmesine neden olabilir. Nitekim Yazıcı (2018) *Silurus glanis* türünde yaptığı çalışmada yüzden okunan lapillusların kesit tekniğine göre daha küçük yaşlar verdiğini ve yapılacak yaş tayini çalışmalarında kesit tekniğinin kullanılması gerektiğini vurgulamıştır. Ayrıca *C. Carpio* türünde yapılan birçok çalışmada kırma-yakma ve kesit alma tekniği kullanılmış olup yaş tayini açısından oldukça faydalı veriler elde edilmiştir (Christensen, 1964; Aprahamian, 1987; Metin ve Kınacıgil, 2001; Aydın ve ark., 2009).

Asteriskus örnekleri kırılğan bir yapıya sahip olduğu için balıklardan çıkarılırken kolayca kırılabilir. Ayrıca zaman zaman merkez bölgesinde az da olsa kalınlaşmalar görülmesi yaş tayini açısından olumsuz bir durumdur. Ancak bu araştırmada asteriskuslardan oldukça düzenli yaş halkası oluşumları gözlemlenmiştir. Bazı numunelerin merkez bölgesindeki kalınlaşmalar zımparalama tekniği ile giderilmiş olup merkez halkalar ortaya çıkarılmıştır. Asteriskusta diğer tüm yapılara kıyasla çok daha düzenli yaş halkaları tespit edilmiştir. Benzer durum basılı literatürlerde de rapor edilmiştir (Vilizzi ve Walker, 1999; Yılmaz, 2006; Aydın, 2018).

Bu araştırmada operkül ve suboperkül örnekleri rahatlıkla temin edilmiş olup üzerindeki deri ve doku parçalarından arındırılmış ve yaş tayinine hazır hale getirilmiştir. Preparasyonunun kolay olması bu yapıları yaş belirleme açısından cazip kılsa da düzenli halka karakteri olmayışı, merkez bölgesindeki halkaların ayırt edilmesinin güçlüğü, uç kısımlarından kolayca kırılabilmesi ve büyük örneklerde zaman zaman kalınlaşmaların gözükmesi bu yapının yaş tayininde değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Özellikle operküllerde meydana gelen kırılmalar ve yaş halkalarının silik ve takibinin zor olduğu basılı literatürlerde de belirtilmiştir (Bhandri ve ark., 1993; Gümüş, 1998; Vilizzi ve Walker, 1999; Yılmaz, 2006).

Çoğun Baraj Gölü sazan örneklerinden alınan yapılarının tümü yaş tayinine uygun bulunmuş olup bir okuyucu tarafından 3 tekrarlı yaş okumaları neticesinde ortalama yaş, yüzde uyum (YU), değişim katsayısı (DK) ve ortalama yüzde hata (OYH) verileri elde edilmiştir (Tablo 1-2).

Yaş tayininde güvenilir yapının belirlenmesinde dikkate alınan YU, OYH ve DK değerlerine bakıldığında; her üç kriterin de yaş tayini açısından en güvenilir sonuçların elde edileceği kalsifiye oluşumun asteriskus olduğunu göstermektedir (Tablo 2-3). Asteriskus örneklerinde %76.8 tam yaş uyumu elde edilmiştir. Asteriskustan sonra en yüksek yüzde uyum ise lapillusta tespit edilmiştir (%53.5). Diğer yapılarda ise nispeten birbirine yakın uyum değerleri elde edilmiş olup en düşük tam yaş uyumu suboperkülde belirlenmiştir (Tablo 2). OYH (2.79) ve DK (3.94) değerlerinin de yine en düşük asteriskusta tespit edilmesi bu yapıda diğerlerine göre daha az hata ile yaş tayini yapıldığını göstermektedir (Tablo 3). Nitekim OYH değerinin %5.5'in altında olması o yapının yaş tayini için oldukça ideal bir yapı olduğunu göstermektedir (Campana, 2001). Sonuç olarak, bu çalışmada yaş tayini için değerlendirilen yapılardan asteriskus en güvenilir yapı olarak tespit edilmiştir. Asteriskustan sonra en güvenilir yapının lapillus olduğu da yine elde edilen verilere göre göze çarpmaktadır. Nitekim yapılardan elde edilen yaşların karşılaştırılması (Şekil 2) da bu sonucu desteklemektedir.

Daha önce yapılan çalışmalarda türün yaş verilerinin genellikle puldan elde edildiği görülmektedir (Yerli, 1997; Alp ve Balık, 2000; Özyurt ve Avşar, 2001; Kırankaya ve Ekmekçi, 2004; Balık ve ark., 2006; Demirkalp, 2007; Apaydın-Yağcı ve ark., 2008a; Apaydın-Yağcı ve ark., 2008b; Mert ve ark., 2008; Sedaghat ve ark., 2013; Mert ve Bulut, 2014). Buna karşın omur (Bishai

ve Labib, 1978; Temizer ve Şen, 2008; Yılmaz ve Polat, 2008), operkül (Mccornnell, 1952; Rehder, 1959), dorsal yüzgeç ışını (Jackson ve ark., 2007; Watkins ve ark., 2015; Yates ve ark., 2016) ve pektoral yüzgeç ışınlarından (Phelps ve ark., 2007) yaş verisi elde edilmiş araştırmalar da mevcuttur. Brown ve ark. (2004) Avusturalya'da ve Coulter ve ark. (2008) Nebraska Sandhill Gölleri'nde yaptıkları araştırmada sazan balıklarının yaşlarını tespit etmek amacı ile asteriskusları kullanmışlardır. Winker ve ark. (2010) yapmış olduğu araştırmada 816 asteriskus örneği incelemiş, diğer kalsifiye yapılarla yaptığı kıyaslama sonucunda sazan balıklarının yaş tayininde kullanılmasını önermiştir. Aydın, (2018), Altinkaya Barajı ve Bafra Balık Gölleri'nden elde ettiği sazanlarda asteriskuslardan kesit tekniği uygulayarak yaş tayini yapmıştır. Bolat ve Yağcı, (2018) Eğirdir Gölü'nden örnekledikleri *C. carpio* bireylerinde yaş tayini için asteriskus güvenilir bulduklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışma mevcut literatürlerle kıyaslandığında yaş tayini yapısı açısından asteriskusun tespit edilmesi başka çalışmalarda da rapor edilmiştir. Ayrıca yaş tayininde otolitlerin en doğru yaşı verdiği düşünülmüştür (Pontual, 2002; Campana ve Thorrold, 2001). Yaş tayini yapısının türden türe, habitattan habitata hatta aynı habitatta farklı stoklarda dahi değişebileceği bilinmektedir (Yılmaz, 2006). Bu nedenle yaş tayini araştırmaları habitata özgü olup mevcut literatürlerle uyumunun metodolojik ve ekolojik açıdan mukayese edilmesinin daha sağlıklı olacağı düşünülmektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sonuç olarak bu çalışmada yaş tayininde kullanılmak üzere alınan 6 farklı yapının değerlendirilmesi yapılmış ve güvenilir kalsifiye yapının asteriskus olduğu tespit edilmiştir. Ancak elde edilen veriler ve gözlemler neticesinde diğer yapıların da yaş belirlemeye nispeten uygun olduğu söylenebilir. Bu durumun yapılacak araştırmalarda dikkate alınmasının önemli olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu araştırmaya verdikleri desteklerden dolayı Çoğun Baraj Gölü yerel balıkçılarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Alp, A., ve Balık, S. (2000). Growth conditions and stock analysis of the carp (*Cyprinus carpio* Linnaeus 1758) population in Gölhisar Lake. *Turk. J. Zool.*, 24, 291-304.
- Anonim. (2015). Türkiye 2015 yılı su ürünleri raporu, https://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=27302&tipi=38&sube=0.

- Apaydın-Yağcı, M., Alp, A., Yeğen, V., Uysal, R., Yağcı, A., ve Ceylan, M. (2008a). The growth characteristics of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) population in Lake Işıklı (Çivril-Denizli). *Ege University Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 25(4), 337-341.
- Apaydın-Yağcı, M., Uysal, R., Yeğen, V., Çetinkaya, S., Cesur, M., Bostan, H., ve Yağcı, A. (2008b). The some biological features of carp population (*Cyprinus carpio* L., 1758) in Lake İznik (Bursa). *Ege University Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 25(1), 19-25
- Aprahamian, M. W. (1987). Use of the burning technique for age determination in eels (*Anguilla anguilla* L.) derived from the stocking of elvers. *Fisheries Research*, 6, 93-96.
- Astanin, L. P. (1974). Ob. Opredeleonii Voizrasta Ryb po Kostyum. (Age Determination in Fish from Bones). *Zoologicheskii Zhurnal*, 26, 3.
- Aydın, A. (2018). *Sazan balığı (Cyprinus carpio L., 1758) 'nın yaş tayininde otolit yönteminin kullanılması ve otolit morfolojisinin iki populasyon arasında karşılaştırmalı analizi*, Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Aydın, R., Pala, M., Yüksel, F., ve Şen, D. (2009). Aynalı sazan (*Cyprinus carpio* L., 1758) otolitlerinde kırma-yakma yöntemiyle yaş tayini. *Journal of Fisheries Sciences. com*, 3(1), 51.
- Balık, İ., Çubuk, H., Özkök, R., ve Uysal, R. (2006) Some characteristics and size of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) population in the Lake Karamık (Afyonkarahisar/Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 6, 117-122.
- Beamish, R. J., ve Fournier, D. A. A. (1981). Method for comparing the precision of a set of age determinations. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 38, 982-983.
- Beamish, R. J., ve McFarlane, G. A. (1983). The forgotten requirement for age validation in fisheries biology. *Trans. Amer. Fish. Soci.*, 112 (6), 735-743.
- Bhandari, B. S., Johal, M. S., ve Tandon, K. K. (1993). Age and growth of *Cyprinus carpio* var. *communis* linnaeus from gobindsagar. *Himachal Pradesh, India. Res. Bull. Panjab Univ.*, 43 (1-4), 151-167.
- Bishai, H. M. ve Labib, W. D. (1978). Age and growth of Mirror Carp (*Cyprinus carpio* L.) at Serow Fish Farm. *Bull. Inst. Ocean. Fish.*, 8,397-418.
- Bolat, Y., ve Yağcı, A. (2018). A comparative study on age determination of carp (*Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758) in Lake Eğirdir using otolith, vertebrae and scale counts. *Journal of Agricultural Sciences*, 24(2), 199-204.
- Brown, P., Green, C., Sivakumaran, K. P., Stoessel, D., ve Giles, A. (2004). Validating otolith annuli for annual age determination of common carp. *Trans. Amer. Fish. Soci.*, 133, 190-196.
- Campana, S. E. (2001). Accuracy, precision and quality control in age determination, including a review of the use and abuse of age validation methods. *Journal of Fish Biology*, 59(2), 197-242.
- Campana, S. E. ve Thorrold, S. R. (2001). Otoliths, increments, and elements: keys to a comprehensive understanding of fish populations?. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 58(1), 30-38.
- Chang, W. Y. B. A. (1982). Statistical method for evaluating the reproducibility of age determination. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39, 1208-1210.
- Chilton, D. E., ve Beamish, R. J. (1982). *Age Determination Methods for Fishes Studied by The Groundfish Program at The Pacific Biological Station*. Department of Fisheries and Oceans.
- Christensen, J. M. (1964). Burning of otoliths, a technique for age determination of soles and other fish. *ICES Journal of Marine Science*, 29(1), 73-81.
- Chugunova, L. P. (1963). *Age and Growth Studies in Fish*, National Science Foundation, Washington.
- Coulter, D. P., Jolley, J. C., Edwards, K. R., ve Willis, D. W. (2008). Common carp (*Cyprinus carpio*) population characteristics and recruitment in two nebraska sandhill lakes. *Transactions of the Nebraska Academy of Sciences and Affiliated Societies*, 31.
- Demirkalp, F. Y. (2007). Some of the growth characteristics of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) in Çernek Lake (Samsun, Turkey). *Hacettepe University Journal of Biology and Chemistry*, 35(1), 57-65
- Gümüş, A. (1998). *Aynalı Sazan (Cyprinus carpio L.) ' in kemiksi yapılarında birikim takibi metodu ile yaş doğrulaması*, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Gümüş, A., Bostancı, D., Yılmaz, S., ve Polat, N. (2007). Age Determination of *Scardinius erythrophthalmus* (Cyprinidae) Inhabiting Bafra Fish Lakes (Samsun,Turkey) Based on Otolith Readings and Marginal Increment Analysis. *Cybium*, 31(1), 59-66.
- Hobbs, J., Frisch, A. J., Mutz, S., ve Ford, B. M. (2014). Evaluating The Effectiveness of Teeth and Dorsal Fin Spines for Non-lethal Age Estimation of A Tropical Reef Fish, Coral Trout *Plectropomus leopardus*. *Journal of Fish Biology*, 84(2), 328-338.
- Jackson, Z. J., Quist, M. C., Larscheid, J. G., Thelen, E. C., ve Hawkins, M. J. (2007). Precision of scales and dorsal spines for estimating age of common carp. *Journal of Freshwater Ecology*, 22(2), 231-239.

- Khan, A. M., Khan, S., ve Khan, S. (2017). Precision of Age Estimates in Striped Snakehead *Channa striata* (Bloch, 1793) from The Ganga River and Its Tributaries (Rivers Gomti and Yamuna). *Journal of Applied Ichthyology*, 33(2), 230-235.
- Kırankaya, Ş. G., ve Ekmekçi, F. G. (2004). Gelingüllü Baraj Gölü'nde yaşayan aynalı sazan (*Cyprinus carpio* L., 1758) 'ın büyüme özellikleri. *Turk. J. Vet. Anim. Sci.*, 28, 1057-1064.
- Klein, Z. B., Bonvechio, T. F., Bowen, B. R., ve Quist, M. C. (2017). Precision and Accuracy of Age Estimates Obtained from Anal Fin Spines, Dorsal Fin Spines, and Sagittal Otoliths for Known-Age Largemouth Bass. *Southeastern Naturalist*, 16(2), 225-234.
- Köksaldı, E. (2020). *Çoğun Baraj Gölü (Kırşehir- Türkiye) balık faunası üzerine bir araştırma*, Yüksek lisans tezi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Long, J. M., ve Nealis, A. A. (2017). Comparative Precision of Age Estimates from Two Southern Reservoir Populations of Paddlefish [*Polyodon spathula* (Walbaum, 1792)]. *Journal of Applied Ichthyology*, 33(4), 819-820.
- McConnell, W. J. (1952). The opercular bone as an indicator of age and growth of the carp, *Cyprinus carpio* Linnaeus. *Transactions of the American Fisheries Society*, 81(1), 138-149.
- Mert, R., Bulut, S., ve Solak, K. (2008). Some biological characteristics of *Cyprinus carpio* (L., 1758) inhabiting in the Apa Dam Lake (Konya–Turkey). *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2), 47-60.
- Mert, R., ve Bulut, S. (2014). Some biological properties of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) introduced into Damsa Dam Lake, Cappadocia Region, Turkey. *Pakistan Journal of Zoology*, 46(2), 337-346.
- Metin, G., ve Kınacıgil, H. T. (2001). Otolitten yaş tayininde kesit alma tekniği. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 18, 271-277.
- Özyurt, C. E., ve Avşar, D. (2001). Seyhan Baraj Gölü sazan (*Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758) 'ların bazı biyolojik özelliklerinin belirlenmesi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 18 (3-4), 333-342.
- Pektaş, M. (2001). *Çoğun Baraj Gölü (Kırşehir) alg florası*, Yüksek Lisans Tezi, Tokat Gazi Osman Paşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Phelps, Q. E., Edwards, K. R., ve Willis, D. W. (2007). Precision of five structures for estimating age of common carp. *North American Journal of Fisheries Management*, 27(1), 103-105.
- Polat, N. (1986). *Keban Baraj Gölü'ndeki bazı balıklarda yaş belirleme yöntemleri ile uzunluk-ağırlık ilişkileri*, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Pontual, H. (2002). *Chapter 7 Otolith Microchemistry*. Manual of Fish Sclerochronology, In: Troadec, H., ve Wright, P. J. (eds), Ifremer-IRD coedition, France.
- Pullin, R. S. V. (1986). *Worldwide status of carp culture*, Aquaculture of cyprinids. In: Billard, R., Marcel, J., INRA, Paris, 21-34.
- Rehder, D. D. (1959). Some aspects of the life history of the carp, *Cyprinus carpio*, in the Des Moines River, Boone County, Iowa. *Iowa St.J. Sci.*, 34, 11-26.
- Ricker, W. E. (1975). *Computation and interpretation of biological statistics of fish populations*. Bull. Fish. Res. Board. Can., Kanada.
- Sedaghat, S., Hoseini, S. A., Larijani, M., ve Ranjbar, K. S. (2013). Age and growth of common carp (*Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758) in Southern Caspian Sea, Iran. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 5(1), 71-73.
- Temizer, A., ve Şen, D. (2008). Keban Baraj Gölü'nde yaşayan aynalı sazan (*Cyprinus carpio* L., 1758) ' da kemiksi yapılardan karşılaştırmalı yaş tayini. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(1):57- 66.
- Vilizzi, L., ve Walker, K. F. (1999). Age and growth of the common carp, *Cyprinus carpio*, in the River Murray, Australia: validation, consistency of age interpretation, and growth models. *Environmental Biology of Fishes*, 54, 77-106.
- Vilizzi, L. (2018). Age determination in common carp *Cyprinus carpio*: history, relative utility of ageing structures, precision and accuracy. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 28(3), 461-484.
- Watkins, C. J., Klein, Z. B., Terrazas, M. M., ve Quist, M. C. (2015). Influence of sectioning location on age estimates from Common Carp dorsal spines. *North American Journal of Fisheries Management*, 35(4), 690-697.
- Winker, H., Weyl, O. L. F., Booth, A. J. ve Ellender, B. R. (2010). Validating and corroborating the deposition of two annual growth zones in asteriscus otoliths of common carp *Cyprinus carpio* from South Africa's largest impoundment. *Journal of Fish Biology*, 77(10), 2210-2228.
- Yates, J. R., Watkins, C. J., ve Quist, M. C. (2016). Evaluation of hard structures used to estimate age of common carp. *Northwest Science*, 90(2), 195-205.

- Yazıcı, R., Yılmaz, S., Yazıcıoğlu, O., ve Polat, N. (2014). The determination of the most reliable ageing method for the rudd (*Scardinius erythrophthalmus* L., 1758) population in Lake Ladik, Samsun, Turkey. *Ege J Fish Aqua Sci*, 31(1), 27-33. doi: 10.12714/egejfas.2014.31.01.05
- Yazıcı, R. (2018). Sıddıklı Küçükboğaz Baraj Gölü'ndeki Yayın balığı (*Silurus glanis* L., 1758)'nın biyolojik özellikleri, Doktora tezi, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir.
- Yazıcıoğlu, O., Polat, N., ve Yılmaz, S. (2016). Ladik Gölü (Samsun)'nde yaşayan turna balığı (*Esox lucius* L., 1758)'nda yaş tayini için farklı kemiksi yapıların değerlendirilmesi. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, 2(3), 165-171.
- Yerli, S. V. (1997). An investigation on the growth criterias of *Cyprinus carpio* Linnaeus 1758 in Çıldır Lake-Ardahan. *Turkish Journal of Zoology*, 21, 91-99.
- Yılmaz, S. (2006). *Samsun ili tatlı sularında yaşayan bazı ekonomik balık populasyonlarında yaş belirleme*, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yılmaz, S., Yılmaz, M., ve Polat N. (2007). Age Determination from Six Bony Structures of Chub (*Leuciscus Cephalus* L., 1758) Inhabiting Divanbaşı Pond (Kavak, Samsun) (in Turkish with English abstract). *Istanbul University Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 23, 67-80.
- Yılmaz, S., ve Polat, N. (2008). *Cyprinus Carpio* L., 1758 (Sazan)'nun yaş tayini için farklı kemiksi yapıların değerlendirilmesi. *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 3(2),149-161.
- Yılmaz, S., Suiçmez M., ve Şehirli T. (2011). Precision of Ages Determined from Four Bony Structures of *Chondrostoma regium* (Heckel, 1843) in Almus Dam Lake (Tokat, Turkey). *The Black Sea Journal of Science*, 2(1), 24-34.
- Yılmaz, S., Yazıcıoğlu, O., Yazıcı, R., ve Polat, N. (2015). Age, growth and reproductive period of white bream, *Blicca bjoerkna* (L., 1758) in Lake Ladik, Turkey. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, 1(1), 9-18.
- Zhu, X., Wastle, R., Leonard, D., Howland, K., Carmichael, T. J., ve Tallman, R. F. (2017). *Comparison of Scales, Pectoral Fin Rays, and Otoliths for Estimating Age, Growth, and Mortality of Lake Whitefish, Coregonus clupeaformis, in Great Slave Lake*. DFO Can. Sci. Advis. Sec. Res., Kanada.

***n*-Tolilürenin (*n = o, m, p*) Yapısal, Spektroskopik ve Elektronik Özellikleri Üzerine DFT Analizleri**

Nuri ÖZTÜRK^{1*}

Öz

n-tolilüre (*n = o, m ve p*) moleküllerinin spektroskopik ve elektronik özellikleri titreşim (FT-IR ve Raman), ¹H ve ¹³C NMR ve UV-Vis. spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Teorik geometri parametreleri (bağ uzunlukları ve açıları), titreşim dalgasayıları, NMR kimyasal kaymaları, sınır orbital enerjileri ve UV-Vis. parametreleri (dalga boyları, uyarılma enerjileri, osilatör şiddeti), literatürden elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırmak için DFT/B3LYP kuantum kimyasal yöntemi kullanılarak 6-311++G(d,p) baz setiyle hesaplanmıştır. VEDA 4 yazılımı kullanılarak Potansiyel Enerji Dağılımı analizi ile titreşim dalgasayılarının atamaları yapılmıştır. En yüksek işgal edilen moleküler orbital ve en düşük boş moleküler orbital analizleri, UV-Vis. elektronik absorpsiyon parametreleri ve Moleküllerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel yüzeyi, elektronik geçişleri, molekül içi yük transferini ve moleküldeki etkileşim bölgelerini açıklamak için incelenmiştir. Elektrofilik ve nükleofilik bölgeler üre grubundaki oksijen atomu ve amin hidrojenleri üzerinde görülmüştür. N-aril bağlarının deneysel ve hesaplanmış burulma açıları arasındaki fark, moleküller arası ve molekül içi etkileşimlerin varlığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *n*-Tolilüre, DFT/B3LYP, Titreşim Spektroskopisi, NMR kimyasal kaymaları, UV-Vis.

DFT Analysis on Structural, Spectroscopic and Electronic Properties of *n*-Tolylurea (*n = o, m, p*)

Abstract

Spectroscopic and electronic properties of the *n*-tolylurea (*n = o, m and p*) molecules have been characterized by using vibrational (FT-IR and Raman), ¹H and ¹³C NMR and UV-Vis. spectroscopies. Theoretical geometry parameters (bond lengths and angles), vibrational wavenumbers, NMR chemical shifts, frontier orbital energies and UV-Vis. parameters (wavelengths, excitation energies, oscillator strength) have been calculated using DFT/B3LYP quantum chemical method with 6-311++G(d,p) basis set to compare with the experimental results obtained from the literature. Assignments of the vibrational wavenumbers have been performed by Potential Energy Distribution analyses by using VEDA 4 software. The highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital analyses, UV-Vis. electronic absorption parameters and Molecular Electrostatic Potential surface of molecules have been studied to explain electronic transitions, intramolecular charge transfer and interaction sites in the molecule. Electrophilic and nucleophilic regions have been appeared on the oxygen and amine hydrogens in the urea group. The difference between experimental and calculated torsion angles of the N-aryl bond showed the existence of intermolecular and intramolecular interactions.

Keywords: *n*-Tolylurea, DFT/B3LYP, Vibrational Spectroscopy, NMR chemical shifts, UV-Vis.

¹Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye, nuri.ozturk@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-8742-0160>

1. Giriş

Üre türevleri ve bunların biyolojik aktivitesi ile ilişkili son zamanlarda oldukça fazla çalışma yapılmıştır (Brown ve Ark., 2011; Umadevi ve Ark., 2012; Shweta ve Ark., 2013; Yavuz ve Yıldırım, 2013; Koçyigit ve Ark., 2013). Bu bileşiklerin farmakolojik aktiviteleri, güçlü ACAT inhibitörleri, sEH inhibitörleri, HIV-1 proteaz inhibitörleri, antidiyabetik, antineoplastik, antihipertansif, antipsikotik, antidiüretik ve antibakteriyel ajanlar olarak uygulamalarında önemli ilgi görmüştür (DeVries ve Ark., 1989; Getman ve Ark., 2007; Kim ve Ark., 2004 ve 2007; Öztürk ve Gökce, 2019). Bunun yanı sıra, bitki, böcek ilacı ve polimerik malzemelerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Krähmer ve Ark., 2003; Sergeev ve Ark., 2003; Kojima ve Ark., 2010; Patil ve Ark., 2019). Tolilürelerin tadı, metil grubunun konumsal değişimine göre kayda değer bir bağımlılık göstermektedir, *p*-izomer tatlı bir tada neden olurken, *m*-izomer tadı acı ve *o*-izomerinin tatsız olduğu bildirilmiştir (Ciajolo ve Ark., 1983).

Birçok araştırmada, moleküler sistemlerin yapısal parametrelerini, NMR kimyasal kaymalarını, elektronik özelliklerini ve titreşim frekanslarını tanımlamak için kuantum kimyasal hesaplamaları kullanılmıştır. Öte yandan, biyolojik önemi olan *n*-tolilüre moleküllerinin yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri ile ilgili literatürde detaylı bir kuramsal çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, bazı deneysel verileri farklı çalışmalardan elde edilmiş olan *n*-tolilüre moleküllerinin teorik yapısal analizi, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları, elektronik özellikleri (HOMO-LUMO, UV-Vis., MEP) ve titreşim frekansları sunulmaktadır.

2. Kuramsal Yöntemler

n-tolilüre moleküllerinin geometri optimizasyonu, titreşim dalgasayıları, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları (DMSO içinde), UV-Vis. spektroskopik parametreleri (DMSO içinde) ve HOMO-LUMO analizleri Gaussian 09W program paketi kullanılarak hesaplanmıştır (Frisch ve Ark., 2009). Hesaplanan sonuçların görselleştirilmesi GaussView 5.0 programı ile gerçekleştirilmiştir (Dennington ve Ark., 2009). Yapılan tüm kuramsal hesaplamalar için DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır (Becke, 1993; Lee ve Ark., 1988). Titreşim (IR ve Raman) dalgasayıları, gaz fazındaki bileşiğin optimize edilmiş moleküler yapısına dayalı olarak hesaplanmıştır. Titreşim bandı atamaları, VEDA 4 programı kullanılarak Potansiyel Enerji Dağılımına göre yapılmıştır (Jamroz, 2004).

¹H ve ¹³C NMR ve UV-Vis. parametrelerini hesaplamak için, moleküllerin çözücü içinde optimize edilmiş moleküler yapıları IEFPCM yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. NMR kimyasal kaymaları, tetrametilsilana göre GIAO yaklaşımı ile hesaplanmıştır (London, 1937; Ditchfield, 1974;

Wolinski ve Ark., 1990). DMSO çözücüsü içindeki tetrametilsilanın proton ve karbon atomları için ortalama izotropik kayma değerleri sırasıyla, 31.97 ppm ve 184.70 ppm olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, UV-Vis. parametreleri aynı çözücü modeli ve çözücü içerisinde zamana bağlı DFT (TD-DFT) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Runge ve Gross, 1984). Sınır moleküler orbital (HOMO ve LUMO) analizleri, bileşikteki elektronik geçişleri ve yük transferlerini belirlemek için simüle edilmiştir. MEP yüzeyleri her bir molekülün vakum ortamında optimize edilmiş moleküler geometrisi kullanılarak resmedilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Molekül Yapısı

o-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin deneysel geometri parametreleri için Ciajolo ve arkadaşlarının bu moleküllerin yapısal analizlerini yaptıkları çalışmadan yararlanılmıştır (Ciajolo ve Ark., 1982a; Ciajolo ve Ark., 1982b; Ciajolo ve Ark., 1983). Kashino ve Haisa'nın, fenilürenin kristal ve moleküler yapısı üzerinde yaptıkları çalışma, bu çalışmalara temel oluşturmuştur ve moleküler yapı parametreleri beklendiği gibi her iki çalışma için çok benzerdir (Kashino ve Haisa, 1977). *o*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin $P2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sisteme *m*-tolilürenin ise $Pccn$ uzay grubuna sahip yapıda oldukları rapor edilmiştir. *n*-tolilüre ($n= o, m$ ve p) moleküllerinin deneysel ve hesaplanmış olan yapısal parametreleri; bağ uzunlukları Tablo 1'de, bağ açıları ise Tablo 2'de verilmiştir. Bunun yanı sıra, molekülleri optimize edilmiş molekül yapıları Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 1. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin bağ uzunluğu parametreleri.

Bağ uzunluğu (Å)	<i>o</i> -tolilüre		<i>m</i> -tolilüre		<i>p</i> -tolilüre	
	Deneysel*	Hesaplanan	Deneysel**	Hesaplanan	Deneysel*	Hesaplanan
C1-N1	1.426(4)	1.413	1.414(6)	1.412	1.423(3)	1.412
C1-C2	1.389(4)	1.400	1.338(6)	1.398	1.375(3)	1.399
C1-C6	1.388(4)	1.413	1.385(5)	1.404	1.377(4)	1.401
C2-C3	1.383(5)	1.392	1.386(7)	1.394	1.377(4)	1.393
C3-C4	1.383(5)	1.391	1.354(6)	1.391	1.370(4)	1.397
C4-C5	1.381(5)	1.393	1.389(7)	1.400	1.368(3)	1.399
C4-C7	###	###	###	###	1.499(4)	1.510
C5-C6	1.390(4)	1.395	1.391(6)	1.393	1.387(4)	1.389
C5-C7	###	###	1.492(6)	1.510	###	###
C6-C7	1.495(4)	1.510	###	###	###	###
C8-O1	1.246(3)	1.217	1.253(3)	1.217	1.245(2)	1.217
C8-N1	1.358(4)	1.385	1.358(5)	1.383	1.353(3)	1.382
C8-N2	1.341(4)	1.393	1.336(4)	1.393	1.332(3)	1.393

*(Ciajolo ve Ark., 1982a)

** (Ciajolo ve Ark., 1982b)

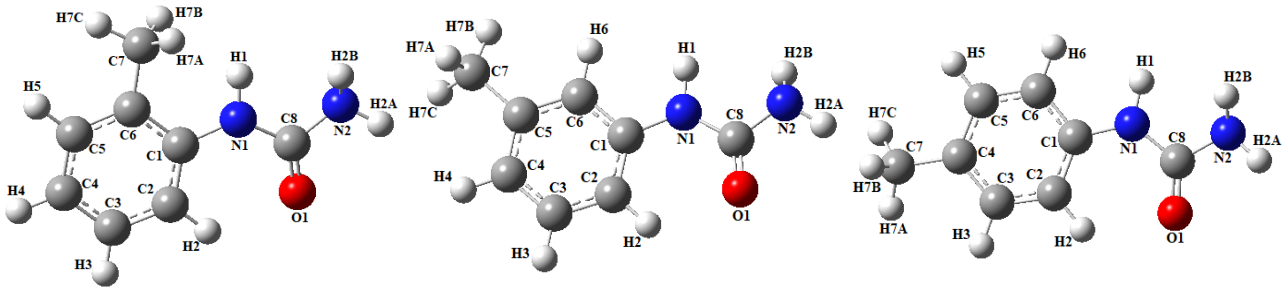
Tablo 2. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin bağ açısı parametreleri.

Bağ açısı (°)	<i>o</i> -tolilüre		<i>m</i> -tolilüre		<i>p</i> -tolilüre	
	Deneysel*	Hesaplanan	Deneysel**	Hesaplanan	Deneysel*	Hesaplanan
C1-C2-C3	120.3(5)	119.9	119.6(7)	128.8	120.1(4)	119.5
C1-C6-C5	117.8(5)	118.4	120.5(6)	121.7	119.4(4)	120.7
C1-C6-C7	121.3(5)	121.4	###	###	###	###
C1-N1-C8	124.5(4)	128.7	123.5(6)	128.5	124.7(3)	128.4
C2-C1-C6	120.8(5)	120.1	119.7(7)	119.5	119.1(4)	118.8
C2-C1-N1	119.9(5)	122.5	120.0(7)	123.7	118.9(4)	123.9
C2-C3-C4	119.6(5)	120.7	120.3(8)	121.6	122.1(5)	122.4
C3-C4-C5	119.6(5)	119.1	121.5(7)	120.1	117.0(4)	117.3
C3-C4-C7	###	###	###	###	120.2(4)	121.5
C4-C5-C6	121.8(5)	121.7	118.5(7)	118.4	122.3(4)	121.3
C4-C5-C7	###	###	120.6(6)	120.8	###	###
C5-C4-C7	###	###	###	###	122.8(4)	121.2
C5-C6-C7	120.9(5)	120.1	###	###	###	###
C6-C1-N1	119.2(4)	117.4	120.3(6)	116.9	122.0(4)	117.3
C6-C5-C7	###	###	120.9(7)	120.8	###	###
N1-C8-N2	115.3(4)	112.7	115.2(5)	112.9	115.4(3)	113.0
N1-C8-O1	122.7(5)	125.3	122.9(5)	125.0	122.5(3)	124.9
N2-C8-O1	122.0(5)	122.0	121.9(5)	122.1	122.0(3)	122.1
C2-C1-N1-C8	54.4(5)	6.1	-123.6(8)	-5.9	-130.0(4)	5.4
C6-C1-N1-C8	-127.8(5)	-174.7	57.4(7)	175.0	52.1(4)	-175.1
C1-N1-C8-N2	177.5(6)	-179.9	176.4(8)	-179.8	178.4(4)	179.4
C1-N1-C8-O1	-3.3(5)	2.2	-3.8(6)	-1.9	-2.1(4)	1.46

*(Ciajolo ve Ark., 1982a)

**(Ciajolo ve Ark., 1982b)

Tablo 1’de görüldüğü gibi C8=O1 bağ uzunluğu *o*-tolilüre, *m*-tolilüre ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 1.246(3) Å, 1.253(3) Å ve 1.245(2) Å olarak rapor edilmiştir. Bu bağ uzunluğu her üç yapı içinde 1.217 Å olarak hesaplanmıştır. Tek kristal X-ışını kırınımalarında yer alan N-H...Oⁱ etkileşiminden dolayı bu bağ uzunluğu deneysel verilere göre daha uzun hesaplanmıştır. C8-N1 ve C8-N2 bağ uzunlukları; *o*-tolilüre için sırasıyla, 1.358(4) Å ve 1.341(4) Å olarak; *m*-tolilüre için sırasıyla, 1.358(5) Å ve 1.336(4) Å olarak; *p*-tolilüre için sırasıyla, 1.353(3) Å ve 1.332(3) Å olarak ölçülmüştür. C8-N1 bağ uzunluğu *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 1.385 Å, 1.383 Å ve 1.382 Å olarak hesaplanırken; C8-N2 bağ uzunluğu üç yapı için de 1.393 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağların da deneysel verileri ile hesaplanan sonuçları arasında moleküller arası etkileşimden kaynaklanan bir farklılık söz konusudur.

**Şekil 1.** Sırasıyla *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin optimize molekül yapıları

Bunun yanı sıra, C1-N1 bağ uzunluğu *o*-tolilüre, *m*-tolilüre ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 1.426(4) Å, 1.414(6) Å ve 1.423(2) Å olarak rapor edilmiş ve *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 1.413 Å, 1.412 Å ve 1.412 Å olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir. Öztürk ve Gökce, 1-(benzyloxy)urea için C=O bağ uzunluğunu 1.220(3) Å, C8-N1 ve C8-N2 bağ uzunluklarını ise sırasıyla, 1.274(3) Å ve 1.326(3) Å olarak rapor etmişlerdir (Öztürk ve Gökce, 2019). Aromatik halka ile metil grubu arasındaki C-C bağ uzunluğu her üç yapı için de 1.510 Å olarak hesaplanırken; *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 1.495(4) Å, 1.492(6) Å ve 1.499(4) Å olarak rapor edilmişlerdir (Ciajolo ve Ark., 1982a; Ciajolo ve Ark., 1982b).

Öte yandan, N1-C8-N2 bağ açısı *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 115.3(4)°, 115.2(5)° ve 115.4(4)° olarak ölçülmüş ve 112.7°, 112.9° ve 113.0° olarak hesaplanmıştır. Aromatik halkadaki C-C-C bağ açıları için hesaplanan değerler ile deneysel verilerin çok yakın olduğu görülmektedir. Tablo 2'de görüldüğü gibi deneysel değerler ile hesaplanmış bağ açıları arasındaki en büyük fark, üre grubu ile halka arasındaki bağdaki burulma açısındadır. C2-C1-N1-C8 burulma açısı *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 54.4(5)°, -123.6(8)° ve -130.0(4)° olarak; C6-C1-N1-C8 burulma açısı ise sırasıyla, -127.8(5)°, 57.4(7)° ve 52.1(4)° olarak rapor edilmiştir. Bu burulma açıları *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için yapılan hesaplamada C2-C1-N1-C8 için sırasıyla, 6.1°, -5.9° ve 5.4° olarak hesaplanırken; C6-C1-N1-C8 burulması için sırasıyla, -174.7°, 175.0° ve -175.1° olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan diğer burulma açılarında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Bu iki burulma açısındaki farkın temel nedeni, hesaplanan parametrelerin molekülün izole edilmiş gaz fazından elde edilirken, deneysel parametrelerin molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin varlığındaki katı fazdaki kristal paketten elde edilmesidir. Ciajolo ve arkadaşlarının deneysel çalışmalarında kristal paket içindeki bu etkileşimler açıklanmıştır.

3.2. NMR kimyasal kayma analizi

Moleküllerin kuramsal ¹H ve ¹³C NMR sinyalleri DMSO içinde optimize edilmiş molekül yapıları kullanılarak GIAO metoduyla hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan ve literatürdeki deneysel çalışmalardan elde edilen NMR kimyasal kaymaları Tablo 3'de verilmiştir. Beklendiği gibi en büyük kimyasal kayma değeri elektronegatif oksijen ve azot atomlarına bağlı olan C8 atomu için ölçülmüş ve hesaplanmıştır. Benzer yapıdaki 1-(Benzyloxy)urea molekülü için bu atomun ¹³C NMR pikini, Öztürk ve Gökce yaptıkları çalışmada deneysel olarak 160.8 ppm olarak bildirmişlerdir (Öztürk ve Gökce, 2019). Fenil halkasına bağlı olan C7 atomunun kimyasal kayma değerlerinin yaklaşık 20 ppm civarında çıktığı görülmektedir.

Tablo 3. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları (DMSO içinde).

Atomlar	<i>o</i> -tolilüre		<i>m</i> -tolilüre		<i>p</i> -tolilüre	
	Deneysel*	Hesaplanan	Deneysel*	Hesaplanan	Deneysel**	Hesaplanan
C1	138.1	147.1	140.4	148.9	138.0	146.2
C2	121.0	121.7	115.2	118.5	118.2	121.9
C3	125.9	133.8	128.3	136.1	129.9	136.6
C4	122.0	127.7	121.9	129.1	130.4	140.5
C5	129.9	137.3	137.6	149.3	129.9	136.3
C6	127.2	132.1	118.6	123.5	118.2	123.0
C7	17.8	19.2	21.1	23.9	25.4	22.8
C8	156.2	162.6	156.0	162.8	156.7	162.6
H1	7.70	6.43	8.43	6.20	8.35	6.26
H2A	6.04	4.01	5.82	3.95	5.73	3.96
H2B	6.04	4.39	5.82	4.27	5.73	4.26
H2	7.80	8.81	7.17	8.45	7.00	8.61
H3	7.09	7.49	7.09	7.54	7.24	7.43
H4	6.88	7.13	6.71	7.13	###	###
H5	7.11	7.45	###	###	7.24	7.46
H6	###	###	7.25	6.80	7.00	6.90
H7A	2.18	2.32	2.24	2.57	2.20	2.03
H7B	2.18	2.32	2.24	2.03	2.20	2.52
H7C	2.18	2.31	2.24	2.58	2.20	2.58

*(AIST, 2020).

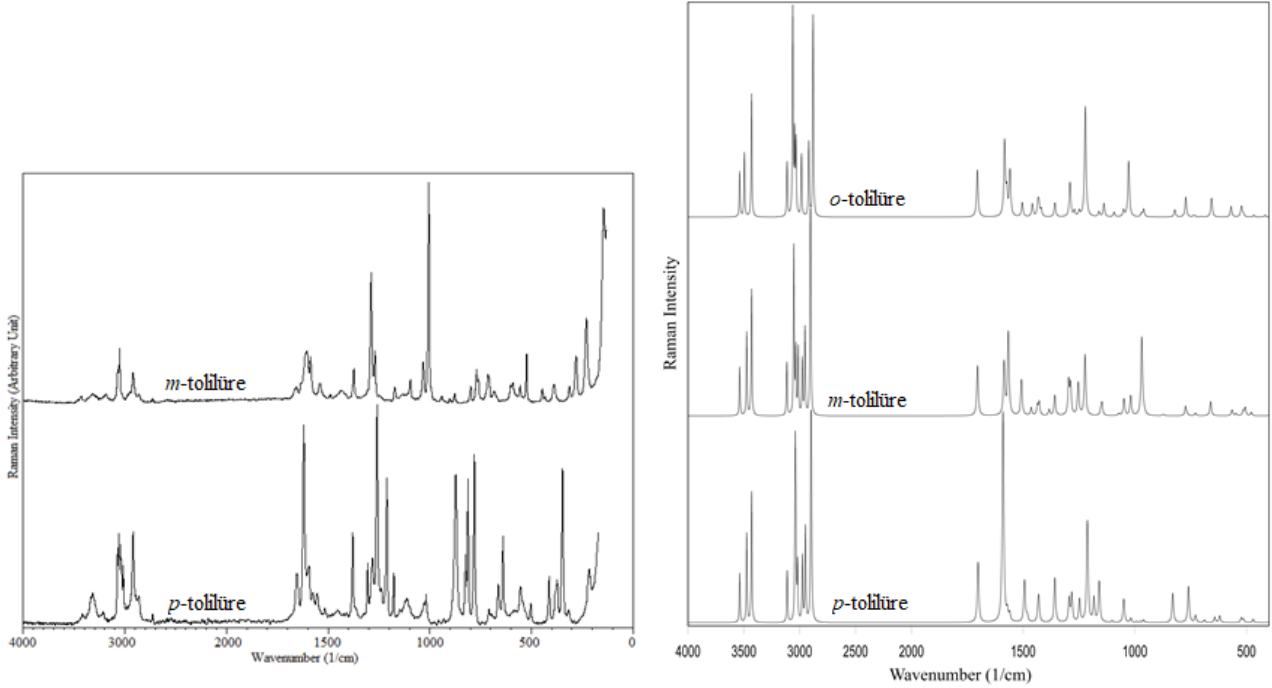
**(Azarifar ve Ark., 20016)

Aromatik halkada yer alan karbon atomlarının 100-150 ppm aralığında rezonans piki verdiği bilinmektedir (Pavia ve Ark., 2009). Tablo 3'te görüldüğü gibi hesaplanmış olan ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri deneysel veriler ile uyum içerisindedir. ¹H NMR kimyasal kaymaları göz önüne alındığında, üç yapı içinde metil grubu protonlarının hesaplanan değerlerinin deneysel veriler ile uyum içinde oldukları söylenebilir. ¹H NMR spektrumunda NH₂ grubu protonları ve azot atomuna bağlı olan protonun deneysel verileri ile hesaplanan değerleri arasında fark olduğu görülmektedir. H1 atomu için deneysel NMR kimyasal kayma değerleri, *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, 7.70 ppm, 8.43 ppm ve 8.35 ppm olarak rapor edilmişken, bu atom için hesaplanan değerler sırasıyla, 6.43 ppm, 6.20 ppm ve 6.26 ppm'dir. Benzer biçimde, NH₂ grubuna bağlı hidrojenlerin kimyasal kayma değerleri 5.73-6.04 ppm aralığında rapor edilmişken, 3.95-4.39 ppm aralığında hesaplanmışlardır. Giffnet ve arkadaşlarının çalışmasında, *m*- ve *p*-tolilüre için H1 atomunun NMR kimyasal kayması 8,43 ppm ve 8.37 ppm ve NH₂ grubu hidrojenlerinin NMR kimyasal kaymaları 5.82 ppm ve 5.78 ppm olarak rapor edilmiştir (Giffney ve O'Connor, 1975). Moleküller arası zayıf N-H...Oⁱ etkileşiminden dolayı bu atomların deneysel ¹H NMR değerleri hesaplanan değerlerden farklı olarak düşük alan bölgesine doğru kaymışlardır.

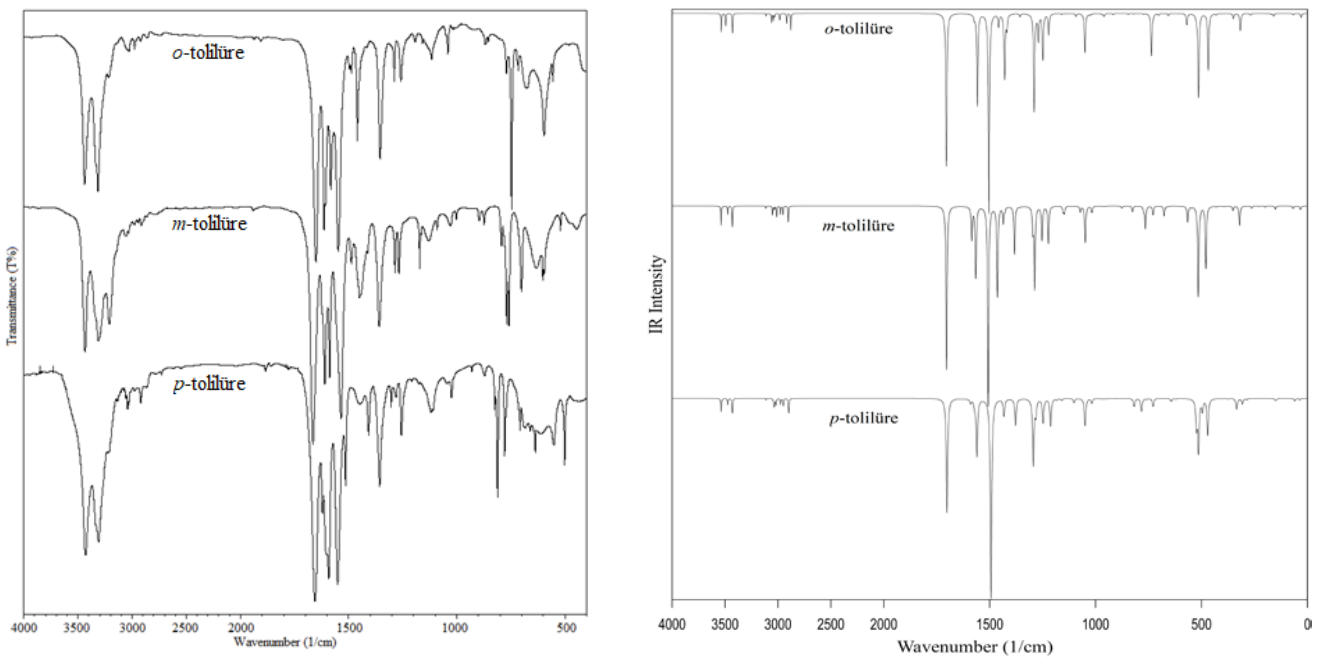
3.3. Titreşim Spektroskopisi Analizi

n-tolilüre moleküllerinin 21 atomu vardır ve C1 nokta grubuna sahiptirler. Dolayısı ile 21 atom 57 (3N-6) titreşim modu sağlar. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin bazı karakteristik titreşim

modlarının titreşim atamaları, deneysel frekansları ve hesaplanan titreşim dalgasayıları, IR yoğunlukları ve Raman saçılma aktiviteleri sırasıyla Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6’da verilmiştir. Deneysel frekans değerleri için Ulusal İleri Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Enstitüsü (AIST)’in web sayfasından yararlanılmıştır (AIST, 2020). B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesi ile hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları 4000-1700 cm^{-1} bölgesi için 0.958 ve 1700 cm^{-1} altındaki bölge için 0.983 ile ölçeklenmiştir (Öztürk, 2019). Moleküllerin deneysel ve hesaplanan Raman spektrumları Şekil 2’de; IR spektrumları ise Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 2. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin deneysel (sol) ve hesaplanan(sağ) Raman spektrumları.



Şekil 3. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin deneysel (sol) ve hesaplanan (sağ) IR spektrumları.

Tablo 4. *o*-tolilüre molekülünün deneysel ve hesaplanan karakteristik titreşim frekansları.

Atamalar (PED%)	Deneysel* IR (cm ⁻¹)	B3LYP/6-311++G(d,p)			
		Ölçeksiz	Ölçekli	I _{IR}	S _{Raman}
v _{as} NH ₂ (99)	3439	3683	3528	39.3	57.0
vNH(99)	3316	3639	3486	26.3	79.8
v _s NH ₂ (99)	3216	3572	3422	41.6	150.6
vCH(98) in ring	-	3241	3105	5.7	60.8
vCH(92) in ring	-	3188	3054	19.5	228.7
vCH(99) in ring	3039	3171	3038	14.8	83.8
vCH(95) in ring	3026	3158	3025	7.2	78.5
v _{as} CH ₃ (92)	2978	3107	2977	14.3	67.3
v _{as} CH ₃ (100)	2923	3039	2911	21.2	79.1
v _s CH ₃ (93)	2859	2999	2873	35.4	212.9
vC=O(73)	1661	1776	1701	323.2	37.0
vCC(51) in ring	1614	1649	1621	0.7	56.5
βNH ₂ (49) (scissoring) + vCC(10) in ring	1608	1638	1610	9.6	17.4
βHNC(36)	1548	1567	1540	423.4	10.5
βCH ₃ (91) (scissoring)	1487	1494	1469	8.1	9.3
βCH ₃ (90) (symmetric bending)	1355	1414	1390	6.5	10.1
βNH ₂ (41) (rocking) + vC ₈ N ₂ (23)	-	1094	1075	83.2	4.3
βCH ₃ (85) (rocking)	1041	1059	1041	1.4	0.2
vC ₈ N _{1,2} (42) + βCCC(25) in ring	-	1011	994	2.1	2.4
βCH ₃ (51) (rocking)	-	1001	984	6.1	4.9
τHCCC(84) in ring	868	882	867	2.0	0.1
wNH ₂ (76)	-	536	527	176.5	1.7
τHNCC(70) + wNH ₂ (15)	-	488	480	120.1	1.2

v, stretching; β, in-plane bending; τ, torsion; γ, out-of-plane bending; w, wagging; I_{IR}, IR intensity (km/mol); S_{Raman}, Raman scattering activity

*(AIST, 2020).

N-H gerilmesi, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri olmaksızın titreşim spektrumunun yüksek frekans bölgesinde (3200 cm⁻¹ üzerinde) absorpsiyon bantları verir (Bellamy, 1975; Colthup ve Ark., 1964; Silverstein ve Ark., 2005; Stuart, 2004). Ancak bu etkileşimlerin etkisiyle kırmızı bölgeye doğru kayarlar. Tablolarda görüldüğü gibi N-H bandının deneysel ve hesaplanan gerilme titreşimi ile NH₂ grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri dalgasayıları arasında fark söz konusudur. Bu farkın sebebi, diğer yöntemlerde de açıklandığı gibi, kuramsal hesapların yatılmış molekül kullanılarak yapılmışken, deneysel ölçümlerde moleküller arası ve molekül içi etkileşimlerin varlığıdır. NH ve NH₂ gruplarındaki bu alçak frekans bölgesine doğru olan kaymalar etkileşimin bu bölgeler üzerinden olduğunun ispatıdır. Benzer farklılıklar C=O gerilme titreşimi içinde söz konusudur. Deneysel frekanslar ile hesaplanan dalgasayıları arasında yaklaşık 35-40 cm⁻¹ fark vardır. Bu farkın sebebi de yukarı da açıklandığı gibi N-H...Oⁱ etkileşimidir. Tablolarda özetlenmiş olan diğer titreşim modlarının deneysel ve hesaplanan değerleri arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır.

Tablo 5. *m*-tolilüre molekülünün deneysel ve hesaplanan karakteristik titreşim frekansları.

Atamalar (PED%)	Deneysel* (cm ⁻¹)		B3LYP/6-311++G(d,p)			
	IR	Raman	Ölçeksiz	Ölçekli	I _{IR}	S _{Raman}
v _{as} NH ₂ (100)	3436	3427	3683	3528	38.7	60.5
vNH(99)	3311	3330	3617	3465	17.4	101.9
v _s NH ₂ (99)	3211	-	3572	3422	41.7	152.5
vCH(99) in ring	3061	3070	3244	3108	5.0	58.6
vCH(99) in ring	3050	3062	3178	3045	18.3	183.5
vCH(100) in ring	3033	-	3160	3027	6.9	68.9
v _{as} CH ₃ (98)	2976	-	3100	2970	16.8	58.7
v _{as} CH ₃ (100)	2945	2921	3075	2946	17.4	92.4
v _s CH ₃ (100)	2916	-	3023	2896	31.8	257.0
vC=O(74)	1665	-	1775	1700	330.6	38.7
[vCC(36) + βCCC(27)] in ring	1611	1658	1651	1623	66.5	39.3
βNH ₂ (45) (scissoring) + vCC(11) in ring	-	1605	1632	1604	91.3	41.3
βHNC(41) + vC ₈ N ₁ (11)	1536	1545	1570	1543	402.9	26.6
βCH ₃ (92) (scissoring)	1461	-	1487	1462	7.5	9.4
βCH ₃ (83) (symmetric bending)	1369	1376	1415	1391	1.6	14.4
vC ₈ N _{1,2} (32) + βNH ₂ (15) (rocking)	1287	1290	1305	1283	68.4	22.6
βNH ₂ (41) (rocking) + vC ₈ N ₂ (22)	-	-	1093	1074	73.7	11.1
vC ₈ N _{1,2} (27)	-	-	1061	1043	7.9	11.4
βCH ₃ (66) (rocking) + γC ₇ C ₄ C ₆ C ₅ (12)	1030	1033	1059	1041	6.0	1.9
βCH ₃ (51) (rocking)	-	-	1000	983	0.2	2.2
vC ₈ N _{1,2} (28) + vCC(13) in ring	875	900	908	893	0.4	0.8
wNH ₂ (74)	523	524	537	528	181.6	2.8
τHNCN(72) + wNH ₂ (13)	480	-	500	492	125.1	1.9

v, stretching; β, in-plane bending; τ, torsion; γ, out-of-plane bending; w, wagging; I_{IR}, IR intensity (km/mol); S_{Raman}, Raman scattering activity

Tablo 6. *p*-tolilüre molekülünün deneysel ve hesaplanan karakteristik titreşim frekansları.

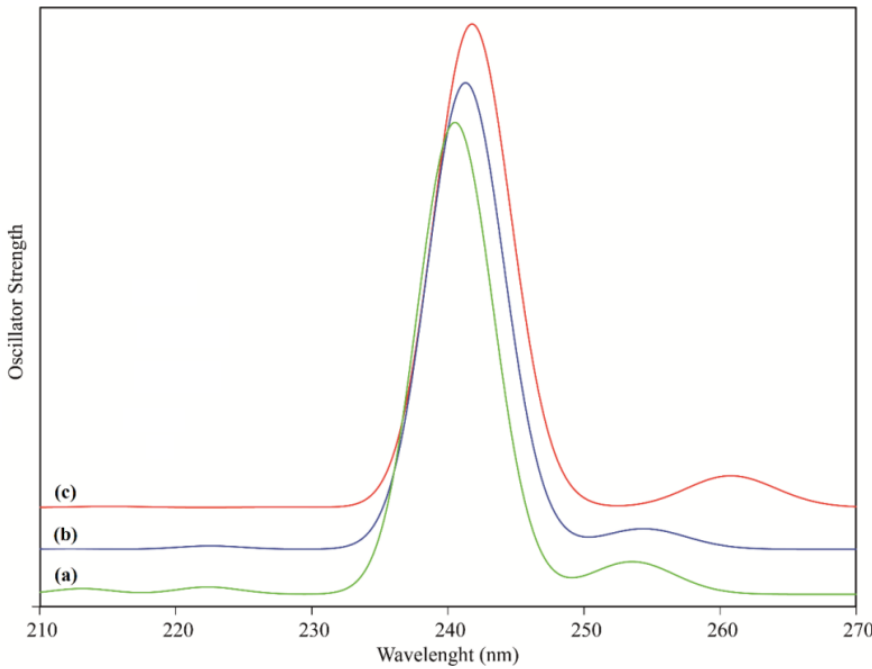
Atamalar (PED%)	Deneysel* (cm ⁻¹)		B3LYP/6-311++G(d,p)			
	IR	Raman	Ölçeksiz	Ölçekli	I _{IR}	S _{Raman}
v _{as} NH ₂ (100)	3431	3424	3683	3528	38.2	60.9
vNH(99)	3309	3310	3617	3465	18.2	108.4
v _s NH ₂ (99)	3214	3225	3572	3422	42.4	157.1
vCH(99) in ring	3059	3076	3240	3104	4.4	56.9
vCH(96) in ring	3042	3062	3165	3032	13.8	177.4
vCH(95) in ring	3030	3044	3160	3027	19.5	79.9
v _{as} CH ₃ (100)	2977	-	3098	2968	17.0	69.1
v _{as} CH ₃ (100)	2920	2921	3071	2942	21.2	100.1
v _s CH ₃ (99)	2865	2872	3018	2891	41.7	340.7
vC=O(74)	1666	1655	1773	1699	326.9	46.5
vCC(40) in ring	1621	1621	1657	1629	11.9	157.9
βNH ₂ (52) (scissoring) + vCC(10) in ring	1602	1597	1636	1608	19.4	6.9
βHNC(34) + vC ₈ N ₁ (11) + βHCC(11) in ring	1552	1555	1556	1530	571.7	30.8
βCH ₃ (85) (scissoring)	1460	1455	1490	1465	7.1	15.2
βCH ₃ (94) (symmetric bending)	-	1381	1415	1391	0.2	31.7
vC ₈ N _{1,2} (29) + βNH ₂ (16) (rocking)	1281	1285	1300	1278	69.1	15.8
βNH ₂ (43) (rocking) + vC ₈ N ₂ (25)	1042	-	1094	1075	78.1	15.6
βCH ₃ (67) (rocking)	1034	-	1061	1043	13.3	2.8
vC ₈ N ₁ (22) + βCH ₃ (14) (rocking)	-	-	1016	999	1.7	0.8
vC ₈ N ₁ (13) + τ(H7B-C7-C4-C5)(25)	-	-	1001	984	1.8	1.7
wNH ₂ (65)	-	-	536	527	148.3	2.0
τHNCN(69) + wNH ₂ (13)	-	-	491	483	104.2	1.9

v, stretching; β, in-plane bending; τ, torsion; γ, out-of-plane bending; w, wagging; I_{IR}, IR intensity (km/mol); S_{Raman}, Raman scattering activity

*(AIST, 2020).

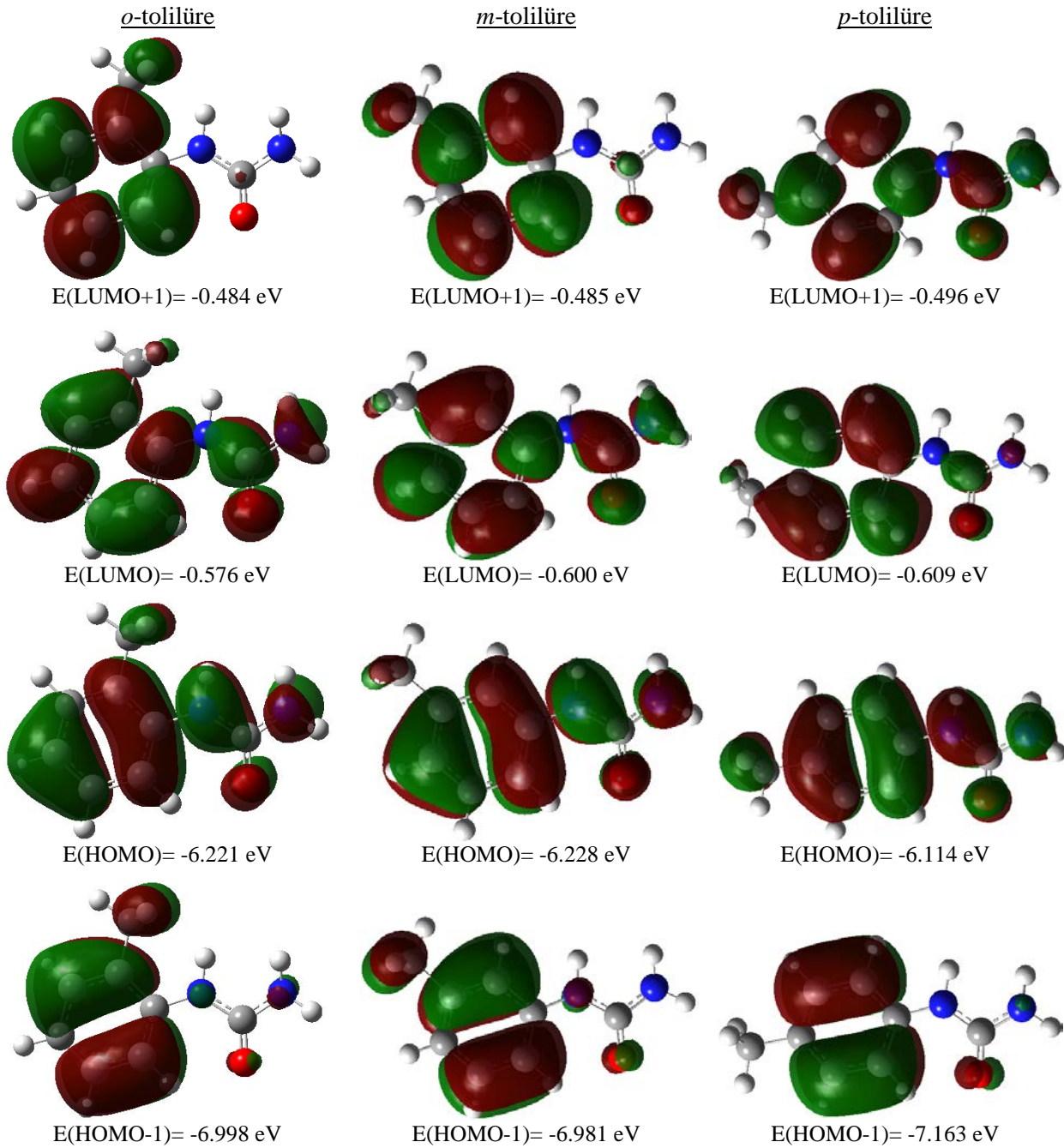
3.4. HOMO, LUMO ve UV-Vis. Analizi

Moleküllerin molekül içi elektronik geçişleri araştırmak için DMSO içinde hesaplanan UV-Vis. spektrumları Şekil 4'te gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 7, hesaplanmış UV-Vis. spektroskopik özellikleri göstermektedir. Hesaplanan dalgalıboylarına karşılık gelen elektronik geçişler için önemli katkıların yüzdeleri GaussSum 3.0.1 program paketi ile belirlenmiştir (O'boyle ve Ark., 2008). Tablo 7'de görüldüğü gibi her bir molekül için hesaplanmış olan geçişler, literatürdeki birçok urasil türevi için hesaplanmış elektronik absorpsiyon spektroskopik çalışmasındaki gibi HOMO→LUMO geçişine karşılık gelen dalgalıboyları $\pi\rightarrow\pi^*$ elektronik geçişine atanmıştır. Lawrence ve arkadaşları, *p*-tolilüre için elektronik geçiş değerlerini 239 nm ve 210 nm olarak rapor etmişlerdir (Lawrence ve Ark., 2012). En yüksek işgal edilen moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), kimyasal reaksiyonlarda önemli bir role sahiptir. HOMO'lar elektronlarla doldurulan donör gruplarıdır, LUMO'lar ise elektronlarla doldurulmamış alıcı gruplardır. İyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, kimyasal reaktivite, kinetik stabilite, polarize edilebilirlik, konjugasyon, kimyasal sertlik ve yumuşaklık, kimyasal stabilite, aromatiklik, kimyasal stabilite, elektronegatiflik ve elektrofiliklik indeksi gibi moleküler özelliklerin yanı sıra yük transferlerinin belirlenmesi için kullanılabilirler (Fukui, 1982; Öztürk ve Ark., 2018; Öztürk, 2019). DMSO içinde optimize edilmiş olan moleküller kullanılarak hesaplanan HOMO ve LUMO yüzeyleri Şekil 5'te verilmiştir. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre molekülleri için hesaplanan |HOMO-LUMO| enerji aralıkları sırasıyla; 5.505 eV, 5.628 eV ve 5.645 eV'dur. Şekil 5'te görüldüğü gibi HOMO orbitalleri çoğunluklu halkadaki π molekül



Şekil 4. a) *o*-, b) *m*- ve c) *p*-tolilürenin hesaplanan UV-Vis. spektrumları.

orbitalleri ve negatif değerlikli atomlar üzerinde yoğunlaşırken, LUMO orbitalleri çoğunluklu halkadaki anti- π molekül orbitalleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Moleküllerin HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri üzerindeki bu elektron lokalizasyonları $\pi\rightarrow\pi^*$ elektronik geçişlere neden olabilir.



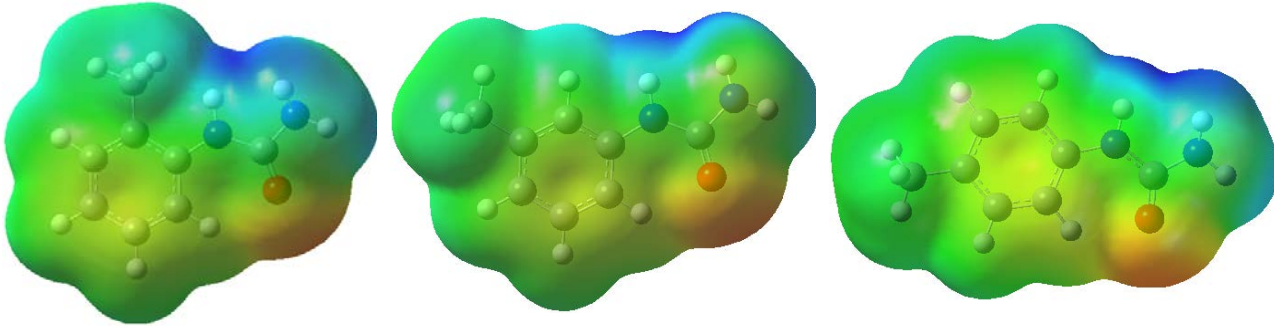
Şekil 5. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin hesaplanan orbital şekillenimleri.

Tablo 7. *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin hesaplanan UV-Vis. parametreleri.

	Dalgaboyu (λ) (nm)	Elektronik Geçiş	Uyarılma Enerjisi (eV)	Osilatör Şiddeti (f)	Temel Geçiş Katkıları
<i>o</i> -tolilüre	254	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.8900	0.0297	H→L+1 (70%), H-1→L (21%)
	241		5.1548	0.4242	H→L (85%)
<i>m</i> -tolilüre	254	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.8739	0.0184	H→L+1 (72%), H-1→L (22%)
	241		5.1377	0.4147	H→L (88%)
<i>p</i> -tolilüre	261	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.7544	0.0339	H→L (79%), H-1→L+1 (12%)
	242		5.1297	0.4982	H→L+1 (81%)

3.5. MEP yüzeyi analizi

Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, molekülün pozitif veya negatif yüklü reaktiflere karşı kimyasal reaktivitesini değerlendirmenin çok yararlı bir yoludur. MEP, bir molekülün kimyasal reaktivitesini, hidrojen bağı, moleküler arası ve molekül içi etkileşimlerini tanımlamak için çok yararlı bir yöntemdir. MEP'in üç boyutlu yük dağılımında mavi ile temsil edilen negatif elektrostatik potansiyel bölgeleri nükleofilik merkezler ve kırmızı ile gösterilen pozitif elektrostatik bölgeler elektrofilik merkezlerdir. Her üç yapının MEP yüzeyi, elektrofilik ve nükleofilik bölgelerini tanımlamak için gaz fazında belirtilen hesaplama düzeyinde hesaplanmış ve Şekil 6'da verilmiştir. Moleküllerin gaz fazındaki MEP haritalarının negatif bölgeleri beklendiği gibi oksijen atomları üzerinde lokalizedir ve elektron yoğunluğu değerleri *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, -0.06713 a.u., -0.06703 a.u., ve -0.06708 a.u.'dur. Benzer şekilde, pozitif bölgeler amin gruplarının hidrojen atomları üzerinde lokalize olmuşlardır.



Şekil 6. Sırasıyla *o*-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyleri.

4. Sonuçlar ve Öneriler

o-, *m*- ve *p*-tolilüre moleküllerinin yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri teorik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. 6-311++G(d,p) temel seti ile B3LYP yöntemleri kullanılarak teorik olarak hesaplanan bağ parametreleri, titreşim dalgasayıları, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları literatürden elde edilen deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Bunun yanı sıra, moleküllerin elektronik özelliklerini ortaya çıkarmak için HOMO-LUMO, UV-Vis. ve Moleküler Elektrostatik Potansiyel haritası incelenmiştir. Deneysel veriler ile hesaplanan sonuçların uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Özellikle, NH ve NH₂ grubu hidrojenlerinin deneysel ve hesaplanan ^1H kimyasal kaymaları arasındaki fark ve deneysel ve hesaplanan IR ve Raman spektrumlarındaki NH ve C=O titreşim modları arasındaki fark, moleküllerin kristal paket içerisinde moleküller arası etkileşime (N-H...Oⁱ) maruzken, hesaplanan değerlerin etkileşimin olmadığı, moleküllerin yalıtılmış gaz

fazlarından elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. *o*-tolilüre molekülünün 254 (H→L+1 (70%)) nm ve 241 (H→L (85%)) nm'de hesaplanan elektronik absorpsiyon dalgaboyları, *m*-tolilüre molekülünün 254 (H→L+1 (72%)) nm ve 241 (H→L (88%)) nm'de hesaplanan elektronik absorpsiyon dalgaboyları ve *p*-tolilüre molekülünün 261 (H→L (79%)) nm ve 242 (H→L+1 (81%)) nm'de hesaplanan elektronik absorpsiyon dalgaboyları $\pi\rightarrow\pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelmektedir. MEP haritalarında negatif bölgelerin oksijen atomları (*o*-, *m*- ve *p*-tolilüre için sırasıyla, -0.06713 a.u., -0.06703 a.u., ve -0.06708 a.u.) ve pozitif bölgelerin amin gruplarının hidrojen atomları üzerinde lokalize olması molekülün etkileşim bölgelerini doğrulamaktadır.

Kaynaklar

- A.D. Becke, (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652.
- AIST, (2017). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgibin/cre_index.cgi, (Erişim Tarihi: 15 Ekim 2020).
- Azarifar, D., & Golbaghi, M. (2016). Selective and facile oxidative desulfurization of thioureas and thiobarbituric acids with singlet molecular oxygen generated from trans-3, 5-dihydroperoxy-3, 5-dimethyl-1, 2-dioxolane. *Journal of Sulfur Chemistry*, 37(1), 1-13.
- Bellamy, L.J., (1975). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Brown, J. R., North, E. J., Hurdle, J. G., Morisseau, C., Scarborough, J. S., Sun, D., ... & Crew, R. M. (2011). The structure-activity relationship of urea derivatives as anti-tuberculosis agents. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 19(18), 5585-5595.
- Ciajolo, M. R., Lelj, F., Tancredi, T., Temussi, P. A., & Tuzi, A. (1982a). Structure analysis of two conformationally flexible sapidants, *o*- and *p*-tolylurea. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(11), 2928-2930.
- Ciajolo, M. R., Lelj, F., Tancredi, T., Temussi, P. A., & Tuzi, A. (1982b). Crystal Structure Analysis of meta-Tolylurea, A Flexible Bitter Compound. *Gazzetta Chimica Italiana*, 112, 429-431.
- Ciajolo, M. R., Lelj, F., Tancredi, T., Temussi, P. A., & Tuzi, A. (1983). Interaction of conformationally flexible agonists with the active site of sweet taste. A study of arylureas. *Journal of medicinal chemistry*, 26(7), 1060-1065.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, E., (1964). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., (2009). *GaussView*, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- DeVries, V. G., Bloom, J. D., Dutia, M. D., Katocs Jr, A. S., & Largis, E. E. (1989). Potential antiatherosclerotic agents. 6. Hypocholesterolemic trisubstituted urea analogs. *Journal of medicinal chemistry*, 32(10), 2318-2325.
- Ditchfield, R. (1974). Self-consistent perturbation theory of diamagnetism, *Mol. Phys.*, 27, 789-807.
- Frisch, M. J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., et al., (2009). *Gaussian 09*, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Fukui, K., (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 218, 747-754.
- Getman, D. P., DeCrescenzo, G. A., Heintz, R. M., Reed, K. L., Talley, J. J., Bryant, M. L., ... & Marr, J. J. (1993). Discovery of a novel class of potent HIV-1 protease inhibitors containing the (R)-(hydroxyethyl) urea isostere. *Journal of medicinal chemistry*, 36(2), 288-291.
- Giffney, C. J., & O'Connor, C. J. (1975). Substituent effects on the NMR spectra of substituted acetanilides and phenylureas. *Journal of Magnetic Resonance*, 18(2), 230-234.
- Jamroz, M. H. (2004). *Vibrational energy distribution analysis VEDA 4*, Warsaw Poland.
- Kashino, S., & Haisa, M. (1977). The crystal and molecular structure of phenylurea. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(3), 855-860.

- Kim, I. H., Morisseau, C., Watanabe, T., & Hammock, B. D. (2004). Design, synthesis, and biological activity of 1, 3-disubstituted ureas as potent inhibitors of the soluble epoxide hydrolase of increased water solubility. *Journal of medicinal chemistry*, 47(8), 2110-2122.
- Kim, I. H., Tsai, H. J., Nishi, K., Kasagami, T., Morisseau, C., & Hammock, B. D. (2007). 1, 3-Disubstituted ureas functionalized with ether groups are potent inhibitors of the soluble epoxide hydrolase with improved pharmacokinetic properties. *Journal of medicinal chemistry*, 50(21), 5217-5226.
- Kocyigit-Kaymakcioglu, B., Celen, A. O., Tabanca, N., Ali, A., Khan, S. I., Khan, I. A., & Wedge, D. E. (2013). Synthesis and biological activity of substituted urea and thiourea derivatives containing 1, 2, 4-triazole moieties. *Molecules*, 18(3), 3562-3576.
- Kojima, H., Numata, T., Tadaki, R., & Omokawa, H. (2010). PCR-based suppression subtractive hybridization analyses of enantioselective gene expression in root tips of wheat treated with optically active urea compounds. *Pesticide biochemistry and physiology*, 98(3), 359-369.
- Krähmer, H., Auler, T., Rosinger, C., Hagemester, H., & Drexler, D. (2003). *U.S. Patent No. 6,569,805*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Lawrence, N., Balasubramanian, V., Bhagwat, A. M., & Bhoir, S. I. (2012). Syntheses And Pharmacological Screening Of Bisarylureas, *Rasayan Journal Of Chemistry*, 5(1), 51-56.
- 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.
- London, F. (1937). Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques, *J. Phys. Radium*, 8, 397-409.
- O'boyle, N.M., Tenderholt, A.L., Langner, K.M. (2008), cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.*, 29, 839-845.
- Öztürk, N., Özdemir, T., Alpaslan, Y. B., Gokce, H., & Alpaslan, G. (2018). Experimental (FT-IR, Raman and NMR) and theoretical (B3LYP, B3PW91, M06-2X and CAM-B3LYP) analyses of p-tert-butylphenyl salicylate. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 2(1), 56-73.
- Öztürk, N., & Gökce, H. (2019). FT-IR, Raman, NMR, and DFT, TD-DFT/B3LYP Investigations of 1-(Benzyloxy) Urea. *Journal of Applied Spectroscopy*, 86(1), 138-146.
- Öztürk, N. (2019). Crystal structure, spectroscopic and electronic features of 6-(Chloromethyl) uracil. *Journal of Molecular Structure*, 1193, 468-476.
- Patil, M., Poyil, A. N., Joshi, S. D., Patil, S. A., Patil, S. A., & Bugarin, A. (2019). Synthesis, molecular docking studies, and antimicrobial evaluation of new structurally diverse ureas. *Bioorganic chemistry*, 87, 302-311.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., (2009). *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole Cengage Learning, USA.
- Runge, E., Gross, E.K.U., (1984). Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 997-1000.
- Sergeev, A. G., Artamkina, G. A., & Beletskaya, I. P. (2003). Variation of xantphos-based ligands in the palladium-catalyzed reaction of aryl halides with ureas. *Russian journal of organic chemistry*, 39(12), 1741-1752.
- Shweta, V., Riaz, H., & Neha, K. (2013). Synthesis of phenyl urea derivatives and their evaluation as antihyperglycaemic agents. *Indo. Global. J. Pharm. Sci*, 3, 33-39.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., (2005). *Spectroscopic Identification of Organic Compound*, 7th ed., John Wiley & Sons, USA.
- Stuart, B.H., (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*, JohnWiley & Sons, England.
- Umadevi, P., Deepti, K., Srinath, I., Vijayalakshmi, G., & Tarakaramji, M. (2012). Synthesis and in-vitro antibacterial activity of some new urea, thiourea and thiosemicarbazide derivatives. *Int J Pharm Pharm Sci*. 2012; 4: 379-383.
- Wolinski K., Hinton, J.F., Pulay, P., (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8251-8260.
- Yavuz, S., & Yıldırım, H. (2013). Ferrocene derivatives carrying urea, thiourea, and sulfonamide moieties: synthesis and evaluation of antibacterial and antifungal activities. *Journal of Chemistry*, 2013.

Fındık Kırma Yöntemleri ve Fırlatarak Kırma Hız Analizi

Mustafa Serkan ABDÜSSELAM^{1*}, Mükrimin Şevket GÜNEY²

Öz

Fındık kabuk kırma işlemi veya genel anlamıyla sert kabuklu yemişlerde kabuk kırma yöntemleri darbeye kırma, sıkıştırarak basma kuvvetiyle kırma, vakum basıncıyla kırma, sert ince bıçaklarla keserek kırma, sıkıştırıp ovalayarak kırma ve fırlatıp çarptırarak kırma yöntemleri olarak sınıflandırılabilir. Bu çalışmada tombul cins fındığı tüp içinde kontrollü olarak hızlandırarak kırma işlemi amaçlanmıştır. Şeffaf boru/tüp içinde frekans kontrollü devir sayısı ayarlanabilen radyal fan cebri üflemeyle tüp içinde akışı sağlanan fındığın belli aralıklarda hızı ölçülmüş ve denemeler sonucunda diğer kırma yöntemleriyle rekabet edebilecek bir sistem geliştirilmiştir. Geliştirilen prototip ek araştırmalarla desteklenmiş fırlatarak kırma sistemi endüstriyel üretime uygun hale gelebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Fındık kırma, Fırlatarak Kırma, Hız Analizi.

Hazelnut Cracking Methods and Throwing Breaking Speed Analysis

Abstract

Hazelnut shell crushing methods, or in general terms, shell crushing methods in nuts can be classified as crushing by impact, crushing by compression force, breaking by vacuum pressure, breaking by cutting with hard thin blades, crushing by crushing and rubbing, and by throwing and knocking. The aim of this study is to break the chubby type hazelnut by accelerating it in a tube in a controlled manner. The speed of the hazelnut, flowing through a tube with radial fan blowing, was measured at certain intervals, and as a result of the trials, this system has been developed to compete with other crushing methods. In the form of supporting the prototype with additional research, the throwing crushing system will become suitable for industrial production.

Keywords: Hazelnut Cracking, Throwing Breaking, Speed Analysis.

¹Giresun Üniversitesi, Bilgisayar ve Öğretim Teknolojileri Eğitimi Bölümü, Giresun, Türkiye, mustafa.serkan@giresun.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, ms.guney@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-3253-7932> ²<https://orcid.org/0000-0002-7481-5072>

1. Giriş

Hızlı nüfus artışı, niteliksiz yerleşim alanlarının genişlemesi, tüketim alışkanlıkları gibi faktörler sağlıklı ve dengeli beslenme konusunu öne çıkarmaktadır. Sözü edilen yapı sorunları da birlikte getirmektedir. Özellikle birinci sınıf sulanabilir araziler bu manada oldukça değerli olmaktadır. Ordu, Giresun ve Trabzon vilayetlerinde fındık tarımı uzun yıllardan bu yana yapılmaktadır. Bu şehirleri içine alan Doğu Karadeniz Bölgesi coğrafi yapısı bakımından engebeli ve yüksek engebeli arazilerden oluşmaktadır, dolayısıyla birinci sınıf sulanabilir arazi değildir. Bu tarz arazi yapısında tarımsal üretim olanakları fındık, çay ve kivi gibi ürünlerle sınırlı kalmaktadır. Bu bölgede sürdürülebilir fındık tarımının sağlanması önem arz etmektedir (Güner ve Güney, 2018).

Fındık işleme süreçleri ise genellikle büyük ölçekli işletmeler yoluyla yapılmaktadır. İşletme kapasiteleri oldukça yüksektir. Sektörde faaliyet gösteren firmalar genellikle tekel oluşturan alıcılar vasıtasıyla yönlendirilmektedir. Bu firmalar son ürüne şekil vermektedirler ve ara işlemlerdeki etkinlik, işletme maliyetlerindeki azatlımlar ve ürün zayıflığı gibi faktörler derinlemesine incelenmemekte, sistem üzerinde nitelikli dokunumlar ve araştırmalar eksik kalabilmektedir. Bu çalışmada, fındık kırma süreçleri incelenerek özellikle fırlatarak kırma yöntemleri tanıtılmış ve süreç esnasında oluşan hava hızları deneysel olarak belirlenerek öngörüler ortaya konulmuştur.

Kabuklu yemişleri, kabuk sertliklerine göre yumuşak, orta ve sert kabuklu olarak adlandırılmak mümkündür. Fındık, Ceviz, Badem, Antep Fıstığı gibi sert kabuklu yemişler bozulmadan uzun süre saklanabilmektedir. Bu nedenle ve besin değerleri bakımından insanoğlunun ve diğer canlıların evrimsel süreçte milyonlarca yıldır bol miktarda tükettiği bir besin grubu olmaktadır. Sert kabuklar kırılırken içindeki yemişi ezip un ufak etmeyecek şiddette bir kuvvet ve /veya yöntem uygulamak gerekmektedir (Kınıkoğlu, 2015). Kabuklu yemiş kırma sistemleri genel itibarıyla manuel ve dış güç kullanımlı sistemler olarak sınıflandırılabilir (Hussain ve ark., 2018). Endüstriyel fındık kırma sistemi ilave ön ve son işlemlerde beraberinde gerektirmektedir. Bunlar sırasıyla kalibrasyon, kırma, kabuk ayırma, iç fındık kalibrasyonu ve iç fındığın seçilmesi aşamalarından oluşmaktadır (Özdemir ve Özilgen, 1997). Fındık kırma olarak adlandırılan, fındığın iç kısmının kabuğundan ayrılması süreci işleme maliyetlerini ve ürün kalitesini yakından etkilemektedir (Güner, Dursun ve Dursun, 2003). Kırma esnasında fındık içinden parça kopması "vurgun" olarak adlandırılmaktadır. Bu ise fındığın lipid temelli zengin besin içeriğinde bozulmaya neden olmaktadır (Ghirardello ve ark., 2013). Ayrıca vurgun sonucunda raf ömrü ve fındık yağı gibi elde edilecek diğer nihai ürün kalitesi de olumsuz etkilenmektedir. (Arjun, Girish, Nagaraju ve Sridhar, 2016; Delprete ve Sesana, 2014).

Pratik uygulamada var olan sistemleri vurarak darbeye kırma, sıkıştırarak basma kuvvetiyle kırma, vakum basıncıyla kırma, sert ince bıçaklarla keserek kırma, sıkıştırıp ovalayarak kırma ve

fırlatıp çarptırarak kırma olarak ayrıştırılabilmektedir. Bunlar arasında sıkıştırıp ovalayarak kırma yaygın uygulanan yöntemdir ve endüstriyel kullanımı uzun yıllardır mevcuttur. Ancak ölçeği bakımından büyük ölçekli işletmelere uygundur, bilindiği gibi büyük ölçekte işletmelerin girdi maliyetleri daha yüksektir. Bu ise rekabetçi fiyat oluşumuna olumsuz etki etmektedir. Kısaca bu sistem küçük ve orta işletmelerin rekabetine izin vermemektedir. Bu çalışmada yapısal olarak çok karmaşık olmayan, diğer ön ve son işlemlere daha az gereksinim duyan, işletme maliyetleri bakımından da avantaj oluşturabileceği öngörülen fırlatarak kırma sistemleri üzerinde durulmaktadır. Bu sistemlerde kırma çenesi veya plakasına ulaşmadan hemen önceki fırlatma hızları belirlenmektedir. Bu amaçla gerekli deney düzenekleri oluşturulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Fırlatarak kırma cebri fan üflemeyle bir boru veya tüp içinde kontrollü olarak hızlandırılan ürünün boru çıkışında sert bir yüzeye çarptırılması ile sağlanmaktadır. Bu sert yüzey bir metal plaka olabilmektedir. Çarpan ürünün zarar görmeden biriktirilmesi sağlanmalıdır.

Bu çalışmada kullanılan ürünler tombul cins fındıklardır. Yetiştikleri iklim bakımından sahil şeridinde ait denizden yüksekliği 110-160 metre olan Ordu ili Öceli köyünden temin edilmiştir. Kullanılan ürünlerin çap büyüklükleri 11-13 mm olarak tespit edilmiştir. Fırlatma ve ürün hızlandırma işlemleri yüksek basınçlı radyal fan vasıtasıyla uygulanmıştır.

2.1. Deney Düzenegi

Elektrik motoruna direkt akuple 3 fazlı 2 kW motor güçlü radyal fan tercih edilmiştir. Bu güçteki bir fanı tek fazlı şebekeden güç alarak üç fazlı tahrik yapabilen, kademesiz biçimde üfleme hız ayarı yapabilen invertör kullanılmıştır. Fan çıkışında ürün yüklemeyi mümkün kılacak biçimde tasarılanan yükleme ağızı oluşturulmuştur. Yüklenen ürünün hızlanmasını temine yönelik 30 mm çapında ve 2 metre uzunluğunda şeffaf üfleme borusu mevcuttur. Boru çıkışında çarpma çenesi olarak kullanılan bir plaka yerleştirilmiştir. Boru boyunca fandan itibaren 90, 140 ve 190 cm mesafede olacak şekilde ürünün şeffaf borular içinden geçişini algılayan sensörler yerleştirilmiştir. Ürünün bu sensörlerden geçiş zamanları kullanarak ortalama hızlar belirlenmektedir. Bu ortalama hızlardan yola çıkarak çarpma anındaki ürün hızı belirlenebilmektedir. Deney düzenegi Şekil 1 de verilmektedir.

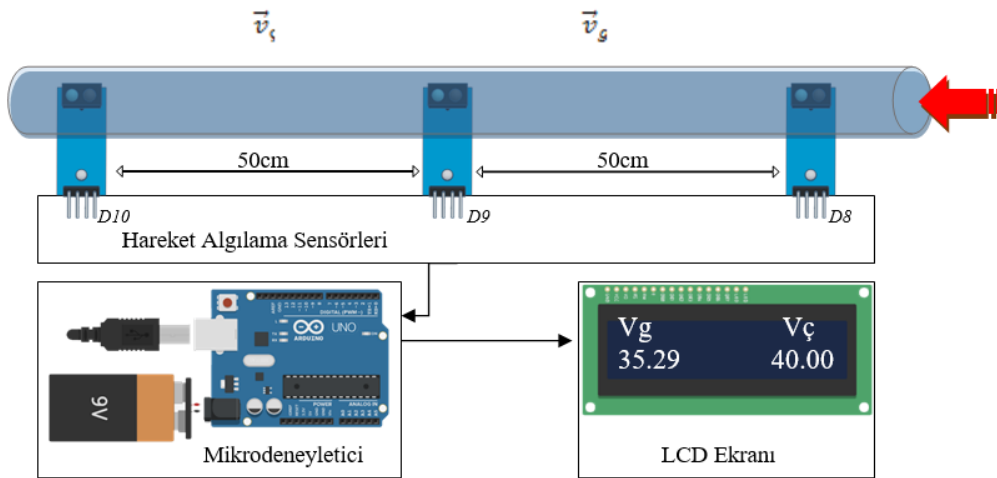
2.2. Deney Presedürü

Fırlatma işlemi için öncelikle radyal fan invertör üzerinden çalıştırılmıştır. Belirli bir hava hızına ulaşıldığında ürünler yükleme nozulundan içeriye gönderilmiştir. Öncelikle 30 mm çapındaki boru içinde ürünlerin sürüklenme hızlarının aşılması hedeflenmiştir. Bu sağlandıktan sonra fan hızı aşama aşama artırılarak ve her hızda bir ürün gönderilerek fırlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hızlar artarken ve kayıt edilirken fırlatma sonucunda kabuk kırılmanın başladığı invertör frekansları belirlenmiştir. Kırılma başlamasına rağmen ürünler verilirken hızlar bir miktar daha artırılarak testler sürdürülmüştür. Bu esnada fındık içlerinde vurgun, yarılmalara ve parçalanmaların başladığı hızlar belirlenmiştir. Bu belirlenen hızlar arasında fırlatarak kırılmanın optimum olacağı değerler ortaya çıkarılmıştır.

2.3. Modelleme

Sistemin elektronik tasarımı donanım ve yazılım olmak üzere iki bölümde incelenmektedir. Donanım mikrodeneleyici, hareket algılama sensörleri ve LCD ekranı kullanılarak oluşturulmuştur. Yazılım bölümünde ise bu donanımlar aracılığıyla üfleme borusunda hareket eden nesnenin algılanarak tüpten nesnenin giriş ve çıkış hızlarının hesaplanması gerçekleştirilmektedir.

Araştırmada geliştirilen sistemin öncelikle mekanik bölümü tamamlanmış, ardından hazırlanan mekanik parçaların üzerine mikrodeneleyici ve sensörler yerleştirilmiştir. Son aşamada ise amaçlanan fonksiyonları gerçekleştirmek amacıyla sistem programlanmış ve sınanmıştır. Sistemin genel yapısı Şekil 1’de görselleştirilmiştir.



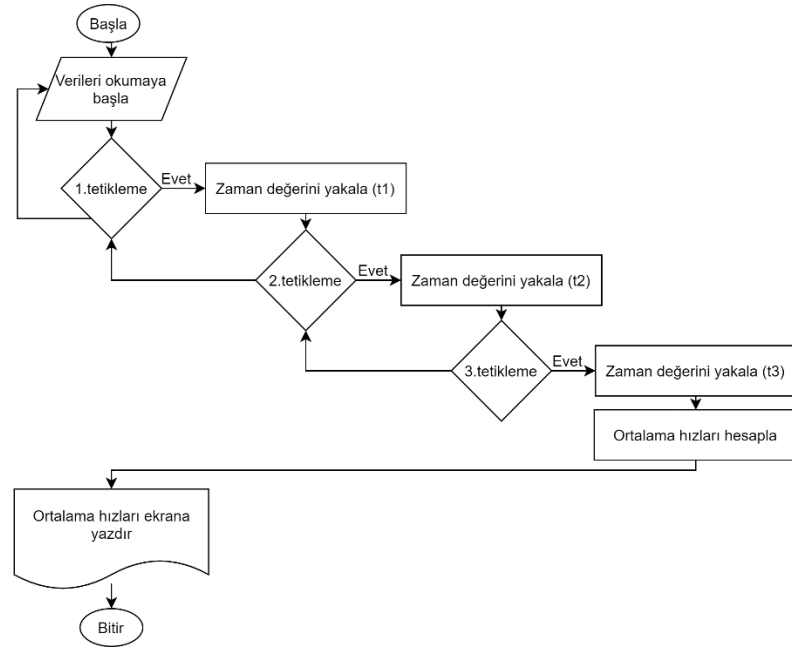
Şekil 1. Sistemin Genel Diyagramı.

Sistemin genel diyagramı incelendiğinde üfleme borusundan bir nesne girişi gerçekleştiğinde hareket algılama sensörleri tetiklenmektedir. Sensörlerin tetiklenmeleri arasındaki süre farklılıkları mikroişlemci tarafından hesaplanmaktadır. Her iki sensör arasında sabit tutulan uzaklık (50 cm) ile süre farklılıkları, ortalama hız formülü (1) kullanılarak hesaplanmış ve nesnenin giriş çıkış hız ortalamaları LCD ekranında yazdırılmıştır.

$$\vec{v}_{ort} = \frac{\sum \Delta x}{\sum t} \quad (1)$$

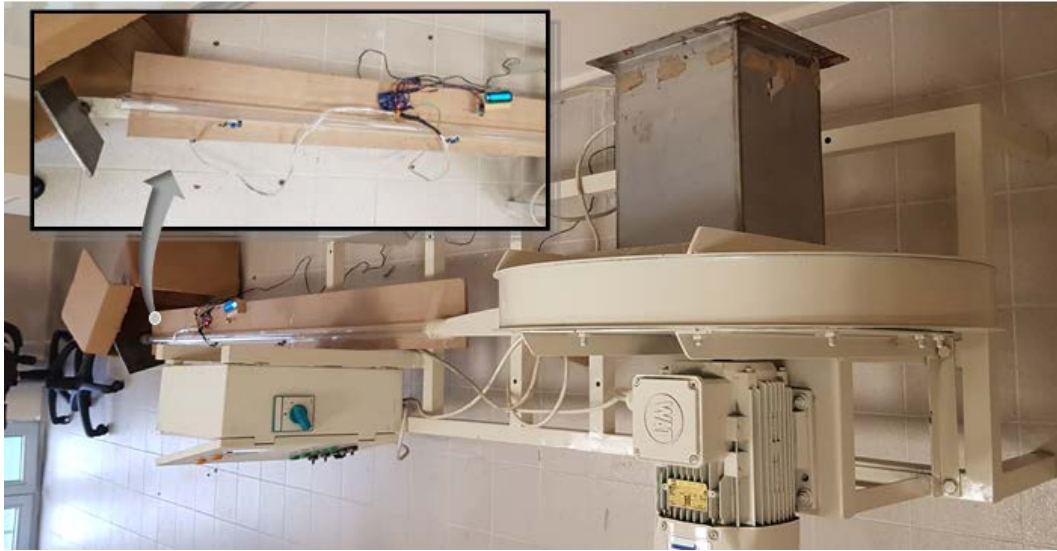
Sistem kapsamında kullanılan Arduino Uno mikrodenetleyici ATmega328P işlemcisi temelli bir karttır. Bu kart hem dijital hem de analog giriş/çıkış pinleri barındırmaktadır. Giriş gerilimi 7-12V, çalışma gerilimi ise 5,5V'dir. USB kablosu ile programlanabilen bu kart istendiğinde AC-DC adaptörü ya da 9V pille çalıştırılabilmektedir. Hareket algılama kısmında mesafeyi ve hareketi algılayan android uyumlu kızılötesi A1H8X modülü kullanılmıştır. Bu modül, kızılötesi LED ve foto dirençten oluşan TCRT5000 kızılötesi yansıma sensörü, LM393 komparatör entegresi ve bir potansiyometreden oluşmaktadır. Bu modül üzerinde kızılötesi alıcı ve verici bulundurmaktadır. Modül, karşı yüzeye kızılötesi ışık yayarak geri yansıyan ışın parlaklığını foto direnç üzerinden ölçmektedir. Ölçümler dijital ve analog değerler olarak alınabilmektedir. Dijital çıkış kullanımı durumunda elde edilen değerler 0 ve 1'dir. Modül üzerinde bulunan potansiyometre ile kalibrasyon yapılabilmekte ve tetikleme mesafesi 0,2mm ile 15mm arasında ayarlanabilmektedir.

Geliştirilen sistemin yazılımında üç hareket algılama sensöründen elde edilen veriler değerlendirilmektedir. Her üç sensör birbirinden 50cm uzaklıkta sıralı bir şekilde şeffaf bir yapıda olan üfleme tüpüne dik bir açı ile yerleştirilmiştir. Böylece üfleme tüpünün içinden geçecek olan nesnenin hareketlerinin tespiti için en iyi konum belirlenmiş olmaktadır. Deneyde her bir tetikleme anı bir değişkene atanarak nesnenin tüp girişinde ve çıkışındaki ortalama süreleri elde edilmiştir. Yazılımda kurgulanan algoritmanın akış şeması Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Algoritmanın akış şeması.

Bu kapsamda gerçekleştirilen sistem ile farklı hava hızlarında denemeler yapılmış ve kabuğunun kırılması için fırlatılan fındığın son durumu kayıt altına alınmıştır. Şekil 3'te geliştirilen sistemi görseli sunulmuştur.



Şekil 3. Geliştirilen sistemin görseli.

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışma Tombul fındıklar incelenerek yürütülmüştür. Fırlatarak kırma yönteminde belirlenen hızlar bu cins fındıklar için belirlenmiştir. Fındıklar türleri bakımından kabuk kalınlıkları ve sertliklerinde farklılıklar göstermektedir. Ayrıca aynı tür fındıklar arasında kabuk nitelikleri (kalınlık,

sertlik vb.) bakımından da farklılıklar gözlenmektedir. Diğer yandan kırma amaçlı kullanılan plaka veya kırıcı levhanın malzemesi, sertliği, yüzey pürüzlülüğü, çarpma açısı vb. faktörlerde kırma sürecindeki niteliği etkilemektedir. Burada hedeflenen diğer kırma sistemleriyle rekabet edebilir özellikte, küçük ve orta büyüklükte işletmelere de uygun bir sistem oluşturmaya yönelik başlangıç çalışmalarının ortaya konulmasıdır. Böyle bir sistemden beklenenler olarak; ürünlerdeki vurgun tabir edilen zararların azaltılması, kırma sonu kabuk açma oranlarının yükselmesi, enerji sarfiyatı bakımından diğer sistemlere göre avantajlı durum tesisi gibi özellikler sıralanabilmektedir. Bu çalışmada, efektif bir kabuk kırma ve kabuktan ayrılma süreci için gerekli ortalama çarpma hızı 40 m/s olarak belirlenmiştir. Ayrıca ürünün sürüklendiği hava huzmesinin hareketinin çok kısıtlanmadan uygun büyüklükte bir boru içinde olması gerektiği anlaşılmaktadır. Diğer yandan ürünün sürüklenerek hızlanmasına yetecek uzunlukta bir boru veya akış kanalı düzeneği oluşturulması gerektiği öne çıkmaktadır.

Bu denemelerin sonuçları üç farklı durum altında sınıflandırılabilir. Birinci durum, fırlatılan fındığın kabuğunun kırılmaması, ikinci durum fındık içine zarar vermeden kabuğundan ayrılması, son durum ise fındık kabuğu kırılrsa da iç fındığa zarar gelmesidir. Ürünün bu üç durumdan hangisinde olduğu hava hızına bağlıdır.. Hesaplamalar sonucunda araştırma kapsamında amaçlanan ikinci durumun oluşması için üfleme borusunun çıkış hızının ortalama 40m/s olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu durumlar Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Süreç kapsamında fındık kabuğu ve içi durumları.

Durum	Çıkış Ortalama Hız	Fındık Kabuğu	Fındık İçi
1	< 40m/s	Zarar Gördü	Zarar Gördü
2	~ 40m/s	Zarar Görmedi	Zarar Görmedi
3	> 40m/s	Zarar Görmedi	Zarar Gördü

4. Sonuçlar ve Öneriler

Kırma sistemleri sınıflandırılmak istendiğinde darbeye kırma, sıkıştırarak basma kuvvetiyle kırma, vakum basıncıyla kırma, sert ince bıçaklarla keserek kırma, sıkıştırıp ovalayarak kırma ve fırlatıp çarptırarak kırma yöntemleri olarak ayrıştırılabilmektedir. Bunlar arasında sıkıştırıp ovalayarak kırma yaygın uygulanan yöntemdir ve endüstriyel kullanımı uzun yıllardır mevcuttur. Bu sistemler genellikle kırma değirmenleri olarak adlandırılmaktadır ve kırıcı taş olarak doğal taş malzemeler tercih edilmektedir. Ancak bu sistemlerin kırma kapasiteleri oldukça yüksektir ve kırıcı taş büyüklüğüne göre 1-2 ton/saat kırma kapasiteleri söz konusudur. Kullanılan taş çapları genellikle 1.200 mm değerindedir. Ağır ve hantal sistemlerdir. Ayrıca verilen kapasite değerlerinden anlaşılacağı üzere küçük ve orta büyüklükteki işletmelere uygun değildir. Bu sistemlerde mutlaka

değirmene girmeden önce ürüne çap büyüklük sıralaması yapılması gerekmektedir. Bu sistemlerde geniş hacim işgal eden hantal sistemlerdir. Fırlatarak kırma sistemlerinde ön büyüklük sıralaması yapma gereksinimi yoktur. Sistemin geliştirilmesine yönelik olarak bazı tamamlayıcı çalışmalara ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Öncelikle farklı büyüklükteki ürünün aynı çaptaki boru veya akış kanalı içinde hızlanma farklılaşmasının izlenmesi, daha sonra farklı cins fındıkların ideal çarpma hızlarının belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca çarpma plakası malzeme ve sertliğinin değişimi ile ideal çarpma hızlarının belirlenmesi, çarpma plakası pozisyonlanma açısının (kısaca çarpma açısı olarak adlandırılabilir) belirlenmesi ve çarpma plakası yüzey pürüzlülüğünün ideal çarpma hızına etkisi de belirlenmelidir. Yapılmış olan bu temel çalışma yukarıda sıralanan ek araştırmalarla desteklendiğinde fırlatarak kırma sistemi endüstriyel kullanıma uygun ürün haline getirebilecek, küçük ve orta büyüklükteki işletmeler için yeni ufuklar açabilecektir.

Teşekkür

Çalışmanın altyapısına vermiş olduğu desteklerden dolayı Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine, çalışmaya sağlamış olduğu bilimsel katkılarından dolayı Dr.Öğr.Üyesi Faruk GÜNER'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Arjun, S., Girish, G., Nagaraju, V. D., & Sridhar, B. S. 2017. Physico-fracture characteristics of Makhana (*Euryale ferox*) seeds. *International Journal of Food Properties*, 20(sup2), 1204-1209. doi: 10.1080/10942912.2016.1214843
- Delprete, C., & Sesana, R. 2014. Mechanical characterization of kernel and shell of hazelnuts: Proposal of an experimental procedure. *Journal of Food Engineering*, 124, 28-34. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.09.027
- Ghirardello, D., Contessa, C., Valentini, N., Zeppa, G., Rolle, L., Gerbi, V., & Botta, R. 2013. Effect of storage conditions on chemical and physical characteristics of hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Postharvest Biology and Technology*, 81, 37-43. doi: 10.1016/j.postharvbio.2013.02.014
- Güner, F., & Güney, M. Ş. 2018. Situation analyses of hazelnut sector, the necessity and classification of harvesting machines. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 6(9), 1141-1147. doi: 10.24925/turjaf.v6i9.1141-1147.1926
- Güner, M., Dursun, E., & Dursun, I. G. 2003. Mechanical behaviour of hazelnut under compression loading. *Biosystems Engineering*, 85(4), 485-491. doi: 10.1016/S1537-5110(03)00089-8
- Hussain, S. Z., Ammatullah, B., Kanojia, V., Reshi, M., Naseer, B., & Naik, H. R. 2018. Design and development of technology for walnut cracking. *Journal of Food Science and Technology*, 55(12), 4973-4983. doi: 10.1007/s13197-018-3435-0
- Kınıkoğlu M. 2015. Kabuklu Kuruyemişler. Retrieved from: <http://www.doktormurat.net/makale/1272/kabuklu-kuruyemisler>
- Özdemir, M., & Özilgen, M. 1997. Comparison of the quality of hazelnuts unshelled with different sizing and cracking systems. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 67(3), 219-227. doi: 10.1006/jaer.1997.0163.