



GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Gümüşhane University Journal of Science and Technology Institute

GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YAYINI

PUBLISHED BY GÜMÜŞHANE UNIVERSITY SCIENCE AND TECHNOLOGY INSTITUTE

ISSN 2146 - 538X

CİLT / VOLUME: 11

SAYI / ISSUE : 1

YIL / YEAR : 2021

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

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



EBS CO



ULAKBİM TR DİZİN



Gümüşhane University Journal of Science and Technology Institute

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Published by Gümüşhane University Science and Technology Institute

Cilt/Volume: 11 Sayı/Issue: 1 Yıl/Year: 2021

Üç ayda bir yayımlanır/ *Published four times a year*

ISSN 2146-538X



Sahibi / Owner

Prof. Dr. Halil İbrahim ZEYBEK

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Adına

On the behalf of Gümüşhane University Science and Technology Institute

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü / Editor in Chief

Dr. Öğr. Üyesi Hasan Tahsin BOSTANCI

Baş Editör / Executive Editor

Doç. Dr. Serhat DAĞ

Editörler / Editors

Prof. Dr. Ferkan SİPAHİ

Prof. Dr. Mehmet MERDAN

Prof. Dr. Salim Serkan NAS

Prof. Dr. Necati ÇELİK

Prof. Dr. Bahri BAYRAM

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Doç. Dr. Enver AKARYALI

Doç. Dr. Selçuk ALEMDAĞ

Doç. Dr. Fatih DÖNER

Doç. Dr. Melih OKCU

Doç. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU

Doç. Dr. İbrahim TURAN

Dr. Öğr. Üyesi. Bülent AKAR

Dr. Öğr. Üyesi Onur ARAZ

Dr. Öğr. Üyesi Özkan BİNGÖL

Dr. Öğr. Üyesi Lale CONA

Dr. Öğr. Üyesi Recep ÇAKMAK

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Ali GÜCER

Öğr. Gör. Salih TÜRK

Dergi Sekreteryası / Secretary

Arş. Gör. Şener ALİYAZICIOĞLU

Arş. Gör. İlker ERKAN

Arş. Gör. H. İbrahim YÜKSEK

Yayın Türü / Publication Type

Yaygın süreli ve hakemli/ Common term and refereed

Yayın Tarihi / Publication Date

15 / 01 / 2021

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



Yayın Danışma Kurulu / Editorial Advisory Board

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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Ela ERTUNÇ	Arazi toplulaştırma projelerinde parsel şekil değişiminin nicel değerlendirmesi: Konya ili Çumra ilçesi Abditolu mahallesi örneği <i>Quantification of changes in the shape of parcels in land consolidation: example from Abditolu district of Çumra town of Konya province</i>	1
Feyza İÇOĞLU AKSAKAL	Ziram'ın Daphnia magna Straus üzerine toksik etkisinin, antioksidan enzim aktivitesi ve antioksidan sistemle ilişkili genlerin ekspresyonu kullanılarak değerlendirilmesi <i>Evaluation of the toxic effect of Ziram on Daphnia magna straus using antioxidant enzyme activity and expression of antioxidant system related genes</i>	11
Medine GÜLLÜCE Mükerrerem KAYA Güzin KABAN Mehmet KARADAYI Burak ALAYLAR Aybike KAMILOĞLU Ceyda IŞIK Kübra FETTAHOĞLU	Potential bacteriocinogenic lactic acid bacteria from pastırma <i>Pastırmadaki potansiyel bakteriyosinogenik laktik asit bakterileri</i>	19
Yasin YAKAR Hüseyin ARSLAN Aynur BİLMEZ ÖZÇINAR	Siirt ekolojik şartlarında ikinci ürün olarak yetiştirilen bazı susam (sesamum indicum, l.) genotiplerinin yağ asidi kompozisyonlarının belirlenmesi <i>Determination of fatty acid compositions of some sesame (sesamum indicum, l.) genotype grown as second crop in Siirt ecological conditions</i>	27
Cenk ALBAYRAK Yiğit MAHMUTOĞLU Kadir TÜRK	Sualtı kablosuz optik haberleşme kanalının Monte Carlo tabanlı ışım transfer denklemi ile modellenmesi <i>Modeling of underwater wireless optical communication channel by Monte Carlo based radiative transfer equation</i>	34
Muammer ÖZBEK Siddik ŞENER	Tarihi Fil Köprüsü'nün yapısal ve dinamik özelliklerinin incelenmesi <i>Investigation of the structural and dynamic properties of Historical Fil Bridge</i>	47
Tarkan KOCA Serbay Ali BUDAK	Kanatçıklı iç borulu dikey ısı değiştiricilerinde ısı transferi ve basınç düşümü analizi <i>Analysis of heat transfer and pressure drop in vertical heat exchangers with finned inner pipe</i>	62
Veysel GÜMÜŞ Alaattin SEVEN Oğuz ŞİMŞEK	Eğimli kritik altı açık kanal akımının sayısal modellemesi <i>Numerical modelling of sloped sub-critical open channel flow</i>	73
Murat BOSTANCIOĞLU	Mekanistik ampirik esnek üstyapı tasarım modellerinin tabaka kalınlık ve rijitlik oranlarına bağlı olarak karşılaştırılması <i>Comparison of mechanistic empirical flexible pavement design models based on layer thickness and stiffness ratios</i>	91
Mehmet SÖNMEZ	Analysis of multi-pulse modulation techniques for visible light communication systems <i>Görünür ışık haberleşme sistemleri için çoklu darbeli modülasyon tekniklerinin analizi</i>	103
Togayhan KUTLUK	Mikroalg yağının lipaz katalizli hidroliz tepkimesine etki eden proses parametrelerinin istatistiksel yöntemle optimizasyonu <i>Statistical optimization of hydrolysis reaction process parameters by lipase catalysis of microalgae oil</i>	111
Aslı BORU İPEK Ayşe Tuğba DOSDOĞRU Rızvan EROL	Duygu analizi ve yapay sinir ağı kullanılarak envanter rotalama problemi için talep tahmini <i>Demand forecasting for inventory routing problem using artificial neural network and sentiment analysis</i>	126

Handan UYSAL Hatice ÇELİK	Drosophila melanogaster'in farklı soylarında astaksantin'in in vivo kronik etkilerinin belirlenmesi <i>Determination of in vivo chronic effects of astaxanthin in different strains of Drosophila melanogaster</i>	135
Kader DAĞCI KIRANŞAN Ezgi TOPÇU	P-nitrofenol'ün elektrokimyasal yöntemle belirlenmesi için esnek ve müstakil PtCu ile modifiye edilmiş grafen esaslı kağıt <i>A flexible and self-standing PtCu modified graphene-based paper for detection of p-nitrophenol with electrochemical method</i>	147
Eda Feyza AKYÜREK Kadir GELİŞ Mehmet YOLADI	Farklı gölgeleme durumlarının fotovoltajik panel karakteristiği üzerine etkisi <i>Effect of different shading situations on photovoltaic panel characteristics</i>	161
Nilay SUBAŞ Ayça ÇAKMAK PEHLİVANLI	İkili parçacık sürü optimizasyonu ve destek vektör makinelerinin hibrit kullanımı ile ilaç keşfi için özellik seçimi <i>Feature selection for drug discovery with hybrid usage of binary particle swarm optimization and support vector machines</i>	169
Göksal BİLGİCİ	Kısıtlanmasız k – Fibonacci ve k – Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları <i>Unrestricted k – Fibonacci and k – Lucas generalized quaternions</i>	179
Volkan ÇAKIR	Yeni periferik tetra-(E)-4-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akrilil)fenoksi) substitüe metallsiz ve metalli ftalosyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu <i>Synthesis and characterization of novel peripherally tetra-(E)-4-(3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acryloyl)phenoxy) substituted metal-free and metallophthalocyanines</i>	189
Sezai KUTUK Tuba KUTUK SERT	Nanopartikül kolemanit mineralinin ısı özellikleri ve uygulamada sağlayacağı kazanımlar <i>Thermal properties of nanoparticle colemanite mineral and its advantages in application</i>	198
Utkay DÖNMEZ Murathan SEVİM Hacer NOZOĞLU Cuma Yaşar NACAR Doğan AKGÜL Abdulkadir ERSOY	Polipropilen esaslı meltblown nonwoven kumaşların üretim koşullarının değiştirilmesi ile bazı özelliklerinin incelenmesi <i>Investigation of some properties of polypropylene based meltblown nonwoven fabrics by changing the production conditions</i>	209
Mehmet Soner ENGİN Selin KALKAN Mustafa Remzi OTAĞ	Kırmızı hevhulma (Lythrum salicaria L.) bitkisinin toplam fenolik bileşik tayini ile antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerinin belirlenmesi <i>Determination of total phenolic compound, antioxidant and antimicrobial activities of purple loosestrife (Lythrum salicaria L.) plant</i>	219
Şahsene ALTINKAYA	Analitik fonksiyonlar teorisinde Pascal tipi dağılım serileri ile uygulamaları üzerine bir çalışma <i>A study on the Pascal type distribution series with applications in analytic function theory</i>	229
Fulya Esra CİMİLLİ ÇATIR	Grafen oksitini modifiye Hummers yöntemi ile sentezi ve film olarak Al/GO/n-InP diyot performansına etkileri <i>Synthesis of graphene oxide by modified Hummers method and its effects on Al/GO/n-InP diode performance as interlayer film</i>	235
Aslıhan KURNUÇ SEYHAN Anıl BADEM	Erzincan ili hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik biyogaz tesisi senaryoları <i>Biyogas plant scenarios for evaluating biogas potential from animal waste of Erzincan province</i>	245
Nazlı YAZICI GÖZÜTOK	$\Gamma_0(2^5 p^2)$ nin normalizasyonunun alt yörüngesel graflarındaki dörtgenler <i>Quadrilaterals in the suborbital graphs of the normalizer of $\Gamma_0(2^5 p^2)$</i>	257

Derleme Makalesi / Review Article

Oktay CELEP Ersin Y. YAZICI Hacı DEVECİ	Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi <i>Production of rare earth elements from primary and secondary resources</i>	264
---	--	------------

Volkan AKSOY
Celal KARAMAN

Should I publish in I edit? A retrospective study for some academic journals in Turkey universities

281

Editör olduğum yerde yayın yapmalı mıyım? Türkiye üniversitelerince yayınlanan bazı akademik dergiler üzerine retrospektif bir çalışma

Arazi toplulaştırma projelerinde parsel şekil değişiminin nicel değerlendirilmesi: Konya ili Çumra ilçesi Abditolu mahallesi örneği

*Quantification of changes in the shape of parcels in land consolidation: example from
Abditolu district of Çumra town of Konya province*

Ela ERTUNÇ*^{1,a}

¹Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, 42250, Konya

• Geliş tarihi / Received: 19.02.2020

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 17.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 07.11.2020

Öz

Arazi toplulaştırması (AT) dağınık ve parçalı parselleri bir araya getirerek, parsel şekillerini iyileştiren, arazi sahipleri için sulama, drenaj ve yol hizmetlerinin geliştirilmesini sağlayan projelerdir. Mevcut parsel şekillerinin iyileştirilmesi, arazi toplulaştırma projelerinin en önemli faydalarından biridir. Arazi toplulaştırma projesi öncesi ve sonrası mevcut parsellerin şekillerindeki değişimini belirleyen birçok indeks vardır. Bunlar, Şekil İndeksi (SI), Fraktal Büyüklük İndeksi (FD), Alan Şekil Faktörü (AFF), Şekil Faktörü (FORM), Alan Çevre Oranı (APR), Kare Piksel Ölçeği (SqP) ve Compactness İndeks (Icmp)'dir. Bu indeksler parsel şekillerinin modern tarım için uygunluğunu nicel olarak ölçmek amacıyla literatürde kullanılmaktadır. Bu çalışmada Konya ili Çumra ilçesi Abditolu Mahallesi arazi toplulaştırma projesi verileri kullanılarak arazi toplulaştırması öncesi ve sonrası parsel şekil değişimleri incelenmiştir. Bunun içinde şekil indeks göstergelerinden SI, FD, AFF, FORM, APR, SqP ve Icmp kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda; AT öncesi ortalama FD, SI, AFF, FORM, SqP, APR ve Icmp değerleri sırayla 1.3579, 1.8486, 0.0424, 0.5334, -0.7819, 6.5530 ve 0.5334; AT sonrası ise 1.3084, 1.3912, 0.0465, 0.5848, -0.8478, 4.9320 ve 0.5848 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre AT öncesi ve sonrasında parsel şekillerinde genel olarak iyileşme olduğu görülmüştür. FD, SI, FORM, Icmp indeksleri AT öncesi ve sonrası parsel şekil değişimini daha iyi yansıtmıştır.

Anahtar kelimeler: Arazi toplulaştırma, Coğrafi bilgi sistemi (CBS), Parsel şekil indeksi

Abstract

Land consolidation (LC) are projects that combine scattered and fragmented parcels, improving parcel shapes, and enabling the development of irrigation, drainage and road services for landowners. Improving existing parcel shapes is one of the most important benefits of Land Consolidation projects. There are many indexes that determine the parcel shape change before and after land consolidation. These are Shape Index (SI), Fractal Size Index (FD), Area Shape Factor (AFF), Shape Factor (FORM), Area Perimeter Ratio (APR), Square Pixel Scale (SqP) and Compactness Index (Icmp). These indexes are used in the literature to quantitatively measure the suitability of parcel shapes for modern agriculture. In this study, parcel shape changes pre-consolidation and post-consolidation have investigated by using the data of Abditolu land consolidation project in Çumra district of Konya. Therefore, SI, FD, AFF, FORM, APR, SqP and Icmp, which are among the shape index indicators, have used. As a result of the study; FD, SI, AFF, FORM, SqP, APR and Icmp average values before LC are 1.3579, 1.8486, 0.0424, 0.5334, -0.7819, 6.5530 and 0.5334, respectively; after the LC, it has calculated as 1.3084, 1.3912, 0.0465, 0.5848, -0.8478, 4.9320 and 0.5848. According to the results, there has a general improvement in parcel shapes before and after the LC. FD, SI, FORM, Icmp indexes better reflected parcel shape change before and after LC.

Keywords: Land consolidation, Geographical information system (GIS), Parcel shape index

*a Ela ERTUNÇ; eertunc@ktun.edu.tr, Tel: (332) 205 18 85, orcid.org/0000-0002-6982-0459

1. Giriş

Günümüzde dünya nüfusu hızla artarken, toprak ve su gibi sınırlı doğal kaynakların önemi de giderek artmaktadır. Nüfusun hızla artması ile birlikte, artan nüfusun gıda ihtiyacı ve güvenliği bu alanda yapılacak yatırım ve desteklemelerle mümkündür. Sürdürülebilir gıda güvenliği için de tarımsal araziler üzerindeki etkinliğin sağlanması gerekmektedir. Mevcut tarımın sorunlarından biri arazi parçalanmasıdır ve arazi parçalanması arazi kullanımı ve tarımsal verimlilik üzerinde zararlı bir etkisi vardır (Jurgenson, 2016; Boonchom vd., 2017; Munnangi vd., 2020). Çünkü parçalanmış arazilerin şekilleri küçük ve bozuk olmakta ve bu da çiftçinin üretim süresini arttırmakta (sürüm, ekim, ilaçlama, gübreleme, hasat vb.), arazinin değerini etkilemekte, modern tarım yöntemlerinin uygulanmasını zorlaştırmakta, işçilik ve üretim maliyetini arttırmaktadır. Tarımsal yapının iyileştirilmesi ve arazi parçalanmasını önlemek için alınabilecek en iyi önlem Arazi Toplulaştırması (AT). Arazi Toplulaştırması (Paşakarnis ve Maliene, 2010), tarımsal verimliliği arttırarak kırsal alanların sürdürülebilir kalkınmasını (FAO, 2003) hedefleyen çok amaçlı bir arazi yönetimi ve planlama yaklaşımıdır. Çin, Hindistan, Nepal, Özbekistan ve Japonya gibi Asya ülkeleri tarımsal verimliliği arttırmak ve kırsal altyapıyı iyileştirmek için arazi toplulaştırma projeleri yapmaktadırlar (Wu vd., 2005; Djanibekov vd., 2012; Li vd., 2018). Bu projeler, ekili alanların miktarını ve kalitesini iyileştirmek, arazi parçalanmasını azaltmak (Ertunç, 2020), arazi mülkiyet yapısını düzenlemek, modern tarımsal kalkınmayı arttırmak, kırsal çevreyi güzelleştirmek, kırsal kalkınma ve yoksulluğun azaltılmasını desteklemek için kullanılan bir araç haline gelmiştir (Jiang vd., 2017; Song ve Pijanowski, 2014; Zhou vd., 2019; 2020).

Arazi toplulaştırması dağınık ve parçalı parselleri bir araya getirerek, parsel şekillerini iyileştiren, arazi sahipleri için sulama, drenaj ve yol hizmetlerinin geliştirilmesini sağlayan projelerdir. Arazi toplulaştırma projelerinden beklenen faydaların kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir.

Arazi toplulaştırma projeleri parsel şekillerinin iyileştirilerek modern tarım tekniklerinin uygulanmasına imkân vermektedir. Makul en/boy oranına sahip dörtgen parsellerde yapılan tarımsal işlemler, mekanizasyon verimliliği açısından daha başarılı olduğundan, şekilsiz ve parçalı parseller kısa sürede yeniden düzenlenerek tarıma kazandırılmalıdır. Bundan dolayı parsel

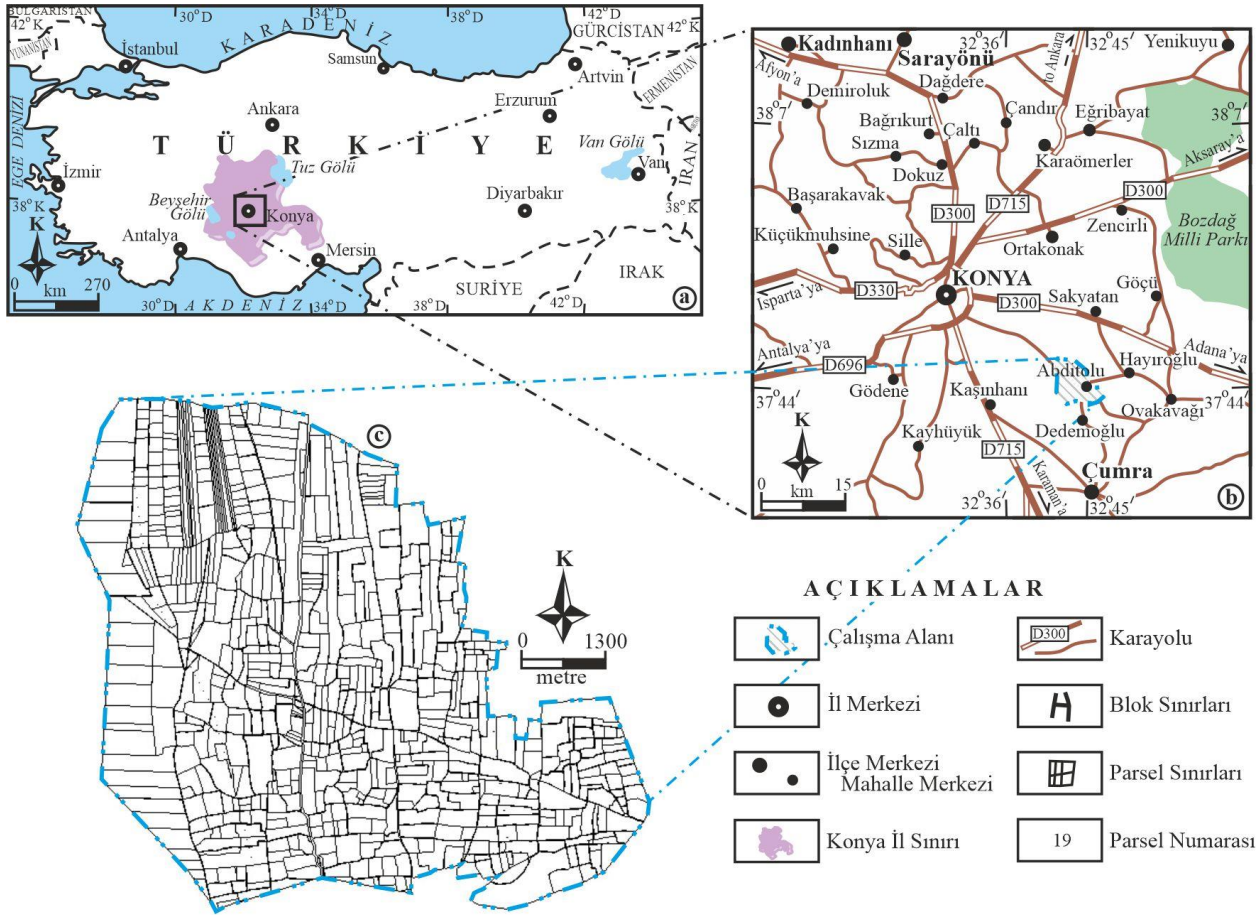
şekillerinin tarımsal üretim üzerinde büyük oranda etkisi olduğundan arazi toplulaştırma projesi uygulanmadan önce ve sonra parsel şekillerinin incelenmesi önemli bir değerlendirmedir. Parsel şekillerinin incelenmesinde parselin düzgün bir geometrik yapıya ne derece sahip olduğu araştırılır. Birçok araştırmacı Arazi toplulaştırma projelerinde parsel şekil değişimini incelemek amacıyla indeksler geliştirmiştir. McGarigal vd., (1995), parsel şeklini metrik olarak değerlendirmek amacıyla parsel şekil indeksi geliştirmiştir. Frohn (1998) parsel şeklini kara piksel adını verdiği indeks ile ölçmüştür. Husar (2000) tarafından da parsel şeklini incelemek için Compactness indeksi geliştirilmiştir. Russ (2002) parsel şeklini şekil faktörü adını verdiği yöntem ile hesaplamıştır. Gonzalez vd., (2004) parsel şekil değişimini belirlemek için alan şekil faktörü ve alan çevre oranını kullanmışlardır. Demetriou vd., (2013) parsel şekil değişiminin analizinde parsel kenar uzunluğu, parsel sınırları ve açısını dikkate alarak ağırlıklı parametrelerden oluşan parsel şekil indeksini (PSI) geliştirmişlerdir. Bu şekil indeksleri literatürde yaygın kullanıma sahiptir ve bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Kirmikil ve Oksanen (2013)'de yaptığı çalışmada tarımsal araziler için şekil tanımlayıcı indeksler geliştirmiştir ve çalışmasında Compactness indeksi kullanmıştır. Kirmikil ve Arıcı (2013), seçtikleri dört farklı uygulama alanında kadastro durumunda ve toplulaştırma sonrası parsel şekil değişimini belirlemek için Şekil İndeksi ve Fraktal Büyüklük indeksini kullanmışlardır. Gasirowski ve Bielecka (2014), Polonya da yaptıkları uygulamada parsel şekillerini değerlendirmek için şekil indeksini kullanmışlardır. Bayram ve Değirmenci (2018)'de Niğde ilinde yapılan bir arazi toplulaştırma projesi verilerini kullanarak toplulaştırma öncesinde ve sonrasında parsel şekillerindeki değişiklikleri şekil indeksi, şekil faktörü, kare piksel ölçeği ve fraktal büyüklük indeksini kullanarak incelemişlerdir. Değirmenci vd., (2019) çalışmalarında Şanlıurfa Bozca arazi toplulaştırma projesi sonrasında yine önceki durumu da dikkate alarak şekil faktörü (FORM), şekil indeksi (SI), Fraktal büyüklük indeksi (FD), alan çevre oranı (APR) ve kare piksel ölçeği (SqP) indekslerini kullanarak parsel şekillerindeki değişimi incelemişlerdir. Geisse ve Hudeco Vá (2019), compactness indeksi kullanarak AT öncesi ve sonrası parsellerin şekil değişimini incelemişlerdir. Cebeci (2019)'da yaptığı çalışmada, Burdur Yeşilova Sazak köyü arazi toplulaştırma projesini, şekil indeksi, fraktal boyut, ortalama şekil indeksi, alan ağırlıklı ortalama şekil indeksi ve çift logaritmali fraktal boyut indeksi kullanarak incelemiştir.

Bu çalışmanın amacı, Konya ili Çumra ilçesi Abditolu Arazi toplulaştırma projesi verilerini kullanarak toplulaştırmadan önce ve sonra parsel şekil değişimlerini SI, FD, AFF, FORM, APR, SqP ve Icmp indeksleri kullanarak incelemek ve bu indekslerin hem birbirleriyle tutarlılığını hem de arazi toplulaştırma projelerinde kullanılabilirliğini araştırmaktır.

2. Materyal ve metot

2.1. Materyal

Karasal iklimin egemen olduğu Konya ili Çumra ilçesi Abditolu Mahallesi araştırma alanı olarak seçilmiştir. Abditolu, Konya iline 50 km, Çumra ilçesine 24 km uzaklıktadır. Çalışma alanı haritası Şekil 1'de verilmiştir. Bölgenin ekonomisi tarım ve hayvancılığa dayalıdır.



Şekil 1. (a) ve (b) Çalışma alanının lokasyon haritası. (c) Çalışma alanının kadastro durum haritası

2.2. Metot

Çalışmada şekil indeks göstergelerini tematik haritalar ile göstermek için ArcMAP 10.5 ve NetCAD 5.0 yazılımları kullanılmıştır.

Fraktal Büyüklük İndeksi (FD)

Parsel şekillerini oransal olarak tanımlamak için kullanılan indekslerden biri Fraktal Büyüklük indeksidir (1). (1) numaralı formülde, PC, her bir parselin çevresini, PA'da her bir parselin alanını ifade eder. Bu oran 1 ve 2 arasında değerler almaktadır. Sonuçta 1'e yakın değerler kare gibi düzgün şekilleri ifade ederken, 2'ye yakın değerler

düzgün olmayan şekilleri ifade etmektedir (Akkaya Aslan vd., 2007; Arslan vd., 2017).

$$FD = \frac{2\ln(PC)}{\ln(PA)} \quad (1)$$

Şekil İndeksi (SI)

Şekil indeksi (2) arazi toplulaştırma projelerinde parsellerin şekillerini değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır (McGarigal vd., 1995). Her bir parselin çevresi (PC) ve alanı (PA) olmak üzere şekil indeksi;

$$SI = \frac{PC}{\sqrt{2\pi PA}} \quad (2)$$

Eşitliği ile hesaplanmaktadır. SI değerinin oldukça küçük olması parsel şekillerinin düzgün geometrik şekillere yakın olduğunu göstermektedir. Bu değer büyümeye parsel şekillerinin düzgün geometrik şekillerden uzaklaştığı anlamına gelmektedir (Değirmenci vd., 2017).

Alan şekil faktörü (AFF)

Alan Şekil faktörü (AFF) (3) eşitliği ile gösterilir.

$$AFF = \frac{PA}{PÇ^2} \quad (3)$$

Eşitlikteki PA: parselin alanı, PÇ ise parselin çevresini ifade etmektedir (Değirmenci vd., 2019).

Şekil faktörü (FORM)

Şekil faktörü (4) ise:

$$FORM = \frac{4\pi PA}{PÇ^2} \text{ ile hesaplanır (Russ, 2002).} \quad (4)$$

Kare piksel ölçeği (SqP)

Kare piksel ölçeği (5):

$$SqP = \frac{1-4\sqrt{PA}}{PÇ} \quad (5)$$

Eşitliği ile hesaplanır (Değirmenci ve vd., 2019). Eşitlikte PA: parselin alanı, PÇ: parselin çevresini ifade etmektedir.

Alan çevre oranı (APR)

Alan çevre oranı (6):

$$APR = \frac{PÇ}{\sqrt{PA}} \quad (6)$$

Eşitliği ile hesaplanır (Gonzalez vd., 2004)

Compactness indeks (Icmp)

Metrik olarak, bir parselin şekli, Husár (2000) tarafından geliştirilen ve aşağıdaki gibi hesaplanan Compactness indeksi (7) kullanılarak ifade edilir (Geisse ve Hudecová, 2019).

$$Icmp = \frac{4\pi PA}{PÇ^2} \quad (7)$$

PA: parselin alanı, PÇ: da parselin çevresini ifade etmektedir.

3. Bulgular ve tartışma

Abditolu Mahallesi proje verileri Tarım Reformu Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Çalışma alanına ait bilgiler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Abditolu Mahallesi proje özet tablosu

	Proje Özet Tablosu	
	AT Öncesi	AT Sonrası
Toplam Proje Alanı (ha)	2532.40	2491.19
Toplam Parsel Sayısı	690	441
İşletme Sayısı	394	394
Ortalama İşletme Büyüklüğü (ha)	6.48	6.32
Ortalama Parsel Alanı (ha)	3.67	5.65

AT öncesi ortalama parsel alanı 3.67 (ha)'dan 5.65 ha' a çıkmıştır (Tablo 1). Uygulama alanında toplulaştırma oranı %36.09'dur. Proje sahasından parseller ortalama büyüklüğü ülke ortalaması olan 15 dekarın altında olduğu görülmektedir. Proje sahasında 77 büyük alanlı Tarım Reformu Genel Müdürlüğü tarafından dağıtılan araziler mevcuttur. Bu araziler ortalama parsel büyüklüğünü artırmaktadır.

Tablo 2'de görüldüğü gibi AT öncesi proje alanındaki parsellerin %17,83'ü 10 dekar altındadır. 11-100 dekar arasındaki parseller %75,94 oranındadır. Parsellerin 93 tanesi hisseli durumdadır. AT sonrası durum incelendiğinde ise, 10 dekarın altındaki parsel sayısında azalma mevcuttur. Toplulaştırmanın mantığına uygun olarak parsel büyüklükleri artmıştır. 100 dekarın üzerindeki parsel sayısında artış görülmektedir.

Abditolu Arazi Toplulaştırma öncesi ve sonrası şekil değişimini belirlemede kullanılan göstergelerin temel tanımlayıcı istatistiksel sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3 de'de görüldüğü gibi medyan değerlerinin AT öncesi ve sonrası birbirine yakın olmasını verilerin benzer istatistiksel dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. İndekslerin ortalama değerlerine baktığımızda FD, SI, FORM ve Icmp indeksleri arazi toplulaştırma sonrasında parsel şekil değişimini daha iyi yansıtmaktadır. Demetriou vd. (2013) yaptıkları çalışmada FD, SI ve FORM indekslerinin tutarlı indeksler olmadığı sonucuna ulaşmışlardır. Fakat bu uygulama alanı için bu indeks değerlerinin kullanımı uygundur.

Tablo 2. Uygulama alanındaki parsellerin toplulaştırma öncesi ve sonrası büyüklük ve dağılım oranları

Arazi Topplulaştırma Öncesi		Arazi Topplulaştırma Sonrası	
Parsel Grupları (da)	Parsel Sayısı	Parsel Grupları (da)	Parsel Sayısı
0 - 5	77	0 - 5	59
6 - 10	46	6 - 10	25
11 - 20	133	11 - 20	58
21 - 50	295	21 - 50	134
51 - 100	96	51 - 100	82
101 - 500	42	101 - 500	83
501 - 1000	1	501 - 1000	0
1000 >	0	1000 >	0
Toplam	690	Toplam	441

Tablo 3. Tanımlayıcı temel istatistik sonuçları

İndeksler	Minumum	Maximum	Ortalama	Stand. Sapma	Varyans	Medyan
FD önce	1.1271	1.9062	1.3579	0.1589	0.0252	1.2971
FD sonra	1.2157	1.5815	1.3084	0.4170	0.1739	1.2760
SI önce	1.0397	13.4900	1.8486	1.5125	2.2877	1.2943
SI sonra	1.1128	4.1379	1.3912	0.3774	0.1425	1.2372
AFF önce	0.0004	0.2501	0.0424	0.0295	0.0009	0.0475
AFF sonra	0.0004	0.0642	0.0465	0.0147	0.0002	0.0520
FORM önce	0.0055	0.9251	0.5334	0.3713	0.1378	0.5968
FORM sonra	0.0584	0.8075	0.5848	0.1849	0.0342	0.6532
SqP önce	-1.0400	-0.0834	-0.7819	0.2556	0.0653	-0.8712
SqP sonra	-1.0131	-0.2722	-0.8478	0.1526	0.0233	-0.9108
APR önce	1.9994	47.8209	6.5530	5.3617	28.7479	4.5883
APR sonra	3.9449	14.6686	4.9320	1.3381	1.7904	4.3859
Icmp önce	0.0054	0.6202	0.5334	0.3713	0.1379	0.5969
Icmp sonra	0.0584	0.8075	0.5848	0.1849	0.0342	0.6532

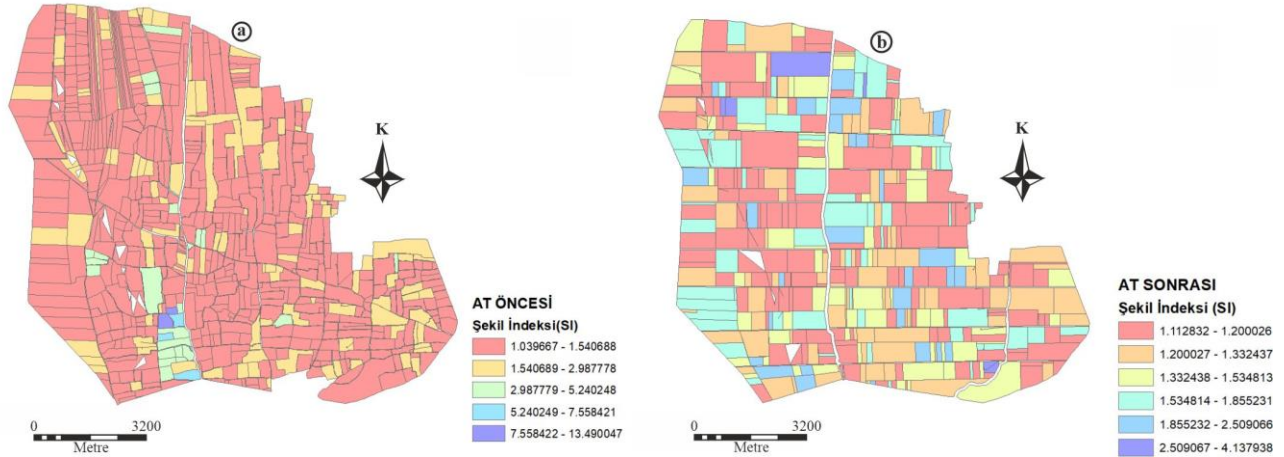
Arazi Topplulaştırma öncesi ve sonrası Fraktal Büyüklük indeks değerlerindeki değişim Şekil 2'de görülmektedir.

**Şekil 2.** Fraktal Büyüklük İndeksi (FD) haritası. (a) Arazi toplulaştırma öncesi. (b) Arazi toplulaştırma sonrası

AT öncesinde Fraktal büyüklük indeksi 1.1271 ile 1.9062, AT sonrası ise 1.2157 ile 1.5825 değerleri arasındadır. Fraktal Büyüklük değeri ortalamaları ise AT öncesinde 1.3579 iken, AT sonrasında 1.3084 olmuştur. [Değirmenci vd., \(2019\)](#)'da Şanlıurfa Bozca Köyü arazi toplulaştırma projesi yapılmadan önce FD indeks değerini 1.23 ile 1.52, AT sonrasında 1.18 ile 3.28 arasında hesaplamışlardır. Parsel şeklini ölçen FD indeksi 1 ila 2 arasında değerler olabilir. Bu değerlerin 1'e yaklaşması parsel şekillerinin düzgün geometrik olduğunu, 2'ye yaklaşması şekilsiz geometrik şekiller olduğunu ifade etmektedir. Şekil 2'de AT sonrasında FD değerleri 1'e yaklaştığı görülmektedir. FD değerinin 1'e yaklaştığı olması kare gibi düzgün şekilli parsel sayısının arttığını, parsel şekillerinin iyileştiğini göstermektedir.

Parsel şekil değişiminin incelenmesi amacıyla kullanılan bir diğer indeks de Şekil İndeksidir (SI).

Bu indeks değeri $1 \leq SI \leq \infty$ aralığında değerler almaktadır. Bu indeks değerinin 1'e yaklaşması parsellerin kare şeklinde olmasını, 1'den uzaklaşması parsellerin düzensiz şekillere sahip olduğunu ifade etmektedir. Parsellerin en/boy oranının büyüdükçe SI değeri 1'den uzaklaşır ve parsellerin düzensiz şekillere sahip olduğunu gösterir. AT öncesi ve sonrası Şekil İndeks değerlerindeki değişim Şekil 3'te görülmektedir. Parsel AT öncesinde SI değeri 1.0396 ile 13.4900, AT sonrasında ise 1.1128 ile 4.1379 arasında değişmiştir. SI değerlerinin ortalaması AT öncesinde 1.8486 iken, bu oran AT sonrasında 1.3912 olmuştur. [Salvati \(2014\)](#) tarafından yapılan çalışmada parsel şekil indeksini 1949 yılında 1.32 ve 2008 yılında 1,70 olarak belirlemiştir. [Arslan vd., \(2017\)](#) çalışmasında SI değerlerini 1.21-1.58 aralığında hesaplanmıştır. Şekil 3'te AT öncesi ve sonrasında parsel şekil indeksi değerlerinde iyileşme olmuştur.



Şekil 3. Şekil İndeksi (SI) haritası. (a) Arazi toplulaştırma öncesi. (b) Arazi toplulaştırma sonrası

Parsellerin arazi toplulaştırma öncesi ve sonrasında AFF indeksine göre değişimi Şekil 4'teki gibidir. AT öncesi Alan Şekil Faktörü (AFF) değerleri 0.0004 ile 0.2501, AT sonrasında 0.0046 ile 0.064 arasında değişmektedir. AFF değerleri ortalaması ise AT öncesinde 0.0424 iken, AT sonrasında 0.0465 olmuştur. [Gonzalez vd. \(2004\)](#) yaptıkları çalışmada Alan Şekil Faktörüne göre 36 parsel şekli tanımlamışlardır. Buna göre AFF değerinin 0.0244 olması çok şekilsiz üçgen bir parseli tanımlarken, AFF değerinin 0.0625 olması kare bir parseli tanımlamaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi AT sonrasında parseller çoğunlukla dikdörtgen şekillere sahiptir.

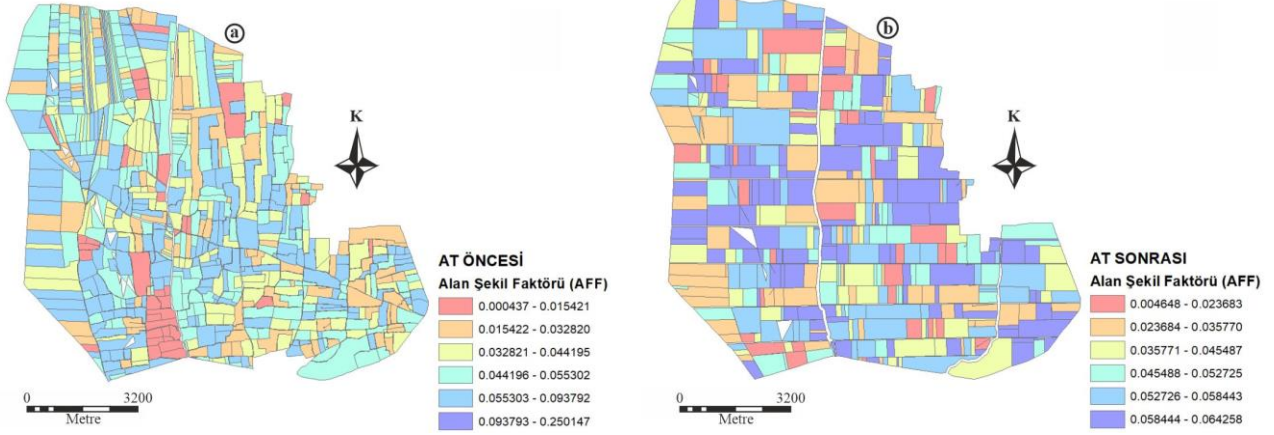
Parsellerin, arazi toplulaştırmadan önceki ve sonraki şekillerinin Şekil Faktörü İndeksi (FORM)'ne göre değişimleri Şekil 5'tedir. Parsel şekillerini değerlendiren FORM 0 ile 1 arasında

değerler almaktadır. AT öncesinde minimum, ortalama ve maksimum FORM indeks değerleri 0.0054, 0.5334 ve 0.9251 olarak hesaplanmıştır. AT sonrası ise FORM indeks değerleri minimum, ortalama ve maksimum 0.0584, 0.5848 ve 0.8075 olarak hesaplanmıştır. [Jiao ve Liu \(2012\)](#)'nin Çin'de yaptıkları çalışmada Şekil Faktörünü şahıs parsellerinde minimum 0.27, ortalama 0.58, maksimum 0,81 olarak hesaplamışlardır. AT sonrasında parsel şekillerinde şekil faktörü indeksine göre de iyileşme olduğu görülmektedir.

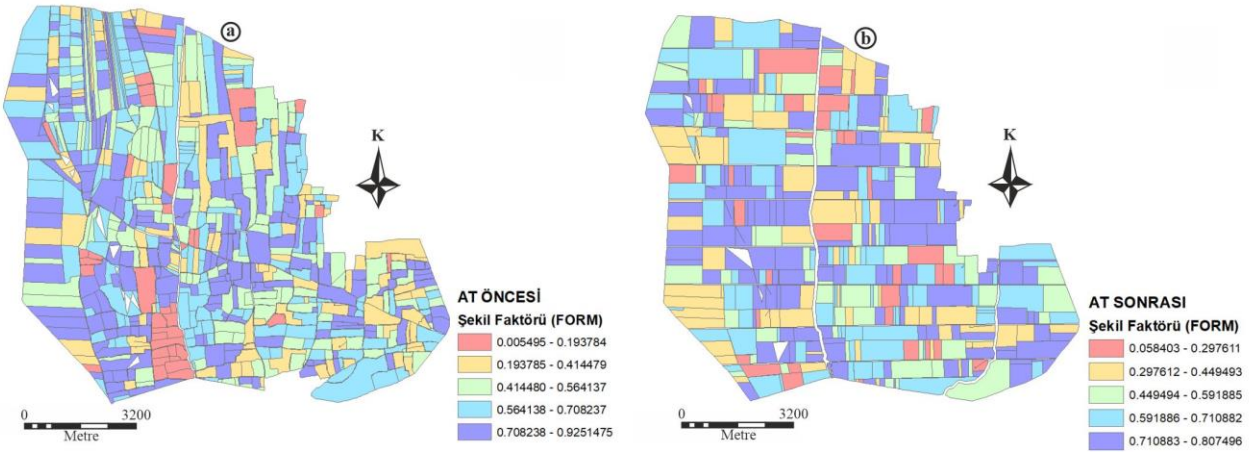
Arazi Toplulaştırma öncesi ve sonrasında parsellerin Kare Piksel Ölçeği (SqP) indeks değerlerinin değişimi Şekil 6'da verilmiştir. SqP değerleri AT öncesinde minimum -1.0400, ortalama -0.7819 ve maksimum -0.0834, AT sonrasında ise minimum -1.0131, ortalama -0.8478 ve maksimum -0.2722 bulunmuştur.

Değirmenci vd. (2019), çalışmalarında AT öncesinde Kare Piksel ölçeği (SqP) değerlerini minimum -1.02, ortalama -0.81 ve maksimum -

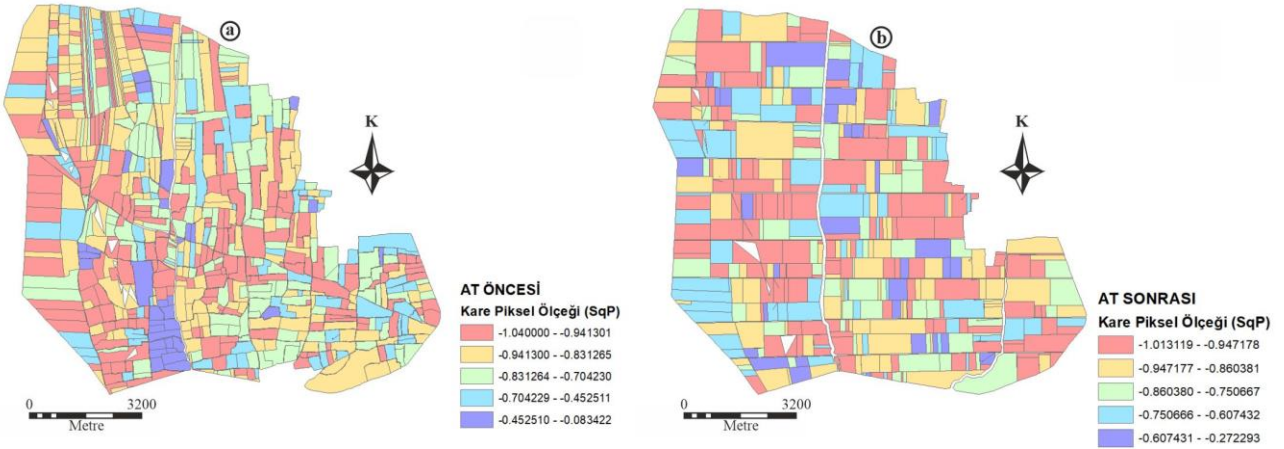
0.34 hesaplamışlardır. Bu değer de $(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}})$ ile 1 değerleri arasında değişmektedir.



Şekil 4. Alan Şekil Faktörü İndeksi (AFF) haritası. (a) Arazi toplulaştırma öncesi. (b) Arazi toplulaştırma sonrası



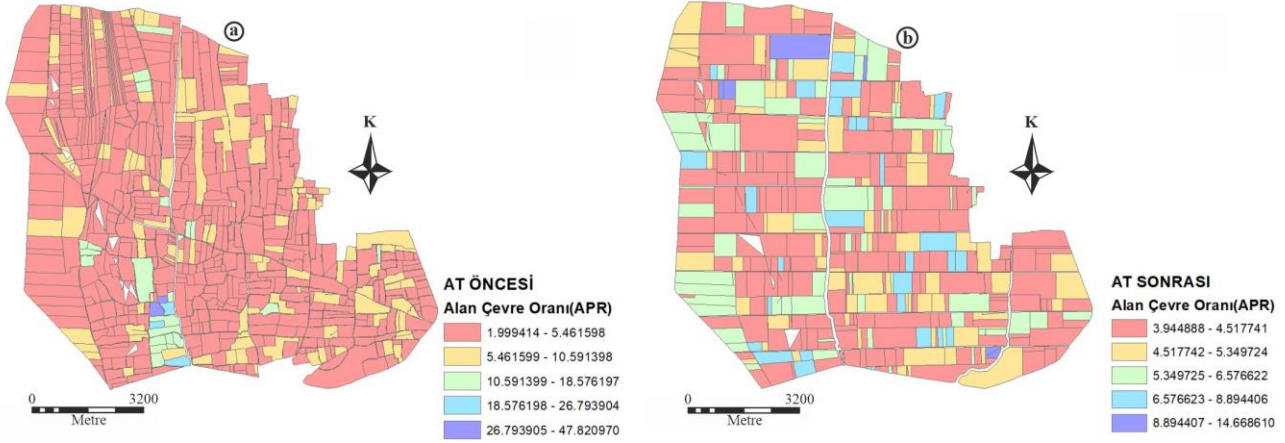
Şekil 5. Şekil Faktörü İndeksi (FORM) haritası. (a) Arazi toplulaştırma öncesi. (b) Arazi toplulaştırma sonrası



Şekil 6. Kare Piksel Ölçeği İndeksi (SqP) haritası. (a) Arazi toplulaştırma öncesi. (b) Arazi toplulaştırma sonrası

Arazi Toplulaştırma öncesi ve sonrası parsellerin Alan Çevre Oranı indeks (APR) değerlerinin değişimi Şekil 7’de verilmiştir. AT öncesi APR indeksinin minimum, ortalama ve maksimum değerleri 1.9994, 6.5530 ve 47.8209, AT sonrası ise 3.9448,4.9320 ve 14.6686 olarak bulunmuştur. AT öncesinde iki parselde APR değeri çok büyük

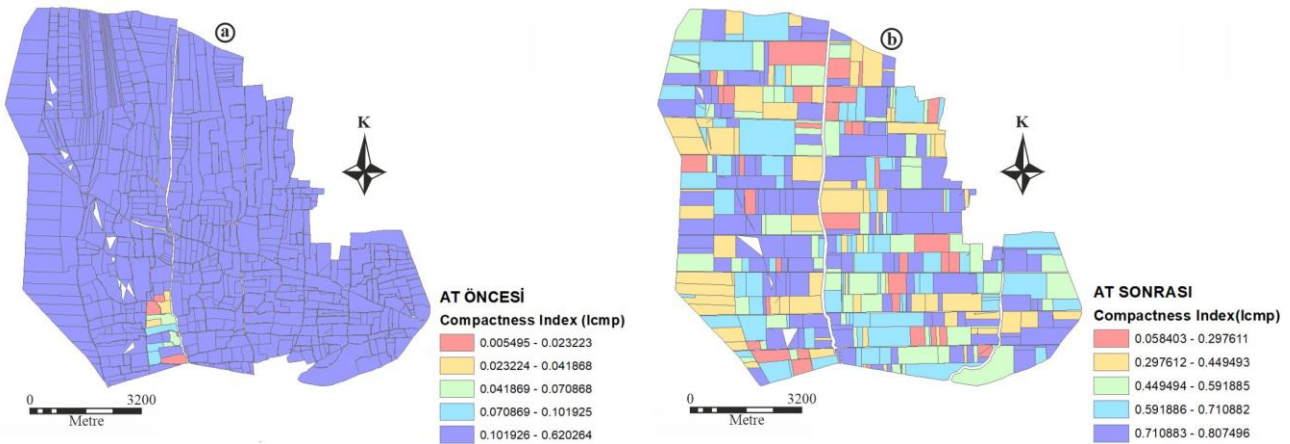
çıkmıştır. AT sonrasında şekilde de görüldüğü gibi bu değerlerde iyileşme olduğu görülmektedir. [Değirmenci vd. \(2019\)](#) tarafından yapılan çalışmada APR değerini AT öncesi minimum 3.93, maksimum 11.50 ve ortalama 5.04, AT sonrasında sırasıyla 3,92, 11. 66 ve 5,14 olarak hesaplamışlardır.



Şekil 7. Alan Çevre Oranı İndeksi (APR) haritası. (a) Arazi toplulaştırma öncesi. (b) Arazi toplulaştırma sonrası

Arazi Toplulaştırma öncesi ve sonrası Compactness İndeks (Icmp) değerlerinin değişimini gösteren harita Şekil 8’de verilmiştir. Çalışma alanında Icmp değerleri AT öncesi 0.0054 ile 0.6202 arasındayken, AT sonrasında 0.0584 ile 0.8074 değerleri arasındadır. Toplulaştırma sonrasında ortalama Icmp 0.5334’ten 0.5848’e

çıkmıştır. [Geisse ve Hudecová \(2019\)](#) yaptıkları çalışmada AT öncesinde 0.146 ile 0.217, AT sonrasında ise 0.243 ile 0.781 değerleri arasında değişmektedir. Compactness indeks değeri 0-1 arasında değişmektedir. AT sonrasında Compactness indeks değeri 1’e yaklaşmıştır bu da parsel şekillerinin iyileştiğini göstermektedir.



Şekil 8. Compactness İndeksi (Icmp) haritası. (a) Arazi toplulaştırma öncesi. (b) Arazi toplulaştırma sonrası

4. Sonuçlar

Arazi toplulaştırma projelerinin sağladığı yararlarından birisi de parsel şekillerinin iyileştirilmesidir. Parsellerin düzgün şekillere sahip olması tarımsal mekanizasyonun uygulanabilmesi açısından önemlidir. Çünkü

tarımsal gelir ile parsel şekilleri arasında yakın bir ilişki vardır. Parsellerin şekilleri tarımsal sulamayı ve mekanizasyonu doğrudan etkilemektedir. Bu durum, arazi sahiplerine üretim sırasında kolaylık sağlamada ve gelirlerini arttırmaktadır. Bundan dolayı parsellerin tarımsal mekanizasyona uygun oluşması ve toplulaştırma sonrası bunun

araştırılması önemlidir. Bu çalışmada Konya, Çumra, Abditolu mahallesinde yapılan arazi toplulaştırma projesi sonrasında parsel şekillerinin nicel olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için Arazi toplulaştırma projesi uygulanmadan önce ve toplulaştırma projesi yapıldıktan sonra parsel şekillerinin değişimi Fraktal Büyüklük İndeksi (FD), Alan Şekil Faktörü (AFF), Şekil Faktörü (FORM), Şekil İndeksi (SI), Kare Piksel Ölçeği (SqP), Alan Çevre Oranı (APR) ve Compactness İndeksleri (Icmp) kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen verilerde Coğrafi Bilgi Sistemi yardımıyla haritalandırılmıştır.

Genel olarak toplulaştırma sonrasında şekilsiz parsel sayısı azalarak, parseller tarımsal mekanizasyonun uygulanabileceği dikdörtgen şekillere dönüşmüştür. Çalışma sonucunda, bu uygulama alanı için Fraktal Büyüklük İndeksi (FD), Şekil Faktörü (FORM), Şekil İndeksi (SI) ve Compactness indekslerine (Icmp) göre parsel şekillerinde iyileşme olduğu görülmektedir ve bu çalışma için bu indekslerin kullanılması önerilir. Fakat çalışmada farklı geometrik şekillere sahip parsellerin aynı indeks değerlerine sahip olabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca Alan çevre oranı (APR) ve Kare Piksel Ölçeği (SqP) indeksleri parsel şekil değişiminin analizinde diğer indeksler kadar başarılı sonuçlar verememiştir.

İşletmelere ait parsellerin şekillerini değerlendirmek amacıyla geliştirilmiş olan bu indeksler, parsel şekillerinin düzgün geometrik şekillere ne kadar yakın olduğunu büyük oranda ölçebilen parametrelerdir. Ancak, parsel şekilleri düzgün geometrik şekiller olsa bile parsellerdeki kırık nokta sayılarının fazla olması tarım makinelerinin arazide rahat bir şekilde kullanımını engellemekte ve bu durumda arazide ekilemeyen alanlar oluşmaktadır. Bu nedenle parsel şekillerinin değerlendirilmesinde kullanılabilecek yeni indekslerin geliştirilmesinde bu kırık nokta sayılarının da dikkate alınması daha olumlu sonuçlar verecektir.

Kaynaklar

- Akkaya Aslan, T., Gündoğdu, K. and Arici, I. (2007). Some metric indices for the assessment of land consolidation projects. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10(9), 1390-1397.
- Arslan, F., Değirmenci, H., Tonçer, R. ve Yoğun, E. (2017). Niğde Misli Ovası Tırhan Köyü arazi toplulaştırma projesinin değerlendirilmesi. 2. *Biyosistem Mühendisliği Kongresi*, Tokat.
- Bayram, R. ve Değirmenci, H. (2018). Arazi toplulaştırma projelerinde parsel şekillerinin

analizi: Niğde Misli Ovası 2. kısım Yıldıztepe örneği. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 21(4), 500-510.

- Boonchom, W., Piewthongngam, K., Polpinit, P. and Chatavithree, P. (2017). Land consolidation of small-scale farms in preparation for a cane harvester. *Computer and Electronic in Agriculture*. 142, 59–69.
- Cebeci, Ö. (2019). *Burdur-Yeşilova-Sazak Köyü arazi toplulaştırma projesinin metrik indeksler kullanılarak değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü. Isparta.
- Değirmenci, H., Arslan, F. ve Ketten, M. (2019). Arazi toplulaştırma projelerinde parsel şekillerinin değişimi: Şanlıurfa Bozca Köyü örneği. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 6(3), 557–565.
- Demetriou, D., See, L. and Stillwell, J. (2013). A parcel shape index for use in land consolidation planning. *Transactions in GIS*, 17(6), 861-882.
- Ertunç, E. (2020). Analysis of the effect of land consolidation projects in terms of land fragmentation and parcel shapes: the case of Konya, Turkey, *Arabian Journal of Geosciences*, 13(10).
- FAO (2003). *The design of land consolidation pilot projects in Central and Eastern Europe*. FAO, Rome.
- Frohn, R.C. (1998). *Remote sensing for landscape ecology: new metric indicators for the monitoring, modeling, and assessment of ecosystems*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Gasiorowski, J. and Bielecka, E. (2014). Land fragmentation analysis using morphometric parameters. *The 9th Conference Environmental Engineering*, 22-23 May 2014, Vilnius, Lithuania, 1-7.
- Geisse, R. and Hudcová, L. (2019). Quantification of changes in the shape and dimensions of parcels in land consolidation. *Slovak Journal of Civil Engineering*, 27(1), 39–44.
- Gonzalez, X.P., Alvarez, C.J. and Crecente, R. (2004). Evaluation of land distributions with joint regard to plot size and shape. *Agricultural Systems*, 82, 31-43.
- Husár, K. (2000). Tvar areálov na príklade krajinej pokrývky Slovenska (Fillings and planary contents of areas). *Kartografické listy*, 8, 91-98.
- Jiang, G., Zhang, R., Ma, W., Zhou, D., Wang, X. and He, X. (2017). Cultivated land productivity potential improvement in land consolidation

- schemes in Shenyang, China: assessment and policy implications. *Land Use Policy*, 68, 80-88.
- Jurgenson, E. (2016). Land reform, land fragmentation and perspectives for future land consolidation in Estonia. *Land Use Policy*, 57, 34–43.
- Kirmikil, M. and Arici, I. (2013). The Role of land consolidation in the development of rural areas in irrigation areas. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 11(2), 1150-1155.
- Li, Y., Wu, W. and Liu, Y. (2018). Land consolidation for rural sustainability in China: practical reflections and policy implications. *Land Use Policy*, 74, 137–141.
- Libecap, G.D. and Lueck, D. (2011). The demarcation of land and the role of coordinating institutions. *The Journal of Political Economy*, 119(3), 426-467.
- McGarical, K. and Marks, B.J. (1995). *FRAGSTATS: spatial pattern analysis program for quantifying landscape structure*. Washington, D.C., U.S. Department of Agriculture, Forest Service, General Technical Report No PNW-GTR-351.
- Munnangi, A.K., Lohani, B. and Misra, S.C. (2019). A review of land consolidation in the state of Uttar Pradesh, India: Qualitative approach. *Land Use Policy*, <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2019.10430> 9.
- Oksanen, T. (2013). Shape-describing indices for agricultural field plots and their relationship to operational efficiency. *Computers and Electronics in Agriculture*, 98, 252-259.
- Pašakarnis, G. and Maliene, V. (2010). Towards sustainable rural development in Central and Eastern Europe: Applying land consolidation. *Land Use Policy*, 27(2), 545-549.
- Russ, J.C. (2002). *The Image Processing Handbook*. Fourth ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Song, W. and Pijanowski, B.C. (2014). The effects of China's cultivated land balance program on potential land productivity at a national scale. *Applied Geography*. 46, 158–170.
- Wu, Z., Liu, M. and Davis, J. (2005). Land consolidation and productivity in Chinese household crop production. *China Economic Review*. 16 (1), 28–49.
- Zhou, Y., Guo, L. and Liu, Y. (2019). Land consolidation boosting poverty alleviation in China: theory and practice. *Land Use Policy*, 82, 339–348.
- Zhou, Y., Li, X. and Xu, C. (2020). Land consolidation and rural revitalization in China: Mechanisms and paths. *Land Use Policy*. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2019.10437> 9.

Ziram'ın *Daphnia magna* Straus üzerine toksik etkisinin, antioksidan enzim aktivitesi ve antioksidan sistemle ilişkili genlerin ekspresyonu kullanılarak değerlendirilmesi

*Evaluation of the toxic effect of Ziram on *Daphnia magna* straus using antioxidant enzyme activity and expression of antioxidant system related genes*

Feyza İÇOĞLU AKSAKAL*^{1,a}

¹Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 21.04.2020 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 21.10.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 07.11.2020

Öz

Ziram çok sayıda tarım ürününde haşere kontrolü için evrensel olarak kullanılan geniş spektrumlu bir dimetil-ditiyokarbamat fungusittir. Bu fungusite tatlı su ekosistemlerinde rastlanılmasına rağmen, yapılan literatür taramalarında ziramın sucul yaşam üzerine toksisitesi hakkında fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, ziramın bir su omurgasız olan *Daphnia magna* üzerine akut toksisitesi değerlendirilmiştir. Bu amaçla, *D. magna* neonatlarına 48 saat süresince 4 farklı konsantrasyonda ziram uygulanmıştır. Çalışmada, malondialdehit miktarı (MDA), süperoksid dismutaz (SOD), katalaz (CAT), glutatyon S-transferaz (GST) enzim aktiviteleri ve bu enzimler ile ilişkili genlerin ifadelerindeki değişimler ölçülmüştür. Sonuçlar zirama maruziyetin *D. magna*'da malondialdehit miktarını, antioksidan enzim aktivitelerini ve antioksidan sistemle ilişkili genlerin ifadelerini artırdığını ortaya koymuştur. Sonuç olarak zirama kısa süreli maruz kalmanın *D. magna*'da oksidatif strese yol açarak akut toksisiteye neden olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Akut toksisite, *Daphnia magna*, Enzim aktivitesi, Gen ekspresyonu, Ziram

Abstract

Ziram, a broad spectrum fungicide, is a dimethyl-dithiocarbamate universally used for pest control in many agricultural crops. Although ziram is being found in freshwater ecosystems, limited information is found about the toxicity of ziram on aquatic life. Therefore, in the present study, the acute toxicity of ziram on *Daphnia magna*, a freshwater invertebrate, was evaluated. For this purpose, neonates were exposed to four different concentrations of ziram for 48 hours. Malondialdehyde (MDA) level, superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), glutathione S-transferase (GST) enzyme activities and the changes in the expression of genes related to antioxidant enzymes were measured. The results showed that exposure to ziram significantly increased MDA levels, activities of antioxidant enzymes, and the expression of genes related to antioxidant system in *D. magna*. In conclusion, it was determined that short term exposure to ziram lead to acute toxicity by causing oxidative stress in *D. magna*.

Keywords: Acute toxicity, *Daphnia magna*, Enzyme activity, Gene expression, Ziram

*a Feyza İÇOĞLU AKSAKAL, ficoglu@atauni.edu.tr, Tel: +90 442 231 13 51, orcid.org/0000-0002-0176-6695

1. Giriş

Ziram, dimetil-ditiyokarbamat fungusit ailesine ait geniş spektrumlu bir pestisitir. Bu fungusit ilk olarak 1960'lı yıllarda Amerika Birleşik Devletleri'nde piyasaya sürülmüştür (US EPA, 2004). Günümüzde ise ülkemiz dahil İtalya, Japonya, Çin, Hindistan ve ABD gibi ülkelerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Cao vd., 2019). Ziramın 2015 yılında pestisit pazarındaki payı 2 milyon doları geçmiştir (US EPA, 2015). Bu fungusit ilk olarak şeftalide yaprak kıvrılması, domateste antraknoz ve erken yanıklık gibi hastalıkların tedavi edilmesinde kullanılmıştır (US EPA, 2004). Günümüzde ise sert çekirdekli meyveler, yumuşak çekirdekli meyveler, sebzeler ve ticari olarak yetiştirilen süs bitkileri üzerindeki çeşitli mantar hastalıklarının tedavi etmek için yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir (Matei ve Trombetta, 2016). Ziram bitkiler üzerine ortalama haftada bir kez spreyleme yöntemi ile dönüm başına 28,7 kg olarak uygulanmaktadır (Cao vd., 2019). Ziramın yoğun kullanımı bu fungusitin kalıntılarının karasal ve sucul ortamlarda birikmesine yol açmakta, insanlar dahil hedef olmayan çeşitli organizmalar üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Lulla vd., 2016). Ziram bakteriler için toksiktir ve topraktaki biyodegradasyonu oldukça yavaştır. Yapılan epidemiyolojik çalışmalar ziram ve diğer ditiyokarbamat fungusitlerin insanlarda nörotoksisiteye yol açtığı ve parkinson hastalığı riskini artırdığını ortaya koymuştur (Lulla vd., 2016; Martin vd., 2016). Ziramın ubikitin protezom sistemini baskılamak yoluyla dopaminerjik hücrelerde hasar oluşturduğu ve böylece parkinson hastalığının gelişimine katkı yaptığı bildirilmiştir (Chou vd., 2008). Shafi vd. (2016) tarafından ziramın tavuklarda immün sistemi baskıladığı ve toksisiteye neden olduğu rapor edilmiştir. Yine bu fungusitin sıçan beyinde bulunan hipokampal astrosit hücrelerinde sitotoksisiteye ve lipid peroksidasyonuna yol açtığı, glutatyon peroksidaz aktivitesini artırdığı ve oksidatif stresi tetiklediği tespit edilmiştir (Matei ve Trombetta, 2016). Aynı çalışmada ziram toksisitesinin hücrelerde reaktif oksijen türevlerinin birikimi ile ilişkili olduğu kaydedilmiştir. Bilindiği gibi canlılar ditiyokarbamat fungusitlere maruz kaldığında hidrojen peroksit, süperoksit radikali ve hidroksil radikali gibi reaktif oksijen türevleri hücrelerde birirmektedir. Bu reaktif oksijen türevleri hücrelerden hemen uzaklaştırılmazsa hücre zarlarında hasara ve lipid peroksidasyonuna neden olmaktadır. Canlılar reaktif oksijen türevlerinin oluşturduğu hasarı önlemek için süperoksit

dismutaz (SOD), katalaz (CAT), glutatyon-S-transferaz (GST) gibi antioksidan enzimler ve glutatyon ve askorbik asit gibi düşük moleküler ağırlıklı antioksidanlardan oluşan bir savunma sistemine sahiptir (Zhang vd., 2016). Thangavel vd. (2005) 0.8 µl/L konsantrasyondaki ziramın bir tatlı su balığı olan *Oreochromis mossambicus* Peters serumunda prolaktin seviyesini ve kalsiyum, fosfor ve magnezyum miktarını önemli oranda düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Yine Cao vd. (2019) zebra balığı larvalarına uygulanan ziramın larvalarda mortalite oranını artırmak, koryondan çıkış oranını ve kalp atış hızını düşürmek yoluyla gelişimsel toksisiteye yol açtığını belirtmişlerdir.

Literatürde balıklar gibi hedef olmayan sucul organizmalar üzerine ziramın toksik etkileri hakkında çeşitli çalışmalar yapılmış olmakla birlikte, bu fungusitin sucul omurgasızlar üzerinde oluşturduğu toksik etkiler hakkında detaylı çalışmalar yapılmamıştır. Oysa su omurgasızlarının önemli bir kısmı besin zincirinin ikinci halkasını oluşturan birincil tüketicilerdir ve ikincil tüketiciler olarak kabul edilen omurgasızlar ve balıkların da içerisinde yer aldığı omurgalı hayvanların besinini oluştururlar (Bang vd., 2015). *Daphnia magna* Straus kimyasalların sucul ekosistemler üzerine toksisitesini değerlendirmek için sıklıkla kullanılan bir model organizmadır. Bu türün yaşam süresinin kısa olması, toksik ajanlara yüksek duyarlılığı ve laboratuvar koşullarında kolayca kültüre edilebilmesi onu standart bir test organizması yapmaktadır (Kim vd., 2017). Ayrıca *D. magna* partenogenetik olarak çoğalabildiğinden dolayı genetik tekdüzelik sağlar ve bundan dolayı moleküler çalışmalar için oldukça uygun bir türdür (İçoğlu Aksakal, 2019).

Barata vd. (2005) *D. magna*'da lipid peroksidasyonunun yanı sıra SOD, CAT ve GST enzim aktivitelerinin pestisitlere maruz kalmaya farklı tepkiler verdiğini rapor etmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada, zirama maruz kalmanın *D. magna*'da lipid peroksidasyonu, bazı antioksidan enzimlerin aktivitesi ve bu enzimleri kodlayan genlerin ifadesi üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve metot

2.1. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan ziram (CAS: 137-30-4, Safılık > % 97) Sigma Aldrich (USA) firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan konsantrasyonları hazırlamak için ziram DMSO'da (dimetil sülfoksit) (%0.01) çözündürülmüştür. Deneylerde kullanılan RNA izolasyon kiti Qiagen (Katalog No: 74104),

cDNA sentez kiti Qiagen (Katalog No: 205311) ve SYBR Green RT-PCR kiti Qiagen (Katalog No: 204243) firmasından satın alınmıştır.

2.2. *Daphnia magna* ve Akut toksisite testi

D. magna OECD 202 test kılavuzunda belirtilen yöntemlere göre 4 litre su içeren 5 litrelik cam tanklarda 16:8 (ışık:karanlık) periyodunda, 20 ± 1 °C sıcaklık koşullarında, 8.2 ± 0.2 pH'da muhafaza edilmiştir. 48 saatlik akut toksisite testi için 24 saatten küçük neonatlar kullanılmıştır. Bu amaçla, 20 neonat 400 ml ziram solüsyonu içeren 500 ml'lik cam erlenlerde 48 saat inkübe edilmiştir. Her bir konsantrasyon için 8 deney seti kullanılmıştır ($8 \times 20 = 160$ neonat) ve deneyler üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan konsantrasyonlar önceki çalışmalar (Cao vd., 2019; Lulla vd., 2016) ve yapılan ön deneyler sonucu seçilmiştir. Ön deneyler için kontrol, DMSO kontrol (%0.01), 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600 ve 3200 nM ziram konsantrasyonları kullanılmış ve 48 saatlik LC₅₀ değeri probit analizi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneyler esnasında yalnız %0.01 DMSO uygulanmış DMSO kontrol grubu ve kontrol grubu arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık belirlenmemiştir. Bu yüzden, sonuçlar verilirken ziram uygulanmış gruplar yalnız kontrol grubu ile kıyaslanmıştır. Ayrıca 25 ve 50 nM konsantrasyonlarda kontrole göre fazla bir değişim gözlenmediğinden dolayı deneylerde kontrol, 100, 200, 400 ve 800 nM ziram konsantrasyonları kullanılmıştır. Test solüsyonları 24. saatte değiştirilmiştir. Deney sonunda neonatlar soğuk ortamda tüplere alınmış ve hemen -80 °C'lik derin dondurucuya konulmuştur.

2.3. MDA miktarı ve antioksidan enzim aktivitelerinin belirlenmesi

MDA miktarı, Choi ve Oris (2000) tarafından tarif edilen yöntem kullanılarak saptanmıştır. MDA miktarını belirlemek için 200 µl süpernatant %10'luk 1 ml TCA ve 2 ml % 6'lık TBA ile karıştırılmış, karışım 30 dakika sıcak su banyosunda (100 °C) inkübe edilmiş, numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve 12 000 g'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Oluşan pembe renk spektrofotometrede (Shimadzu UVmini-1240) 532 nm'de okunmuştur. MDA seviyesi nmol/mg protein olarak verilmiştir. Toplam protein içeriğini belirlemek için Bradford (1976) tarafından tarif edilen yöntem kullanılmıştır.

Antioksidan enzim aktiviteleri için numuneler, 1 mM EDTA, 0.25 M sükröz, 0.1 M Tris-HCL (pH 7.4) içeren 4 hacim tamponunda

homojenleştirilmiştir. Daha sonra numuneler, 4 °C'de 15 dakika boyunca 12000 x g'de santrifüjlenmiştir. Süpernatant antioksidan enzim aktivitelerini belirlemek için kullanılmıştır.

SOD aktivitesi, Crapo vd. (1978) tarafından bildirildiği gibi sitokrom c indirgemesinin inhibisyonu ile belirlenmiştir. Bir birim SOD, 550 nm'de absorbanı izleyerek sitokrom c azaltımının %50 inhibisyonunu üretmek için gereken enzim miktarı olarak tanımlanmıştır. pH 7.8'deki 50 mM fosfat tamponunun bir mililitre reaksiyon karışımı 0.1 mM EDTA, 50 µM hipoksantin, 5.6 mU ksantin oksidaz ve 10 µM sitokrom c içermiştir. CAT aktivitesi, dakikada 1.0 µmol H₂O₂ dismutasyonunu katalize eden enzim miktarının bir CAT enzim birimi olarak tarif edildiği Aebi (1974)'ye göre belirlenmiştir. GST aktivitesinin belirlenmesinde Lemaire vd. (1996) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde GST aktivitesi, glutatyonun (GSH) 1-kloro-2, 4 dinitrobenzenem'e (KDNB) konjugasyonu nedeni ile 340 nm'deki absorbanın değişmesiyle belirlenmiştir. Reaksiyon karışımı 0.2 M fosfat tamponu (pH 7.4), 0.2 mM KDNB, 0.2 mM GSH içermiştir. Sonuçlar U/mg protein olarak verilmiştir.

2.4. RNA izolasyonu ve qRT-PCR

Total RNA izolasyonu, cDNA sentezi ve qRT-PCR çalışmaları daha önce İçoğlu Aksakal (2019) tarafından yapılan protokole göre gerçekleştirilmiştir. Total RNA, RNeasy mini kit (Qiagen) kullanılarak üretici firmanın protokolüne göre izole edilmiştir. Kısaca, total RNA izolasyonu için her konsantrasyon grubundan 50 neonat eppendorf tüplerine alınmış, üzerlerine 350 µL RLT tamponu ve β-merkaptoetanol karışımından ilave edilmiş ve her bir tüpe 5 mm'lik 1 adet çelik boncuk (Qiagen katalog No: 69989) konulmuştur. Neonatlar homojenizatör (TissueLyser LT, Qiagen) yardımı ile homojenize (30 Hz'de 5 dakika) edilmiştir. Homojenize edilen örneklerin içinden çelik boncuklar çıkarılıp, örnekler 18000 rpm'de 4°C'de 3 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüjlenen numunelerde oluşan 2 fazın üstteki olanından 350 µL alınarak steril eppendorf tüplerine aktarılmış ve izolasyon işlemlerine üretici firmanın önerileri doğrultusunda Qiagen-Qiacube DNA-RNA izolasyon robotunda devam edilmiştir. İzole edilen RNA'nın kalitesi ve miktarı Nanodrop ND-spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. cDNA sentezi üretici firma tarafından önerilen protokol doğrultusunda RT² First Strand cDNA Sentez Kiti (Qiagen) kullanılarak yapılmıştır. Real-time PCR için genlere spesifik primerler

(*sodF*: TGCCGTCGTCTGCTGCTTTGTT; *sodR*: TCGGTTGCTGAATACATCGCCGAAT; *catF*: CCGTTACAACACTGCCGATGA; *catR*: AAGCCTGTGCGTTCTTTAGATG; *gstF*: GGGAGTCTTTTACCACCGTTTC; *gstR*: TCGCCAGCAGCATACTTGTT; *β-aktinF*: GCCCTCTCCAGCCCTCATTCT; *β-aktinR*: TGGGGCAAGGGCGGTGATTT), RT² SYBR green master mix (Qiagen) ve cDNA karışımı kullanılmıştır. Real-time PCR reaksiyonları için Rotor-gene Q (Qiagen) Real-time PCR cihazı kullanılmıştır. İç kontrol (housekeeping) geni olarak *β-aktin* kullanılmış, her bir genin mRNA ekspresyon seviyesi *β-aktin* kullanılarak normalize edilmiştir. Real Time-PCR işlemleri üç kez tekrarlanmıştır. Real-time PCR sonuçları GenGlobe data analiz veri tabanı kullanılarak analiz edilmiş, sonuçlar kat değişimi olarak verilmiştir (URL-1, 2020).

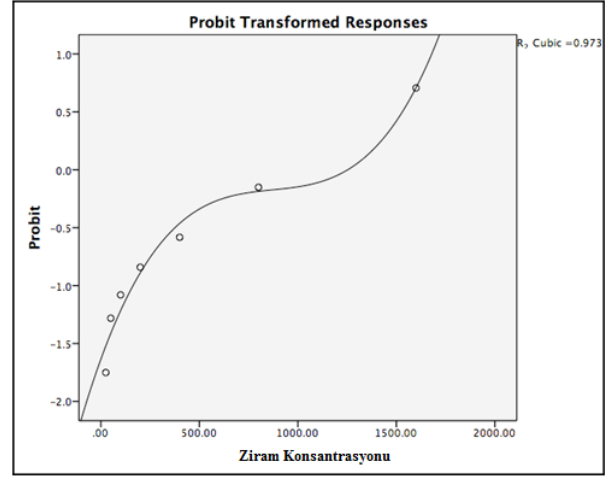
2.5. İstatistik analiz

Real Time-PCR sonuçların istatistiksel değerlendirmesinde Qiagen tarafından desteklenen GeneGlobe data analiz programı tarafından sağlanan student t testi kullanılmıştır. Gruplar arasındaki farklılıklar $p < 0.05$ önem seviyesinde belirlenmiştir. LC₅₀ değeri SPSS 20 paket programında probit analizi kullanılarak hesaplanmıştır. Lipid peroksidasyonu ve antioksidan enzim sonuçlarının analizinde SPSS 20.0 paket programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Gruplar arasındaki farklılıklar $p < 0.05$ önem seviyesinde Duncan'ın çoklu karşılaştırma testi kullanılarak belirlenmiştir. Değerler ortalama \pm standart sapma (mean \pm SD) şeklinde belirtilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

Akut toksisite testi boyunca kontrol ve DMSO kontrol gruplarında ölüm meydana gelmemiştir. 48 saatlik LC₅₀ değeri 968.21 nM olarak hesaplanmıştır (Şekil 1). Doz artışına bağlı olarak neonatlarda mortalitenin arttığı tespit edilmiştir. 800 nM ziram uygulanan grupta neonatların %44'ünün öldüğü belirlenmiştir. Öte yandan 21 gün boyunca kronik toksisite testine maruz bırakılan *D. magna* neonatlarına uygulanan 154 $\mu\text{g/L}$ ziramın neonatların %55'ini öldürdüğü EPA tarafından bildirilmiştir (URL-2, 2009). Hem çalışmamızda kullanılan konsantrasyonların EPA tarafından bildirilen konsantrasyonlardan farklı olması hem de uygulama sürelerinin farklılık

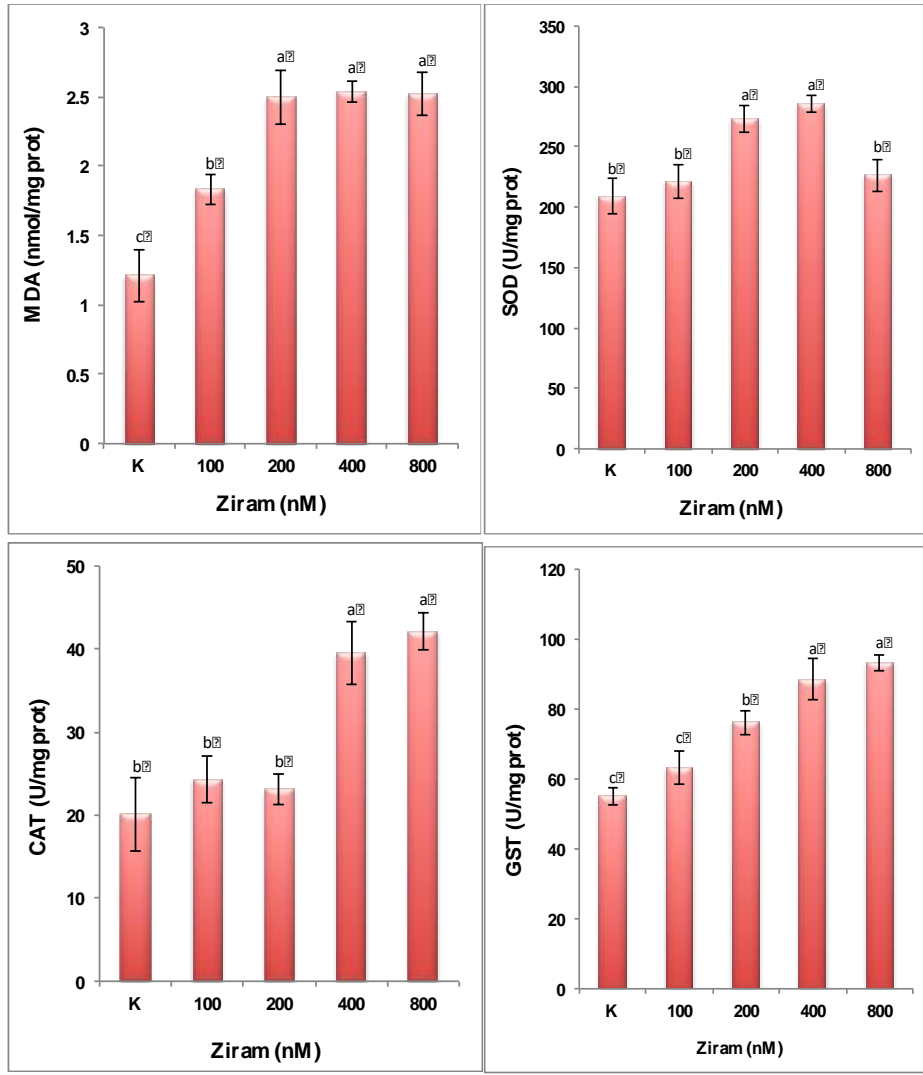
göstermesi nedeni ile deneylerimizdeki ölüm oranı EPA tarafından bildirilen ölüm oranından farklı çıkmıştır.



Şekil 1. 48 saatlik LC50 doz yanıt eğrisi (güven aralığı %95)

Ziram uygulanmış neonatlarda MDA miktarı ve bazı antioksidan enzim aktivitelerinde meydana gelen değişimler Şekil 2'de verilmiştir. Kontrol grubu ile kıyaslandığında ziram uygulaması MDA miktarını önemli ölçüde artırmıştır. Bu artış bütün uygulama gruplarında istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. SOD enzim aktivitesi 200 ve 400 nM ziram uygulama gruplarında kontrole göre istatistiksel olarak anlamlı bir artış göstermiş, 800 nM ziram uygulama grubunda ise kontrole göre anlamlı değişim göstermemiştir. CAT enzim aktivitesi 400 ve 800 nM, GST enzim aktivitesi ise 200, 400 ve 800 nM ziram uygulama gruplarında kontrole göre istatistiksel olarak önemli oranda artmıştır (Şekil 2).

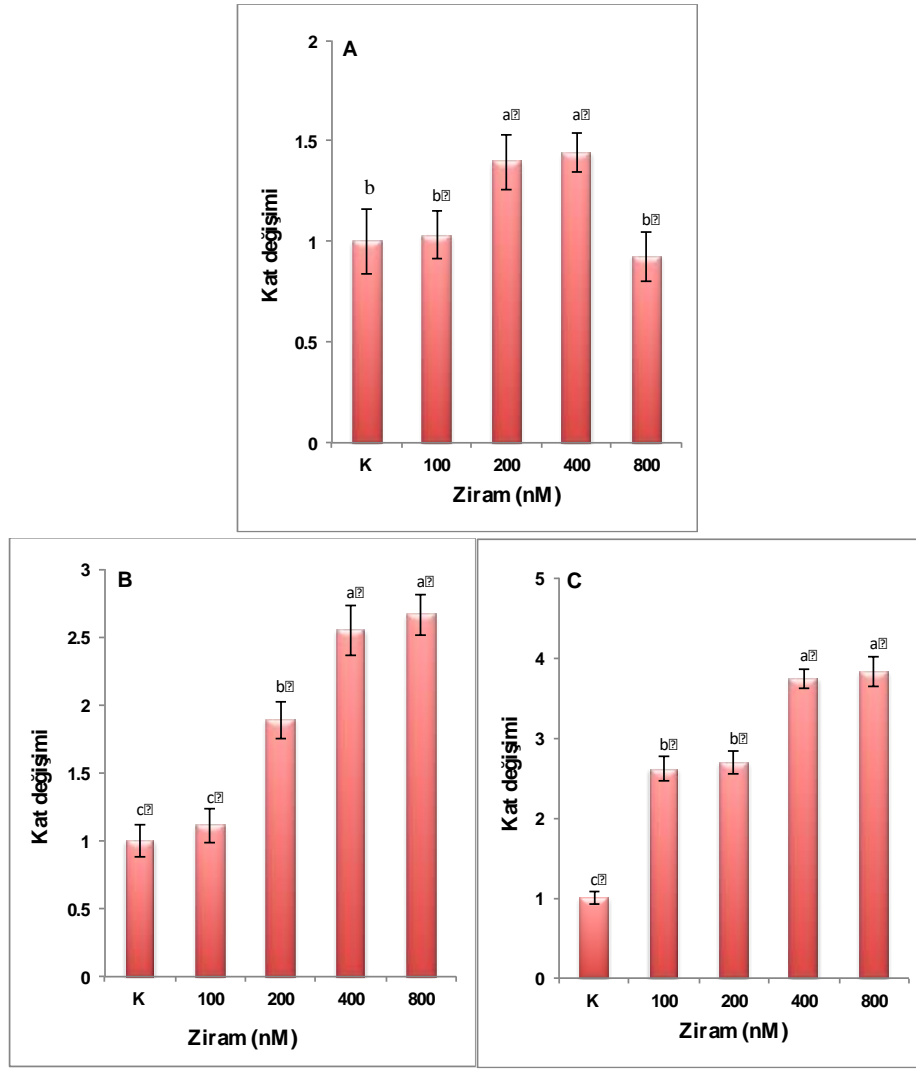
Sod geninin ifadesi ise 200 ve 400 nM ziram uygulama grubunda kontrole göre önemli oranda artış göstermiştir (Şekil 3). Yine *cat* ve *gst* genlerinin ifadesi kontrol grubu ile kıyaslandığında ziram uygulaması ile artış göstermiştir (Şekil 3). Bu artış özellikle yüksek konsantrasyonlarda istatistiksel olarak önemlidir. Antioksidan genlerin ekspresyonunu analiz etmek antioksidan kapasitenin değerlendirilmesine yardımcı olmaktadır (Zhang vd., 2016). Çalışmamızda SOD, CAT ve GST aktivitelerindeki artışlara paralel olarak *sod*, *cat* ve *gst* genlerinin ekspresyonu da artış göstermiştir.



Şekil 2. Ziram uygulmasının *D. magna*'da MDA miktarı, SOD, CAT ve GST enzim aktivitesi üzerine etkisi (farklı harfler $p < 0.05$ düzeyinde önemli farklılıkları ifade etmektedir, veriler ortalama standart sapma olarak ifade edilmiştir)

Bilindiği gibi oksidatif stres biyomarkırları ekotoksikolojide çevresel kirlenmelerin toksik etkilerini değerlendirmek için oldukça yoğun kullanılan bir araç haline gelmiştir. Çevresel kirlenmelere maruz kalma suçlu organizmalarda oksidan/antioksidan oranının dengesini bozarak reaktif oksijen türlerinin artışına ve oksidatif strese neden olabilmektedir. Daha önce yapılan çeşitli çalışmalarda ditiyokarbamat fungusitlerin suçlu organizmalarda oksidatif strese neden olduğu bildirilmiştir (Cao vd., 2019; Lulla vd., 2016). Çalışmamızda ziram uygulamasına bağlı olarak MDA miktarının arttığı belirlenmiştir. MDA miktarı genel olarak oksidatif stres altında hücrelerin fonksiyonlarının bozulmasına neden olan lipid peroksidasyonunun belirteçidir. MDA miktarındaki artış ziram maruz kalmanın *D. magna*'da oksidatif stresi indüklediğini işaret etmektedir. SOD ve CAT, organizmaları oksidatif

strese karşı korumak için süperoksit anyonunu ve hidrojen peroksidi süpüren antioksidan savunma sisteminin iki önemli bileşenidir. SOD süperoksit radikalının hidrojen peroksitine, CAT ise hidrojen peroksitin su ve oksijene dönüşümünü katalizler. Ortalama stres koşullarında bu enzimlerin aktivitesinin genellikle arttığı, aşırı stres koşullarında ise azaldığı bildirilmiştir. Çalışmamızda ziram maruz kalma CAT aktivitesinde ve *cat* geninin ifadesinde artışa yol açmıştır. CAT aktivitesi ve *cat* ekspresyonundaki artış bu enzimin reaktif oksijen türevlerini süpürme özelliğine atfedilebilir. Daha önce yapılan çok sayıda çalışmada pestisitlere maruziyetin *D. magna*'da CAT aktivitesini ve *cat* geninin ekspresyonunu artırdığı rapor edilmiştir (Cui vd., 2017; Qi vd., 2018).



şekil 3. Ziram uygulmasının *D. magna*'da, *sod* (A), *cat* (B) ve *gst* (C) gen ifadesi üzerine etkisi (farklı harfler p < 0.05 düzeyinde önemli farklılıkları ifade etmektedir, veriler ortalama standart sapma olarak ifade edilmiştir)

SOD aktivitesi ve *sod* geninin ekspresyonu 200 ve 400 nM zirama maruz kalan gruplarında artmış, 800 nM grubunda ise değişmemiştir. Sonuçlarımıza benzer olarak trifluraline maruz kalan *D. magna*'da SOD aktivitesinin nispeten düşük konsantrasyonlarda arttığı daha yüksek konsantrasyonlarda ise kontrole göre değişmediği bildirilmiştir (Song vd., 2017). Bu durum konsantrasyon artışı ile daha fazla fungusitin dokulara girmesine, hücre yapısı ve fonksiyonlarının aşırı stres koşulları altında zarar görmesine ve böylece SOD aktivitesinin düşmesine atfedilmiştir (Calabrese, 2005). Çalışmamızda zirama maruz kalma GST enzim aktivitesini ve *gst* gen ifadesini artırmıştır. GST, zenobiyotiklerin GSH'a sentetik konjugasyon reaksiyonlarını katalizleyen ve böylece hücreleri oksidatif strese karşı koruyan bir biyotransformasyon enzimidir (Zhang vd., 2016). Bu enzim detoksifikasyon metabolizmasında önemli rol oynamaktadır. Daha önce yapılan

çalışmalarda *gst* ekspresyonunun, sucul organizmalarda çeşitli toksinlere ve doz-etki ilişkisine yanıt olarak hücrelerin ve organların hassasiyetini belirlemede önemli bir faktör olduğu bildirilmiştir (Song vd., 2017). Çalışmamızda GST aktivitesi ve *gst* ekspresyonu doz artışına bağlı olarak artış göstermiştir. Sonuçlarımıza paralel olarak İçoğlu Aksakal (2019) ve Song vd. (2017) thifluzamid ve klorpirifosa maruz kalmanın GST aktivitesini ve *gst* gen ifadesini artırdığını bildirmiştir.

4. Sonuç

Sucul organizmalar üzerine pestisitler, ilaçlar, gıda koruyucu maddeleri ve kozmetik malzemelerin risk değerlendirmeleri, bu maddelerin çevresel risk değerlendirmelerinin önemli bir parçasıdır. *D. magna* kullanılarak yapılan akut toksisite deneyleri pestisitlerin çevresel risk değerlendirmeleri için oldukça önemli veriler sağlamaktadır. Bu

çalışmada yapılan akut toksisite deneyleri sonucunda zirama maruz kalmanın *D. magna*'da antioksidan enzimlerin aktivitesinde ve bu enzimleri kodlayan genlerin ifadesinde önemli değişimlere neden olduğu belirlenmiştir. Bu veriler yapılacak risk değerlendirme çalışmaları için ve gelecekte bu fungusitin makul miktarlarda kullanımı için destek sağlayabilir. Bununla birlikte, ziramın tatlı su omurgasızları ve ekosistem fonksiyonları üzerindeki doğrudan ve dolaylı etkilerini anlamak için daha ayrıntılı biyokimyasal ve moleküler testlerin yapılması gereklidir.

Kaynaklar

- Aebi, H. (1974). *Catalase, methods of enzymatic analysis*. Elsevier, 673-684. doi: 10.1016/B978-0-12-091302-2.50032-3
- Bang, S. H., Ahn, J. Y., Hong, N. H., Sekhon, S. S., Kim, Y. H. and Min, J. (2015). Acute and chronic toxicity assessment and the gene expression of Dhb, Vtg, Arnt, CYP4, and CYP314 in *Daphnia magna* exposed to pharmaceuticals. *Molecular and Cellular Toxicology*, 11, 153-160. doi: 10.1007/s13273-015-0013-7
- Barata, C., Varo, I., Navarro, J. C., Arun, S. and Porte, C. (2005). Antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in freshwater cladoceran *Daphnia magna* exposed to redox cycling compounds. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology*, 140, 175-186. doi: 10.1016/j.cca.2005.01.013
- Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254. doi:10.1016/0003-2697(76)90527-3
- Calabrese, E. J. (2005). Paradigm lost, paradigm found: The re-emergence of hormesis as a fundamental dose response model in the toxicological sciences. *Environmental Pollution*, 138, 378-411. doi: 10.1016/j.envpol.2004.10.001
- Cao, F., Souders II, C. L., Li, P., Adamovsky, O., Pang, S., Qiu, L. and Martyniuk, C. J. (2019). Developmental toxicity of the fungicide ziram in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 214, 303-313. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.105
- Choi, J. and Oris, J. T. (2000). Evidence of oxidative stress in bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*) liver microsomes simultaneously exposed to solar ultraviolet radiation and anthracene. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 19, 1795-1799. doi: 10.1002/etc.5620190713
- Chou, A. P., Maidment, N., Klintonberg, R., Casida, J. E., Li, S., Fitzmaurice, A. G., Fernagut, P. O., Mortazavi, F., Chesselet, M. F. and Bronstein, J.M. (2008). Ziram causes dopaminergic cell damage by inhibiting E1 ligase of the proteasome. *Journal of Biological Chemistry*, 283, 34696-34703. doi: 10.1074/jbc.M802210200
- Crapo, J. D., McCord, J. M. and Fridovich, I. (1978). *Preparation and assay of superoxide dismutases, Methods in enzymology*. Elsevier, 382-393. doi: 10.1016/S0076-6879(78)53044-9
- Cui, F., Chai, T., Qian, L. and Wang, C. (2017). Effects of three diamides (chlorantraniliprole, cyantraniliprole and flubendiamide) on life history, embryonic development and oxidative stress biomarkers of *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 169, 107-116. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.073
- İçoğlu Aksakal, F. (2019). Acute and chronic effects of thifluzamide on *Daphnia magna*. *Turkish Journal of Zoology*, 43, 554-559. doi:10.3906/zoo-1909-8
- Kim, H., Kim, J. S. and Lee, Y. M. (2017). Changes in activity and transcription of antioxidant enzymes and heat shock protein 90 in the water flea, *Daphnia magna*-exposed to mercury. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 9, 300-308. doi: 10.1007/s13530-017-0335-z
- Lemaire, P., Förlin, L. and Livingstone, D. R. (1996). Responses of hepatic biotransformation and antioxidant enzymes to CYP1A-inducers (3-methylcholanthrene, β -naphthoflavone) in sea bass (*Dicentrarchus labrax*), dab (*Limanda limanda*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 36, 141-160. doi: 10.1016/S0166-445X(96)00819-3
- Lulla, A., Barnhill, L., Bitan, G., Ivanova, M. I., Nguyen, B., O'Donnell, K., Stahl, M. C., Yamashiro, C., Klärner, F. G. and Schrader, T. (2016). Neurotoxicity of the parkinson disease-associated pesticide ziram is synuclein-dependent in zebrafish embryos. *Environmental Health Perspective*, 124, 1766-1775. doi: 10.1289/EHP141
- Martin, C. A., Myers, K. M., Chen, A., Martin, N. T., Barajas, A., Schweizer, F. E. and Krantz, D. E. (2016). Ziram, a pesticide associated with increased risk for parkinson's disease, differentially affects the presynaptic function of aminergic and glutamatergic nerve terminals at the *Drosophila* neuromuscular junction. *Experimental Neurology*, 275, 232-241. doi: 10.1016/j.expneurol.2015.09.017
- Matei, A. M. and Trombetta, L. D. (2016). Exposure of rat hippocampal astrocytes to ziram increases

- oxidative stress. *Toxicology and Industrial health*, 32, 579-588. doi: 10.1177/0748233713504809
- Qi, S., Wang, D. H., Zhu, L., Teng, M., Wang, C., Xue, X. and Wu, L. (2018). Neonicotinoid insecticides imidacloprid, guadipyr, and cycloxaprid induce acute oxidative stress in *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 352-358. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.10.042
- Shafi, M., Kamil, S. A., Mir, M. S., Darzi, M. M., Bhat, A. S., Shah, S. and Dar, K. H. (2016). Haematological study on the fungicide ziram induced acute, subacute and subchronic toxicity in broiler chickens. *Nature Environment and Pollution Technology*, 15, 635-639.
- Song, Y., Chen, M. and Zhou, J. (2017). Effects of three pesticides on superoxide dismutase and glutathione-S-transferase activities and reproduction of *Daphnia magna*. *Archives of Environmental Protection*, 43, 80-86. doi: 10.1515/aep-2017-0010
- Thangavel, P., Ramaswamy, M., Sumathirai, K. and Amutha, K. (2005). Individual and combined effects of dimecron–ziram on the levels of serum prolactin and selected minerals of an edible freshwater fish, *Oreochromis mossambicus* (Peters). *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 81, 24-31. doi: 10.1016/j.pestbp.2004.08.002
- URL-1, Qiagen- <https://www.qiagen.com/tr/geneglobe.html>. 2020
- URL-2, https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/leared_reviews/csr_PC-034805_1-May-09_a.pdf
- US-EPA. (2004). *Reregistration eligibility decision (RED) facts for ziram*. United States Environmental Protection Agency (EPA)-738-F-04-008.
- US-EPA. (2015). *Reregistration eligibility decision (RED) facts for ziram*. United States Environmental Protection Agency (EPA) PC Code, 034805.
- Zhang, Q.F., Li, Y. W., Liu, Z. H. and Chen, Q. L. (2016). Exposure to mercuric chloride induces developmental damage, oxidative stress and immunotoxicity in zebrafish embryos-larvae. *Aquatic Toxicology*, 181, 76-85. doi: 10.1016/j.aquatox.2016.10.029

Potential bacteriocinogenic lactic acid bacteria from pastırma

Pastırmadaki potansiyel bakteriyosinojenik laktik asit bakterileri

Medine GÜLLÜCE^{1a}, Mükerrerem KAYA^{2b}, Güzin KABAN^{2c}, Mehmet KARADAYI^{1d*}, Burak ALAYLAR^{3e}, Aybike KAMILOĞLU^{4f}, Ceyda IŞIK^{5g}, Kübra FETTAHOĞLU^{6h}

¹ Department of Biology, Faculty of Science, Atatürk University, 25240 Erzurum, Turkey.

² Department of Food Engineering, Faculty of Agriculture, Atatürk University, 25240 Erzurum, Turkey.

³ Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science and Art, Agri Ibrahim Cecen University, 04100 Ağrı, Turkey.

⁴ Department of Food Engineering, Bayburt University, 69000, Bayburt, Turkey.

⁵ Institute of Natural and Applied Sciences, Atatürk University, 25240, Erzurum Turkey.

⁶ Department of Food Processing, Meat and Products Technology, Vocational School of Doğubayazıt Ahmed-i Hani, Agri Ibrahim Cecen University, 04100 Ağrı, Turkey.

• Geliş tarihi / Received: 13.07.2020

• Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 16.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 07.11.2020

Abstract

Recent researches conducted have focused on the possibility of using bacteriocin produced by lactic acid bacteria both (LAB) as protective cultures and as natural antimicrobial agents in dry cured meat products such as pastırma. In the present study, 50 lactic acid bacteria strains, previously isolated from various traditional pastırma samples, were tested for their antimicrobial potentials. Determination of antagonistic activities against food-borne pathogenic strains (*Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus*) were done by using agar-spot and well diffusion assays. Then, active isolates were identified by using 16S rRNA gene sequence analysis. According to the results, 11 of tested LAB were determined with significant bacteriocinogenic potential and these were assigned to as 1 *Lactobacillus plantarum*, 9 *L. plantarum* subsp. *plantarum* and 1 *Pediococcus pentosaceus*. In conclusion, it was reached that the isolated/identified bacteriocin-producing lactic acid bacteria strains from pastırma samples have a significant potential to prepare pure or crude bacteriocin preparations.

Keywords: Bacteriocin, Lactic acid bacteria, Pastırma

Öz

Son yapılan araştırmalar hem koruyucu kültürler hem de pastırma gibi kürlenmiş kurutulmuş et ürünlerinde doğal antimikrobiyal maddeler olarak laktik asit bakterileri tarafından üretilen bakteriyosinlerin kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, daha önce çeşitli geleneksel pastırma örneklerinden izole edilmiş 50 laktik asit bakteri suşu, antimikrobiyal potansiyelleri açısından test edilmiştir. Gıda kaynaklı patojenik suşlara (*Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* ve *Bacillus cereus*) karşı antagonistik aktivitelerin belirlenmesi agar-spot ve kuyu difüzyon deneyleri kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra, aktif izolatlar 16S rRNA gen dizisi analizi kullanılarak tanılanmıştır. Deney bulgularına göre test edilen LAB'nin 11'i, önemli bakteriyosinojenik potansiyele sahip olarak belirlenmiş ve bunlar, 1 *Lactobacillus plantarum*, 9 *L. plantarum* subsp. *plantarum* ve 1 *Pediococcus pentosaceus* olarak tanılanmıştır. Sonuç olarak, pastırma örneklerinden izole edilmiş/tanılanmış bakteriyosin üreten laktik asit bakteri suşlarının saf veya ham bakteriyosin preparasyonları hazırlamak için önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Bakteriyosin, Laktik asit bakterileri, Pastırma

*^d Mehmet KARADAYI; mkaradayi@atauni.edu.tr, orcid.org/0000-0002-2743-0409

^aorcid.org/0000-0002-5957-8259

^borcid.org/0000-0001-6340-828X

^corcid.org/0000-0001-6720-7231

^eorcid.org/0000-0001-6737-3440

^forcid.org/0000-0002-6756-0331

^gorcid.org/0000-0002-7889-4636

^horcid.org/0000-0002-9464-0660

1. Introduction

Traditional food products have been an important part of food technology and widely consumed around the world for many centuries. Traditional cured meat products represent one of the most commonly used groups that share a huge financial aspect in the food industry and frequently vary from a culture to another. In Turkey, pastırma is a cured and dried meat product without heat treatment, obtained by pressing and drying after curing and washing processes in accordance with the technology of the piece meat separated from bovine carcasses according to the procedure and re-drying following fenugreek ([Türk Gıda Kodeksi 2019](#)). In the general production processes of pastırma, the raw product is processed by initial bacteriological activities, curing and drying steps ([Dincer and Kivanc, 2012](#); [Kaban 2013](#); [Akköse and Aktaş, 2014](#); [Çakıcı et al. 2015](#); [Öztürk 2015](#); [Öz et al. 2017](#)).

The initial bacteriological activities in the traditionally production is carried out by various bacterial strains, generally known as starter cultures, in the natural micro flora of meat product environment. In this manner, lactic acid bacteria (LAB) play a crucial role in the modification of raw material and the development of flavour, colour and texture ([Kaban 2013](#); [Kargozari et al. 2014](#)). Moreover, LAB strains also have a special importance to improve food safety during the processing steps by producing inhibitory compounds including organic acids and ribosomally synthesized antagonistic polypeptides named as bacteriocins ([Xiraphi et al. 2008](#); [Pal et al. 2010](#); [Liu et al. 2012](#); [Biscola et al. 2013](#); [Todorov et al. 2013](#); [Kumariya et al 2019](#)).

The characteristics of bacteriocins produced by LAB species are their proteinaceous nature, small sizes, resistance to stress conditions such as pH, high salt concentration and heat, antibiotic activity against pathogens and opportunistic bacteria that cause food spoilage. With these valuable properties, bacteriocins, as promising bioactive agents, have attracted many scientific interests for last few decades due to the emergence of antibiotic resistant bacteria and increasing incidence of food borne diseases ([Mitić-Ćulafić et al. 2014](#); [Müller-Auffermann et al. 2015](#); [Schelegueda et al. 2015](#); [Winkelströter et al. 2015](#)).

On the other hand, many of bacteriocin producing LAB strains has not been yet explored and traditional food products have left as unique sources for isolation of these strains. Thus, the

present study was designed to detect bacteriocinogenic potential of 50 lactic acid bacteria strains from various traditional pastırma samples and make molecular identification of the competent strains.

2. Materials and methods

2.1. Bacterial strains

50 lactic acid bacteria (LAB) strains used in the present study were previously isolated from pastırma (traditional Turkish dry cured meat product) samples bought from local producers. Known bacteriocinogenic strain *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* GYL32 was used as the positive control ([Koral and Tuncer, 2014](#)). These LAB isolates and the standard bacteriocin producer strain were grown in de Man, Rogosa and Sharpe (MRS) broth or on MRS agar at 30 °C under anaerobic conditions. The food-borne pathogenic indicator strains were *Listeria monocytogenes* C3970, *Staphylococcus aureus* ATCC29213 and *Bacillus cereus* 11778. These strains were grown in Nutrient broth or BHI broth at 37 °C under shaking (200 rpm). All the standard bacterial strains were kept at -86 °C in lactobacilli MRS media and BHI or Nutrient media with 20% glycerol (v/v). Before being used, the strains were propagated twice in their respective media and growth suitable conditions ([Omar et al. 2008](#); [Devi and Halami, 2011](#); [Macwana and Muriana, 2012](#)).

2.2. Phenotypic and biochemical tests

All of the related tests including Gram staining, catalase activity, gas production from glucose and growth examinations in MRS broth with altering NaCl and temperature values were performed as previously described to check strain ([Schillinger and Lücke, 1987](#); [Harrigan 1998](#)). Sugar fermentation pattern was determined using API 50 CHL (BioMerieux, SA, France) and the identification was performed by APIWEBTM (APIWEBTM standalone V 1.2.1 Ref 40012, Biomérieux®).

2.3. Determination of antimicrobial activities

The inhibitory potential of the LAB isolates was determined in both solid and liquid media by using the previous methods ([Schillinger and Lücke, 1989](#); [Todorov 2008](#); [Devi and Halami, 2011](#); [Hurtado et al. 2011](#); [Edalatian et al. 2012](#); [Biscola et al. 2013](#)). The agar spot test was used to check the antagonistic activity in solid media. In this procedure, samples from the overnight cultures

were taken and spotted on the surfaces of MRS agar plates. The plates were incubated at 30 °C for 24 h to allow spot development. Then, the spots were covered with 7 ml of the corresponding soft agar (0.75%) for each indicator inoculated at 0.25%. The cultures were incubated for 24 h under the required conditions for the respective indicators. After the incubation period, halos of growth inhibition around the spots were examined as a marker of the antagonistic activity.

The well diffusion assay was used to check the antimicrobial activity of positive strains in liquid media. For this aim, the active strains in the agar spot test were grown in MRS broth for 18 h. The supernatant from each culture was obtained by centrifugation (5000 rpm, 4 °C for 10 min) and filtered through a 0.2 µm pore membrane to get the sterilized culture filtrate (SCF). Then, 30 µl of SCF was transferred into holes drilled into MRS agar or BHI agar inoculated with indicator microorganism (1%, v/v) and the cultures were incubated under appropriate conditions for the indicators. In the end of the incubation time, observation of the clear inhibition zones around the wells was evaluated as a sign of the antimicrobial activity. Moreover, 3 µL of proteinase K solution (10 mg/mL) was added into the control wells to prove proteinaceous nature of the antimicrobial agent in the SCF. Loss of the inhibition zones indicated that the antimicrobial compound was proteinaceous in nature (Altuntas et al. 2010).

2.4. Molecular identification of bacteriocinogenic strains

DNA isolation studies of the active bacterial strains were performed with the method described by Wilson in 1997. By the *in vitro* polymerase chain reaction (PCR), unique 16S rDNA gene regions of

the bacterial isolates were amplified by using a universal primer set (27F [5'-AGAGTTTGATCMTGGCTCAG-3'] and 1492R [5'-CGGTTACCTTGTACGACTT-3']). Total volume of the reaction mixture was 30 µl and it included DMSO (1.2 µl), magnesium chloride (1.5 mM), dNTPs (0.2 mM), primers (25 pmoles of each one), DNA template (50 ng) and Taq DNA polymerase (5 U) along with reaction buffer. The reaction was started with an initial step at 95 °C for 2 min, continued 36 cycles of 1 min at 94 °C, 1 min at 53 °C, 2 min at 72 °C, and finally terminated by a final 5 min extension step at 72 °C.

The amplicons were examined by the ethidium bromide staining agarose gel (1.5% w/v). The electrophoresis running conditions were 90 V for 120 min in 0.5× Tris-Borate-EDTA buffer. The gel was visualized by using the Bio Doc Image Analysis System with Uvisoft analysis package (Cambridge, UK). Then, confirmed amplicons were sequenced by MacroGen Inc[®]. (Netherlands). The sequence data was assigned to The Basic Local Alignment Search Tool (BLAST) of NCBI in order to determine the nucleotide sequence homology. The identification data from the molecular homology results was submitted to GenBank[®] and accession numbers were assigned.

3. Results and discussion

After the phenotypic and biochemical tests including Gram staining, catalase activity, gas production from glucose and growth examinations in MRS broth with altering NaCl and temperature values, all of the strains were validated as lactic acid bacteria (Table 1). Sugar fermentation pattern was also supported these results (data was not shown).

Table 1. Phenotypic and biochemical test results of the bacteriocinogenic isolates.

Isolate Code	Phenotypic and biochemical tests							
	Gram property	Catalase activity	Gas production from glucose	Growth on MRS agar supplemented with NaCl		Growth on MRS agar at various incubation temperatures		
				6.5%	10%	8 °C	15 °C	45 °C
P122	+	-	-	+	+	+	+	+
P124	+	-	-	+	+	+	+	+
P128	+	-	-	+	+	+	+	+
P132	+	-	-	+	+	+	+	+
P145	+	-	-	+	+	+	+	+
P146a	+	-	-	+	+	+	+	+
P146b	+	-	-	+	+	+	+	++
P153	+	-	-	+	+	+	+	+
P154	+	-	-	+	+	+	+	+
P155	+	-	-	+	+	+	+	+
P161	+	-	-	+	+	+	+	+

Among these 50 LAB strains, 11 active bacteriocinogenic LAB isolates with antagonistic and antimicrobial potential against food-borne pathogens were determined by using the agar spot test and the well diffusion assay systems. These results were shown in Table 2. When compared to control, the P124 isolate showed the lowest

antimicrobial activity against the food-borne pathogenic indicator strains. On the other hand, the P161 isolate was the most noticeable strain with its the strongest inhibitory activity almost equal to the control. Other 9 isolates also showed moderate antimicrobial activity.

Table 2. Bacteriocinogenic isolates with antagonistic activities against food-borne pathogenic indicator strains.

Isolate Code	Food-borne pathogenic indicator strains		
	<i>L. monocytogenes</i> C3970	<i>S. aureus</i> ATCC29213	<i>B. cereus</i> 11778
	Inhibition zone diameter (cm)	Inhibition zone diameter (cm)	Inhibition zone diameter (cm)
P122	0.2	0.3	0.1
P124	0.1	0.2	-
P128	0.1	0.3	0.2
P132	0.2	0.3	0.2
P145	0.4	0.4	0.2
P146a	0.1	0.3	0.2
P146b	0.1	0.1	0.5
P153	0.2	0.4	0.4
P154	0.1	0.5	0.2
P155	0.4	0.4	0.2
P161	0.4	0.5	0.4
<i>L. lactis</i> GYL32 (Control)	0.5	0.4	0.5

Data of the 16S rDNA gene sequencing showed that the active strains grouped in *Lactobacillus* and *Pediococcus* genera. 1 *Lactobacillus plantarum*, 9 *L. plantarum* subsp. *plantarum* and 1 *Pediococcus pentosaceus*. According to the results, 1 isolate was assigned to *Lactobacillus plantarum* (P155), 9

isolates to *L. plantarum* subsp. *plantarum* (P122, P124, P128, P132, P145, P146a, P153, P154, P161) and 1 isolate to *Pediococcus pentosaceus* (P146b). Detailed data about taxonomic affiliation of active strains and GenBank® accession numbers was given in Table 3.

Table 3. Taxonomic affiliation of active strains and GenBank® accession numbers

Sample Code	Accession Number	Closest relative species	% Identity
P122	KR010985	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99
P124	KR010986	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99
P128	KR010987	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99
P132	KR010988	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99
P145	KR010989	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99
P146a	KR010990	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99
P146b	KR010991	<i>Pediococcus pentosaceus</i>	99
P153	KR010992	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99
P154	KR010993	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	100
P155	KR010994	<i>Lactobacillus plantarum</i>	99
P161	KR010995	<i>Lactobacillus plantarum</i> subsp. <i>plantarum</i>	99

Pastırma is a well-known and the most popular traditional dry-cured meat product in Turkey. Up to date approximately 20 types of pastırma with different shape and quality characteristics, which are fundamentally named as şekerpare, sırt, bohça, kuşgözü, antrekot, tütünlük, dilme, arkabaş, etek, omuz, bez, mehle, kenar, kürek, kapak, döş, kavram, potuk and meme according to the region of carcass where muscle groups as raw materials for pastırma production obtained, have been described and widely consumed in the traditional Turkish cuisine (Kaban 2013; Çakıcı et al. 2015). Due to its popularity and great variety, pastırma production has always had an economic importance in the meat industry and many scientific efforts focusing on improving pastırma production processes have done for decades.

Recent research trends on pastırma production have especially focused on conservation and improvement of traditional production methods and development of natural food additives due to consumer's debates about rising usage of synthetic chemical additives in the industrial production processes and their unexpected hazardous effects on human health. In this regard, natural microflora in pastırma, mainly consists of lactic acid bacteria (LAB) and catalase positive cocci (micrococci and coagulase negative staphylococci), provides a unique source for development of natural food additive preparations (Dincer and Kivanc, 2012; Çinar 2014; Öztürk 2015; Sınmaz 2013).

Especially LAB strains distinguish themselves from other bacterial strains via their GRAS (Generally Recognized as Safe) property accepted by FDA (American Food and Drug Administration) and unique capabilities for production of natural antimicrobial metabolites as well as their crucial roles in sensory and textural development of the product through acid production. These antimicrobial metabolites of LABs are generally referred as bacteriocins, which have a proteinaceous nature, small sizes, resistance to stress conditions such as pH, high salt concentration and heat, antagonistic activity against pathogens and opportunistic bacteria that cause food spoilage (Omar et al. 2008; Xiraphi et al. 2008; Pal et al. 2010; Devi and Halami, 2011; Hurtado et al. 2011; Edalatian et al. 2012; Liu et al. 2012; Macwana and Muriana, 2012; Biscola et al. 2013; Todorov et al. 2013; Costa et al. 2019).

In this context isolation of bacteriocin producing LAB strains from traditional pastırma samples and their molecular characterization seem as a fundamental route providing a futuristic, promising

and useful approach to development of natural preservative agents for processing steps in pastırma production. With the present study, 11 bacteriocin-like metabolite producing LAB strains with antagonistic activity against food-borne pathogens *L. monocytogenes* C3970, *S. aureus* ATCC29213 and *B. cereus* 11778 were determined. Among these, P124 and P161 showed the lowest and highest antimicrobial activity properties, respectively. Besides, the remaining 9 isolates also had moderate antimicrobial activity ranging from P124 to P161.

Compared to antimicrobial activity results of the control strain *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* GYL32, P161 isolate have significant potential for development of new bacteriocin preparations. On the other hand, other 10 isolates with moderate and low antimicrobial activity can also be improved by the further optimization studies altering several parameters (pH, temperature, NaCl concentration, carbon and nitrogen sources) for the growth and bacteriocin production (Iyapparaj et al. 2013; Malheiros et al. 2015).

The active isolates were identified as 1 *Lactobacillus plantarum*, 9 *L. plantarum* subsp. *plantarum* and 1 *Pediococcus pentosaceus*. As expected, the maximum variation was seen between *L. plantarum* P155 and *P. pentosaceus* P145 when 16S rRNA gene sequence information was compared with each other. The identity value was calculated as 91.18% for these bacteria. Percent identity matrix created by Clustal 2.1 (Table 4). *L. plantarum* P155 and *P. pentosaceus* P145 placed two outermost branches, and *L. plantarum* subsp. *plantarum* isolates grouped between them. Small differences between the phylogenetic tree and the percent identity matrix can be explained by the nature of sequence identity, the amount of characters which match exactly between two different sequences. Hereby, gaps are not counted and the measurement is relational to the shorter of the two sequences.

When the literature data is analyzed, it is not surprising to encounter *L. plantarum* because it is one of the most prevalent natural LAB strains in traditional pastırma samples (Dincer and Kivanc, 2012; Sınmaz 2013; Çinar 2014). Furthermore, it is well known that *L. plantarum* strains are the main producers for a special group of bacteriocins, which is named as plantaricins and include diverse range of ribosomally synthesized small antagonistic natural agents such as plantaricin A, plantaricin B, plantaricin C, plantaricin D, plantaricin E/F, plantaricin G, plantaricin I,

plantaricin J, plantaricin K, plantaricin N, plantaricin NC8, plantaricin S and plantaricin W (Omar et al. 2008; Hurtado et al. 2011). Similarly, parallel explanations can be also made for 9 isolated of *L. plantarum* subsp. *plantarum*. On the other hand, the surprising isolate of the present study was *P. pentosaceus*, which known as

producer of pediocins, especially pediocin PA-1. This is the first report on the presence of bacteriocin like metabolite producing *P. pentosaceus* strains in pastırma. Similarly, there is not also any clear information in the literature on bacteriocinogenic *L. plantarum* and *L. plantarum* subsp. *plantarum* isolates from pastırma.

Table 4. Percent identity matrix of the representative species as inferred using Clustal 2.1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1 P146b	100	88.91	88.49	88.95	88.95	88.95	89.37	91.18	89.32	88.91	88.87
2 P153		100	96.79	97.33	97.33	97.33	97.55	98.26	98.02	98.02	97.94
3 P124			100	99.17	99.17	99.17	98.80	98.89	98.42	97.89	96.92
4 P128				100	100	100	98.72	98.89	99.25	98.65	97.82
5 P132					100	100	98.72	98.89	99.25	98.65	97.82
6 P145						100	98.72	98.89	99.25	98.65	97.82
7 P154							100	99.76	99.32	98.87	98.05
8 P155								100	99.52	99.68	99.68
9 P161									100	99.17	98.35
10 P122										100	99.10
11 P146a											100

4. Conclusion

In conclusion, the results of the present study remark that the pastırma originated bacteriocinogenic LAB strains have a significant potential to prepare pure or crude bacteriocin preparations as antagonistic natural food additives against food-borne pathogens and opportunistic bacteria that cause food spoilage.

Acknowledgement

This study was financially supported by Republic of Turkey – Ministry of Food, Agriculture and Livestock: TAGEM-13/ARGE/6.

References

- Altuntas, E.G., Cosansu, S. and Ayhan, K. (2010). Some growth parameters and antimicrobial activity of a bacteriocin-producing strain *Pediococcus acidilactici* 13. *International Journal of Food Microbiology*, 141, 28-31.
- Akköse, A. and Aktaş, N. (2014). Curing and diffusion coefficient study in pastırma, a turkish traditional meat product. *Meat Science*, 96, 311-314.
- Biscola, V., Todorov, S.D., Capuano, V.S.C., Abriouel, H., Gálvez, A. and Franco B.D.G.M. (2013). Isolation and characterization of a nisin-like bacteriocin produced by a *Lactococcus lactis* strain isolated from Charqui, a Brazilian fermented, salted and dried meat product. *Meat Science*, 93, 607-613.

Costa, R., Voloski, F.L.S., Mondadori, R.G., Duval, E.H. and Fiorentini A.M. (2019). Preservation of meat products with bacteriocins produced by lactic acid bacteria isolated from meat. *Journal of Food Quality*, 1, 1-12.

Çakıcı, N., Aksu, M.I. and Erdemir, E. (2015). A survey of the physico-chemical and microbiological quality of different pastırma types: a dry-cured meat product. *CyTA Journal of Food*, 13, 196-203.

Çınar, K. (2014). *Lactic acid bacteria flora and some other properties of pastırma produced by using different curing temperatures and different curing agents*. MS Thesis, Ataturk University – Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Food Engineering, Erzurum-TURKEY.

Devi, S.M. and Halami, P.M. (2011). Detection and characterization of pediocin PA-1/AcH like bacteriocin producing lactic acid bacteria. *Current Microbiology*, 63, 181-185.

Dincer, E. and Kivanc, M. (2012). Characterization of lactic acid bacteria from turkish pastırma. *Annals of Microbiology*, 62, 1155-1163.

Edalatian, M.R., Najafi, M.B.H., Mortazavi, S.A., Alegría, Á., Delgado, S., Bassami, M.R. and Mayo, B. (2012). Production of bacteriocins by *Enterococcus* spp. isolated from traditional, Iranian, raw milk cheeses, and detection of their encoding genes. *European Food Research and Technology*, 234, 789-796.

- Harrigan, W. (1998). *Laboratory methods in food microbiology*. Academic Press, San Diego, CA.
- Hurtado, A., Othman, N.B., Chammen, N., Hamdi, M., Ferrer, S., Reguant, C., Bordons, A. and Rozés, N. (2011). Characterization of *Lactobacillus* isolates from fermented olives and their bacteriocin gene profiles. *Food Microbiology*, 28, 1514-1518.
- Iyapparaj, P., Maruthiah, T., Ramasubburayan, R., Prakash, S., Kumar, C., Immanuel, G. and Palavesam, A. (2013). Optimization of bacteriocin production by *Lactobacillus* sp. msu3ir against shrimp bacterial pathogens. *Aquatic Biosystems*, 9, 1-10.
- Kaban, G. (2013). Sucuk and pastirma: Microbiological changes and formation of volatile compounds. *Meat Science*, 95, 912-918.
- Kargozari, M., Moini, S., Basti, A.A., Emam-Djomeh, Z., Gandomi, H., Martin, I.R., Ghasemlou, M. & Carbonell-Barrachina, A.A. (2014). Effect of autochthonous starter cultures isolated from Siahmazgi Cheese on physicochemical, microbiological and volatile compound profiles and sensorial attributes of sucuk, a turkish dry-fermented sausage. *Meat Science*, 97, 104-114.
- Koral, G. and Tuncer, Y. (2014). Nisin Z-producing *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* GYL32 isolated from boza. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38, 1044-1053.
- Kumariya, R., Garsa, A.K., Rajput, Y.S., Sood, S.K., Akhtard, N. and Seema, P. (2019). Bacteriocins: classification, synthesis, mechanism of action and resistance. *Microbial Pathogenesis*, 128, 171-177.
- Liu, Q., Gao, G., Xu, H. and Qiao, M. (2012). Identification of the bacteriocin subtilisin A and loss of purL results in its high-level production in *Bacillus amyloliquefaciens*. *Research in Microbiology*, 163, 470-478.
- Macwana, S.I. and Muriana, P.M. (2012). A bacteriocin PCR array for identification of bacteriocin-related structural genes in lactic acid bacteria. *Journal of Microbiology Methods*, 88, 197-204.
- Malheiros, P.S., Sant'Anna, V., Todorov, S.D. and Franco, B.D.G.M. (2015). Optimization of growth and bacteriocin production by *Lactobacillus sakei* subsp. *sakei* 2a. *Brazilian Journal of Microbiology*, 46, 825-834.
- Mitić-Ćulafić, D.S., Pavlović, M., Ostojić, S. and Knezević-Vukčević, J. (2014). Antimicrobial effect of natural food preservatives in fresh basil-based pesto spreads. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38, 1298-1306.
- Müller-Aufferman, K., Grijalva, F., Jacob, F. and Hutzler, M. (2015). Nisin and its usage in breweries: A review and discussion. *Journal of Institute of Brewing*, 121, 309-319.
- Omar, N.B., Abriouel, H., Keleke, S., Valenzuela, A.S., Martínez-Cañamero, M., López, R.L., Ortega, E. and Gálvez, A. (2008). Bacteriocin-producing *Lactobacillus* strains isolated from Poto Poto, a congolese fermented maize product, and genetic fingerprinting of their plantaricin operons. *International Journal of Food Microbiology*, 127, 18-25.
- Öz, E., Kaban, G., Barış, Ö. and Kaban, G. (2017). Isolation and identification of lactic acid bacteria from pastirma. *Food Control*, 77, 158-162.
- Öztürk, I. (2015). Presence, changes and technological properties of yeast species during processing of pastirma, a turkish dry-cured meat product. *Food Control*, 50, 76-84.
- Pal, V., Pal, A., Patil, M., Ramana, K.V. and Jeevaratnam, K. (2010). Isolation, biochemical properties and application of bacteriocins from *Pediococcus pentosaceus* isolates. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34, 1064-1079.
- Schelegueda, L.I., Vallejo, M., Gliemmo, M.F., Marguet, E.R. and Campos, C.A. (2015). Synergistic antimicrobial action and potential application for fish preservation of a bacteriocin produced by *Enterococcus mundtii* isolated from *Odontesthes platensis*. *LWT-Food Science and Technology*, 64, 794-801.
- Schillinger, U. and Lücke, F.K. (1987). Lactic-acid bacteria on vacuum-packaged meat and their influence on shelf-life. *Fleischwirtschaft*, 67, 1244-1248.
- Schillinger, U. and Lücke, F.K. (1989). Antibacterial activity of *Lactobacillus sakei* isolated from meat. *Applied and Environmental Microbiology*, 55, 1901-1906.
- Sinmaz, E. (2013). *Isolation and identification of lactic acid bacteria from pastirma*. MS Thesis. Ataturk University -Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Food Engineering. Erzurum-TURKEY.
- Türk Gıda Kodeksi. (2019). *Et, Hazırlanmış Et Karışımları ve Et Ürünleri Tebliği*. Tarım ve Orman Bakanlığı-Ankara.
- Todorov, S.D. (2008). Bacteriocin production by *Lactobacillus plantarum* AMA-K isolated from amasi, a Zimbabwean fermented milk product and study of adsorption of bacteriocin AMA-K to *Listeria* spp. *Brazilian Journal of Microbiology*, 39, 178-187.

- Todorov, S.D., Vaz-Velho, M., Franco, B.D.G.M. and Holzapfel, W.H. (2013). Partial characterization of bacteriocins produced by three strains of *Lactobacillus sakei*, isolated from Salpicao, a fermented meat product from North-West of Portugal. *Food Control*, 30, 111-121.
- Wilson, K. (1997). *Preparation of genomic dna from bacteria*. In: Ausubel, F.M., Brent, R., Kingston, R.E., Moore, D.D., Seidman, J.G., Smith, J.A and Struhl, K. (eds) *Current protocols in molecular biology*. Vol. 1. Wiley Interscience, Brooklyn, New York.
- Winkelströter, L.K., Tulini, F.L. and De Martinis, E.C.P. (2015). Identification of the bacteriocin produced by Cheese isolate *Lactobacillus paraplantarum* FT259 and its potential influence on *Listeria monocytogenes* Biofilm Formation. *LWT-Food Science and Technology*, 64, 586-592.
- Xiraphi, N., Georgalaki, M., Rantsiou, K., Cocolin, L., Tsakalidou, E. and Drosinos, E.H. (2008). Purification and characterization of a bacteriocin produced by *Leuconostoc mesenteroides* E131. *Meat Science*, 80, 194-203.

Siirt ekolojik şartlarında ikinci ürün olarak yetiştirilen bazı susam (*Sesamum indicum*, L.) genotiplerinin yağ asidi kompozisyonlarının belirlenmesi

*Determination of fatty acid compositions of some sesame (*Sesamum indicum*, L.) genotype grown as second crop in Siirt ecological conditions*

Yasin YAKAR*^{1,a}, Hüseyin ARSLAN^{2,b}, Aynur BİLMEZ ÖZÇINAR^{2,c}

¹Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 63100, Şanlıurfa

²Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 56100, Siirt

• Geliş tarihi / Received: 04.05.2020

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 27.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 10.11.2020

Öz

Bu araştırma, Siirt Üniversitesi Ziraat Fakültesi deneme alanında ikinci ürün koşullarında yetiştirilen 10 adet susam (*Sesamum indicum* L.) genotiplerinin (3 adet tescilli, 7 adet hat) yağ asidi kompozisyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Soxhlet yöntemiyle susam tohumlarından elde edilen yağların, metillendirme işleminden sonra Gaz Kromatografisi cihazı kullanılarak, yağ asitleri bileşimi analiz edilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucunda, susam yağında oleik asit (C18:1), linoleik asit (C18:2) ve stearik asit (C18:0) oranlarının hem çeşit hem yıl bakımından; palmitik asit (C16:0) oranının ise sadece yıl bakımından istatistiksel olarak önemli düzeyde ($P<0.05$) farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Susam tohumu yağlarında oleik asit (%45.82), linoleik asit (%37.50), palmitik asit (%9.11) ve stearik asitlerin (%5.99) en fazla bulunan yağ asitleri olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Sesamum Indicum* L., Susam, Susam yağı, Yağ asitleri kompozisyonu

Abstract

This research was carried out to determine the fatty acid composition of 10 sesame (*Sesamum indicum* L.) genotypes (3 of them registered and 7 of them lines) grown under second crop conditions in experimental area of Agriculture Faculty of Siirt University. Sesame oils of the genotypes obtained by Soxhlet method were methylated and then analyzed for fatty acid composition by means of Gas Chromatography device. As a result of the statistical evaluation, the oleic acid (C18:1), linoleic acid (C18:2) and stearic acid (C18: 0) ratios in sesame oil both in terms of variety and year; palmitic acid (C16:0) ratio was found to be statistically significant ($P<0.05$) only in terms of years. The major fatty acids are oleic acid (45.82%), linoleic acid (37.50%), palmitic acid (9.11%) and stearic acids (5.99%) in sesame seed oils.

Keywords: *Sesamum Indicum* L., Sesame, Sesame oil, Fatty acids composition

*^a Yasin YAKAR; yasin yakar@harran.edu.tr, Tel: (0505) 343 92 10, orcid.org/0000-0003- 3297- 3379

^b orcid.org/0000-0001-7221-7952

^c orcid.org/0000-0002-3173-6147

1. Giriş

Pedaliaceae familyasının bir üyesi olan Susam bitkisi (*Sesamum indicum* L.), başlıca tropikal ve subtropikal bölgeler olmak üzere, dünyanın birçok yerinde yetiştirilen ekonomik açıdan önemli yağlı tohumlu bitkilerden birisidir (Hama, 2017; Özdemir vd., 2018; Ayoubzadeh vd., 2019). Susam dünyada ağırlıklı olarak Asya, Akdeniz ve Güney Afrika'da üretilmektedir. Çin, Hindistan, Myanmar, Sudan, Etiyopya, Nijerya, Meksika ve Guatemala, susam için önemli üretim alanlarıdır (Ji, 2018). Susam başta tahin, helva ve unlu mamuller olmak üzere margarin, boya, kozmetik, parfüm ve sabun üretiminde de kullanılmaktadır (Nzikou vd., 2009; Şaman ve Öztürk 2012; Kurt vd., 2016).

Susam tohumları %35-63 yağ, %18-25 protein ve %11-13.5 karbohidrat içerir. Yağında bulunan sesamol, sesaminol ve tokoferoller gibi antioksidanlar sayesinde oksidatif bozulmaya karşı oldukça dirençlidir (Were vd., 2006; Spandana vd., 2013; Chen vd., 2014; Hama, 2017) ve diğer bitkisel yağlara kıyasla daha uzun bir raf ömrüne sahiptir.

Susam yağında bulunan oleik asit ve linoleik asit majör yağ asitleri olup toplam yağ asitlerinin %80'den fazlasını oluştururlar. Yüksek miktardaki tekli doymamış yağ asitleri (TDYA) ve çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDYA) insan tüketimi için yağın kalitesini artırır. Ayrıca, kan kolesterolünü ve hipertansiyonu düşürmede, kardiyovasküler hastalık riskini azaltmada, ateroskleroza önlemede önemli rol oynar. Gözlenen etkiler, düşük seviyede doymuş yağ asitleri ve antioksidanların varlığı ile karakterize edilen yağın kimyasal bileşimine bağlanmıştır (Were vd., 2006; Uzun vd., 2008; Elleuch vd., 2007; Mondal vd., 2010; Arslan vd., 2014; Kurt vd., 2016; Hashempour vd., 2017).

Ülkemizde susam; başta Ege Bölgesi olmak üzere sırasıyla, Akdeniz, Batı Marmara ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yetiştirilmektedir. Ana ürün olarak tarımı yapılabildiği gibi yetiştirme süresinin kısalığından dolayı ikinci ürün olarak da tarımı yapılabilmekte ve çoğu kültür bitkisi ile ekim nöbetine girebilmektedir (Seçer, 2016).

Bu çalışmayla, Siirt ili ekolojik koşullarında ikinci ürün olarak yetiştirilen 3'ü tescilli, 7'si hat olmak üzere toplam 10 farklı susam genotipinden elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve metot

2.1. Materyal

Bu araştırma, Siirt Üniversitesi Kezer yerleşkesi Ziraat Fakültesi deneme alanında 2016-2017 yıllarında ikinci ürün koşullarında yetiştirilen bazı susam (*Sesamum indicum* L.) genotiplerinin yağ asidi kompozisyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Kezer yerleşkesi Ziraat Fakültesi deneme alanı Siirt'e 10 km uzaklıkta olup, denizden yüksekliği 585 m'dir. Denemenin yürütüldüğü yıllar ve uzun yıllar ortalamasına ilişkin iklim değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Denemede kullanılan susam çeşit ve hatları, Şanlıurfa GAP Tarımsal Araştırma Enstitüsünden temin edilmiştir. Deneme, her iki yılda da ön ürün olarak ekilen arpanın hasadından sonra sırasıyla 18 ve 20 Haziran tarihlerinde tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Denemede parsel boyu 6 metre, her parselde dört sıra, sıra arası 70 cm ve sıra üzeri ise 15 cm olarak uygulama yapılmıştır. Yetiştirme sezonu boyunca hiç yağış olmamış ve çıkış suyu ile birlikte toplam 6 kez damla sulama yöntemiyle sulama yapılmıştır. Denemede ekimle birlikte dekara saf olarak 8 kg fosfor ve 4 kg azot gelecek şekilde Triple Süper Fosfat ve Üre gübresi uygulanmıştır. Hasatlar her iki yılda da ekim ayında (sırasıyla 10 ve 12 Ekim) yapılmıştır.

2.2. Metot

Yağ asitleri kompozisyonunu belirlemek amacıyla tüm susam genotiplerinden soxhlet yöntemiyle yağlar ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen yağlar metilleştirme işlemine kadar derin dondurucuda -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

Analizlerde kullanılan izooktan (C₈H₁₈, %99.5), sodyum hidrojen sülfat (NaHSO₄, %99), sodyum klorür (NaCl, %99.5) ve 2 N metanollü potasyum hidroksit (KOH) Merck'ten (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir.

Yağ asitlerinin gaz kromatografisinde analiz edilebilmesi için metilleştirmesi gerekmektedir. Bu işlem TS EN ISO 12966:2 metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Deney tüpüne 100 mg yağ numunesi ve 2 ml izooktan çözeltisi konulduktan sonra karıştırılmıştır. 200 µl 2 N metanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ilave edilerek 1 dk süreyle tekrar karıştırılmıştır. Daha sonra tüpün içerisine %40'lık NaCl çözeltisinden 2 ml ilave edilerek çalkalanmıştır. Üstteki izooktan fazı bir vialle aktarılmış ve yaklaşık 1 g kadar sodyum

hidrojen sülfat ilave edilerek karıştırılmıştır. 30 dk kadar dinlendirildikten sonra üst kısımdaki fazdan 1 µl alınarak gaz kromatografi cihazına enjekte edilmiştir (TS EN ISO 12966-2, 2017).

Yağ asitleri bileşiminin belirlenebilmesi amacıyla, Thermo marka, TraceGC Ultra model, FID (Flame Ion Dedector) dedektörlü gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Yağ asitlerinin ayırımı için 30 m'lik ZB-WAX kolon kullanılmıştır. 37'li yağ asitleri standartı Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir. Dedektör ve enjektör bloğu sıcaklıkları sırasıyla 280 ve 250 °C olarak ayarlanmıştır. Kolona sıcaklık programı

uygulanmıştır. 50 °C 'de 2 dk beklendikten sonra 20 °C/dk artışla 180 °C'ye, bu sıcaklıktan ise 5°C/dk artışla 230 °C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 5.5 dk beklenmiştir. Split oranı 1/50 ve injeksiyon miktarı 1 µl olarak ayarlanmıştır

Her bir numune üç tekerrürlü olarak analiz edilmiştir. Elde edilen veriler, tesadüf blokları deneme desenine göre JMP (John's Macintosh Project) istatistik paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuştur. Varyans analizi sonucu önemli bulunan ortalamalar LSD (Least Significant Difference)'ye göre gruplandırılmıştır.

Tablo 1. Denemenin yürütüldüğü yıllar ve uzun yıllar ortalamasına ilişkin iklim değerleri

Aylar	Yıllar	Aylık Ort.Maks. Sıcaklık (°C)	Aylık Ort.Min. Sıcaklık (°C)	Aylık Ort. Sıcaklık (°C)	Aylık Ort.Nispi Nem (%)
Mayıs	2016	25.3	14.3	19.9	48.9
	2017	25.1	13.9	19.5	51.7
	Uzun Yıllar Ort.	25.2	13.5	19.3	41.5
Haziran	2016	32.4	20.3	26.5	32.7
	2017	33.2	20.0	26.9	29.5
	Uzun Yıllar Ort.	32.1	18.9	26.0	24.1
Temmuz	2016	36.3	24.3	31.4	24.5
	2017	39.1	24.8	32.3	19.0
	Uzun Yıllar Ort.	36.9	23.4	30.6	18.1
Ağustos	2016	36.8	25.1	32.3	20.5
	2017	39.3	24.5	32.0	19.0
	Uzun Yıllar Ort.	36.8	23.1	30.1	17.2
Eylül	2016	31.5	18.7	25.0	29.8
	2017	35.8	21.5	28.4	19.1
	Uzun Yıllar Ort.	32.2	18.7	25.1	24.0
Ekim	2016	26.3	13.8	19.5	36.8
	2017	24.8	12.6	18.4	34.6
	Uzun Yıllar Ort.	24.3	12.6	17.9	45.3

3. Bulgular ve tartışma

Dünya ortalamalarına baktığımızda susam yağlarının palmitik asit (C16:0) içeriği % 8.3-10.9, stearik asit (C18:0) içeriği % 3.4-6.0, oleik asit (C18:1) içeriği % 32.7-53.9 ve linoleik asit (C18:2) içeriği % 39.3-59.0 arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir (Baydar, 2005). Türkiye'de yetiştirilen yerel susam çeşit ve popülasyonlarında ise % 8.7-10.2 arasında palmitik asit (C16:0), % 4.0-5.0 arasında stearik (C18:0), % 41.1-47.2 arasında oleik asit (C18:1) ve % 38.2-43.4 arasında linoleik asit (C18:2) bulunduğu tespit edilmiştir (Baydar vd., 1999).

2016 yılına ait susam genotiplerinde yağ asitleri kompozisyonu Tablo 2'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde oleik asit (C18:1) ve linoleik asidin (C18:2) majör doymamış yağ asitleri olduğu, bunları sırasıyla doymuş yağ asitleri olan palmitik

asit (C16:0) ve stearik asidin (C18:0) izlediği görülmektedir. Susam yağlarında oleik asit (C18:1) yüzdesi, ortalama %46.16 değerle %45.46 ile 47.43 arasında değişmektedir. Linoleik asit (C18:2) %35.32 ile 37.75 arasında değişirken, ortalama değer %36,91'dir.

Aynı çeşitlerin bir sonraki yıla ait değerleri incelendiğinde oleik asidin (C18:1) yine baskın yağ asidi olduğu görülmektedir. Oleik asit (C18:1) ve linoleik asite (C18:2) ait değerler sırasıyla %45.46-46.82 ve %36.33-39.54 arasında değişmektedir. Ortalama değerler ise sırasıyla %45.47 ve %38.10 olarak bulunmuştur (Tablo 3).

Her iki yılda da palmitik asit (C16:0) ve stearik asidin (C18:0) önemli doymuş yağ asitleri olduğu görülmektedir. Palmitik asit (C16:0) değerleri 2016 yılında %8.76-9.71, 2017 yılında ise %8.54-9.13 değişirken ortalama değer %9.11 olarak tespit

edilmiştir. Stearik asite (C18:0) ait değerler ise sırasıyla %5.44-6.33 ve %5.79-6.57 arasında tespit edilmiş olup ortalama değer %5.99'dur (Tablo 2-4).

Yağ bitkilerinin yağ asitleri kompozisyonu sürekli sabit değildir ve çeşitli fizyolojik, ekolojik ve kültürel faktörlerin etkisi altında az çok değişebilmektedir. Birçok yağ bitkisinde yağ asitlerinin başta sıcaklık olmak üzere çeşitli iklim koşullarına duyarlı olduğu saptanmıştır (Baydar ve Turgut, 1999). Genel olarak baktığımızda; oleik (C18:1), linoleik (C18:2) ve stearik asitte (C18:0) hem çeşit hem de yıl bazında, palmitik asitte (C16:0) ise sadece yıl bazında istatistiki olarak önemli farklılıklar görülmektedir (Tablo 5). Bu

farklılığın 2016-2017 yılları arasındaki sıcaklık farkından kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo 1).

Mondal vd., (2010) 33 farklı susam tohumunda yaptıkları bir çalışmada oleik asidi (C18:1) majör yağ asidi olarak tespit etmiş olup (%45.9) bu durum çalışmamızla benzerlik göstermektedir. Diğer bir majör yağ asidi olan linoleik asidi (C18:2) ise %40.5 olarak tespit etmişlerdir. Sudan'da yapılan bir çalışmada oleik asit (C18:1) %44.06, linoleik asit (C18:2) %35.56, palmitik asit (C16:0) %11.18 ve stearik asit (C18:0) %6.40 olarak tespit edilmiştir (Elleuch vd., 2007). Bu sonuçlar kendi çalışmamızla benzerlik göstermektedir.

Tablo 2. 2016 yılına ait yağ asitleri kompozisyonu

Susam çeşitleri	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0
Arslanbey	9.26	0.18a	5.77cd	45.61bc	37.75a	0.31e	0.58	0.21	0.11
Hatipoğlu	9.57	0.18a	5.62de	46.05bc	37.24a-c	0.35cd	0.54	0.19	0.09
Boydak	9.56	0.10cd	6.00bc	45.71bc	37.18a-c	0.36bc	0.57	0.19	0.10
Sus-4	9.71	0.14bc	5.91b-d	45.56bc	37.15a-c	0.35bc	0.61	0.21	0.11
Sus-6	9.36	0.11b-d	5.99bc	46.27b	36.76c	0.37bc	0.61	0.21	0.12
Sus-7	8.76	0.10cd	6.16ab	47.43a	35.92d	0.32de	0.62	0.22	0.12
Sus-8	9.35	0.09d	6.33a	47.29a	35.32d	0.37bc	0.67	0.22	0.13
Sus-10	9.27	0.11b-d	5.98bc	46.16bc	36.98bc	0.32de	0.65	0.22	0.13
Sus-26	9.42	0.14b	5.74c-e	46.06bc	37.12a-c	0.38b	0.64	0.22	0.13
Sus-27	9.71	0.13b-d	5.44e	45.46c	37.66ab	0.43a	0.63	0.22	0.14
Ortalama	9.40	0.13	5.89	46.16	36.91	0.36	0.61	0.21	0.12
LSD	---	0.04	0.33	0.76	0.77	0.03	---	---	---
RSD (%)	3.91	16.23	3.21	9.61	1.22	5.26	9.31	12.15	18.33

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar farklıdır (p<0.05)

Tablo 3. 2017 yılına ait yağ asitleri kompozisyonu

Susam çeşitleri	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0
Arslanbey	9.07a	0.11	5.79d	44.15c	39.54a	0.29	0.59cd	0.21	0.12cd
Hatipoğlu	8.54c	0.10	5.88cd	45.61ab	38.47a-c	0.33	0.58d	0.22	0.12b-d
Boydak	8.90ab	0.10	6.24a-c	44.15c	39.21ab	0.29	0.62b-d	0.21	0.11d
Sus-4	8.89a-c	0.09	6.21	45.37bc	38.00a-d	0.31	0.66ab	0.21	0.14a
Sus-6	8.86a-c	0.11	6.30ab	45.94ab	37.35cd	0.32	0.65ab	0.22	0.12
Sus-7	8.60b-c	0.08	6.15b-c	45.83ab	37.87a-d	0.33	0.64ab	0.22	0.13a-d
Sus-8	8.70b-c	0.09	6.57a	46.82a	36.33d	0.34	0.68a	0.22	0.13a-c
Sus-10	8.66b-c	0.09	6.05b-c	45.55ab	38.42a-c	0.30	0.64ab	0.21	0.13ab
Sus-26	8.93ab	0.10	5.89cd	45.65ab	37.99a-d	0.33	0.64a-c	0.22	0.14a
Sus-27	9.13a	0.10	5.85cd	45.64ab	37.83b-d	0.34	0.64a-c	0.22	0.14a
Ortalama	8.83	0.10	6.09	45.47	38.10	0.32	0.63	0.22	0.13
LSD	0.36	---	0.41	1.40	1.68	---	0.04	---	0.013
RSD (%)	2.36	10.06	3.92	1.80	2.57	8.88	4.00	3.20	6.16

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar farklıdır (p<0.05)

Baydar vd., (1999) 72 farklı Türk susam çeşidinde oleik asit (C18:1) miktarını %41.1-47.2, linoleik asit (C18:2) miktarını %38.2-43.4, palmitik asit (C16:0) miktarını %8.7-10.2 ve stearik asit (C18:0) miktarını ise %4-5 arasında bulmuşlardır. Kuzey bölgelerde yetişen susamların daha fazla linoleik asit (C18:2) ve palmitik asit (C16:0), daha az stearik asit (C18:0) ve oleik asit (C18:1) içerdiklerini tespit etmişlerdir.

Dar vd., (2019), Hindistan'ın farklı tarımsal iklim bölgelerinden 43 farklı susam çeşidinde 3 yıl süren bir deneme gerçekleştirmişlerdir. Susam yağında linoleik asit (C18:2) miktarını ortalama %43.24, oleik asit (C18:1) miktarını ise %41.06 olarak bulmuşlardır.

Ünal ve Yalçın (2008), Antalya ve Menemen'den elde ettikleri 4 farklı susam çeşidinde yağ asitleri kompozisyonlarını belirlemişlerdir. Linoleik asit (C18:2), oleik asit (C18:1), palmitik asit (C16:0) ve stearik asite (C18:0) ait ortalama değerleri sırasıyla %42.74, %41.55, %8.90 ve %5.43 olarak tespit etmişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmada oleik asit (C18:1) majör yağ asidi iken bu çalışmada linoleik asit (C18:2) majör yağ asidi olarak görülmektedir. Were et al., (2006) ve Karaaslan, (2007) çalışmalarında mevcut çalışmamızdan farklı olarak linoleik asidi (C18:2) majör yağ asidi olarak tespit etmişlerdir.

Tablo 4. 2016-2017 yıllarına ait ortalama yağ asitleri kompozisyonu

Susam çeşitleri	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0
Arslanbey	9.17ab	0.14a	5.78de	44.88d	38.65a	0.297f	0.59bc	0.21	0.12b-d
Hatipoğlu	9.06b	0.14a	5.75e	45.83c	37.85a-c	0.336b-e	0.56c	0.21	0.11d
Boydak	9.23ab	0.103	6.12b	44.93d	38.19ab	0.326c-e	0.60bc	0.20	0.11cd
Sus-4	9.30ab	0.12bc	6.06bc	45.47cd	37.58b-d	0.331b-e	0.63ab	0.21	0.13a-c
Sus-6	9.11ab	0.11	6.15b	46.11bc	37.05cd	0.343b-d	0.63ab	0.21	0.12a-d
Sus-7	8.68c	0.09	6.16b	46.63ab	36.89d	0.323d-f	0.63ab	0.22	0.12a-d
Sus-8	9.02bc	0.09	6.45a	47.06a	35.83e	0.351bc	0.67a	0.22	0.13ab
Sus-10	8.97bc	0.09	6.02b-d	45.85c	37.70b-d	0.312ef	0.65a	0.22	0.13a
Sus-26	9.18ab	0.12b	5.81c-e	45.86c	37.56b-d	0.356ab	0.64ab	0.22	0.14a
Sus-27	9.42a	0.112	5.65e	45.55cd	37.75b-d	0.383a	0.63ab	0.22	0.14a
Ortalama	9.11	0.11	5.99	45.82	37.50	0.34	0.62	0.21	0.12
LSD	0.35	0.02	0.25	0.76	0.89	0.03	0.05	---	0.02
RSD (%)	3.28	14.39	3.60	1.43	2.03	7.11	7.09	8.80	13.23

Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar farklıdır (p<0.05)

Tablo 5. Susam çeşitlerine ait yağ asitleri kompozisyonlarının varyans analizi

	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0
Çeşit	ÖD	**	***	***	**	***	**	ÖD	*
Yıl	***	***	**	**	***	***	ÖD	ÖD	*
Çeşit x Yıl	ÖD	*	ÖD	ÖD	ÖD	*	ÖD	ÖD	ÖD

ÖD: Önemli Değil, *: P<0.05 düzeyinde önemli, **: P<0.01 düzeyinde önemli, ***: P<0.001 düzeyinde önemli

Arslan vd., (2007) 29 farklı susam genotipinde 2002-2004 yılları arasında bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmadan farklı olarak oleik asit (C18:1) miktarını daha düşük, linoleik asit miktarını (C18:2) ise daha yüksek olarak tespit etmişlerdir. Kurt (2018), 7 farklı coğrafi bölgeden elde ettiği toplam 24 farklı susam çeşidinde yağ asitleri kompozisyonunu incelemiştir. Tüm çeşitlerde linoleik asit (C18:2) majör yağ asidi olarak tespit

edilmiş olup, ortalama değer %44,20'dir. Oleik (C18:1), palmitik (C16:0) ve stearik asit (C18:0) miktarlarını ise sırasıyla %38.73, %8.98 ve %5.27 olarak tespit etmiştir.

4. Sonuçlar

Dünyanın birçok yerinde yetiştirilen ve ekonomik açıdan önemli yağlı tohumlardan biri olan susam, ihtiva ettiği doymamış yağ asitleriyle de sağlık

açısından oldukça önemlidir. Özellikle insan vücudunda sentezlenemeyen ve diyetle alınması gereken linoleik asit (C18:2) bakımından oldukça zengindir. Dünya geneline baktığımızda bazı çeşitlerin oleik asit (C18:1) bakımından, bazı çeşitlerin ise linoleik asit (C18:2) bakımından daha zengin olduğu görülmektedir. Yapmış olduğumuz çalışmada incelediğimiz 10 farklı susam genotipinde oleik asit (C18:1) miktarı linoleik asitten (C18:2) daha fazla bulunmuştur. Arslanbey çeşidi, her iki ekim döneminde de en yüksek linoleik asit değerine sahip olduğu için Siirt koşullarında ikinci ürün olarak yetiştirilmesi tavsiye edilebilir. Ayrıca, elde ettiğimiz verilerin yapılacak ıslah çalışmalarında önemli bir kaynak teşkil edeceği düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Arslan, Ç., Uzun, B., Ülger, S. and Çağırın, M.I. (2007). Determination of oil content and fatty acid composition of sesame mutants suited for intensive management conditions. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(10), 917–920. doi: 10.1007/s11746-007-1125-6
- Arslan, H., Hatipoğlu, H. and Karakuş, M. (2014). Determination of yield and yield components as a second crop of some sesame genotypes collected from Şanlıurfa Region. *Turkish Journal of Agricultural Research*, 1(2), 109–116.
- Ayoubzadeh, N., Laei, G., Amini Dehaghi, M., Masoud Sinaki, J. and Rezvan, S. (2019). Seed yield and fatty acids composition of sesame genotypes as affected by foliar application of iron nano-chelate and fulvic acid under drought stress. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16(6), 7585–7604. doi:10.15666/aeer/1606_75857604
- Baydar, H. (2005). Susamda *Sesamum indicum* L. verim, yağ, oleik ve linoleik tipi hatların tarımsal ve teknolojik özellikleri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18(2), 267–272.
- Baydar, H., Turgut, İ. and Turgut, K. (1999). Variation of Certain Characters and Line Selection for Yield, Oil, Oleic and Linoleic Acids in the Turkish Sesame (*Sesamum indicum* L.) Populations. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23(4), 431–442.
- Baydar, H. ve Turgut, İ. (1999). Yağlı tohumlu bitkilerde yağ asitleri kompozisyonunun bazı morfolojik ve fizyolojik özelliklere ve ekolojik bölgelere göre değişimi. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23, 81-86.
- Chen, Z., Tonnis, B., Morris, B., Wang, R.B., Zhang, A.L., Pinnow, D. and Wang, M.L. (2014). Variation in seed fatty acid composition and sequence divergence in the *FAD2* gene coding region between wild and cultivated sesame. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(48), 11706–11710. doi:10.1021/jf503648b
- Dar, A.A., Kancharla, P.K., Chandra, K., Sodhi, Y.S. and Arumugam, N. (2019). Assessment of variability in lignan and fatty acid content in the germplasm of *Sesamum indicum* L. *Journal of Food Science and Technology*, 56(2), 976-986. doi:10.1007/s13197-018-03564-x
- Elleuch, M., Besbes, S., Roiseux, O., Blecker, C., and Attia, H. (2007). Quality characteristics of sesame seeds and by-products. *Food Chemistry*, 103(2), 641–650. doi:10.1016/j.foodchem.2006.09.008
- Hama, J.R. (2017). Comparison of fatty acid profile changes between unroasted and roasted brown sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds oil. *International Journal of Food Properties*, 20(5), 957–967 doi:10.1080/10942912.2016.1190744
- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S. and Savage, G.P. (2017). Quality properties of sesame and olive oils incorporated with flaxseed oil. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 7(1), 97–101. doi: 10.15171/apb.2017.012
- Ji, J., Liu, Y., Shi, L., Wang, N. and Wang, X. (2018). Effect of roasting treatment on the chemical composition of sesame oil. *LWT*, 101, 191–200. doi:10.1016/j.lwt.2018.11.008
- Karaaslan, D. (2007). Evaluation of seed oil, protein content and fatty acid composition in sesame accessions in the Northern Fertile Crescent, Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 19(6), 4841–4852.
- Kurt, C., Arioglu, H., Erdem, T., Akkaya, M.R., El Sabagh, A. and Isalam, M.S. (2016). A comparative study of fatty acid extraction methods of sesame (*Sesamum indicum* L.) varieties grown under Mediterranean environment. *Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences*, 4, 588-593. doi:10.18006/2016.4(5s).588.593
- Kurt, C. (2018). Variation in oil content and fatty acid composition of sesame accessions from different origins. *Grasas Y Aceites*, 69(1), 1–9. doi:10.3989/gya.0997171
- Mondal, N., Bhat, K.V., and Srivastava, P.S. (2010). Variation in fatty acid composition in Indian germplasm of sesame. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(11), 1263–1269. doi:10.1007/s11746-010-1615-9

- Nzikou, J.M., Matos, L., Bouanga-Kalou, G., Ndangui, C. B., Pambou-Tobi, N.P.G., Kimbonguila, A., Silou, T., Linder, M. and Desobry, S. (2009). Chemical composition on the seeds and oil of Sesame (*Sesamum indicum* L.) grown in Congo-Brazzaville. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 1(1), 6–11.
- Özdemir, İ.S., Karaoğlu, Ö., Dağ, Ç. and Bekiroğlu, S. (2018). Assessment of sesame oil fatty acid and sterol composition with FT-NIR spectroscopy and chemometrics. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 42(6), 444–452. doi:10.3906/tar-1802-130
- Seçer, A. (2016). Türkiye’de susam üretim ve dış ticaretinde gelişmeler. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 31, 27–36.
- Spandana, B., Prasad, R.B.N., Sarika, C.H., Anuradha, G., Sivaraj, N. and Sivaramakrishnan, S. (2013). Variation in seed oil content and fatty acid composition in sesame (*Sesamum indicum*). *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 83(12), 1402–1405.
- Şaman, O. & Öztürk, Ö. (2012). İkinci Ürün Susamda Farklı Bitki Sıklıklarının Verim ve Verim Unsurları Üzerine Etkileri. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 5(1), 118–123.
- TS EN ISO 12966-2. (2017). *Hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlar- Yağ asitleri metil esterlerinin gaz kromatografisi-Bölüm 2: Yağ asitleri metil esterlerinin hazırlanması*. TSE yayımları, Ankara
- Uzun, B., Arslan, Ç. and Furat, Ş. (2008). Variation in fatty acid compositions, oil content and oil yield in a germplasm collection of sesame (*Sesamum indicum* L.). *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 85(12), 1135–1142. doi:10.1007/s11746-008-1304-0
- Ünal, M.K. and Yalçın, H. (2008). Proximate composition of Turkish sesame seeds and characterization of their oils. *Grasas Y Aceites*, 59(1), 23-26. doi:10.3989/gya.2008.v59.i1.485
- Were, B.A., Onkware, A.O., Gudu, S., Welander, M. and Carlsson, A.S. (2006). Seed oil content and fatty acid composition in East African sesame (*Sesamum indicum* L.) accessions evaluated over 3 years. *Field Crops Research*, 97(2–3), 254–260. doi:10.1016/j.fcr.2005.10.009

Sualtı kablosuz optik haberleşme kanalının Monte Carlo tabanlı ışınım transfer denklemi ile modellenmesi

Modeling of underwater wireless optical communication channel by Monte Carlo based radiative transfer equation

Cenk ALBAYRAK^{*1,a}, Yiğit MAHMUTOĞLU^{2,b}, Kadir TÜRK^{3,c}

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Of Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 61830, Trabzon

²Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, 53100, Rize

³Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 23.03.2020

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 27.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 12.11.2020

Öz

Önemli askeri ve endüstriyel uygulama alanlarından dolayı, sualtı ortamında gerçek zamanlı ve yüksek hızlı bilgi iletişimi sağlayabilen sualtı kablosuz optik haberleşme (Underwater Wireless Optical Communication, UWOC) sistemlerine olan ilgi giderek artmaktadır. Güvenilir UWOC sistemlerinin tasarlanabilmesi için sualtı kablosuz optik haberleşme kanal karakteristiğinin gerçekçi ve doğru bir şekilde ortaya konulması önem arz etmektedir. Sualtı ortamının benzersiz optik özelliklerinden dolayı fazlasıyla karmaşık bir yapıya sahip olan UWOC kanalı, ışınım transfer denklemi (Radiative Transfer Equation, RTE) ile tamamen modellenebilmektedir. Fakat, RTE'nin kesin bir analitik çözümünü bulmak zordur. Bu çalışmada, RTE'nin yüksek doğrulukta çözümü ve UWOC kanal karakteristiğinin elde edilebilmesi için kullanılan Monte Carlo yaklaşımı ve işlem adımları detaylı olarak verilmiştir. Literatürde yaygın olarak kullanılan farklı su türleri için UWOC kanalının birim vuruş tepkileri elde edilmiş olup, kanal karakteristiklerinin yüksek doğruluğu ve hassasiyeti için yaklaşık modeller yerine literatürde kabul gören deneysel ölçümler dikkate alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, UWOC sisteminin bilgi iletişim mesafeleri ele alınan su türleri için karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Birim vuruş tepkisi, Monte Carlo yaklaşımı, Sualtı kablosuz optik haberleşme

Abstract

Due to the important military and industrial application areas, the interest in underwater wireless optical communication (UWOC) systems, which can support real-time and high-speed data communication in the underwater environment, gradually increases. In order to design reliable UWOC systems, it is important to reveal realistic and accurate underwater wireless optical communication channel characteristics. UWOC channel, which has a very complex structure due to the unique optical characteristics of the underwater environment, can be fully modeled by the radiative transfer equation (RTE). However, it is difficult to find an exact analytical solution of RTE. In this study, Monte Carlo approach and its operation steps are given in detail for the high accuracy solution of RTE and obtaining UWOC channel characteristic. For the different water types commonly used in the literature, the impulse responses of UWOC channel have been obtained and instead of approximate models experimental measurements recognized in the literature have been considered for the high accuracy and precision of the channel characteristics. According to the obtained results, data communication distances of the UWOC system are compared for the considered water types.

Keywords: Impulse response, Monte Carlo approach, Underwater wireless optical communications

*^a Cenk ALBAYRAK, albayrak.cenk@ktu.edu.tr, Tel: (0462) 377 84 66, orcid.org/0000-0002-1989-1697

^b orcid.org/0000-0003-4409-2587

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

1. Giriş

Sualtı ortamında gerçek zamanlı ve yüksek hızlı kablosuz bilgi aktarımı konusuna olan talep, çeşitli askeri ve endüstri uygulama alanlarından (sualtı keşfi, liman güvenliği ve gözetimi, çevre denetimi ve kirlilik kontrolü, bilimsel veri toplama, petrol sahası keşfi vb.) dolayı hızla artmaktadır (Miramirkhani ve Uysal, 2017; Chen vd., 2020; Yuan vd., 2020). Hali hazırda çeşitli sualtı uygulamaları için kablolu, yani fiber optik olarak bilgi aktarımı yapılabilmektedir. Fakat yüksek kurulum maliyetleri, işletme zorlukları ve yeniden düzenleme esnekliklerinin zayıf olması bu sistemlerin kullanımını kısıtlayıcı bir hale getirmektedir. Bu anlamda sualtı uygulamaları için kablosuz bilgi aktarımı, gelecek vadeden bir çözüm olarak öne çıkmaktadır (Kaushal ve Kaddoum, 2016; Miramirkhani ve Uysal, 2017; Yuan vd., 2020).

Sualtı ortamında kablosuz bilgi aktarımı radyo frekansı (Radio Frequency, RF), akustik ve optik dalgalar kullanılarak yapılabilmektedir (Zeng vd., 2017; Miramirkhani ve Uysal, 2017; Shihada vd., 2020). RF dalgaları kullanılarak sualtı ortamında Mbps seviyelerinde haberleşme hızı sağlanabiliyor olmasına rağmen, RF dalgaları sualtı ortamında oldukça fazla zayıflamaktadır. Bu nedenle, RF sistemleriyle sualtı ortamında bilgi iletişimi ancak 10 metreye kadar, yani çok kısa mesafelerle sınırlanmaktadır. Akustik dalgalar, sualtında bilgi iletişimin kilometreler mertebelerinde yapılabilmesine olanak sağlasa da, akustik sistemlerin haberleşme hızları kbps seviyeleri ile sınırlanmakta olup, gecikme süreleri de yüksektir. Bu nedenle akustik sistemler, görüntü ve gerçek zamanlı video iletimi gibi yüksek bant genişliği gerektiren sualtı uygulamalarında tercih edilememektedir. Diğer taraftan optik dalgalar yüksek bant genişliğine sahip olmalarına rağmen, sualtı ortamının bozucu etmenlerinden fazlasıyla etkilenmektedirler. Fakat, görünür ışık spektrumunun mavi / yeşil bantlarını kullanan sualtı kablosuz optik haberleşme (Underwater Wireless Optical Communication, UWOC) sistemlerinde bu etkilerin gücü spektrumun diğer bölgelerine göre en aza inmektedir (Tang vd., 2014; Chen vd., 2020). Bu durum UWOC sistemlerini ilgi çekici hale getirmiş olup, bu sistemler ile 10 – 100 metre arası mesafelerde Gbps haberleşme hızı seviyelerinde bilgi iletişimi sağlanabilmektedir (Zeng vd., 2017; Chen vd., 2020). Bu nedenle UWOC sistemleri, gerçek zamanlı video iletişimi, uzaktan algılama ve seyrüsefer, görüntüleme ve yüksek veri hacimli

sensör ağı gibi sualtı uygulamaları için önemli bir çözümdür (Tang vd., 2014).

Güvenilir UWOC sistemlerinin tasarlanabilmesi ve UWOC sistemleri için önerilen yeni yöntemlerin geçerlilik kazanabilmesi açısından UWOC kanal yapısının gerçekçi ve doğru bir şekilde ortaya konulması önem arz etmektedir (Zeng vd., 2017). Sualtı ortamının benzersiz optik özelliklerinden dolayı, ışığın sudaki yayılımı oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir (Chen vd., 2020). Tanımlaması güç olan sualtı kablosuz optik haberleşme kanalı, ışınım transfer denklemi (Radiative Transfer Equation, RTE) ile tamamen modellenilmektedir (Miramirkhani ve Uysal, 2017). Birçok bağımsız değişkenin integral-diferansiyel denklemini içeren RTE temel olarak, bir ortamdan geçen ışık dalgasını enerjinin korunumu kanuna göre tamamen tanımlayabilmektedir. Fakat, elde edilmesi karmaşık ve uzun olan bu denklemin kesin bir analitik çözümünü elde etmek zordur. Bu nedenle son yıllarda literatürde RTE'nin çözümü için bazı basitleştirici varsayımlara dayanan yaklaşık analitik çözümler ve sayısal yöntemler önerilmiştir (Kaushal ve Kaddoum, 2016; Zeng vd., 2017; Miramirkhani ve Uysal, 2017). Önerilen analitik çözümler ile yüksek doğruluğa ulaşılamamaktadır ve sayısal yöntemler de ancak bazı şartlar doğrultusunda uygulanabilmektedirler. Bunlara alternatif olarak daha esnek, programlanması kolay ve doğruluğu yüksek olan Monte Carlo yaklaşımı, sualtı kablosuz optik haberleşme kanalının modellenmesi ve RTE'nin çözümü için literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Tang vd., 2014; Zeng vd., 2017;). Monte Carlo yaklaşımında, istatistiksel verilere dayanarak ışık kaynağından çıkan ve alıcıya doğru yol alan çok sayıda foton üretilmektedir ve her fotonun sualtı ortamı ile etkileşimi hesaplanmaktadır (Yuan vd., 2020).

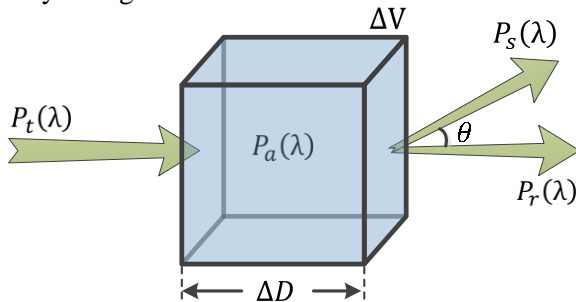
Bu çalışmada, UWOC kanalını modellemek için Monte Carlo tabanlı RTE yöntemi kullanılmış olup, Monte Carlo yaklaşımının işlem adımları ve gerçekleşmesi detaylı olarak irdelenmiştir. Literatürde yaygın olarak kullanılan berrak, kıyı ve liman (clear, coastal ve harbor) deniz suyu gibi üç farklı ortam için UWOC kanalının dürtü yanıtları, verici-alıcı arasındaki farklı mesafe değerleri için Monte Carlo yaklaşımıyla elde edilmiş ve sunulmuştur. Çalışmada nümerik hesaplamaların hassasiyetinin yüksek olması için yaklaşık modeller yerine Petzold (1972) çalışmasında verilmiş olan ve literatürde kabul gören deneysel ölçümler dikkate alınmıştır. Alıcı ve verici arasında herhangi bir nesneden yansıma olmamasına rağmen sualtı ortamının yüksek saçılma etkisinden

dolayı kanalın dürtü yanıtları zamanda yayılmaktadır. Çalışmada kanal dürtü yanıtlarının yanında kanalın ortalama karekök gecikme yayılımı (τ_{RMS}) ve alınan gücün haberleşme mesafesine göre değişimi de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılarak ihtiyaç duyulan ortam, verici-alıcı arası mesafe ve haberleşme hızındaki UWOC senaryosu için sistem sınırları belirlenebilir ve verici-alıcı yapıları tasarlanabilir. Amaçlanan senaryoya göre direk görüş durumunda bile çok yollu kanal etkilerinin ortaya çıkacağı anlaşılmaktadır.

2. Sualtı kablosuz optik haberleşme kanalı

Sualtı ortamında ışık yayılımını olumsuz yönde etkileyen, emilim (absorption) ve saçılma (scattering) olarak bilinen, iki ana süreçten söz edilmektedir (Gabriel vd., 2013; Dong vd., 2017; Shihada vd., 2020). Emilim, fotonların su molekülü ve su içindeki diğer parçacıklar ile etkileşmesi sonucu termal enerjiye dönüşüp kaybolduğu geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Saçılma ise, fotonların sualtı ortamının molekülleri ve atomları ile etkileşmesi sonucu iletim yönlerinin değişmesi sürecidir. Bu da, alıcıda daha az foton yakalanmasına neden olduğundan enerji kaybı söz konusu olmaktadır.

Bir UWOC sisteminde emilim ve saçılma süreçleri istenmeyen üç etkiye neden olmaktadır (Zeng vd., 2017). Birincisi, emilim nedeniyle yayılma süresi boyunca ışığın enerjisinin sürekli olarak azalmasıdır. Bu durum, UWOC sisteminin iletişim mesafesini sınırlamaktadır. İkincisi, alıcı lens çapının boyutu sonlu olduğu için saçılma sonucu ışık hüzmelerinin yayılması ve alıcı tarafından toplanan foton sayısında bir azalma meydana gelmesidir. Bu durum, alıcı taraftaki işaret gürültü oranını (Signal-to-Noise Ratio, SNR) düşürmektedir. Üçüncüsü ise, saçılmadan dolayı vericiden gönderilen her bir fotonun alıcıya farklı zaman aralıklarında ulaşması sonucu çok yolluluğun oluşması, başka bir ifadeyle semboller arası girişimin (Intersymbol Interference, ISI) meydana gelmesidir.



Şekil 1. ΔV hacmindeki bir su ortamından geçen ışık demetinin davranışı

Emilim ve saçılma süreçleri Şekil 1’de gösterilmiş olup, burada λ dalga boyuna sahip bir ışın demetinin ΔV hacminde ve ΔD genişliğindeki bir su ortamına ulaştığı varsayılmaktadır. Söz konusu su ortamına $P_t(\lambda)$ gücünde bir ışık demeti geldiğinde, bu ışın demetinin $P_a(\lambda)$ gücündeki bir kısmı su ortamında emilirken, $P_s(\lambda)$ gücündeki bir kısmı ilgili su ortamından çıkarken saçılarak başka bir ΔV hacmi ve ΔD genişliğine sahip su ortamına girmektedir. Emilim ve saçılma süreçlerinden geçen ışın demetinin geriye kalan $P_r(\lambda)$ gücündeki kısmı ise arzu edilen şekilde yoluna devam etmektedir. Enerjinin korunumu kanununa göre, Şekil 1’deki su ortamına gelen ve su ortamından çıkan ışınlar için, (1) denkleminin sağlanması gerekmektedir (Kaushal ve Kaddoum, 2016).

$$P_t(\lambda) = P_a(\lambda) + P_s(\lambda) + P_r(\lambda) \quad (1)$$

Söz konusu su ortamı için emilim ve saçılma katsayıları sırasıyla (2) ve (3) denklemlerinde verildiği gibi, ΔD genişliğinin çok küçük bir değeri için, emilim ve saçılma güçlerinin gelen güce oranıyla hesaplanmaktadır (Zend vd., 2017).

$$a(\lambda) = \lim_{\Delta D \rightarrow 0} \left(\frac{P_a(\lambda)}{\Delta D P_t(\lambda)} \right) \quad (2)$$

$$b(\lambda) = \lim_{\Delta D \rightarrow 0} \left(\frac{P_s(\lambda)}{\Delta D P_t(\lambda)} \right) \quad (3)$$

Sualtı optiğinde, emilim ve saçılma etkileri (4) denkleminde verildiği gibi $c(\lambda)$ zayıflama katsayısı ile tanımlanmaktadır. Sönümlenme katsayısı olarak da bilinen $c(\lambda)$ katsayısı, emilim ve saçılmanın enerji kaybı üzerindeki toplam etkilerini tanımlamaktadır. $a(\lambda)$, $b(\lambda)$ ve $c(\lambda)$ katsayıları, su türüne ve kaynağın dalga boyuna bağlı olarak değişmektedirler (Kaushal ve Kaddoum, 2016; Zend vd., 2017).

$$c(\lambda) = a(\lambda) + b(\lambda) \quad (4)$$

Emilim ile karşılaştırıldığında, saçılma etkisi dalga boyundan nispeten bağımsızdır (Zend vd., 2017). Saçılmayı etkileyen baskın faktör su içindeki partikül madde yoğunluğu olup, sıcaklık, basınç, tuzluluk, akıntı, fitoplankton ve detritus yoğunlukları gibi etkenler saçılma katsayısını değiştirmektedir. Söz konusu bu etkenlerin baskın olduğu su türüne bağlı olarak saçılmanın belirlenebilmesi için literatürde Rayleigh ve Mie saçılma modelleri önerilmiştir (Zend vd., 2017; Yuan vd., 2020). Saf deniz suyunda saçılma, Rayleigh dağılımı ile daha iyi modellenirken, okyanus suyu için ise Mie daha iyi bir saçılma

modelidir. Saçılma etkilerini daha doğru ifade edebilmek için literatürde kullanılan diğer bir tanımlama ise hacim saçılma fonksiyonudur (Volume Scattering Function, VSF) (Petzold, 1972; Zeng vd., 2017). VSF, birim su hacmine gelen birim ışınının saçılma yoğunluğu olarak ifade edilmektedir. Literatürde, saçılma açısının (θ^S) belirlenmesi için yaygın olarak Petzold'un

deneysel VSF ölçümleri kullanılmaktadır (Petzold, 1972). Petzold (1972) çalışmasında, berrak, kıyı ve liman okyanus sularında deneysel olarak farklı saçılma açıları için ölçülen VSF değerleri sunulmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar için, bahsi geçen saçılma modelleri yerine, Petzold'un üç farklı su türü için vermiş olduğu deneysel ölçüm değerleri dikkate alınmıştır.

Tablo 1. Petzold (1972) çalışmasında deneysel ölçümler ile elde edilen $a(\lambda)$, $b(\lambda)$ ve $c(\lambda)$ katsayıları ($\lambda = 530$ nm)

Su türü	$a(\lambda) (m^{-1})$	$b(\lambda) (m^{-1})$	$c(\lambda) (m^{-1})$
Berrak	0.114	0.037	0.151
Kıyı	0.179	0.219	0.398
Liman	0.366	1.824	2.190

Bu çalışmada, berrak, kıyı ve liman olmak üzere üç farklı su türü için Petzold (1972) çalışmasında yer alan sırasıyla "AUTEK - Test 161 - 13JUL71 - Station 8", "HAOCE - 05AUG71 - Station 11" ve "NUC - 05OCT71 - Station 2040" deneysel ölçümleri kullanılmıştır. Işık kaynağı dalga boyu 530 nm için alınan bu ölçümlerde $a(\lambda)$, $b(\lambda)$ ve $c(\lambda)$ katsayıları Tablo 1'de verildiği gibi rapor edilmiştir.

3. Sualtı kablosuz optik haberleşme kanal modeli için Monte Carlo Yaklaşımı

Sualtı kablosuz optik haberleşmede Monte Carlo yaklaşımı, RTE'nin çözümünü gerçekleştirmek için istatistiksel verileri kullanan bir sayısal yöntemdir (Tang vd., 2014; Zeng vd., 2017). RTE'nin literatürdeki analitik çözümleriyle karşılaştırıldığında Monte Carlo yaklaşımı, saçılma açılarında herhangi bir kısıtlama olmaksızın, çok sayıda saçılmanın meydana geldiği deniz suyu gibi ortamlarda optik haberleşme kanalını modellemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Tang vd., 2014). Monte Carlo yaklaşımında, ışık kaynağından belirli dağılımlara göre tanımlanmış azimut ve zenit açılarıyla yayılan her fotonun takibi, sualtı ortamında belli dağılımlara göre etkileşime girdiği emilim ve saçılma süreçleri hesaplanarak yapılabilmektedir (Ding vd., 2009). Bunun sonucunda da, sualtı kablosuz optik haberleşme kanalının karakteristiği birim vuruş tepkisiyle değerlendirilebilmektedir.

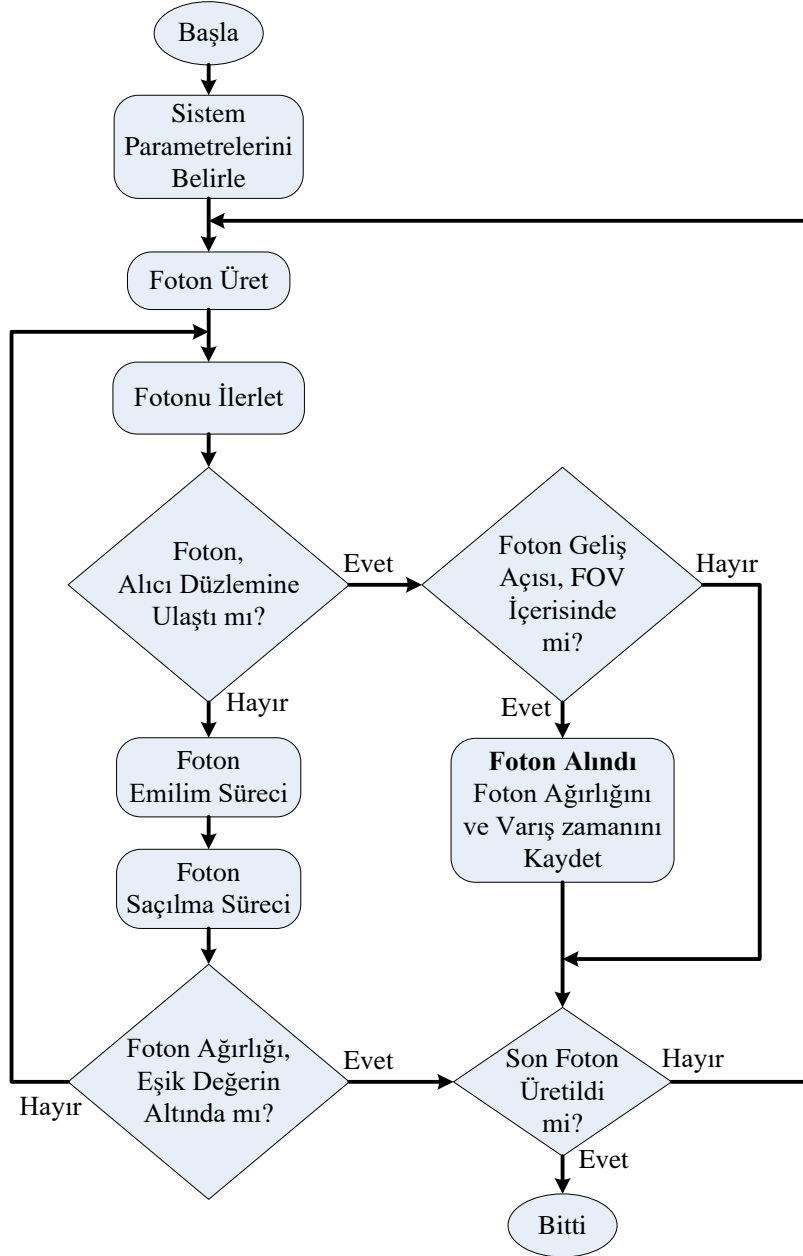
UWOC sistemleri için uygulanan Monte Carlo yaklaşımı bazı temel kurallara dayanmaktadır (Dong vd., 2017). Bunlar; foton konumları Kartezyen koordinat düzleminde (x , y , z) tanımlanır. Foton hareket yönü belirli dağılımlara göre üretilen zenit ve azimut açılarına göre belirlenir, başlangıçta her foton yayılma zamanı ve

foton ağırlığı sırasıyla sıfır ve bir olarak belirlenir, her fotonun başlangıç hareket yönü ışık kaynağının ayrılma açısı (divergence angle) ve açısal yoğunluk dağılımına (angular intensity distribution) bağlı olarak hesaplanır şeklinde özetlenebilir (Ding vd., 2009). Işık kaynağından yayıldıktan sonra her fotona, yol aldığı her mesafe için, önce emilim süreci uygulanır ve belirlenen bir foton ağırlığı eşik değerinin altında kalan fotonların tamamen emildiği kabul edilir. Emilim süreci sonrasında ağırlığı eşik değerin üstünde kalan fotonlara saçılma süreci uygulanır ve yeni azimut, zenit açıları belirlenerek fotonun yeni hareket yönü bu açılara bağlı olarak hesaplanır. Bu işlem devam ederken herhangi bir foton, alıcı lens düzlemine ulaşmışsa ve geliş açısı alıcının görüş alanının (Field of View, FOV) içinde ise alıcı tarafta o anki ağırlığı ile alındığı kabul edilir. Alınan her fotonun alıcıya ulaşma zamanı, fotonun kat ettiği toplam yol ve hızına bağlı olarak hesaplanır, kayıt edilir. Böylece, ışık kaynağından yayılan fotonların ne kadarının, zamanın hangi anında alıcıya ulaştığı hesaplanabilir ve bunun sonucunda da kanalın dürtü yanıtı elde edilebilir (Ding vd., 2009; Tang vd., 2014).

Sualtı kablosuz optik haberleşme kanalının birim vuruş tepkisinin daha yüksek doğrulukta ve hassasiyette elde edilebilmesi için Monte Carlo yaklaşımında takibi yapılan foton sayısının artırılması gerekmektedir (Yuan vd., 2020). (Tang vd., 2014) çalışmasında, 10^9 foton sayısı, 10^{-6} foton ağırlığı eşik değeri için yüksek hassasiyet sağlanabildiği gösterildiğinden, biz de çalışmamızda aynı değerleri dikkate aldık. Monte Carlo yaklaşımının blok diyagramı Şekil 2'de verilmiştir ve çalışmanın takip eden alt bölümlerinde her bir blok detaylı olarak ele alınmıştır. Blok diyagramda verildiği gibi Monte Carlo yaklaşımının sonucunda, verici birim ışık

kaynağından çıkan çok sayıda fotonun, alıcı birim foto-detektör tarafından alınabilenlerinin ağırlık ve varış zaman bilgileri kayıt edilmektedir (Tang vd., 2014). Kaydı tutulan bu bilgiler kullanılarak kanalın dürtü yanıtının elde edilmesi işleminde, foto-detektör tarafından aynı zaman aralıklarında alınan fotonların ağırlık bilgileri toplanmaktadır ve

üretilen bütün fotonların ağırlıklarının toplamına bölünerek normalize edilmektedir. Referans alınan (Tang vd., 2014) çalışmasında söz konusu zaman aralığı 10^{-10} saniye olarak belirlenmiş olup, bu çalışmada da kanalın dürtü yanıtının hesabı için aynı değer dikkate alınmıştır.

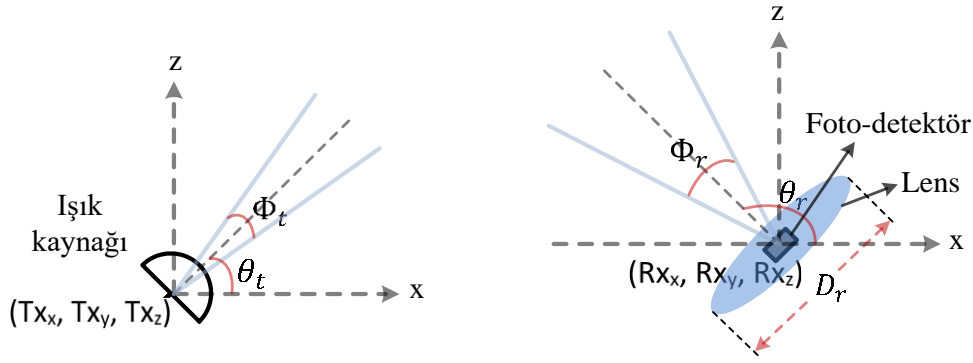


Şekil 2. Monte Carlo yaklaşımının blok diyagramı

3.1 Sistem parametrelerinin belirlenmesi

Monte Carlo yaklaşımının başlangıcını temsil eden bu bloğun içerisinde, ele alınacak olan UWOC sisteminin parametreleri tanımlanır. Buna göre, su türüne bağlı olarak $a(\lambda)$, $b(\lambda)$ ve $c(\lambda)$ katsayıları, ışık kaynağından yayılacak olan foton sayısı N , foton ağırlık eşiği $w_{eşik}$, ışık kaynağının konumu (Tx_x, Tx_y, Tx_z) , ışık kaynağının normalinin x

ekseni ile yaptığı açı θ_t , vericinin ışın yayma açısı Φ_t , alıcının konumu (Rx_x, Rx_y, Rx_z) , alıcının normalinin x eksenine ile yaptığı açı θ_r , alıcı görüş alanı Φ_r , alıcı lens çapı D_r , ışık hızı c ve ortamın kırılma indisi n_{su} büyüklüklerinin değerleri belirlenir (Ding vd., 2009; Tang vd., 2014). Bu parametrelerin çoğu Şekil 3'te verici ve alıcı birimlerin örnek bir gösterimi olarak verilen geometrik yapıda görülmektedir.



Şekil 3. Bir sualtı kablosuz optik haberleşme sistemindeki verici ışık kaynağı ve alıcı foto-detektör birimlerin geometrik gösterimi

3.2 Foton üretimi

Işık kaynağından çıkan her fotonun sualtı ortamındaki yayılımın takibi birbirinden bağımsız olarak yapılmaktadır. Bu nedenle, bu blokta üretilecek olan her bir fotonun ağırlığı, konumu ve hareket yönü başlangıç parametreleri birbirinden bağımsız olarak tanımlanır. Üretilen her fotonun başlangıçtaki zaman, konum ve ağırlık parametreleri ise ortaktır ve sırasıyla sıfır saniye, verici konumu ve birim ağırlık, yani 1, şeklinde belirlenir (Prahl vd., 1989; Tang vd., 2014; Dong vd., 2017). Başlangıç hareket yönü ($\mu_x^0, \mu_y^0, \mu_z^0$) ise belirli dağılımlara göre belirlenen azimut Φ^0 ve zenit θ^0 başlangıç açıları kullanılarak hesaplandığından dolayı her foton için farklı olmaktadır. Zenit açısı, foton yönünün z eksenine ile yaptığı açıyı, azimut açısı ise foton yönünün x-y düzlemine olan iz düşümünün x eksenine ile yaptığı açıyı temsil etmektedir (Tang vd., 2014). Düzgün yayımlı bir ışık kaynağı için, Şekil 3'te verilen verici parametreleri de dikkate alınarak, başlangıçtaki foton azimut ve zenit açıları sırasıyla (5) ve (6) denklemlerinde verildiği gibi hesaplanmaktadır (Ding vd., 2009; Tang vd., 2014).

$$\Phi^0 = 2\pi R^{(\Phi^0)} \quad (5)$$

$$\theta^0 = \cos^{-1} \left(1 - R^{(\theta^0)} \left(1 - \cos \left(\frac{\Phi_t}{2} \right) \right) \right) + \frac{\pi}{2} - \theta_t \quad (6)$$

Bu denklemlerde $R^{(\Phi^0)}$ ve $R^{(\theta^0)}$, sıfır ile bir arasında düzgün dağılımlı iki bağımsız rasgele değişkendir. (5) ve (6) denklemleriyle belirlenen başlangıç açıları kullanılarak fotonun başlangıçtaki yönü (7) denklemiyle hesaplanır (Ding vd., 2009; Cox, 2012).

$$\begin{aligned} \mu_x^0 &= \cos(\Phi^0) \sin(\theta^0) \\ \mu_y^0 &= \sin(\Phi^0) \sin(\theta^0) \\ \mu_z^0 &= \cos(\theta^0) \end{aligned} \quad (7)$$

Bu denklemler literatürde, doğrultu kosinüsü (direction cosine) olarak bilinmektedir. Düzgün yayımlı olmayan bir ışık kaynağı için $R^{(\theta^0)}$ rasgele değişkenini, ışık kaynağının açısız yoğunluk dağılımına bağlı olarak elde etmek gerekir (Ding vd., 2009).

3.3 Foton ilerlemesi

Işık kaynağından çıkan her foton sualtı ortamında, ağırlığı belirlenen bir eşik değer altına düşmediği ve alıcı taraftan alınmadığı sürece, Monte Carlo yaklaşımı için verilen blok diyagramın her yinemesinde Δd mesafesi kadar yol almaktadır. Sualtı ortamında yayıldığı her Δd mesafesinde foton, takip eden alt başlıklarda açıklanacağı gibi, emilim ve saçılma süreçlerine maruz kalmaktadır. İlgili foton için bu mesafe, blok diyagramın her yinemesinde (8) denkleminde verildiği gibi hesaplanmaktadır (Prahl vd., 1989; Ding vd., 2009; Tang vd., 2014).

$$\Delta d = -\ln(R^{(d)})/c(\lambda) \quad (8)$$

Burada $R^{(d)}$, sıfır ile bir arasında değer alan düzgün dağılımlı rasgele bir değişkeni temsil etmektedir. Sualtı ortamında Δd mesafesi kadar yol aldıktan sonra fotonun yeni konumu $(x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1})$, fotonun yol almadan önceki konumu (x_i, y_i, z_i) ve hesaplanmış olan hareket yönü ($\mu_x^i, \mu_y^i, \mu_z^i$) dikkate alınarak (9) denkleminde verildiği gibi hesaplanır (Prahl vd., 1989; Ding vd., 2009).

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + \mu_x^i \Delta d \\ y_{i+1} &= y_i + \mu_y^i \Delta d \\ z_{i+1} &= z_i + \mu_z^i \Delta d \end{aligned} \quad (9)$$

3.4 Emilim süreci

Sualtı ortamında, hesaplanan Δd mesafesi kadar yol alan her fotona emilim süreci uygulanmaktadır. Bu sürece maruz kalan her fotonun ağırlığı w^{i+1} , emilim süreci uygulanmadan önceki ağırlığı w^i ve su türüne bağlı olarak değişen emilim ve zayıflama katsayılarına bağlı olarak (10) denkleminde verildiği gibi hesaplanmaktadır (Tang vd., 2014).

$$w^{i+1} = \left(1 - \frac{a(\lambda)}{c(\lambda)}\right) w^i \quad (10)$$

Denklemden anlaşılacağı üzere, sualtı ortamında yayılan her fotonun ağırlığı, kat ettiği her Δd mesafesinde belli oranda azalmaktadır. Ağırlığı belirlenmiş bir eşik değerinin altında kalan fotonun, kanal dürtü yanıtına önemli ölçüde etki etmeyeceği kabul edilerek, takibine son verilir (Ding vd., 2009; Tang vd., 2014). Sonrasında ise yeni bir foton üretimine geçilerek o fotonun takibinin yapılmasına devam edilir ve bu işlem son foton kalana kadar devam eder.

3.5 Saçılma süreci

Monte Carlo yaklaşımında, emilim süreci uygulanan ve ağırlığı eşik değerden küçük olmayan her fotona saçılma süreci uygulanmaktadır. Saçılma sürecinin sonucunda fotonun hareket yönü su türüne bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla

saçılma sürecinde, yeni azimut ve zenit açıları su türüne bağlı olarak belirlenir ve bu açı bilgileri kullanılarak fotonun yeni hareket yönünü hesaplanır (Ding vd., 2009; Tang vd., 2014). Saçılma azimut açısı Φ^s , (11) denkleminde verildiği gibi, başlangıçtaki foton azimut açısıyla aynı şekilde belirlenmektedir.

$$\Phi^s = 2\pi R^{(\Phi^s)} \quad (11)$$

Burada $R^{(\Phi^s)}$ sıfır ile bir arasında düzgün dağılımlı rasgele bir değişkendir. Dolayısıyla, saçılma azimut açısı $[0, 2\pi]$ arasında değişmektedir. Saçılma sürecindeki en önemli parametre saçılma zenit açısının belirlenmesidir. Literatürde, Henyey-Greenstein (HG) ve iki koşullu HG (Two Terms HG, TTHG) fonksiyonları gibi bazı kapalı form ifadeleri saçılma zenit açısını belirlemek için önerilmiştir (Gabriel vd., 2013; Tang vd., 2014). Fakat, bu yaklaşık modeller küçük ve büyük zenit açılarının belirlenmesinde hassas sonuç verememektedirler. Saçılma zenit açısının daha hassas belirlenebilmesi için bu çalışmada, Petzold (1972) çalışmasında deneysel olarak elde edilmiş olan ve literatürde kabul gören VSF ölçümleri kullanılmıştır. Petzold'un çalışmasında, farklı su türlerinin saçılma zenit açılarının kümülatif dağılım fonksiyonları (Cumulative Distribution Function, CDF) sunulmuş olup, bu dağılımlar kullanılarak saçılma zenit açısı θ^s belirlenebilmektedir.

İlgili fotonun yeni hareket yönü $(\mu_x^{i+1}, \mu_y^{i+1}, \mu_z^{i+1})$, fotonun saçılma sürecinden önceki hareket yönü $(\mu_x^i, \mu_y^i, \mu_z^i)$ ve (Φ^s, θ^s) açılarına bağlı olarak (12) denkleminde verildiği gibi hesaplanır (Ding vd., 2009; Cox, 2012; Yuan vd., 2020).

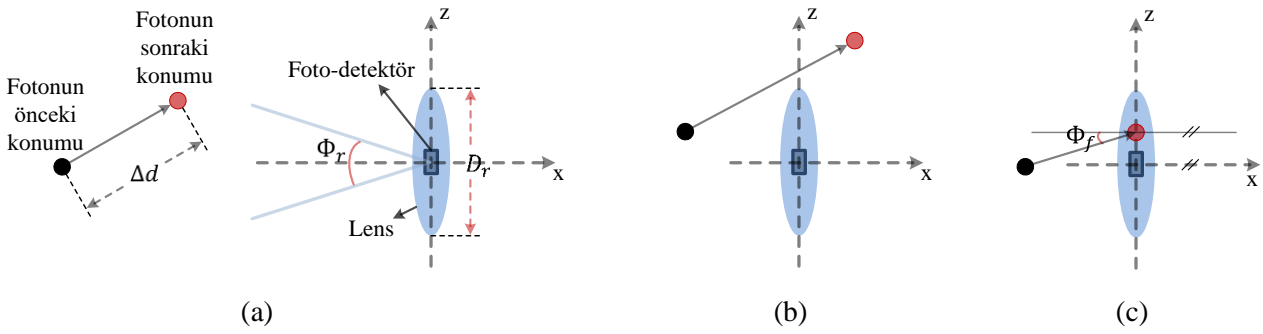
$$\begin{aligned} \mu_x^{i+1} &= \frac{\sin \theta^s}{\sqrt{1 - (\mu_z^i)^2}} (\mu_x^i \mu_z^i \cos \Phi^s - \mu_y^i \sin \Phi^s) + \mu_x^i \cos \theta^s \\ \mu_y^{i+1} &= \frac{\sin \theta^s}{\sqrt{1 - (\mu_z^i)^2}} (\mu_y^i \mu_z^i \cos \Phi^s - \mu_x^i \sin \Phi^s) + \mu_y^i \cos \theta^s \\ \mu_z^{i+1} &= -\sin \theta^s \cos \Phi^s \sqrt{1 - (\mu_z^i)^2} + \mu_z^i \cos \theta^s \end{aligned} \quad (12)$$

Foton hareket yönü z eksenine çok yakın ($|\mu_z^i| > 0.99999$) ise, hareket yönünün hesabı (13) denkleminde verildiği gibi yapılmaktadır (Cox, 2012).

$$\begin{aligned} \mu_x^{i+1} &= \cos(\Phi^s) \sin(\theta^s) \\ \mu_y^{i+1} &= \sin(\Phi^s) \sin(\theta^s) \\ \mu_z^{i+1} &= \frac{\mu_z^i}{|\mu_z^i|} \cos(\theta^s) \end{aligned} \quad (13)$$

3.6 Alınan fotonlar

Verici birim ışık kaynağından çıkan fotonların alıcı birim foto-detektör tarafından alınabilmesi için iki şartın aynı anda sağlanması gerekmektedir (Cox, 2012; Tang vd., 2014). Birincisi, ilgili fotonun alıcı düzlemi üzerindeki herhangi bir noktaya ulaşmasıdır. İkinci şart ise fotonun alıcı düzlemine geliş açısının, foto-detektörün FOV açısı içerisinde olmasıdır. Foto-detektörde lens kullanılıyorsa ki bu çalışmada lens kullanılmıştır, alıcı düzlemi olarak lensin düzleminin dikkate alınması gerekmektedir (Cox, 2012). Dolayısıyla, lens kullanımı alıcı düzlem alanını arttırdığı için fotonların alıcıya ulaşma olasılığını arttırmaktadır (Chen vd., 2020).



Şekil 4. Bir foton ile alıcı birim arasında oluşabilecek olası durumların geometrik gösterimi

Fotonun Δd mesafesi kadar yol aldıktan sonra alıcı birimin önünde olduğu durum Şekil 4.a'da gösterilmektedir. Bu durumda, foton foto-detektör tarafından alınmamıştır ve Monte Carlo yaklaşımının blok diyagramındaki işlemler "Emilim Süreci" bloğuyla devam etmektedir. Yol aldıktan sonra fotonun alıcı düzlemini kesmeden foto-detektörün arkasındaki bir konuma geldiği durum Şekil 4.b'de gösterilmiştir. Bu durum için de, Şekil 4.a'daki durum ile aynı işlemler sürdürülmektedir. Şekil 4.c ise, fotonun alıcı lens düzlemine ulaştığı durumu göstermektedir. Böyle bir durum söz konusu olduğunda, fotonun alıcı düzlemini kestiği konum hesaplanmaktadır ve fotonun kesişim noktasına geliş açısının (Φ_f) foto-detektörün görüş alanında olup olmadığı kontrol edilmektedir. Eğer $\Phi_f \leq (\Phi_r/2)$ şartı sağlanıyorsa, foton alındı kabul edilerek fotonun o anki ağırlığı ve varış zamanı kayıt edilir (Cox, 2012; Tang vd., 2014). Varış zamanı bilgisi, fotonun ışık kaynağından foto-detektöre ulaşana kadar kat ettiği toplam mesafenin, fotonun su ortamındaki hızına oranıyla hesaplanmaktadır (Yuan vd., 2020).

4. Nümerik sonuçlar

Bu bölümde, detayları verilmiş olan Monte Carlo yaklaşımı kullanılarak bir UWOC sisteminin kanal

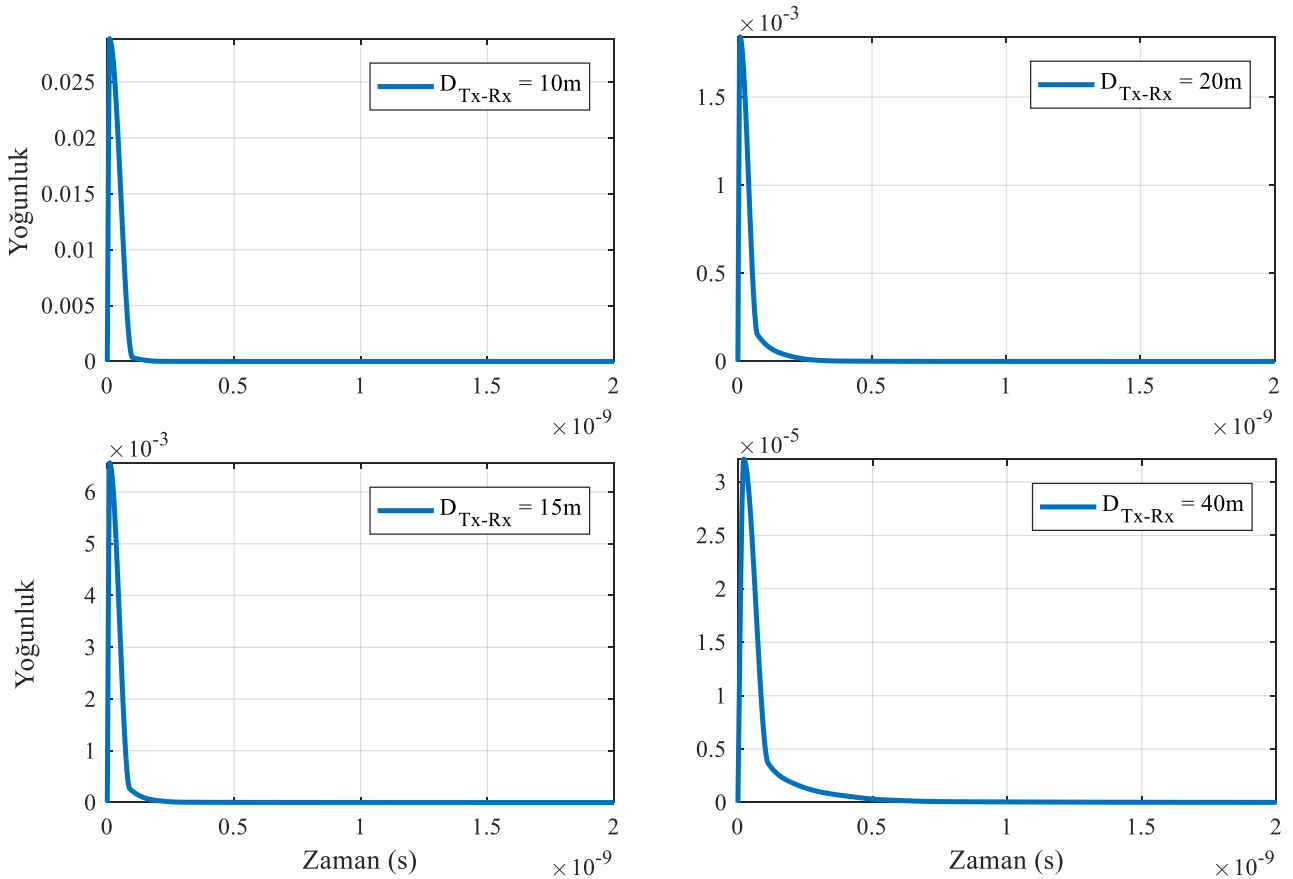
Fotonun alıcı düzlemine ulaşıp ulaşmadığının algılanabilmesi için, ilgili foton sualtı ortamında her Δd mesafesi kadar yol aldıktan sonra foton konumunun foto-detektörün önünde ya da arkasında olup olmadığı kontrol edilir. Alıcı birim ile herhangi bir foton arasında oluşabilecek olası durumlar Şekil 4'te verilmiştir. Pratikte foto-detektör ile kullanılan lens arasında uygun odak uzaklığı kadar bir mesafe bulunmaktadır. Fakat Monte Carlo yaklaşımında takibi yapılan foton, lens düzlemindeki herhangi bir konuma uygun açıda ulaştığında foto-detektör tarafından alındı kabulü yapıldığından dolayı alıcı birimi tek bir bütün halinde ifade edebilmek için Şekil 4'te lens ve foto-detektör üst üsteymiş gibi gösterilmiştir.

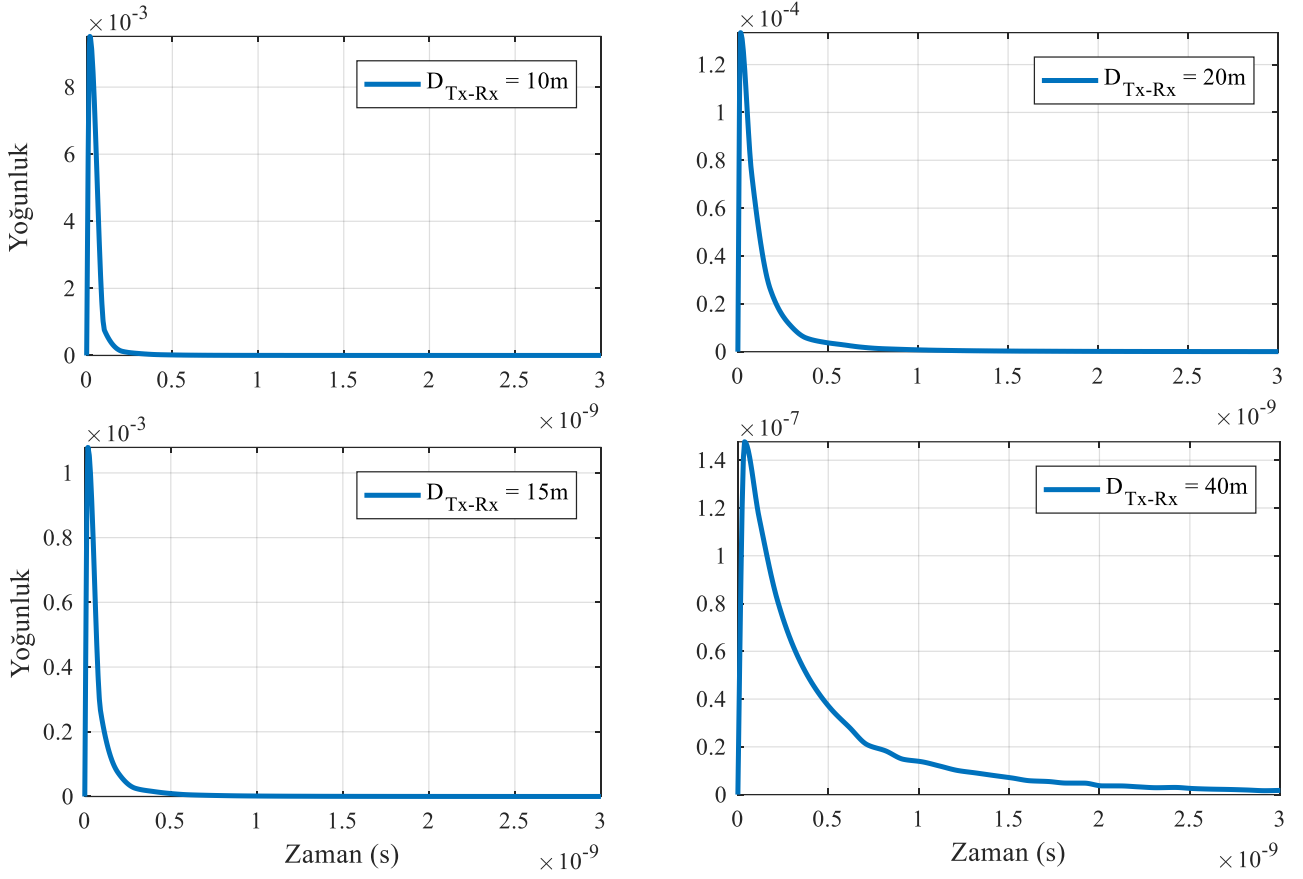
dürtü yanıtları, farklı su türleri ve alıcı – verici arası mesafeleri (D_{Tx-Rx}) için elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Ele alınan UWOC sisteminin parametreleri Tablo 2'de verilmiş olup, alıcı ve verici birimlerin birbirlerine bakacak şekilde konumlandırıldığı ve haberleşmenin yapıldığı sualtı ortamının homojen bir yapıya sahip olduğu varsayılmıştır.

Sualtı ortamında herhangi bir foton ışık kaynağından çıktıktan sonra foto-detektöre ulaşabilmesi için geçen en erken süre (t_0) olmak üzere, verici – alıcı arasındaki dik uzaklık (D_{Tx-Rx}) ve ışığın sudaki yayılma hızına bağlı olarak ($t_0 = D_{Tx-Rx}/v$) denklemiyle hesaplanabilir. Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de sırasıyla berrak, kıyı ve liman su türleri için elde edilen UWOC sisteminin birim vuruş tepkileri verilmiş olup, daha düzgün bir gösterim için kanal dürtü yanıtı eğrileri zaman ekseninde hesaplanan t_0 süresi kadar kaydırılmıştır ($t - t_0$). Belirlenmiş her 10^{-10} sn zaman aralığında foto-detektörde alınmış olan fotonların ağırlık değerlerinin toplamı, gönderilen bütün fotonların ağırlıklarının toplamına bölünerek normalize edilmiştir ve böylece gönderilen fotonların zamanın hangi anında hangi yoğunlukta alıcıya ulaştıkları hesaplanmıştır (Tang vd., 2014; Dong vd., 2017).

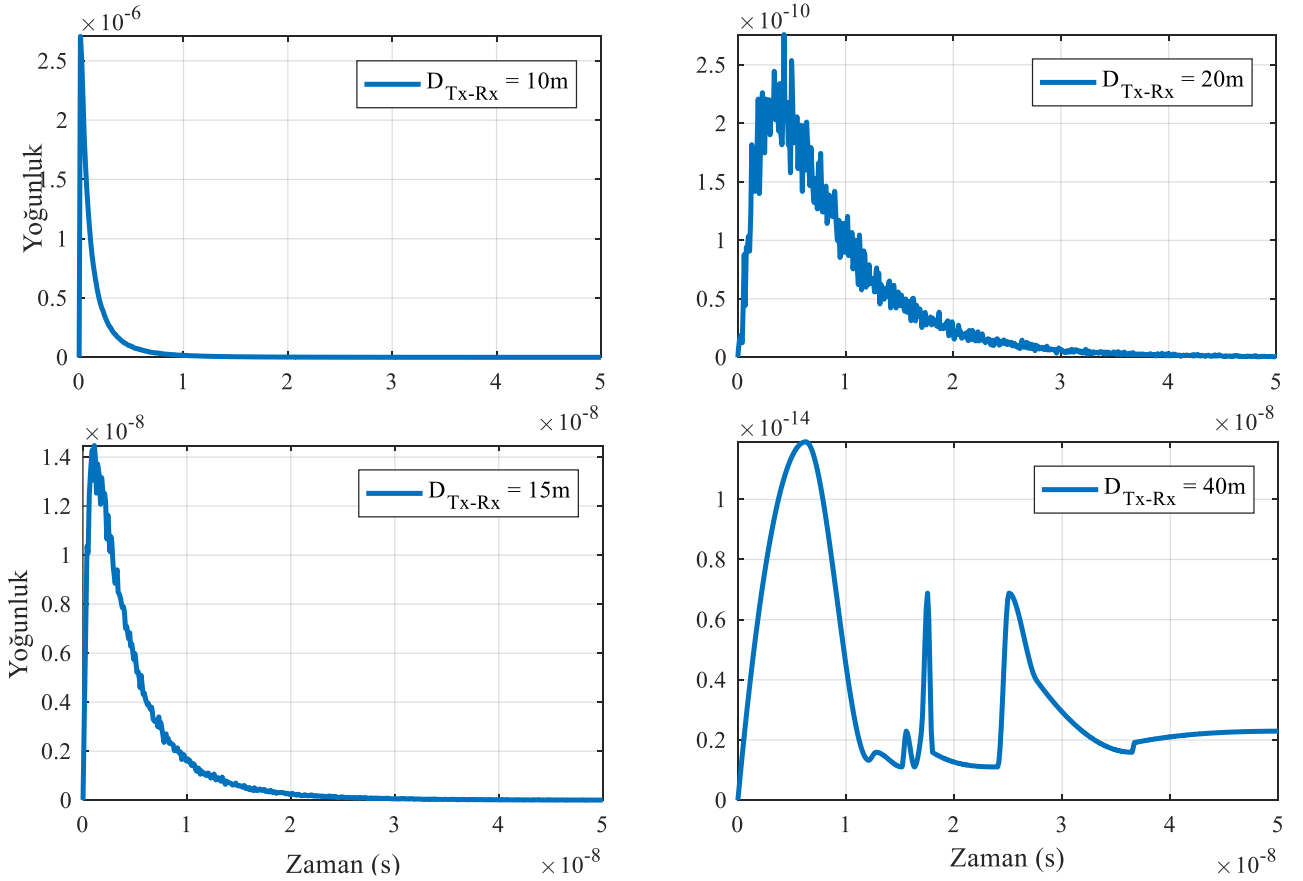
Tablo 2. UWOC sisteminin parametreleri

Parametreler	Değerler	
Su türü için ($a(\lambda)$, $b(\lambda)$, $c(\lambda)$) katsayıları (Petzold, 1972)	Berrak	(0.114, 0.037, 0.151)
	Kıyı	(0.179, 0.219, 0.398)
	Liman	(0.366, 1.824, 2.190)
Saçılma zenit açısının belirlenmesi için kullanılan Petzold (1972) çalışmasındaki deneyler	Berrak	AUTEC - Test 161 - 13JUL71 - Station 8
	Kıyı	HAOCE - 05AUG71 - Station 11
	Liman	NUC - 05OCT71 - Station 2040
Foton sayısı	10^9	
Foton ağırlık eşik değeri	10^{-6}	
Işığın sudaki hızı (v)	$2.25 \cdot 10^8$ m/s	
Suyun kırılma indisi (n_{su})	1.33	
Işık dalga boyu (λ)	530 nm	
Alıcı – Verici birimler arasındaki öklid mesafesi (D_{Tx-Rx})	10m, 15m, 20m, 40m	
Işık kaynağı ışın yayma açısı (Φ_t)	10°	
Işık kaynağı normalinin x eksenine yaptığı açı (θ_t)	0°	
Foto-detektör görüş alanı (Φ_r)	180°	
Foto-detektör normalinin x eksenine yaptığı açı (θ_r)	180°	
Lens çapı (D_r)	50 cm	
Birim vuruş tepkisinin hesabı için kullanılan zaman aralığı	10^{-10} sn	

**Şekil 5.** Berrak su türünde farklı verici – alıcı arası mesafeleri için elde edilen kanal dürtü yanıtları



Şekil 6. Kıyı su türünde farklı verici – alıcı arası mesafeleri için elde edilen kanal dürtü yanıtları



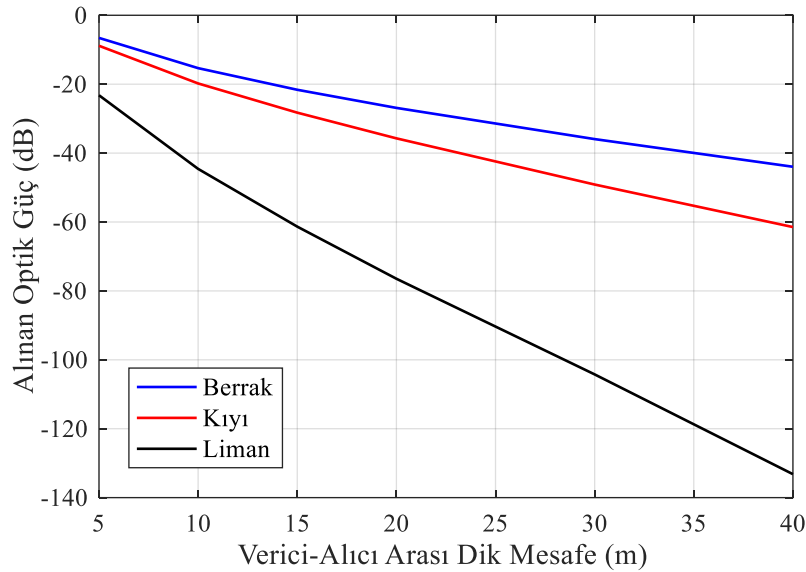
Şekil 7. Liman su türünde farklı verici – alıcı arası mesafeleri için elde edilen kanal dürtü yanıtları

Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiş olup (Tang vd., 2014), alıcı ve verici arasında herhangi bir nesneden yansıma olmamasına rağmen sualtı ortamının saçılma etkisinden dolayı dürtü tepkilerinin zamanda yayıldığı görülmektedir. D_{Tx-Rx} mesafesi arttığında fotonların sualtı ortamında maruz kalacağı saçılma miktarı artacağından, Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7’de görüldüğü gibi, dürtü tepkilerinin zamanda yayılma süreleri artmaktadır. Benzer şekilde, D_{Tx-Rx} mesafesi arttığında, ışık kaynağından çıkan fotonların alıcıya ulaşana kadar maruz kalacakları emilim miktarı da artacaktır. Dolayısıyla, mesafe arttıkça foto-detektörde alınan fotonların ve buna bağlı olarak dürtü tepkilerinin yoğunlukları (intensity) daha da azalmaktadır.

Ele alınan su türlerinin Tablo 2’de verilen emilim ve saçılma katsayıları büyükten küçüğe doğru liman, kıyı ve berrak su şeklinde sıralanmaktadır. Dolayısıyla, dürtü yanıtlarındaki en fazla zaman

yayılmasının ve yoğunluk azalışının liman su türünde, sonrasında ise sırayla kıyı ve berrak su türlerinde olması beklenmektedir. Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7’de verilen dürtü yanıtları da beklenen bu sonucu göstermektedir. Zamanda en fazla yayılma ve yoğunluk azalışı Şekil 7’de liman suyu için verilen sonuçlarda gözlemlenirken, en az yayılma ve yoğunluk azalışı ise Şekil 5’te berrak su türünde gerçekleşmektedir.

Su ortamının emilim ve saçılma bozucu etkileri, doğrudan UWOC sisteminin haberleşme mesafesini etkilemektedir. Şekil 8’de, ele alınan UWOC sisteminde verici olarak 1 watt güce sahip bir ışık kaynağının kullanıldığı durum için, farklı su ortamlarında alınan optik güçlerin mesafeye bağlı olarak değişimleri verilmiştir. Berrak suda, ele alınan diğer su türlerine göre, bozucu etkilerin baskınlığı daha az olduğundan dolayı bilgi iletişiminin daha uzun, liman suyunda ise diğer su türlerine göre bilgi iletişiminin daha kısa mesafelerde yapılabileceği görülmektedir.



Şekil 8. Alınan optik gücün verici – alıcı mesafesine göre değişimi

Monte Carlo yaklaşımıyla elde edilen kanal dürtü yanıtlarından faydalanılarak ele alınan UWOC sistemi için kanal DC kazancı (H_0), ortalama karekök gecikme yayılımı (τ_{RMS}) gibi yararlı kanal parametreleri hesaplanabilir. Kanalın DC kazancı ve ortalama karekök gecikme yayılımı parametrelerinin hesabı sırasıyla (14) ve (15) denklemleriyle yapılmaktadır (Miramirkhani ve Uysal, 2017). Bu denklemlerde $h(t)$ Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7’de de verilmiş olan kanalın dürtü yanıtını temsil etmektedir. τ_0 ise kanalın ortalama gecikme yayılımını ifade etmektedir ve (16) denkleminde verildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$H_0 = \int_0^{\infty} h(t) dt \quad (14)$$

$$\tau_{RMS} = \sqrt{\frac{\int_0^{\infty} (t - \tau_0)^2 h(t) dt}{\int_0^{\infty} h(t) dt}} \quad (15)$$

$$\tau_0 = \frac{\int_0^{\infty} t h(t) dt}{\int_0^{\infty} h(t) dt} \quad (16)$$

Tablo 3. Berrak, kıyı ve liman su türlerinde, verici – alıcı arasındaki farklı mesafe değerleri için kanal parametreleri

Su Türü	D_{Tx-Rx} (m)	τ_{RMS} (ns)	H_0
Berrak	10	0.04139	$2.9263 \cdot 10^{-2}$
	20	0.1197	$2.0525 \cdot 10^{-3}$
	40	0.3555	$4.0108 \cdot 10^{-5}$
Kıyı	10	0.1033	$1.0516 \cdot 10^{-2}$
	20	0.3963	$2.6812 \cdot 10^{-4}$
	40	1.6458	$7.1274 \cdot 10^{-7}$
Liman	10	2.9188	$3.4845 \cdot 10^{-5}$
	20	7.6657	$2.2545 \cdot 10^{-8}$
	40	11.4730	$4.7884 \cdot 10^{-14}$

Ele alınan UWOC sisteminin berrak, kıyı ve liman su türlerindeki τ_{RMS} ve H_0 kanal parametreleri verici – alıcı arasındaki farklı mesafe değerleri için Tablo 3’te verildiği gibi hesaplanmıştır. Tablodaki sonuçlardan görüldüğü gibi verici – alıcı arasındaki mesafe arttığında, haberleşme kanalının ortalama karekök gecikme yayılımı artarken, DC kazancı azalmaktadır. Tablo 3’te hesaplanan parametrelerin ve Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7’deki kanal dürtü yanıtlarının literatürdeki çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyumlu oldukları gözlemlenmiştir (Tang vd., 2014; Miramirkhani ve Uysal, 2017).

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, güvenilir UWOC sistemlerinin tasarımında gerekli olan UWOC kanal dürtü yanıtının elde edilebilmesi için kullanılan Monte Carlo yaklaşımı detaylı olarak ele alınmıştır. Literatürde karşılaştırma için yaygın olarak tercih edilen berrak, kıyı ve liman su türleri ele alınarak, bir UWOC sisteminin farklı verici - alıcı mesafelerindeki dürtü yanıtları elde edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, her su türünde mesafe arttıkça emilim ve saçılma bozucu etkilerinin baskınlığı hızla artmaktadır. Bunun sonucunda da UWOC kanalının dürtü yanıtının zamanda yayılma süresi alıcı ve verici arasında herhangi bir nesneden yansıma olmamasına rağmen sualtı ortamının yüksek saçılma etkisinden dolayı artmakta iken, yoğunluğu ise azalmaktadır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak ihtiyaç duyulan ortam, verici–alıcı arası mesafe ve haberleşme hızındaki UWOC senaryosu için sistem sınırları belirlenebilir ve verici–alıcı yapıları tasarlanabilir. Amaçlanan senaryoya göre direk görüş durumunda bile çok yönlü kanal etkilerinin ortaya çıkacağı

anlaşılmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile sualtında optik haberleşme vasıtasıyla kablosuz olarak yüksek hızlı veri iletişiminin sağlanabileceği gösterilmiştir. UWOC sistemlerinin sağladığı yüksek hızlı veri iletişim sistemleri ile sualtındaki bir insansız sualtı aracından eş zamanlı görüntü aktarımının kablosuz olarak yapılabilmesi mümkün hale gelmektedir. Dolayısıyla UWOC sistemleri, arkeolojik araştırmalar, sualtı keşif ve gözetleme, denizaltı kurtarma gibi birçok sualtı endüstriyel uygulama alanında kablosuz bilgi aktarımının yapılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Kaynaklar

- Cox, W.C. (2012). *Simulation, modeling, and design of underwater optical communication systems*. Doktora Tezi, Department of Electrical Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC, USA.
- Chen, H., Chen, X., Lu, J., Liu, X., Shi, J., Zheng, L., Liu, R., Zhou, X. and Tian, P. (2020). Toward long-distance underwater wireless optical communication based on a high-sensitivity single photon avalanche diode. *IEEE Photonics Journal*, 12(3), 7902510.
- Ding, H., Chen, G., Majumdar A.K., Sadler, B.M. and Xu, Z. (2009). Modeling of non-line-of-sight ultraviolet scattering channels for communication. *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, 27(9), 1535-1544.
- Dong, F., Xu, L., Jiang, D. and Zhang, T. (2017). Monte-Carlo-based impulse response modeling for underwater wireless optical communication. *Progress in Electromagnetics Research M*, 54, 137-144.
- Gabriel, C., Khalighi, M.A., Bourenane, S., Leon, P. and Rigaud, V. (2013). Monte-Carlo-based channel characterization for underwater optical communication systems. *IEEE/OSA Journal of Optical Communications and Networking*, 5(1), 1-12.
- Kaushal, H. and Kaddoum, G. (2016). Underwater optical wireless communication. *IEEE Access*, 4, 1518-1547.
- Miramirkhani, F. and Uysal, M. (2017). Visible light communication channel modeling for underwater environments with blocking and shadowing. *IEEE Access*, 6, 1082-1090.
- Petzold, T.J. (1972). *Volume scattering functions for selected ocean waters*. Scripps Inst. Oceanogr., La Jolla, CA, USA, Tech. Rep. SIO 72-78.
- Prahl, S.A., Keijzer, M., Jacques, S.L. and Welch, A.J. (1989). A Monte Carlo Model of light

propagation in Tissue. *Proc. of SPIE Dosimetry of Laser Radiation in Medicine and Biology, IS 5*, 102-111.

- Shihada, B., Amin, O., Bainbridge, C., Jardak, S., Alkhazragi, O., Ng, T.K., Ooi, B., Berumen, M. and Alouini, M.-S. (2020). Aqua-Fi: delivering internet underwater using wireless optical networks. *IEEE Communications Magazine*, 58(5), 84-89.
- Tang, S., Dong, Y. and Zhang, X. (2014). Impulse response modeling for underwater wireless optical communication links. *IEEE Transactions on Communications*, 62(1), 226-234.
- Yuan, R., Ma, J., Su, P., Dong, Y. and Cheng, J. (2020). Monte-Carlo integration models for multiple scattering based optical wireless communication. *IEEE Transactions on Communications*, 68(1), 334-348.
- Zeng, Z., Fu, S., Zhang, H., Dong, Y. and Cheng, J. (2017). A Survey of underwater optical wireless communications. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 19(1), 204-238.

Tarihi Fil Köprüsü'nün yapısal ve dinamik özelliklerinin incelenmesi

Investigation of the structural and dynamic properties of Historical Fil Bridge

Muammer ÖZBEK^{*1,a}, Siddık ŞENER^{2,b}

¹İstanbul Bilgi Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34060, İstanbul

² İstanbul Beykent Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34398, İstanbul

• Geliş tarihi / Received: 04.05.2020 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 08.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 17.11.2020

Öz

Bu çalışmada, 1932 yılında İstanbul ili, Eyüpsultan ilçesinde, Alibeyköy Deresi üzerine inşa edilen ve 2018 yılında kontrollü bir şekilde yıkılana kadar 86 yıl boyunca hizmet veren tarihi Fil Köprüsü'nün yapısal ve dinamik özellikleri incelenmiş ve kayıt altına alınmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, yerinde alınan ölçümlerle, köprü'nün rölevesi çıkarılmış, hasarsız test metotları kullanılarak malzeme özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen bilgiler ışığında köprü, SAP2000 programı kullanılarak modellenmiş, dinamik özellikleri (titreşim periyotları ve mod şekilleri) hesaplanmıştır. Bilgisayar modeli yardımıyla bulunan bu sonuçlar, yapı üzerinde alınan serbest titreşim ölçümlerinden hesaplanan titreşim periyotlarıyla da karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Betonarme kemer köprüler, Hasarsız malzeme testleri, Sistem tanımlama, Titreşim ölçümü, Yapısal analiz

Abstract

In this work, the structural and dynamic characteristics of the historic Fil (Elephant) Bridge, which was built on the Alibeyköy Creek in Eyupsultan district of Istanbul in 1932 and served for 86 years until it was demolished in 2018, were investigated. For this purpose, the structural layout plans of the bridge were re-produced by on-site measurements and material properties were determined by non-destructive test methods. In the light of the obtained information, the bridge was modeled by using SAP2000 Structural Analysis Program and the dynamic characteristics such as vibration periods and mode shapes were calculated. The modal parameters obtained from SAP2000 model were then compared with those extracted from the vibration measurements taken on the structure.

Keywords: Reinforced concrete arch bridges, Non-destructive material testing, System identification, Vibration measurement, Structural analysis

*^a Muammer ÖZBEK; muammer.ozbek@bilgi.edu.tr, Tel: (0212) 311 74 64, orcid.org/0000-0002-1161-0512

^b orcid.org/0000-0001-6659-5367

1. Giriş

Fil Köprüsü, İstanbul ili, Eyüpsultan ilçesi sınırları içinde, Haliç'in sonunda Alibeyköy Deresi üzerine inşa edilmiştir. Tek açıklıklı betonarme kemer şeklinde tasarlanan köprü, görünüm olarak file benzetilmesi sebebiyle bu isimle anılırken, yapıldığı bölgeye de adını veren Silahtar Mehmet Ağa sebebiyle Silahtarağa Köprüsü olarak da adlandırılır (Şener ve Şener, 2015). Bu bölge aynı zamanda İstanbul'un ilk elektrik santrali olarak 1911 yılında Sultan II. Abdulhamid döneminde kurulan Silahtarağa Termik Santraline de ev sahipliği yapmaktadır.

Köprü, termik santral çalışanlarının Eyüp bölgesine ulaşımını kolaylaştırmak amacıyla yapılmıştır. 1930 yılı Ağustos ayında başlayan inşaat, 122,917 Türk Lirası bedelle, 1932 yılında tamamlanmıştır. Silahtarağa Termik Santrali'nin 1983 yılında faaliyetine son vermesini takiben, santralin üzerinde kurulu olduğu alan 2004 yılında İstanbul Bilgi Üniversitesi'ne tahsis edilmiştir. Köprü bu tarihten itibaren 2018 yılında yol genişletme çalışmaları sebebiyle yıkılana kadar üniversite öğrencileri ve bölge sakinleri tarafından yoğun olarak kullanılmıştır.

Fil Köprüsü, üniversite kampüsüne çok yakın olması sebebiyle yazarların dikkatini çekmiş, önemli bir tarihi değere sahip olduğu anlaşılınca da

henüz hizmette iken yapının özellikleri, bir ön çalışma ile belgelenmeye ve kayıt altına alınmaya çalışılmıştır. Bu makalede ise daha önce bir bildiri şeklinde sunulan bu ön çalışmamızın (Şener ve Şener, 2015) kapsamı, bir bütünlük oluşturacak şekilde;

- köprü üzerinde yapılan detaylı malzeme testleri,
- dinamik serbest titreşim ölçümleri,
- operasyonel modal analiz metodlarıyla çıkarılan dinamik özellikler ve
 - yapının SAP2000 programı kullanılarak oluşturulmuş 3 boyutlu modelinin analizinden elde edilen sonuçların da eklenmesiyle önemli ölçüde genişletilmiştir.

Yapı, tek açıklıklı betonarme kemer köprü olarak tasarlanmıştır. Yapısal sistemi oluşturan bileşenler başlıca 4 kısımda incelenebilir. Bu bileşenler sırasıyla; kemer şeklinde 2 adet üst başlık, üzerinden trafik akışı sağlanan alt başlık, alt ve üst başlıkları birbirine bağlayan 2 sıra halinde toplam 24 adet düşey askı çubukları ve kemerlerin yanal yüklemelere karşı birlikte çalışmasını sağlayan ve yanal burkulmaları önleyen 4 adet enine yatay kiriş (rüzgar kirişi) olarak sıralanabilir. Köprü'nün her iki ucunda aydınlatma amacıyla kullanılan 2.7 m uzunlukta 0.7 m² kesitli kuleler mevcuttur. Köprü'nün yıkılmadan önce henüz hizmetteyken çekilmiş bir fotoğrafı aşağıda Şekil 1'de görülebilir.



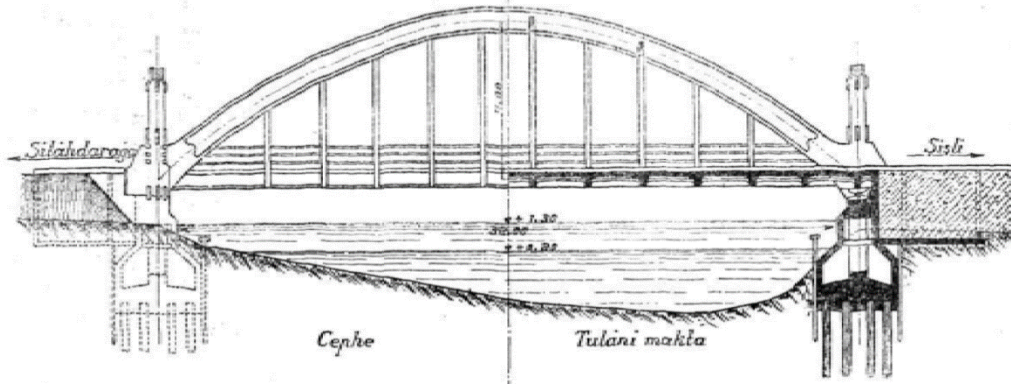
Şekil 1. Fil Köprüsü

Köprü döşemesinin alt yüzü su yüzeyinden yaklaşık 1.5 metre yüksektedir. Bu özelliği sebebiyle dere seviyesindeki yükselmelerden ve

taşkınlarından etkilenmeden üzerinden ulaşım güvenle sağlanabilmiştir. Köprü kenar ayakları sağlam zemine ahşap kazıklar (KGM, 2012)

yardımı ile oturtulmuştur. Alibeyköy deresi geçmişte uzun yıllar boyunca yeterli arıtma tesislerine sahip olmadan atık suyun deşarjı amacıyla kullanıldığından dere yatağı Haliç gibi kalın çamur tabakası ile kaplıdır. Zemin koşullarının bu elverişsizliği köprü yakınlarındaki Silaharağa Elektrik Santrali inşaatı sırasında saptanmıştır. Bu nedenle zemini daha iyi tanımak için ek sondajlar yapılmış ve 23m boyunda ahşap kazıklarla testler yapılarak zayif zeminin 20 m gibi bir derinliğe kadar indiği görülmüştür. Bu yüzden köprü kazıklarının uzun olması ve kazık yüklerinin sınırlı bir değerde tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Köprü ayaklarının her birinde 34 adet dört köşe ahşap kazık bulunmaktadır. Kare şeklinde olan kazıkların kenar boyutları 0.3-0.4 metre arasında değişmektedir. Kazıklara gelen yükü mümkün olduğunca azaltmak için ayaklar içi boş olarak yapılmıştır. Üst yapı yükleri direkt olarak 90x90cm boyutunda beton kolonlar ve döşeme sistemi ile kazıklara aktarılmaktadır. Toprak itkisini karşılamak üzere doğrudan doğruya zemine oturan ve kazıklardan bağımsız bir betonarme sandık oluşturulmuştur. Ayakta mesnetler çelikten yapılmıştır. Aşağıda Şekil 2’de orijinal çizimler üzerinde köprünün ayak detayları ve kazık bağlantıları görülmektedir (URL-1, 2016).



Şekil 2. Köprü ayak detayları ve kazık bağlantıları (URL-1, 2016).

Köprüde kemer açıklığı 38 metre, döşeme genişliği ise 7 metredir. Kemer yüksekliği, üst başlığın tepe noktasından, alt başlık tabanına kadar dıştan dışa 8m, içten içe ise net 6 metredir (Sert vd., 2015). Üst başlık ve alt başlık birbirlerine, açıklık ortasına göre simetrik yerleştirilmiş, değişken yüksekliklerde ve 50x20 boyutlarında 12 adet kemer askı çubuğuyla bağlanmıştır. Döşeme en dışta iki gergi dışında, boyuna yönde 4 adet kiriş üzerine oturur. Yükleri gergilere aktarmak amacıyla ek olarak 14 adet enine kiriş de bulunmaktadır.

Betonarme kemer taşıyıcı sistem, ülkemizde sıklıkla uygulanmış bir köprü tasarım metodudur. Türkiye'nin farklı bölgelerinde inşa edilmiş değişen açıklık sayısı ve uzunluklarında çeşitli kemer köprü örnekleri bulunmaktadır. 1956 yılında Fırat Nehri üzerinde inşa edildiğinde 720 metre uzunluğuyla Türkiye'nin en uzun karayolu köprüsü olan Birecik Köprüsü'nün bir kısmı, her biri 55 metre açıklığa sahip olan 5 adet kemerden oluşmaktadır (Bayraktar, 2014).

Bu tür köprülerin günümüz şartlarında yetersiz kalmalarına yol açan en önemli etkenler, yapıldıkları dönemde kullanılan malzeme kalitesinin günümüz beton ve çelik sınıflarına kıyasla daha düşük olması ve yapısal elemanlarda

olumsuz çevresel şartlar sebebiyle zaman içinde oluşan aşınma ve korozyondur. Öte yanda bu köprülerin tasarımlarında esas alınan yük değerleri, taşıt sayı ve profilleri de zaman içinde önemli ölçüde değişmiştir. Yapıldığı dönemlerde yaya ve atlıların geçişini sağlamak için planlanmış köprüler günümüz modern motorlu taşıtların geçişi için elverişli olmayabilir. Özellikle üstlerinden geçen ağır kamyonların zarar vermesi ve çarpması sonucu hasar görmüş ve hatta yıkılmış köprü örnekleri mevcuttur (Akbaş, 2012).

2. Hasarsız malzeme testleri ve donatı belirleme çalışmaları

Köprüdeki yapısal elemanların beton dayanımlarını bulmak için Schmidt çekici yardımıyla tüm askı çubukları (24 adet) üzerinde onar adet ölçüm alınmıştır. Bu ölçümlerin yarısı çubukların ön yüzlerinden, diğer yarısı da yan yüzlerinden alınarak testin uygulandığı yüzeyin alınan ölçümlere etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Aşağıda Tablo 1’de ölçülen sertlik değerleri (R) özetlenmiştir. Çubuklar, buldukları aksa göre A ve B olmak üzere gruplandırılmış ve numaralandırılmıştır.

Betonarme elemanların basınç dayanımlarının düşük olması durumunda, sertlik değerlerinden

basınç dayanımına geçmek için Schmidt çekici üzerinde verilen standart dönüşüm eğrilerinin kullanılmasının % 60'lara varabilecek hatalara yol açabileceği belirtilmiştir (İlhan, 2000). Bu sebeple dönüşüm eğrilerinin, Schmidt çekici okumalarıyla, aynı yapıdan alınmış karot örneklerinden bulunan değerlerin korrelasyonu yöntemiyle elde edilmesi tavsiye edilmektedir. Bu sebeple bu çalışmada Schmidt çekici üzerinde yer alan dönüşüm eğrileri doğrudan kullanılmamıştır. Köprü üzerinde alınan

Schmidt çekici okumaları, referans çalışmada (İlhan, 2000), benzer güçte bir beton sınıfı için önerilen korrelasyon fonksiyonlarıyla analiz edilmiş ve Tablo 1'de gösterilen basınç dayanımları elde edilmiştir. Tabloda da gösterildiği şekilde beton dayanımları 6 MPa ve 15 MPa arasında değişmektedir, 24 askı çubuğu için ortalama dayanım 10.75 MPa olarak hesaplanmıştır.

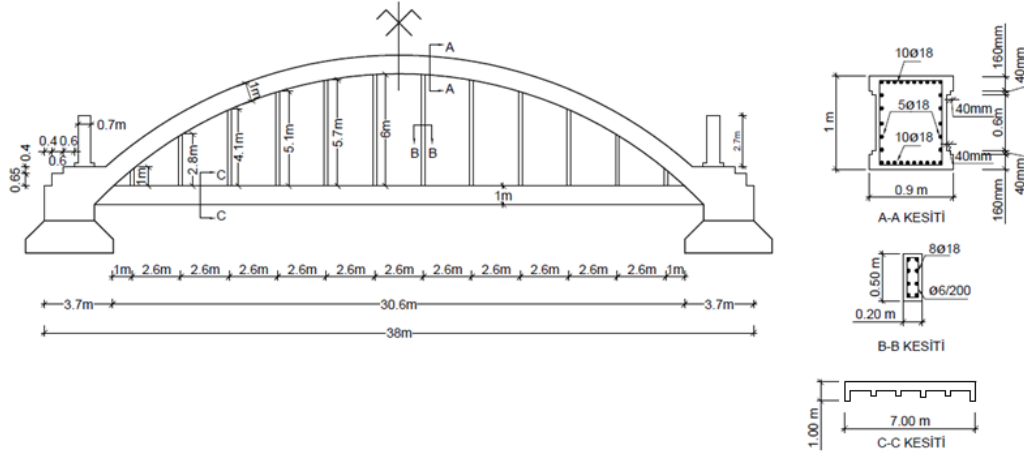
Tablo 1. Schmidt çekici ölçümleri ve hesaplanan basınç dayanımları

Beton Sertlik Değerleri (R)				
Askı Çubukları	Ön Yüz	Yan Yüz	Ortalama	Basınç Dayanımı (MPa)
A1	24	26	25	7
A2	30	42	36	14
A3	35	40	38	15
A4	38	35	37	14
A5	28	34	31	11
A6	30	28	29	9
A7	30	35	33	12
A8	34	32	33	12
A9	16	32	24	6
A10	28	30	29	9
A11	29	29	29	9
A12	34	24	29	9
B1	23	25	24	6
B2	25	40	33	12
B3	21	30	26	7
B4	33	33	33	12
B5	41	35	38	15
B6	32	32	32	11
B7	32	32	32	11
B8	24	38	31	11
B9	32	40	36	14
B10	30	40	35	13
B11	32	32	32	11
B12	28	25	27	8

Schmidt çekici testlerine ek olarak, Hilti PS 35 donatı tespit ve tarama aygıtı ile askı çubukları taranmıştır. Yapılan incelemelerde çubuklarda, köşelerde birer adet donatı ve uzun kenar boyunca iki sıra gövde donatısı olmak üzere toplam 8 adet 18 mm çapında betonarme donatısı bulunmuştur. Donatı çapı, beton kaplamanın aşınıp döküldüğü bölgelerde, açığa çıkan çubuklar üzerinde dijital kumpas kullanılarak yapılan ölçümlerle belirlenmiştir. Kullanılan donatılar düz (S220a) çubuklardır, etriye olarak $\phi 6/200$ kullanılmıştır. Donatı aralıklarının doğru bir şekilde

belirlenebilmiş olmasına karşın, aderans sebebiyle betonun çubuğa yapışması, paslanma ve pullanma sebebiyle donatı çaplarının tespitinde az da olsa bir belirsizlik söz konusu olabilir.

Benzer şekilde kemer üzerinde de donatı sayımları yapılmış, basınç kemerinin alt ve üst yüzeylerinde 10'ar adet ve gövdede her iki kenarda 5'er adet olmak üzere toplamda 30 adet $\phi 18$ donatı tespit edilmiştir. Basınç kemeri, askı çubukları ve döşeme donatıları ile ilgili yapılan tespitler aşağıda Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Köprü eleman kesit boyutları ve donatıları

3. Basınç eğrisi kontrolü ve yük kapasitesinin hesaplanması

Kemer türü köprülerin yapısal performanslarının incelenmesinde ve yük taşıma kapasitelerinin hesaplanmasında iki nokta belirleyici olmaktadır. Tasarım prensibi olarak bu sistem, döşemeye etkiyen yüklerin çekme kuvvetleri olarak askı çubuklarına, sonra da salt basınç kuvvetleri oluşturacak şekilde üst başlığa aktarılmasına dayanmaktadır. Bu sebeple öncelikli olarak, döşemeye (alt başlığa) etki eden yüklerin, askı

çubukları üzerinde oluşturacağı kuvvetlerin, çubukların çekme kapasitelerini aşıp aşmayacağı kontrol edilmelidir.

Askı çubuklarının çekme kapasiteleri hesaplanırken betonun çekme dayanımı ihmal edilmiştir. Donatı olarak kullanılan $8\phi 18$ S220 donatısının taşıyabileceği yük aşağıdaki şekilde hesaplanabilir. Aşağıda denklem 1’de D donatı çapını, σ_y ise akma gerilmesini temsil etmektedir.

$$F = \left(8\pi \frac{D^2}{4} \sigma_y \right) / 1.15 = 8(254mm^2)(220MPa) / 1.15 = 390 kN \quad (1)$$

Askı çubuklarına etkiyen yüklerin hesaplanmasında her bir çubuk tarafından taşınan döşeme alanının bulunması önemlidir. Fil Köprüsü’nün boyutları Şekil 3’de gösterilmiştir. Şekilde de görülebileceği üzere askı çubukları arasındaki mesafe 2.6 metredir. Hesaplarda

döşeme kalınlığı 0.5 metre ve yol genişliği 7 metre alınmıştır. Betonarme malzemenin özgül ağırlığı $24 kN/m^3$ ve ölü yükler (G) için yük katsayısı 1.4 kabul edilerek her bir askı çubuğuna etki eden toplam ölü yük aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$1.4G = (1.4)(0.5m)(2.6m)(3.5m)(24kN / m^3) = 153 kN \quad (2)$$

Köprü askı çubukları tarafından güvenle taşınabilecek hareketli yük denklem 1 ve 2’den bulunan değerlerin farkı alınarak hesaplanabilir.

Bu yük daha sonra aşağıda gösterildiği şekilde döşeme yüzey alanına bölünerek yayılı yüke çevrilebilir.

$$1.6L = 390 - 153 = 237 kN = (1.6)(2.6m)(3.5m)q \Rightarrow q = 16.3 kN / m^2 \quad (3)$$

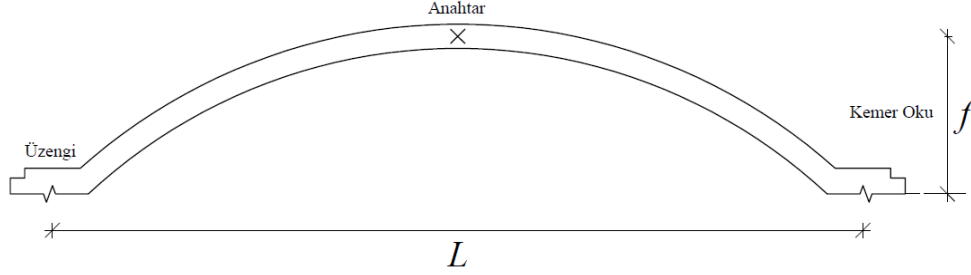
Askı çubukları tarafından üst başlığa aktarılan yükler, başlığın özel kemer şekli sebebiyle kesitte moment ve çekme gerilmeleri oluşturmamaktadır (Forsyth, 2007). Ancak kesitte oluşan gerilmelerin salt basınç olacağını kabul edilebilmesi için üst başlıkta eksen eğrisinin finüküler biçimde tasarlanıp tasarlanmadığı kontrol edilmeli ve basınç eğrisinin her zaman kesit içinde

kalacağından emin olunmalıdır (Şener ve Şener, 2015). Aşağıda Tablo 2’de Fil Köprüsü’nün üst başlığını oluşturan kemerin geometrik özellikleri verilmiştir. Tabloda özetlenen boyutlar ayrıca Şekil 4’de de gösterilmiştir.

Tablo 2. Kemer Geometrisi ve uzunluklar

Boyut	Uzunluk - oran
b (kemer kesit genişliği)	0.74 m
h (kesit yüksekliği)	1.0 m
L (köprü açıklığı)	34.6 m
f (kemer oku)	7.0 m
f/L (basıklık)	0.20 (oran)

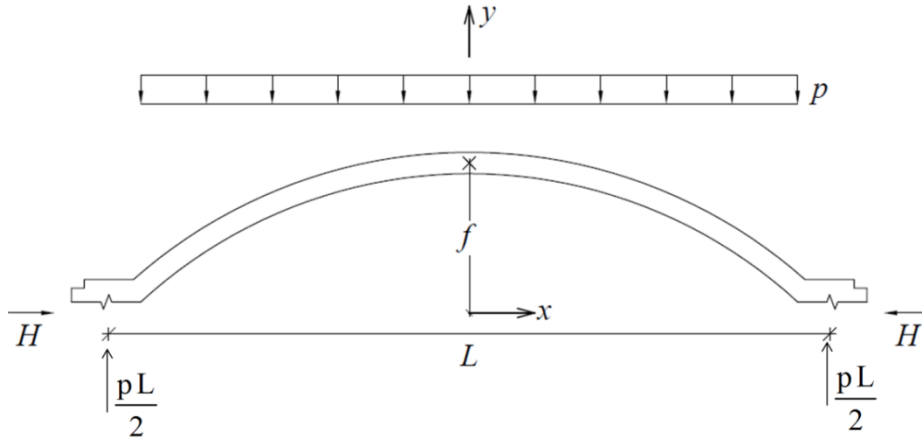
Tablo 2’de “L” ile gösterilen köprü açıklığı, mesnet (üzengi) noktaları arasındaki mesafedir. Benzer şekilde, kemer oku, “f”, kemerin üst noktasının (anahtar), mesnet seviyesinden ölçülen yüksekliği olarak tanımlanabilir. Kemer okunun açıklığa oranı (f/L) kemer basıklığı olarak gösterilmektedir. Genel bir tasarım kuralı olarak bu değer 0.15’den büyük seçilmesi gerekmektedir. Fil Köprüsü üzerinde 0.20 olarak hesaplanan basıklık değerinin bu sınırdan yüksek olmasının, yapının yük taşıma kapasitesi üzerine olumlu etkisi olacaktır.



Şekil 4. Kemer özellikleri

Aşağıda Şekil 5 üzerinde yapıya etki eden kuvvetler gösterilmektedir. Yatay eksende köprünün orta noktası merkez kabul edilerek,

köprü üzerinde merkezden x birim uzaklıkta bulunan bir nokta için oluşacak moment $M(x)$ denklem 4’te gösterildiği şekilde hesaplanabilir.



Şekil 5. Köprüye etkiyen yayılı yükler ve mesnet tepkileri

$$\sum M = 0 \Rightarrow -M(x) - (H)(y) + \left(\frac{pL}{2}\right)\left(\frac{L}{2} - x\right) - \frac{p}{2}\left(\frac{L}{2} - x\right)^2 = 0 \quad (4)$$

Denklem 4’de kemerin kendi ağırlığı ihmal edilmiştir, denklem kemer üzerinde alınan tüm noktalarda moment değeri sıfır çıkacak şekilde

$M(x) = 0$ kabulü yapılarak ve $\xi = \frac{2x}{L}$ şeklinde

boyutsuz bir değişken kullanılarak tekrar yazılırsa denklem 5 elde edilir.

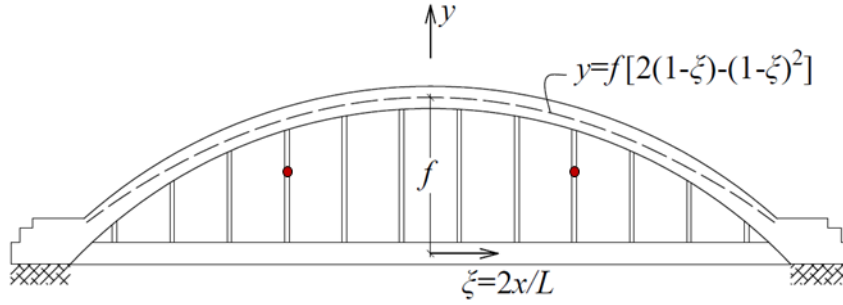
$$y = \frac{pL^2}{4H} \left[(1 - \xi) - \frac{(1 - \xi)^2}{2} \right] \quad (5)$$

Denklem 5, $x = 0$ için $y = f$ sınır şartları kullanılarak çözüldüğünde aşağıda verilen denklem 6 elde edilir.

$$f = \frac{pL^2}{8H} \quad (6)$$

Denklem 6, denklem 5'te yerine yazılınca, köprü kemerinin sahip olması gereken şekli ortaya çıkaran ikinci derece bir eğri fonksiyonu bulunmuş olur.

$$y = f \left[2(1-\xi) - (1-\xi)^2 \right] \quad (7)$$

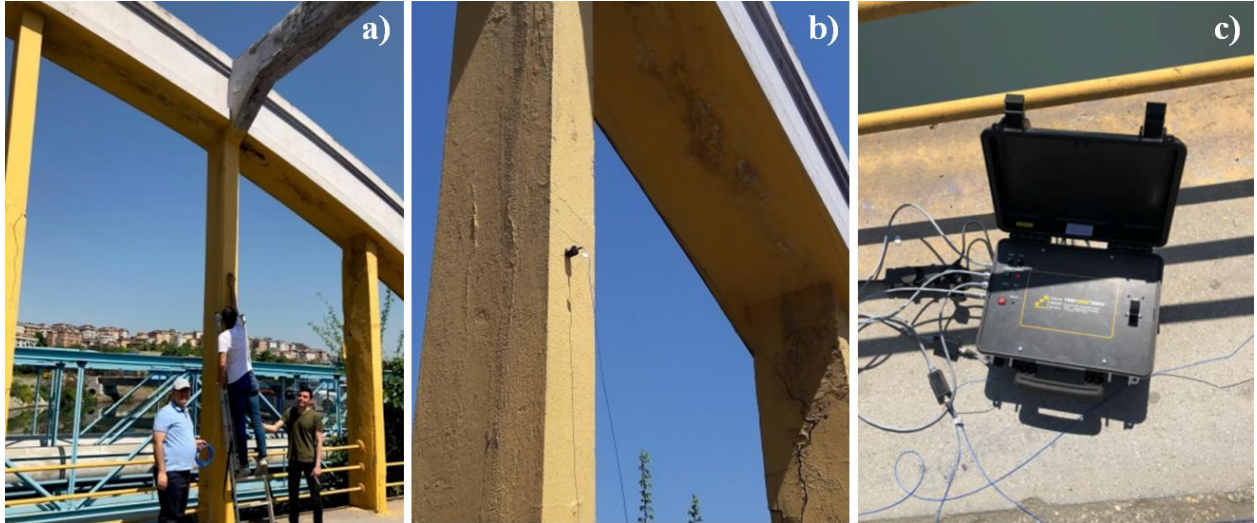


Şekil 6. Üst başlıkta basınç ekseninin değişimi

4. Köprü üzerinde alınan serbest titreşim ölçümleri

Yapının dinamik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılacak olan bilgisayar modelinin doğrulanabilmesi amacıyla köprü üzerinde askı çubuklarına Şekil 7'de gösterildiği gibi 4 adet tek eksenli ivme ölçer yerleştirilmiş ve yapı üzerinde serbest titreşim ölçümleri alınmıştır. Özellikle

köprünün hemen yanında bulunan yol üzerinden sıklıkla geçen kamyon ve otobüs türü ağır taşıtların oluşturduğu güçlü titreşim yardımıyla yapı yeterli enerji seviyelerinde uyarılabilmektedir. İvme ölçerler, kayıt alma işlemini kolaylaştırmak adına titreşim genliklerinin daha yüksek olacağını düşündüğü askı çubukları üzerine düzlem dışı yönde, Şekil 6'da kırmızı renkle gösterilen noktalara her iki aksta ikişer tane olacak şekilde yerleştirilmiştir.



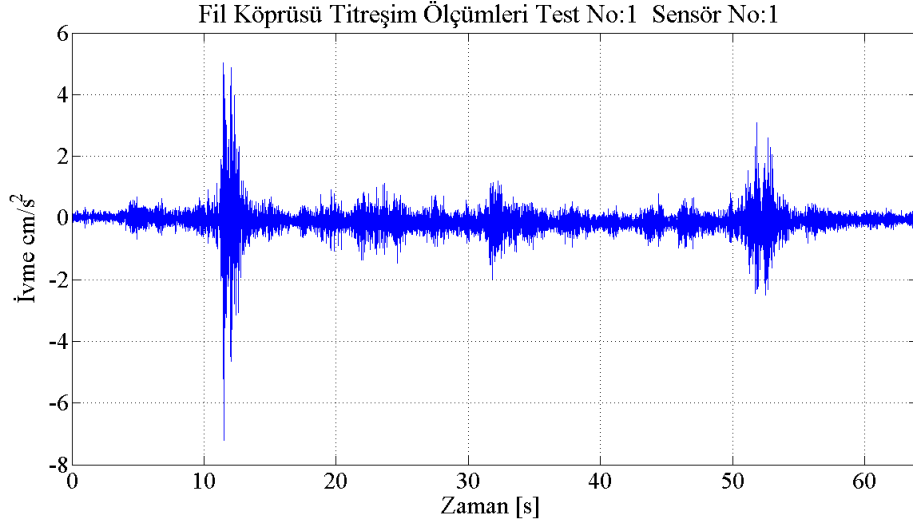
Şekil 7. (a) İvme ölçerlerin yerleştirilmesi (b) İvme ölçer konumu (c) Veri toplama sistemi

Ölçümlerde kullanılan PCB 393B04 marka tek eksenli ivme ölçer, yapısal sağlık kontrolü uygulamalarında sıklıkla tercih edilen ve 0.06-450

Hz frekans aralığında çok yüksek hassasiyette ölçüm alabilen bir sensördür (URL-2, 2020). Veri toplama sistemi olarak 200 Hz ölçüm frekansında

okuma alabilen TestBox 2010 model dinamik veri toplama sistemi kullanılmıştır (URL-3, 2020). Testler sırasında 200 Hz örnekleme frekansında 15-20 dakika arasında değişen sürelerde ölçümler alınmıştır. Aşağıda Şekil 8’de alınan ivme

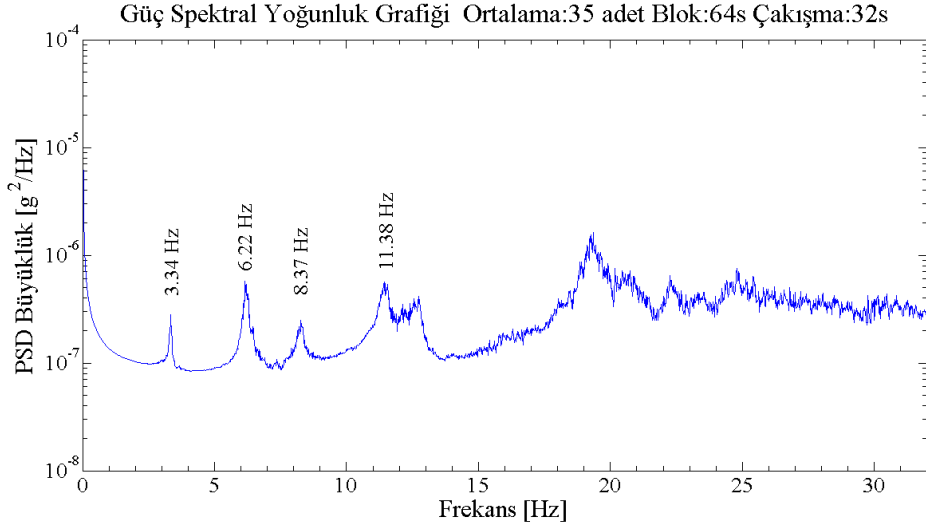
kayıtlarından bir örnek sunulmuştur. Şekilde de görüleceği üzere köprünün hemen yanında bulunan yol üzerinden sıklıkla geçen ağır taşıtlar, 64 saniye gibi kısa bir süre içinde dahi yapıyı birkaç kez yüksek enerji seviyelerinde titreştirebilmiştir.



Şekil 8. Köprü üzerinde alınan titreşim ölçümlerine bir örnek

Yapı üzerinde alınan ölçümlerin frekans tanım aralığında analizi sonucu elde edilen Güç Spektral Yoğunluk (Power Spectral Density) grafiği aşağıda Şekil 9’da sunulmuştur. Şekilde gösterilen grafik 200 Hz ölçüm frekansında kaydedilmiş 64 saniyelik blokların güç yoğunluk değerlerinin ortalamaları alınarak hesaplanmıştır. Bu amaçla 64

saniyelik analiz bloğu her adımda 32 saniye kaydırılarak 1120 saniyelik titreşim ölçüm verisi taranmıştır. Şekil 9’da sunulan grafik tüm ölçümün bu şekilde incelenmesi sonucu bulunan 35 adet farklı Güç Spektral Yoğunluk grafiğinin ortalaması alınarak elde edilmiştir.



Şekil 9. Köprü üzerinde alınan titreşim ölçümlerinin Güç Spektral Yoğunluk grafiği

Gerçekleştirilen testler sonucu elde edilen titreşim verisi, Artemis Modal programı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu yazılımda sistem geometrisi, sensör konumları ve ölçüm yönleri tanımlanarak, test edilen yapının bir modeli oluşturulmaktadır. Modelin kurulmasını takiben, kaydedilen titreşim verisi, çeşitli dinamik analiz yöntemleriyle

çözülerek frekans, sönümlenme oranları ve mod şekilleri gibi modal parametreler hesaplanmakta ve karşılaştırmalı olarak incelenebilmektedir (URL-4, 2020).

Köprü üzerinde alınan ölçümlerin analizi sonucu gözlemlenebilen modlar aşağıda Tablo 3’de

sunulmuştur. Elde edilen bu değerler, daha sonra oluşturulan SAP2000 (URL-5, 2020) modelinin kalibrasyonunda kullanılmıştır. Model doğrulama olarak bilinen bu uygulamada, model üzerinde özdeğer analizi (Eigenvalue analysis) yapılarak elde edilen doğal titreşim periyotlarının, saha testlerinden elde edilen periyotlarla aynı veya çok yakın değerlerde olması, modelin doğruluğunu ve gerçek sistemi ne ölçüde temsil edebileceğini gösteren önemli bir ölçüttür (Cho vd., 2019).

Bu amaçla bilgisayar modeli oluşturulurken girilmesi gerekli olan Elastisite Modülü, bağlantı noktalarının rijitlikleri gibi bazı değerler, hesaplanan ve gözlemlenen periyot değerleri yakın sonuçlar verecek şekilde güncellenmektedir (Hester vd., 2019). Bilgisayar modellerinin daha detaylı analizler için kullanımı ancak saha testleriyle doğrulandıktan sonra mümkün olabilmektedir (Xia vd., 2020).

5. SAP2000 modelinin kurulumu ve model kalibrasyonu

Alınan ölçümlerle de doğrulanan köprü planı ve malzeme özellikleri kullanılarak, SAP2000 programı yardımıyla yapının bilgisayar modeli oluşturulmuştur. Ortalama basınç dayanımı 10.75 MPa çıkan beton için Elastisite Modülü aşağıda verilen denklem 8 kullanılarak 24656 MPa olarak

hesaplanmıştır (TS500). Denklem 8'de f_{ck} betonun karakteristik basınç dayanımını temsil etmektedir.

$$E = 3250\sqrt{f_{ck}} + 14000 \text{ [MPa]} \quad (8)$$

SAP2000 modeli daha sonra, sahada alınan titreşim ölçümlerinden elde edilen periyotlarla ölçeklendirilmiştir. Bu amaçla denklem 8 kullanılarak 24656 MPa olarak hesaplanan Elastisite Modülü programa girilirken 24000 olarak alınmıştır. Kalibrasyon sırasında kullanılan periyotlar aşağıda Tablo 3'de görülmektedir. Titreşim verisinin analizinden elde edilen frekansların SAP2000 modelinden bulunan modlarla eşleştirilmesi amacıyla SAP2000 programından elde edilen teorik mod şekilleri ve Artemis Modal programıyla hesaplanan deneysel mod şekilleri karşılaştırılmıştır. Ancak Artemis programında görülebilecek mod şekillerindeki düğüm sayısı, sadece sensör yerleştirilen ve ölçüm alınan 4 nokta ile sınırlı olduğu için çözünürlüğü yüksek değildir. Bu sebeple gözlemlenen deneysel modların teorik modlarla eşleştirilmesi sırasında frekans değerlerinin yakınlığına, ölçüm noktalarının titreşim yönlerinin ve birbirlerine göre titreşim fazlarının teorik ve deneysel mod şekillerinde aynı olmasına olmasına dikkat edimştir.

Tablo 3. SAP2000 modelinden ve titreşim ölçümlerinden elde edilen periyotlar

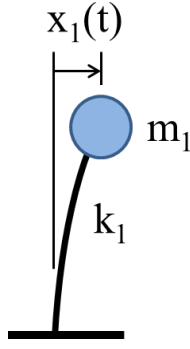
SAP2000 Modeli		Titreşim Ölçümü		% Fark	Modal Sönümlenme
Frekans [Hz]	Periyot [san]	Frekans [Hz]	Periyot [san]		
3.33	0.300	3.34	0.299	% 0.30	% 1.38
6.07	0.165	6.22	0.161	% 2.41	% 1.72
8.73	0.115	8.37	0.119	% 4.30	% 1.65
10.76	0.093	11.38	0.088	% 5.45	% 1.94

Bu noktada Elastisite Modülünün, Schmidt çekici gibi basit bir malzeme testiyle ne derece doğru hesaplanabileceği de sorgulanabilir. Malzeme testlerinde kullanılan Schmidt çekici ölçümlerinde, eğer cihazın üzerinde verilen dönüşüm eğrileri doğrudan kullanılırsa hata payının %60 mertebesinde olabileceği belirtilmiştir (İlhan, 2000).

Ancak bu çalışmada Schmidt çekicinin üzerinde verilen standart dönüşüm eğrileri doğrudan kullanılmamıştır. Referans alınan çalışmada (İlhan, 2000), köprüdeki askı çubuklarıyla benzer güçte bir beton sınıfı için önerilen korrelasyon fonksiyonları kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Referans çalışma ise bu

fonksiyonları, Schmidt çekici okumalarıyla, aynı yapıdan alınmış karot örneklerinden bulunan değerlerin korrelasyonunu hesaplayarak çıkarmıştır. Yukarıda Tablo 1'de sunulan değerler de bu fonksiyonlar kullanılarak hesaplandığı için doğruluklarının yüksek olması beklenmektedir.

Buna ek olarak yapının hesaplanan periyotlarının Elastisite Modülüne bağlı olarak nasıl değişeceği konusunda tek serbestlik dereceli örnek bir sistem üzerinde Duyarlılık Analizi (Sensitivity Analysis) gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 10'da gösterilen tek serbestlik dereceli sistem için titreşim periyodu denklem 9 kullanılarak hesaplanabilir. Denklem 9 da m yapının kütleini, k elemanın rijitlik değerini temsil etmektedir.



Şekil 10. Duyarlılık analizinde kullanılan tek serbestlik dereceli sistem

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \quad (9)$$

Rijitlik değeri k kolonun uç noktasının dönebildiği varsayılarak denklem 10 yardımıyla hesaplanabilir. Denklem 10’da L kolon yüksekliği, I ise eylemsizlik momenti olup tamamen elemanın şekline ve boyutlarına bağlıdır. Denklemden de görülebildiği gibi k rijitlik değeri, E Elastisite Modülüyle doğru orantılıdır.

$$k = 3\frac{EI}{L^3} \quad (10)$$

Denklem 10, denklem 9 içine yazılarak denklem 11 elde edilir. Denklem 11’de görüldüğü üzere T periyot, Elastisite Modülünün karekökü ile ters orantılıdır. Denklem 11 kullanılarak çeşitli beton basınç dayanım değerleri için yapının periyodunun nasıl değiştiği aşağıda Tablo 4’de gösterilmiştir. Tablo 4’de basınç dayanımı ile Elastisite Modülü E

arasındaki bağıntı denklem 8 kullanılarak hesaplanmıştır. İşlemlerde kolaylık olması açısından E harici tüm parametreler (m, L, I) bir olarak kabul edilmiştir.

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{mL^3}{3EI}} = \frac{2\pi}{3}\sqrt{\frac{mL^3}{EI}} \quad (11)$$

Tablo 4’de betonun gerçek basınç dayanımı 10.75 MPa olarak varsayılmış ve buna karşılık gelen Elastisite Modülü ve periyot değerleri doğru olarak kabul edilmiştir. Daha sonra Schmidt Çekici analizinden bulunduğu varsayılan çeşitli tahminler için dayanım hata oranları ve bu hatalı değerler kullanılarak bulunan hatalı periyotların gerçek periyottan sapma oranları hesaplanmıştır. Mesela Schmidt çekici okumasından elde edilecek değerin 15 MPa olması durumunda dayanım tahmininde yapılan hata %40 mertebesinde iken, 15 MPa dayanıma karşılık gelen Elastisite Modülü (26587 MPa) kullanılarak hesaplanan periyotta hata payı %3,7 seviyesinde kalmaktadır. Tablodan da anlaşılacağı üzere incelenen dayanım aralığında yapısal periyotlar Schmidt çekici değerlerine karşı çok yüksek bir duyarlılığa sahip değildir. Dayanım hata oranının %60 mertebesinde olduğu tahminler için bile periyot hata payı en fazla %5,1 mertebesinde. Bu açıdan incelendiğinde SAP2000 ve titreşim ölçümlerinin karşılaştırıldığı Tablo 3’te yapının davranışında etkili olan düşük frekanslı ilk birkaç mod için belirlenen periyot farklılıkları (%0,3 ve % 2.4) oranları makul sınırlar içinde kalmakta ve dönüşüm eğrileri yerine korrelasyon fonksiyonlarını kullanarak hesapladığımız basınç dayanımlarında hata payının çok daha düşük olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 4. Yapısal periyotların Elastisite Modülüne bağlı olarak değişimi

Schmidt Çekici Analizi [MPa]	Dayanım Hata Payı [%]	E [MPa]	Normalize Periyot T (sn)	Periyot Hata Payı [%]
7	% 35	22599	1.045	% 4.5
8	% 26	23192	1.031	% 3.1
9	% 16	23750	1.019	% 1.9
10	% 7	24277	1.008	% 0.8
*10.75	% 0	24656	1.000	% 0.0
12	% 12	25258	0.988	% 1.2
13	% 21	25718	0.979	% 2.1
14	% 30	26160	0.971	% 2.9
15	% 40	26587	0.963	% 3.7
16	% 49	27000	0.956	% 4.4
17	% 58	27400	0.949	% 5.1

*semböl ile gösterilen 10.75 MPa doğru olarak kabul edilmiş ve diğer tahminler için yapılan hataların hesaplanmasında baz olarak kabul edilmiştir

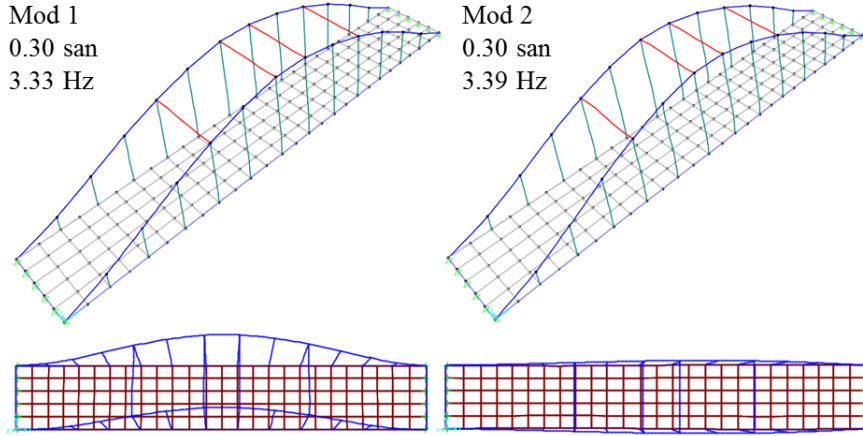
6. SAP2000 modeli ve analiz sonuçları

Geometri ve malzeme özelliklerinin girilmesini takiben yapı üzerinde özdeğer analizi (Eigenvalue analysis) yapılarak köprünün salınım periyotları ve mod şekilleri hesaplanmıştır. Elde edilen titreşim periyotları ve şekillerinden başlıcaları aşağıda Şekil 11 - Şekil 14'de gösterilmektedir. Köprü modellenirken Şekil 11'e göre yapının sol tarafında bulunan mesnetler sabit mesnet, sağ tarafında kalan mesnetlerse hareketli (kayıcı) mesnet olarak atanmıştır. Askıların kemer ve tabliyelere bağlantıları rijit olarak modellenmiştir. Köprü üzerinde askı çubuklarında gözlemlenen lokal hasarların modele yansıtılabilmesi için askı çubuklarının yapıldığı 20x50 dörtgen kesitler için, 2 ve 3 lokal eksenleri etrafındaki eylemsizlik momenti etki katsayıları 0.85 ile çarpılarak kesitlerin rijitlikleri azaltılmıştır. 0.85 katsayısına parametrik bir analiz yapılarak karar verilmiştir. Bu katsayıların değişimi aynı anda birkaç modal frekansı etkilediği için optimum bir değer belirlenmeye çalışılmıştır. Her 2 aksta da kemerler üzerinde önemli bir hasar bulunmadığı için

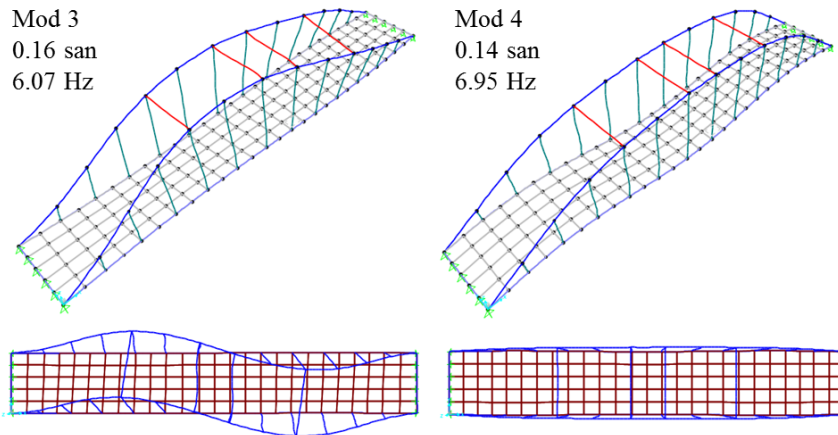
kemerler için herhangi bir hasar durumu modellenmemiştir.

Taşıyıcı elemanlarda mevcut kesit kayıpları ve hasar etkilerini dolaylı olarak yansıtan bir yaklaşım da malzeme özelliği olarak girilen Elastisite modülü değeridir. Bölüm 5'de de gösterildiği üzere modal parametrelerin, elastisite modülüne karşı yüksek bir duyarlılığı yoktur. Elastisite modülü hesaplanırken ortalama 10.75 MPa olarak kullanılan değer, en düşük ölçümlerden birine karşılık gelen 7 MPa olarak alınmış olsa dahi, dinamik analizlerde bu durumun yapının davranışında belirleyici olan düşük frekanslı ilk birkaç modun titreşim periyoduna etkisi sadece % 4.5 mertebesinde olacaktır.

Titreşim yönlerinin daha iyi gözlemlenebilmesi amacıyla, şekillerde 3 boyutlu çizimlere ek olarak, modal deformasyonların üstten görünümü de sunulmuştur. Benzer şekilde, SAP2000 programı yardımıyla çeşitli katsayılarla ölçeklendirilerek, modal deformasyonların genlikleri artırılmış ve bu sayede salınım şekilleri daha da belirginleştirilmiştir.



Şekil 11. SAP2000 titreşim modları (a) Mod 1, (b) Mod 2



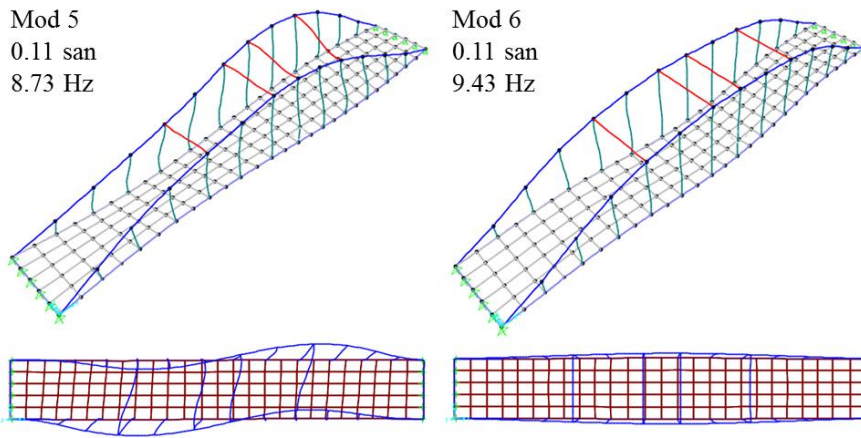
Şekil 12. SAP2000 titreşim modları (a) Mod 3, (b) Mod 4

Gözlemlenebilen periyotların hangi modlara karşılık geldiği yukarıda verilen şekillerden kontrol edildiğinde, bu modların aslında askı çubuklarının düzlem dışı deformasyonlarının yüksek olduğu salınım modları olduğu görülecektir. Bu gözlem tek eksenli ivme ölçerlerin askı çubukları üzerinde yerleştirilme yönleriyle uyumludur. Tablo 3'te ayrıca köprü üzerinde alınan ölçümlerden hesaplanan modal sönümlenme oranları da verilmektedir.

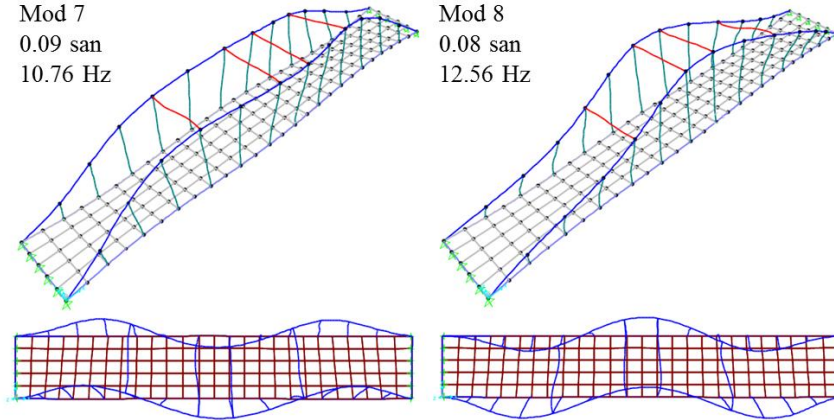
Ölçümler sonucu belirlenen frekansların SAP2000'den elde edilen teorik modlarla eşleştirilmesi sırasında teorik ve deneysel mod şekilleri karşılaştırılmıştır. Deneysel mod şekilleri

Artemis programı yardımıyla elde edilmiştir. Ancak bu mod şekillerinde gösterilen düğüm sayısının ölçüm noktası sayısı olan 4 ile sınırlı olması sebebiyle çözünürlük yüksek değildir. Ancak bu durumda bile kısmi bir karşılaştırma yapılması mümkün olmuştur. Teorik ve deneysel mod şekilleri karşılaştırılırken

- Frekans değerlerinin yakınlığına
- Ölçüm noktalarının titreşim yönlerinin teorik ve deneysel mod şekillerinde aynı olmasına
- Ölçüm noktalarının birbirlerine göre titreşim fazlarının teorik ve deneysel mod şekillerinde aynı olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 13. SAP2000 titreşim modları (a) Mod 5, (b) Mod 6



Şekil 14. SAP2000 titreşim modları (a) Mod 7, (b) Mod 8

7. Köprü üzerindeki yapısal hasar durumu ve köprünün yıkım kararı

1932 yılında inşa edilen Fil Köprüsü 86 yıllık servis ömrü boyunca sadece 90'lı yıllarda dar kapsamlı bir bakım görmüş (Bakırtaş, 2013), bunun dışında herhangi bir güçlendirme ve onarım yapılmamıştır.

Uzun yıllar boyunca maruz kaldığı yüksek nem ve benzeri zararlı çevresel etkiler sebebiyle donatılarda korozyon, betonarme elemanlar üzerinde ise aşınma ve yer yer dökülmeler meydana gelmiştir. Aşağıda Şekil 15, Şekil 16 ve 17'de bu hasarın boyutları net bir biçimde görülebilmektedir. Şekil 15-17'de gösterilen fotoğraflar köprü kontrollü bir şekilde yıkılıp kaldırılmadan birkaç ay önce yazarlar tarafından çekilmiştir.



Şekil 15. Basınç kemeri bağlantı noktasındaki hasar, (Fotoğraf yazarlar tarafından çekilmiştir)



Şekil 16. Askı çubuklarındaki aşınmalar (Fotoğraf yazarlar tarafından çekilmiştir)



Şekil 17. Köprü'nün altbaşlığında oluşan aşınmalar ve donatılarda görülen korozyon (Fotoğraf yazarlar tarafından çekilmiştir)

Yukarıda verilen şekillerden de anlaşılacağı üzere yapı tasarım ömrünün sonuna ulaşmış, motorlu taşıt trafiğine kapalı olan köprü, yaya trafiği için bile güvenli hizmet sağlayamaz bir duruma gelmiştir. Kaldı ki yapının mevcut haliyle yakın gelecekte olması muhtemel bir depreme dayanması da mümkün görünmemektedir. Tüm bu şartlara ek olarak, Haliç tramvay hattı inşaatı kapsamında yapılması planlanan yol genişletme çalışmaları için mevcut köprüünün yıkılıp 50 metre ötede yeni bir köprüünün yapılması zorunluluğu da ortaya çıkınca Eylül 2018 tarihinde tarihi Fil Köprüsü çevreye zarar vermeden kontrollü bir şekilde yıkılıp kaldırılmıştır (Şekil 18).



Şekil 18. Köprüünün kontrollü bir şekilde yıkılıp kaldırılması (URL-6, 2018)

8. Sonuçlar

Bu çalışmada, 1932 yılında İstanbul ili, Eyüpsultan ilçesinde, Alibeyköy Deresi üzerine inşa edilen ve 2018 yılında yol genişletme çalışmaları sebebiyle kontrollü bir şekilde yıkılana kadar 86 yıl boyunca hizmet veren tarihi Fil Köprüsü'nün yapısal ve dinamik özellikleri incelenmiş ve kayıt altına alınmaya çalışılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca şu şekilde özetlenebilir:

- Yerinde alınan ölçümlerle, köprüünün rölevesi çıkarılmıştır.
- Yapı üzerinde alınan Schmidt çekici okumalarının referans alınan bir çalışmada önerilen korrelasyon fonksiyonları yardımıyla analiz edilmesi sonucu beton dayanımının 6 MPa ve 15 MPa arasında değiştiği görülmüş, ortalama dayanım 10.75 MPa olarak hesaplanmıştır.
- Köprü elemanları üzerinde donatı tespit cihazı ile incelemeler yapılarak donatı tipi ve sayıları bulunmuştur. Kullanılan donatıların düz (S220a) çubukları olduğu tespit edilmiştir.
- Askı çubuklarının yük taşıma kapasiteleri baz alınarak, köprüünün emniyetli bir şekilde taşıyabileceği hareketli yük 16.3 kN/m^2 olarak hesaplanmıştır.
- Köprüyü oluşturan kemer yapıda eksen eğrisinin finüküler biçimde tasarlanıp tasarlanmadığı kontrol edilmiştir. Yapılan analizlerde köprü üzerindeki tüm noktalarda basınç eğrisinin her zaman kesit içinde kaldığı gösterilmiştir.
- Köprü üzerinde askı çubuklarına 4 adet tek eksenli ivme ölçer yerleştirilmiş ve yapı üzerinde serbest titreşim ölçümleri alınmıştır. Elde edilen titreşim verisi, Artemis Modal programı kullanılarak analiz edilmiş, yapının frekans, sönümleme oranları ve mod şekilleri gibi modal parametreleri hesaplanmıştır.
- Köprüünün modellenmesinde kullanılacak olan Elastisite Modülü değerinin Schmidt çekici gibi basit bir malzeme testiyle ne derece doğru hesaplanabileceği sorgulanmıştır. Yapılan incelemelerde özellikle düşük değerlerdeki beton dayanımları için yapısal periyotların Schmidt çekici değerlerine karşı çok yüksek

bir duyarlılığa sahip olmadığı görülmüştür. Elastisite modülünün yanlış hesaplandığı durumlarda dayanım hata oranının %60 mertebesinde olduğu tahminler için bile periyot hata payı en fazla % 5 mertebesinde dir.

- Elde edilen bilgiler ışığında köprü, SAP2000 programı kullanılarak modellenmiş, dinamik özellikleri (titreşim periyotları ve mod şekilleri) hesaplanmıştır. Kalibrasyonu yapılan SAP2000 modelinden elde edilen salınım periyotlarıyla titreşim ölçümlerden hesaplanan değerler son derece yakındır. Yapının davranışında belirleyici olan düşük frekanslı modlar için tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki fark en fazla %2,4 mertebesinde dir. Daha yüksek frekanslı modlar göz önüne alındığında bu oran 5.4 %'e kadar çıkabilmektedir. Ancak mod sayısı arttıkça incelenen modun yapının dinamik davranışına olan etkisi de azalmaktadır.

Teşekkür

Yazarlar, köprü üzerinde donatı tespit çalışmalarında ve titreşim testlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen İnş. Yük. Müh. Eren YECAN ve İnş. Yük. Müh. Altuğ PEKER'e teşekkür ederler.

Kaynaklar

- Akbaş, Ş. (2012). *Tarihi Yatağan Demirköprü yapısal analiz raporu, Tarihi Yatağan Demirköprü rölöve-restitüsyon-restorasyon projesi*: Karayolları Genel Müdürlüğü Arşivi, Ankara.
- Bakırtaş, İ. (2013). *Tarihi Fil Köprüsü teknik raporu. İTÜ, Tarihi Fil Köprüsü rölöve-restitüsyon-restorasyon projesi*. Karayolları Genel Müdürlüğü Arşivi, Ankara.
- Bayraktar, A. (2014). *Tarihi Birecik Köprüsü yapısal analiz raporu. KTÜ, Tarihi Birecik Köprüsü rölöve-restitüsyon-restorasyon projesi*, Karayolları Genel Müdürlüğü Arşivi, Ankara.
- Cho, K., Park, Y.H. and Cho, J.R. (2019). Model updating using measurements from sensors installed in arbitrary positions and directions. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(20). doi: 10.3390/app9204309
- Forsyth, M. (2007). *Structures and construction in historic building conservation: Wiley-Blackwell*. ISBN-13: 978-1405111713.
- Hester, D., Koo, K., Xu, Y., Brownjohn, J. and Bocian, M. (2019). Boundary condition focused finite element model updating for bridges. *Engineering Structures*, 198. doi: 10.1016/j.engstruct.2019.109514

- İlhan İ. (2000). Beton (Schmidt) çekici ne işe yarar? *TMH Türkiye Mühendislik Haberleri Dergisi*, 6(410), 27-29.
- KGM Karayolları Genel Müdürlüğü (2012). *Tarihi Fil (Silaharağa) Köprüsü ek rapor*. Sanat Yapıları Dairesi Başkanlığı, Trahi Yapılar Şube Müdürlüğü, Ankara.
- Öngören, C. (2014). *Tarihi Çamçavuş Köprüsü yapısal analiz raporu, Tarihi Çamçavuş Köprüsü rölöve-restitüsyon-restorasyon projesi*: Karayolları Genel Müdürlüğü Arşivi, Ankara.
- Sert, H., Partal, E.M., Nas, M., Yılmaz, S., Demirci, H., Avşın, A. and Korkmaz, H.İ. (2015). Restorations of the historical iron/steel bridges. *8th International Symposium on Steel Bridges, Türk Yapısal Çelik Derneği*, September 14-16, İstanbul.
- Sert, H., Partal, E.M., Nas, M., Yılmaz, S., Demirci, H., Avşın, A. ve Turan G.S. (2015). Tarihi köprülerin restorasyonları kapsamında yürütülen yapısal analiz çalışmaları ve sonuçları. *Tarihi Eserlerin Güçlendirilmesi ve Geleceğe Güvenle Devredilmesi Sempozyumu*. Ekim 2015, Erzurum, Türkiye.
- Şener, S., ve Şener, K.C. (2015). Fil Köprü'nün yapısal özellikleri. *Tarihi Eserlerin Güçlendirilmesi ve Geleceğe Güvenle Devredilmesi Sempozyumu*. Ekim 2015, Erzurum, Türkiye.
- TS 500 (2000) *Betonarme yapıların tasarım ve kuralları yönetmeliği*. Ankara.
- URL-1, <http://kopriyet.blogspot.com/2016/06/silahdara-ga-koprusu.html>. 20 Nisan 2020.
- URL-2, <https://www.pcb.com/products?model=393b04>. 20 Nisan 2020.
- URL-3, <http://www.tdg.com.tr/tr/urun/8/testbox2010>. 20 Nisan 2020.
- URL-4, https://svibs.com/wp-content/uploads/2019/10/Overview_versions.pdf. 20 Nisan 2020.
- URL-5, <https://www.csiamerica.com/products/sap2000>. 20 Nisan 2020.
- URL-6, http://www.habereyup.com/eyupsultan-da-bir-tarih-yok-oluyor_9619.html. 20 Nisan 2020.
- Xia, Z., Li, A., Li, J., Shi, H., Duan, M. and Zhou, G. (2020). Model updating of an existing bridge with high-dimensional variables using modified particle swarm optimization and ambient excitation data. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 159. doi: 10.1016/j.measurement.2020.107754

Kanatçıklı iç borulu dikey ısı değiştiricilerinde ısı transferi ve basınç düşümü analizi

Analysis of heat transfer and pressure drop in vertical heat exchangers with finned inner pipe

Tarkan KOCA^{*1,a}, Serbay Ali BUDAK^{2,b}

¹İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 44100, Malatya

²Elektrik Üretim Anonim Şirketi, 06100, Ankara

• Geliş tarihi / Received: 18.06.2020

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 26.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 17.11.2020

Öz

Bu çalışmada kanatçık sayısı farklı olan kanatçıklı iç borulu ısı değiştiricisinin dik konumlandırılmasıyla ısı transferinin artırılması deneysel olarak ele alınmıştır. Çalışmanın diğer çalışmalarından en önemli farkı ısı değiştiricinin dik konumlandırılmasıdır. Dik konumlandırılan ısı değiştiricisindeki ısı transferini analiz etmek için deney seti kurulmuştur. Isı transferleri ve basınç düşümleri farklı iç borularda incelenmiştir. Her boru için akış türbülanslıdır. Hem kanatçıklı iç boru için hem de iç boru ile dış boru arasındaki aralıklar için hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Reynolds sayısı ve Nusselt sayısı hesaplanmış, grafikleri çizilmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen değerler Petukhov'un eşitliğinden çıkan değerlere oldukça yakındır. Yapılan deneylerde en iyi ısı transferinin kanatçık sayısı en fazla olan iç boruda olduğu saptanmıştır. Kanatlı kısım uzunluğu 300 mm olan boruda düz boruya göre ısı transferi %147.38 artarken basınç kaybı da %131.25 artmıştır. Kanatçıklı iç borulu ısı değiştiricilerinde ısı transferi miktarı düz boruya göre daha iyi olmaktadır. Fakat kanatçıkların etkisiyle basınç düşümlerinde artışlar olmaktadır.

Anahtar kelimeler: Dikey ısı değiştiricileri, Isı transferi, Kanatçıklı boru, Türbülanslı akış

Abstract

In this study, increasing the heat transfer by the vertical positioning of the finned inner pipe heat exchanger which has different fin number has been discussed experimentally. The most important difference of the study from other studies is the vertical positioning of the heat exchanger. A testing set was installed to analyze the heat transfer in the vertically positioned heat exchanger. Heat transfers and pressure drop were analyzed at different inner pipes. The flow is turbulent for each tube with different fin number. Calculations were made both for finned inner pipe and annular spacing between inner pipe and outer pipe. All results were compared with each other to obtain the best results. According to the results, Reynolds number and Nusselt number were found and graphed. The values obtained from the experimental results are very close to the values derived from Petukhov's equation. In experiments, it was found that the best heat transfer was in pipe which has most fin number. In pipe which has 300 mm finned length, the heat transfer increased by 147.38% and also the pressure drop increased by 131.25% in comparison with straight tube. In finned inner tube heat exchangers, the amount of heat transfer is better than in straight tube. But with the effect of fins, pressure drops increase.

Keywords: Vertical heat exchangers, Heat transfer, Finned pipe, Turbulent flow

*a Tarkan KOCA; tarkan.koca@inonu.edu.tr, Tel: (0532) 305 82 79, orcid.org/0000-0002-6881-4153

^b orcid.org/0000-0002-4025-4916

1. Giriş

Farklı sıcaklıklarda iki veya daha fazla akışkan arasındaki ısı transferinin sağlanmasını temel alarak çalışan ısı değiştiriciler, mühendislik çalışmalarının en çok karşılaşılan konularından birisi haline gelmiştir. Isı transferi sistemlerinde ısı değiştiricileri önemli bir yere sahiptir (Dal, 2019). Isı değiştiriciler, termik santrallerde, kimya endüstrilerinde, taşıtlarda, alternatif enerji kaynaklarının kullanımında, ısıtma, iklimlendirme, soğutma tesislerinde, ısı depolanması gibi birçok alanda geniş bir kullanıma sahiptir. Birçok alanda kullanılan ısı değiştiricilerinde sıcak akışkan ile soğuk akışkan arasında ısı transferinin en yüksek ve verimli olması gerekmektedir. Yani ısı değiştiricilerinde amaç maksimum ısı çekebilmezdır. Bu da ancak ısı transferinin iyileştirilmesiyle mümkün olabilmektedir. Isı transferini iyileştirmek için ise devamlı çalışmalar yapılmakta ve yeni teknikler deneysel olarak araştırılmaktadır. Ancak bu tekniklerin kullanılması ısı transferi miktarını artırırken basınç düşümünü de artırmaktadır. Basınç düşümlerinin çok fazla olması işletme ve bakım maliyetlerini artıracığından ısı değiştirici tasarlanırken bu kayıpların maliyete etkisi de dikkate alınmalıdır. Yapılan çalışmalarda ısı taşınım katsayısını artırmanın yollarından birinin türbülansın artırılması olduğu görülmektedir. Isı geçişi, türbülanslı akışta laminer akışa göre daha fazla olmaktadır. Bu durumun sebebi ise laminer akışta, akışkanın parçacıklarının birbiri üzerinde katmanlar oluşturması ve bu şekilde bir akışın ısı geçişini olumsuz etkilemesidir. Türbülanslı akışta ise bu durumun aksine türbülans sebebiyle akış düzensiz olup birbirleriyle sürekli ve geniş bir modelde temas halinde olan akışkan parçacıkları arasında ısı geçişi artmaktadır. Türbülans artırıcı sistemler veya sistem elemanları ısı transfer yüzeyini artırdıkları, sınır tabakayı kolayca bozarak yeniden oluşmasını sağladıkları ve dönmeli veya ikincil akış oluşturdukları için çok fazla kullanılmaktadır.

Isı değiştirici tiplerinden olan kanatlı-borulu ısı değiştiricileri endüstride yoğun olarak kullanılmaktadır (Kırtepe ve ark, 2018). Farklı tip ısı değiştiricileriyle ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Geometrik yapıların ısı değiştiricileri üzerinde ısı transferi üzerine etkileri incelenmiştir (Alimoradi vd., 2017). Plakalı ısı değiştirgeçleri genelde metal plakalardan oluşur ve plakalar toplam dört açıklığa sahiptir. Isı transferi bu kanallardan akan akışkan ile sağlanır (Zhang vd., 2019). İç içe borulu ısı değiştiricilerinin çok fazla tercih edilmesinin nedeni, endüstrinin birçok

alanında tasarımının basitliği ve bakım maliyetlerinin düşük olmasıdır (Omidı vd., 2017). İç boruya dalga şerit geometrili türbülatorler yerleştirilen iç içe borulu ısı değiştiricilerinde ısı verimliliğın arttığı gözlemlenmiştir (Pourahmad vd., 2016). Dalgalı kanatçıklı ısı değiştiricinin yanıt yüzey metodu ile çok amaçlı optimizasyonun yapılması amaçlanmış ve dikdörtgen kesitli bir kanal içerisine düz veya şaşırtmalı bir şekilde yerleştirilen S kanat tiplerinde ısı transferi ve basınç kaybı özellikleri yanıt yüzey metoduyla hesaplanmıştır. Nusselt sayısı ve sürtünme faktörü için matematiksel modeller kurulmuş olup modelleme yapılırken merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Elde edilen modellerin Nusselt sayısı ve sürtünme faktörü tahminlerinin literatür ile uyumlu sonuçlar verdiği, bu yüzden yanıt yüzey metodunun Nusselt sayısı ve sürtünme faktörünün tahmininde kullanılabileceği görülmüştür (Bazarbashi, 2013). Plakalı kanatlı bir ısı eşanjöründe ısı transferini artırmak için 30° ve 90° açılı ve yatay yönden 10 mm ofsetli dikdörtgen kanatların potansiyeli, birleşik ısı transferi yaklaşımı ile sayısal olarak değerlendirilmiş ve karşı akış için kanatçiksız kanala kıyasla 30° kanatçık açılı kanal çıkışında ısı transferinin% 10 arttığı tespit edilmiştir (Buyruk vd., 2013). İç içe borulu ısı değiştirgeçleri üzerinde modifiye yapılmış ve helisel iç borulu ısı değiştiricisinde 5 farklı tipteki helisel iç boruya dönme hareketi vererek ısı transferi miktarı değişimi ve basınç düşümü üzerine çalışma yapılmıştır. Çalışmada ısı transferi miktarının devir arttıkça arttığını ancak basınç düşümünün de arttığı gözlemlenmiştir (Koca, 2007). Kendinden kanatlı ve türbülatorlü turbo kanatlı boru sisteminin geliştirilmesi üzerine inceleme yapılmış ve kısa kanatlı bir boruyla içten ve dıştan kanatlara sahip farklı kanat yapılarında boruların farklı akış tiplerinin sıcaklık farkına, basınç kaybına ve ısı transferine etkisi incelenmiştir. Çalışmalar Solidworks Akış Simülasyonu ile yapılmış olup Reynolds sayısının artışının ısı transferini ve basınç kayıplarını artırdığı ancak ısı transferindeki artışın negatif yönlü olduğu görülmüştür (Bozkula, 2016). Türbülans oluşturan kanatçıklı ve kanatçiksız boru ile deneyler yapılmış ve sürtünme faktörü ve Nusselt sayısına etkileri araştırılmıştır (Karagöz vd., 2017). Plakalı kanatlı bir ısı eşanjöründe ısı transferini artırmak için 30° ve 60° açılı ve yatay yönden akışa dikey 10 mm ofsetli dikdörtgen kanatların potansiyeli, birleşik ısı transferi yaklaşımı kullanılarak sayısal olarak değerlendirilmiştir (Buyruk vd., 2013). Isı eşanjörlerinde farklı kanat yüzeyinin ısı transferi ve basınç düşmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Mangrulkar vd., 2019). Isı eşanjörlerinde ısı

transferi iyileştirme yöntemleri sayısal ve deneysel olarak incelenmiştir. İç içe borulu tip bir ısı değiştirici tasarlanmış ve deney seti oluşturulmuş olup türbülatorlerin etkisiyle kesit daralması olacağı için ısı transferini artırdığı görülmüştür (Boran vd., 2014). Farklı tipteki dikdörtgen kanatların (dış zikzak-iç zikzak-düz-dış zikzak (tip B) ve iç zikzak-düz-iç zikzak (tip C)), bir plakalı kanatlı ısı değiştiricide ısı transferi iyileştirmesi üzerine çalışılmış ve ters akışlı kanatçiksiz bir kanala kıyasla ısı transferinin C tipi kanatlı kanal çıkışında yüzde 9 arttığı görülmüştür (Buyruk vd., 2015). Paralel ve ters akış şartlarında Reynolds sayısının farklı değerlerinin ve kanatçık yüksekliğinin ısı transfer artışı üzerindeki etkisi ve ayrıca soğuk ve sıcak akışkanların sıcaklık dağılımları da incelenmiş olup soğuk akışkan sıcaklığının ters akış durumunda iç-dış zikzak kanatçıklı kanalda düz kanala göre kanal çıkışında % 8.4, paralel akış durumunda ise zikzak kanatçıklı kanalda yine düz kanalla karşılaştırıldığında % 7.6'lık artış elde edildiği belirtilmiştir (Buyruk vd., 2017). Farklı Reynolds sayısı değerleri ve değişen kanatçık yükseklikleri, kanat aralıkları ve ayrıca akışkanların sıcaklık dağılımları için ısı transferi iyileştirmeleri paralel ve ters akış için incelenmiştir (Buyruk vd., 2018). Gövde - boru tipi ısı değiştiricilerinde HAD uygulaması ile akış ve ısı analizi yapılmıştır. Küçük boyutlarda bir ısı değiştirici tasarlanmak istenmiş ve tek gövde-boru geçişi tercih edilmiştir. Değişik akış tipleri ve şaşırtma levha modelleri kullanılarak ısı taşınım katsayıları ve basınç kayıpları için analizler yapılmıştır (Karataş, 2019). Kanatçıklı ısı değiştiricinin ısı performansını sayısal olarak incelenmiş ve boru tipi bir ısı değiştiricinin sayısal modellemesi yapılarak en iyi ısı transferi performansı için en uygun kanat yapısı tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada modelleme için HAD yöntemi kullanılmış ve enerji denklemleri türbülanslı ve 2 boyutlu akışta çözümlenmiştir. Araştırma sonuçları, bütün çözümlenmelerde kanatsız ısı değiştiriciye kıyasla iyileşmenin olduğunu göstermiş, hatta bazı durumlarda kanatsız yapıya göre ısı transfer miktarında %400 dolaylarında arttığı gözlemlenmiştir (Çorak, 2010). Paralel ve ters akışlar için, 300, 600 ve 900 Reynolds sayıları için zikzak ve iç zikzak-dış zikzak kanatçık türleri ile ısı transferinin iyileştirilmesi ve akışkanların kanalın üst ve alt yüzeyinde değişen kanat yükseklikleri ve sıcaklık dağılımları incelenmiş ve karşı akış için kanatsız bir kanala kıyasla B tipi kanatlı kanal çıkışında ısı transferinin yaklaşık % 9 arttığı tespit edilmiştir (Buyruk vd., 2020). Çift borulu ısı değiştirici, gövde borulu ısı değiştirici ve plakalı ısı değiştirici için termodinamik analiz yapılmış olup kıyaslanan

ısı değiştirici tiplerinden birim alan için en yüksek performanslı olanı çift borulu ısı değiştirici olduğu tespit edilmiştir (Akyürek vd., 2020).

Bu çalışmada, deney seti olarak iç içe iki borudan oluşan zıt akışlı bir ısı değiştiricisi kullanılmıştır. Isı değiştiricisi dikey konumlandırılmıştır. Deney setinde iç boru olarak farklı kanatçık sayısına sahip düşük karbonlu çelik borular, dış boru olarak ise yine çelikten imal edilmiş sabit düz boru kullanılmıştır. İç içe borulu ısı değiştiricisi dikey konumlandırılmıştır. Deneylerde düz ve farklı kanatçık sayısına sahip iç borular kullanılarak ısı transferi miktarı ve basınç kayıpları karşılaştırılmıştır. Literatürde belirtilen çalışmalar değerlendirildiğinde, bu çalışmada incelenen kanatçıklı iç borulu dikey ısı değiştiricisinin henüz araştırılmadığı görülmüştür.

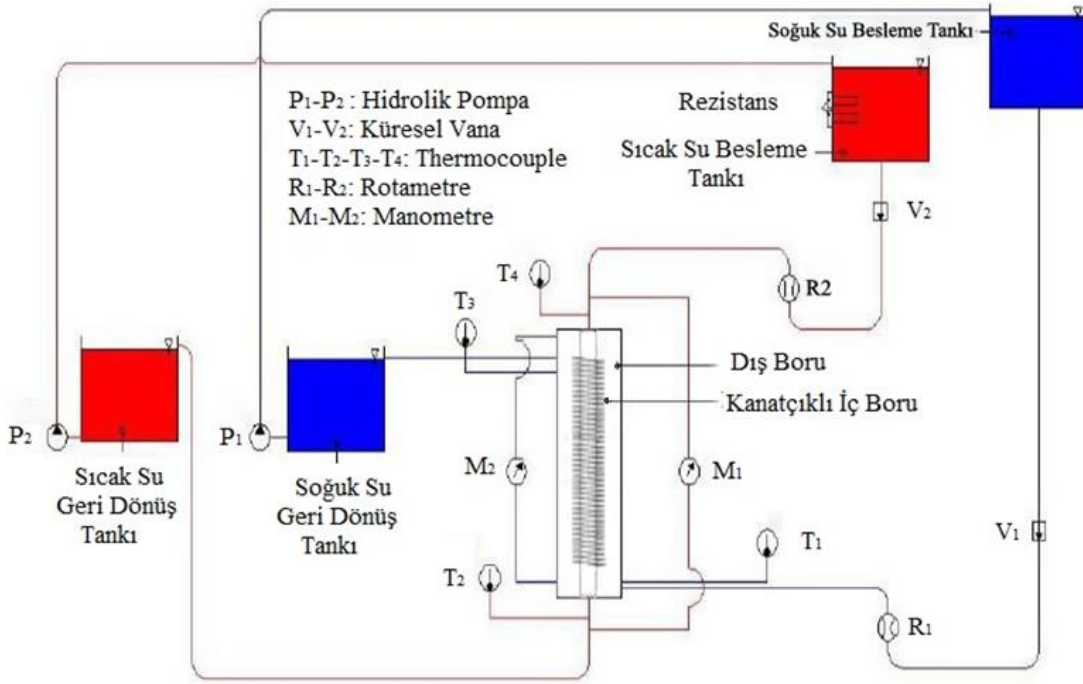
2. Materyal ve metot

Deney düzeneği iç içe iki borudan oluşan bir ısı değiştiricidir. Dıştaki çelik boru düz ve sabittir. İç borular ise kanatlı kısım uzunluğu 100 mm 200 mm ve 300 mm olan kanatçıklı tip seçilmiş olup referans olarak düz boru kullanılmıştır. Kullanılan deney seti Şekil 1' de şematik olarak gösterilmiştir. Boyu 650 mm, dış çapı 80 mm ve iç çapı 66 mm olan dış borunun içinden soğuk su geçerken; dış çapı 19 mm, iç çapı 16 mm olan iç borulardan ise zıt akışlı sıcak su geçirilmektedir. İç borunun kolaylıkla takılıp sökülebilmesi için hareketli flanşlar tercih edilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan iç boru tipleri

Boruların giriş kısımlarında kapasite oranlarının ayarlanabilmesi için rotametreler ve küresel vanalar kullanılmıştır. Ayrıca sıcaklık değişiklikleri ve basınç düşümleri için sistemde eşit uzaklıklara termokupllar ve manometreler yerleştirilmiştir.



Şekil 1. Deney setinin şematik görünümü

2.1. Analizler

Bu çalışmada her bir iç boru için 4 farklı kapasite oranında tüm deneyler yapılmıştır. Bu çalışmada yapılan bütün deneylerde akış türbülanslıdır. İçinde 6000watt'lık iki adet rezistans bulunan sıcak su besleme tankı ve soğuk su besleme tankının üstü açık hava basıncı sağlamak için açık bırakılmıştır. Deneye başlamak için sıcak su besleme tankındaki suyun ısınması beklenmiş, ayrıca bütün deneylerden sonra da kıyaslanmanın doğru yapılabilmesi için sıcak suyun istenilen sıcak su aralığına gelmesi beklenmiştir. Yapılan deney çalışmasında sıcak suyun debisinin soğuk suyun debisine oranı \dot{V}_h / \dot{V}_c kapasite oranı olarak kabul edilmiş ve 4 (dört) farklı kapasite oranı için deney

çalışmaları yapılmıştır. Kapasite oranları 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 olarak seçilmiştir. Hacimsel debi deney düzeneğinde bulunan rotametrelerin hemen önüne yerleştirilen küresel vanalar aracılığıyla kontrol edilmiştir. Düz iç boru ile yapılan deney için gerekli ölçümler alındıktan sonra diğer tip iç borular için de aynı şekilde ölçümler alınmıştır. Deney düzeneği rejime girdikten sonra düzeneğe termokupllarla bağlı olan sayısal kontrol cihazlarından belirli sürelerde (5- 20 saniye aralığında) ölçüm değerleri okunup kaydedilmiştir. Kaydedilen bu ölçüm değerlerinde veya bağlantı noktalarında hata olup olmadığı kontrol edilmiştir. Tablo 1'de deneyde kullanılan ölçüm cihazlarının özellikleri ve belirsizlikleri verilmiştir.

Tablo 1. Deneyler sırasında kullanılan ekipman özellikleri

Ekipman	Teknik Özellikler	Belirsizlik
Termokupl	J Tipi, DIN 43710 ve IEC 60584 standartlarında Ölçüm Aralığı: 0-200 °C, Doğruluk : $\pm 0,4 - 0,5$ °C	0.42 °C
Rotametre	Değişken alan tipi, şamandıralı, Soğuk su: 250 L/h Sıcak su: 250 l/ h, Doğruluk : $\pm 4 - 6$ l/h	4.8 l/ h
Sayısal Kontrol Cihazı	DIN 43710 standartlarında, Güç sarfı: 7 W Okuma hızı: 2 Okuma saniye ⁻¹ , A/s Çevrim: 16 bit Doğruluk sınıfı: 0,005	0.005

Deneyset testler sırasında azami önlem alınmasına rağmen, parametre ölçümlerinde bir sapma meydana gelmektedir. Bu nedenle, kullanımda olan tüm ölçüm cihazlarının yanlışlığının ve ilgili parametreler üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi

oldukça önemlidir. Bu çalışmada Reynolds ve Nusselt sayılarının belirsizlik analizinde Kline ve McClintock yöntemi uygulanmış ve tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Parametreler ve belirsizlik değerleri

Parametre	Belirsizlik
Reynolds Sayısı	±%4.8
Nusselt Sayısı	±%4.1

3. Bulgular

Hem düz boru hem de kanatçıklı borular için yapılan deneylerde, kapasite oranı 1, 0.75, 0.5, 0.25 olacak şekilde farklı debiler tercih edilmiştir. Tablo 3’de dört farklı boru için ortalama ısı transferi miktarı, basınç düşümü miktarı ve ortalama Reynolds sayıları görülmektedir. Aynı kapasite oranında kanatçık uzunluğu arttıkça ısı transferi miktarı artmaktadır. Ancak basınç düşümü artmaktadır. Isı transferindeki artış miktarını en iyi

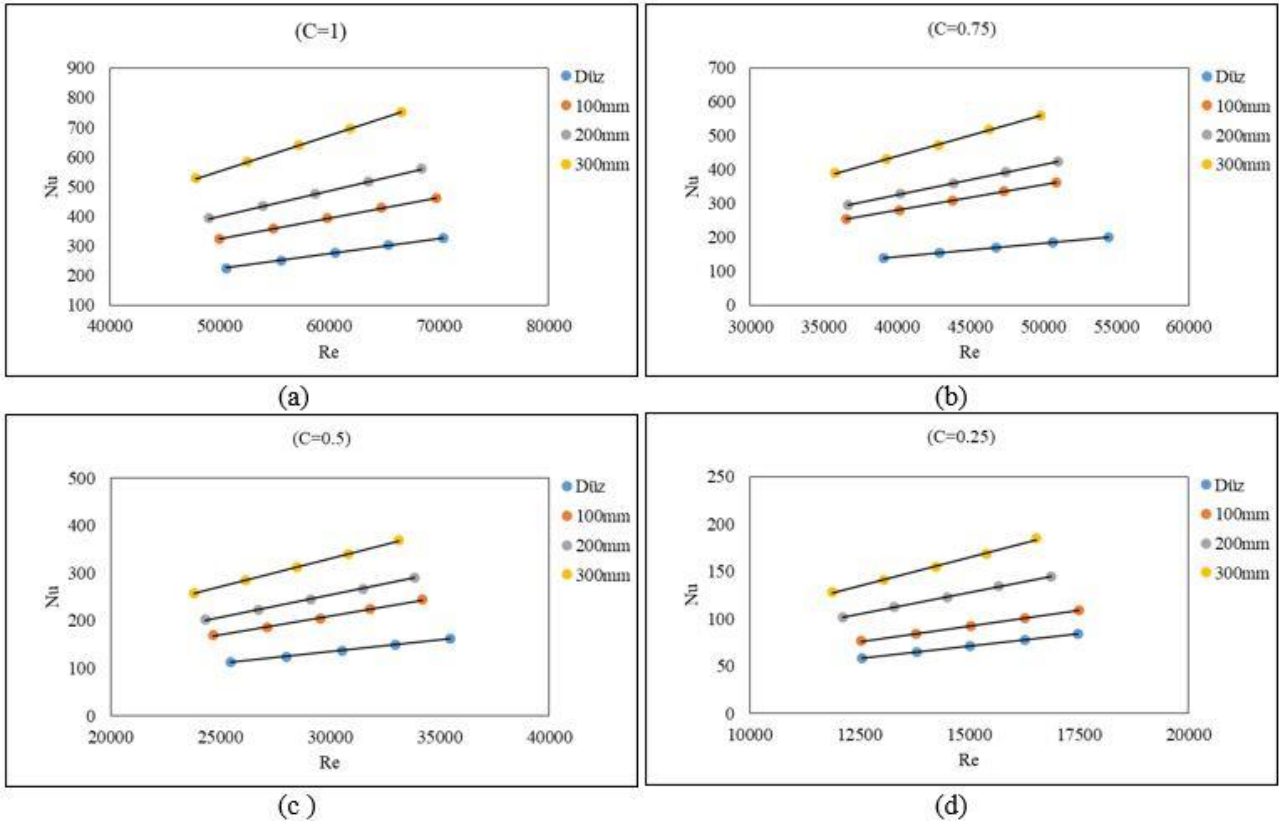
sağlayan boru 300 mm kanatlı uzunluğa sahip boru tipidir ancak diğer borulara oranla basınç kaybı da daha fazla artmaktadır. Kanatçık sayısı arttıkça ısı transferi artmaktadır. Fakat buna karşılık sistemin dikey olarak tasarlanmış olmasının da etkisiyle basınç kayıpları kanatçık sayısı arttıkça fazlasıyla artmaktadır. Literatürde benzer boru ve kanatçıklarla yatay olarak tasarlanan sistemler için ısı transferi artışı yakın olmasına rağmen farklı kanatçık ve türbülötör tipleriyle bu artış mevcut sistemin 2.5 katına kadar çıkabilmektedir. Ancak basınç kaybında yaşanan artışlar karşılaştırıldığında, benzer sistemlere göre %30’un üzerinde fazla kayıp görülmektedir. Bu sebeple basınç kaybı açısından farklı sistemler tasarlanarak daha iyi sonuçlar alınabilir.

Tablo 2. Farklı tip iç borularda, ortalama ısı transferi miktarı, ortalama basınç düşüşü ve Reynolds sayıları

Kapasite Oranı	Boru Tipi	Ortalama Isı Transferi Miktarı (J/s)		Ortalama Basınç Düşüşü Miktarı (kPa)		Ortalama Reynolds Sayıları	
		Sıcak Su	Soğuk Su	Sıcak Su	Soğuk Su	Sıcak Su	Soğuk Su
C=1	Düz Boru	16863.75	11588.76	-2.35	4.83	60506.49	4915.46
	100 mm	22703.40	14036.40	-2.45	6.41	59860.99	5052.82
	200 mm	24906.01	16668.64	-2.38	7.62	58736.04	5213.69
	300 mm	29234.46	18929.37	-2.40	9.47	57212.80	5317.69
C=0.75	Düz Boru	10940.44	10680.64	-2.82	4.70	46809.04	4886.66
	100 mm	17015.18	15387.9	-2.96	6.30	43772.52	5110.07
	200 mm	18701.27	17388.03	-2.92	7.39	43864.68	5245.36
	300 mm	21593.17	18629.91	-3.02	9.62	45113.21	5369.71
C=0.5	Düz Boru	8488.81	10428.64	-3.58	4.78	30503.76	4862.74
	100 mm	11286.33	15280.04	-3.52	6.24	29494.66	5118.41
	200 mm	12414.32	17276.18	-3.48	7.31	29113.33	5244.05
	300 mm	14202.73	18237.66	-3.49	9.19	31503.76	5362.38
C=0.25	Düz Boru	4303.98	10551.77	-4.30	4.82	15021.43	4905.10
	100 mm	5271.80	14479.90	-4.24	6.14	15026.50	5125.61
	200 mm	6156.67	17067.45	-4.19	7.18	14490.36	5238.31
	300 mm	7013.21	17878.41	-4.08	9.17	14218.61	5357.40

Şekil 3’te farklı boru tiplerinde ve farklı kapasite oranlarında sıcak su için ortalama Reynolds sayısı ile Nusselt sayısı değişimi verilmiştir. Şekil 3’te ise kanatçık sayısındaki artış sayesinde ısı transferinin arttığı ve böylece aynı Reynolds değerlerinde daha yüksek Nusselt sayılarına ulaşıldığı görülmektedir. Grafikte görüldüğü üzere en yüksek ısı transferi 300 mm kanatlı uzunluğa sahip boruda gerçekleşmiştir. En yüksek Nusselt sayısı değerine kapasite oranı 1 iken ulaşılmıştır. 300 mm kanatlı uzunluğa sahip boruda ısı transferindeki artış; kapasite oranı C=1 olduğu durumda düz boruya kıyasla %147.38, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %81.75, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %65.47’ dir. Kapasite oranı

C=0.75 seçildiğinde ise düz boruya kıyasla %180.37, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %79.54, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %64.05 artış sağlanmaktadır. Kapasite oranı C=0.5 seçildiğinde ise düz boruya kıyasla %136.12, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %78.01, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %61.01 artış görülmektedir. Kapasite oranı C=0.25 seçildiğinde ise düz boruya kıyasla %132.45, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %89.45, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %61.83 artış elde edilmektedir.



Şekil 2. Sıcak su için Reynolds-Nusselt sayısı değişimi (a) C=1 (b) C=0.75 (c) C=0.5 (d) C=0.25

Şekil 4'te basınç kaybının Reynolds sayısı ile değişimi görülmektedir. Deney setinin dikey konumlanmış olmasından dolayı yer çekimi etkisiyle basınç kayıpları negatif yönlüdür. Ancak yer çekiminin oluşturduğu etki göz ardı edildiğinde 300 mm kanatlı uzunluğa sahip boruda basınç kaybı yüksektir. 300 mm kanatlı uzunluğa sahip boruda basınç düşümü artışı; kapasite oranı C=1 olduğu durumda düz boruya kıyasla %28.57, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %31.82, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %32.47' dir. Kapasite oranı C=0.75 seçildiğinde ise düz boruya kıyasla %16.67, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %20, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %20.9 basınç düşümü artışı olmaktadır. Kapasite oranı C=0.5 seçildiğinde ise düz boruya kıyasla %14.29, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %17.24, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %17.32 artış sağlanmaktadır. Kapasite oranı C=0.25 seçildiğinde ise düz boruya kıyasla

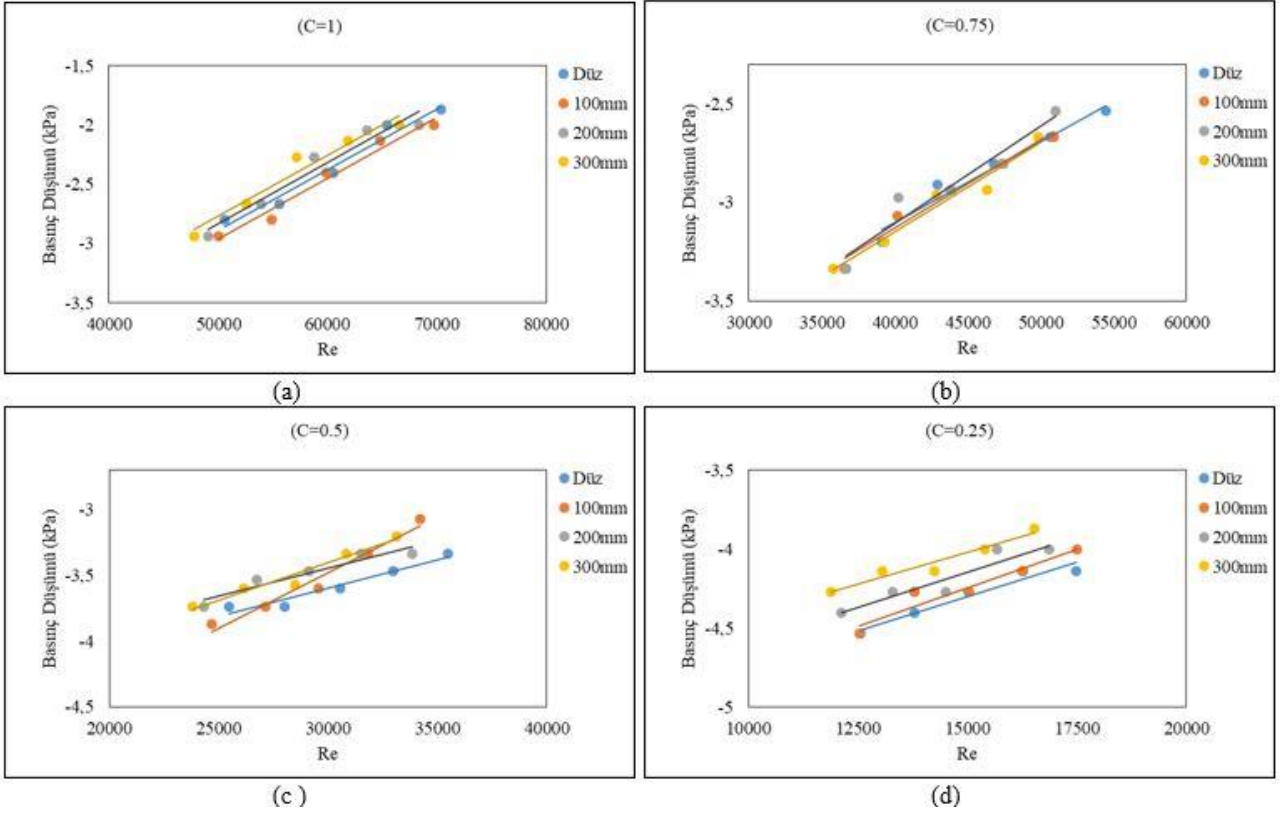
%14.71, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %14.98, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %12.12 olarak basınç düşümündeki artış görülmektedir.

3.1. Deney sonuçlarının teorik sonuçlarla karşılaştırılması

Isı değiştiricilerinde ısı transferi miktarının hesaplanması için sınır tabaka şartlarında, süreklilik denkleminin, momentum ve enerjinin korunumu denklemlerinin çözümlenmesi yapılmalıdır. Bu tip denklemler uygun sınır şartları belirlenerek çözülür (Baysal, 2009). Isı değiştiricilerinde sıcaklık dağılımı sıkıştırılmaz akışkanlar için aşağıda gösterildiği gibidir (Baysal, 2009).

Silindirik koordinatlarda üç boyutlu enerji denklemi şu şekildedir.

$$\rho \cdot C_p \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial t} + U_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial \theta} + U_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right] = k \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \mu \cdot q \quad (1)$$



Şekil 4. Sıcak su için Reynolds sayısı- Basmaç düşümü değışimi (a) C=1 (b) C=0.75 (c) C=0.5 (d) C=0.25

Sürekli denklemler silindirik yapılar da sıkıştırılmaz akışkanlar için şu şekildedir.

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r \cdot U_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(U_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial(U_z)}{\partial z} \quad (2)$$

Silindirik yapılar da sıkıştırılmaz akışkanlar için Navier-Stokes denklemleri “r” bileşenine bağlı olarak şu şekilde yazılır.

$$\rho \cdot \left[\frac{\partial U_r}{\partial t} + U_r \cdot \frac{\partial U_r}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial U_r}{\partial \theta} - \frac{U_\theta^2}{r} + U_z \cdot \frac{\partial U_r}{\partial z} \right] = -\frac{\partial P}{\partial r} + \rho \cdot g_r + \mu \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U_r}{\partial r} \right) - \frac{U_r}{r^2} - \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 U_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 U_r}{\partial z^2} \right] \quad (3)$$

Silindirik yapılar da sıkıştırılmaz akışkanlar için Navier-Stokes denklemleri “θ” bileşenine bağlı olarak şu şekilde yazılır.

$$\rho \cdot \left[\frac{\partial U_\theta}{\partial t} + U_r \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} - \frac{U_\theta^2}{r} + U_z \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial z} \right] = -\frac{\partial P}{\partial \theta} + \rho \cdot g_\theta + \mu \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial r} \right) - \frac{U_\theta}{r^2} - \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 U_\theta}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\partial U_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 U_\theta}{\partial z^2} \right] \quad (4)$$

Silindirik yapılar da sıkıştırılmaz akışkanlar için Navier-Stokes denklemleri “z” bileşenine bağlı olarak şu şekilde yazılır.

$$\rho \cdot \left[\frac{\partial U_z}{\partial t} + U_r \cdot \frac{\partial U_z}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial U_z}{\partial \theta} + U_z \cdot \frac{\partial U_z}{\partial z} \right] = -\frac{\partial P}{\partial z} + \rho \cdot g_z + \mu \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 U_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} \right] \quad (5)$$

Yapılan bu çalışmada yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla literatürdeki deneysel çalışmalardan elde edilen teorik sonuçlar karşılaştırarak doğruluğu incelenmiştir. Bu çalışmada ısı, iç boruda akan sıcak sudan dış borudan zıt yönde akan soğuk suya aktarılmaktadır.

Zıt akışta transfer edilen ısı miktarı;

$$\dot{Q}_h = \dot{m}_h \cdot C_{ph} (T_{hg} - T_{hc}) \quad (6)$$

Enerjinin korunumu kanunundan ısı taşınım katsayısı;

$$\dot{Q}_h = h \cdot A_y \cdot \Delta T'_{\log} \rightarrow h = \frac{\dot{Q}_h}{A_y \cdot \Delta T'_{\log}} \quad (7)$$

Burada;

$$\Delta T'_{\log} = \frac{(T_{hg} - T_{yg}) - (T_{hc} - T_{yc})}{\ln \frac{(T_{hg} - T_{yc})}{(T_{hc} - T_{yg})}} \quad (8)$$

Ayrıca Reynolds sayısı;

$$Re_h = \frac{\rho \cdot V_h \cdot d_{es}}{\mu_h} \quad (9)$$

Nusselt sayısı;

$$Nu = \frac{h \cdot d_{es}}{k} \quad (10)$$

Sürtünme faktörü;

$$f = \frac{\Delta P}{\left(\frac{L}{d_{es}}\right) \left(\frac{\rho \cdot V^2}{2}\right)} \quad (11)$$

Literatürdeki Nusselt Sayısı deneysel ifadeleri aşağıda verilmiştir;

Gnielinski'ye göre;

$$3000 \leq Re \leq 5.106$$

$$Nu = \frac{(f/8) \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12.7(f/8)^{1/2} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \quad (12)$$

Sieder ve Tate'ye göre;

$$Re \geq 1.104 \text{ iken;}$$

$$Nu = 0.027 \cdot Re^{4/5} \cdot Pr^{1/3} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_s}\right)^{0.14} \quad (13)$$

Petukhov'a göre;

$$3000 \leq Re \leq 5.106 \text{ iken;}$$

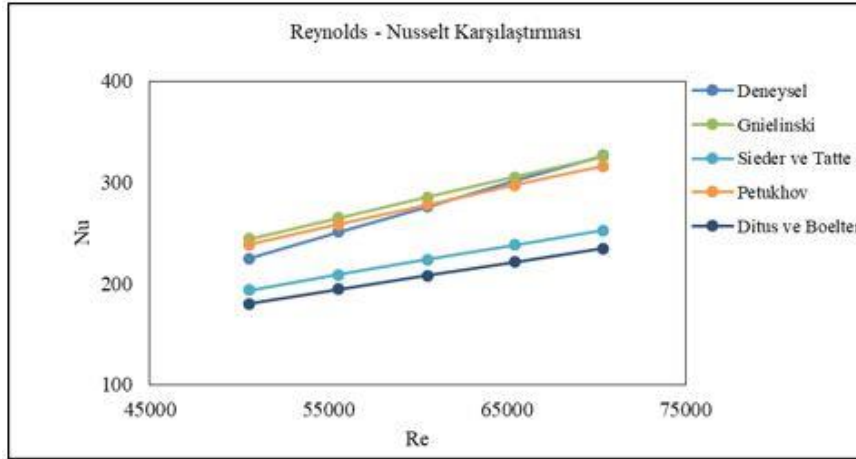
$$Nu = \frac{(f/8). Re. Pr}{1.07 + 12.7. (f/8)^{1/2}. (Pr^{2/3} - 1)} \quad (14)$$

Dittus ve Boelter'e göre;

$Re \geq 1.104$ iken;

$$Nu = 0.023. Re^{0.8}. Pr^{0.3} \quad (15)$$

olarak yazılmaktadır.



Şekil 5. Deneysel sonuçlar ile teorik olarak hesaplanan Nusselt sayılarının karşılaştırılması

Şekil 6'da görüleceği üzere deneysel olarak elde edilen Nusselt sayıları ile teorik olarak elde edilen Nusselt sayıları birbirine yakındır. Deney sonuçlarından elde edilen değerler Petukhov'un eşitliğinden çıkan değerlere oldukça yakındır.

4. Tartışma ve sonuçlar

Çalışmada önemli sonuçlara ulaşılmıştır. İç içe borulu ısı değiştiricilerinde iç borunun kanatçıklı olması ısı transferini oldukça artırmıştır. Kullanılan dört çeşit iç boru ısı verimlilik açısından birbirleriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca kapasite oranına göre de kendi içlerinde mukayese edilmiştir. Düz boruda sıcak suyun ve soğuk suyun debisi belirli kapasite oranlarında ayrı ayrı ölçüldüğünde kapasite oranının $C=1$ olduğu durumda ısı transferi en fazla olmaktadır. Ama basınç kayıpları da aynı şekilde artmaktadır. Bu durum kapasite oranlarının ısı transferine ve basınç düşümüne etkisinin olduğunu göstermektedir. Kanatlı uzunluğu 100 mm olan iç boruda sıcak su ve soğuk suyun debisi eşit seçildiğinde ısı transferi düz boruya oranla bir miktar artmış, buna karşılık bir miktar basınç düşüşü de yaşanmıştır. Ancak en yüksek artış kapasite oranı $C=0.75$ olduğu durumda ölçülmüştür. İç boru olarak kanatlı uzunluğu 200 mm olan tip seçildiğinde ısı transferi düz boruya göre belirgin olarak artmıştır. $C=1$

kapasite oranında ise ısı transferindeki artış en yüksek seviyededir. Ancak basınç kaybı da oldukça artmaktadır. Kullanılan son tip, kanatlı uzunluğu 300 mm olan iç borudur. Kapasite oranına bağlı olarak ısı transferinde ve basınç kaybında değişimler belirlenmiştir. Kanatlı uzunluğu 100 mm olan iç boruda olduğu gibi bu tip boruda da ısı transfer miktarı, kapasite oranı $C=0.75$ olduğu zaman en fazla olmuştur. Ancak basınç düşümü yine en fazla bu tip boruda olmuştur. Isı transferindeki artış miktarını en iyi sağlayan boru 300 mm kanatlı uzunluğa sahip boru tipidir ancak diğer borulara oranla basınç kaybı da daha fazla artmaktadır. Isı transferindeki artış düz boruya kıyasla %147.38' tir. 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %81.75, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %65.47' dir. Bu değerler kapasite oranının $C=1$ olduğu durum içindir. Kapasite oranı $C=0.75$ seçildiğinde ise düz boruya kıyasla %180.37, 100 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %79.54, 200 mm kanatlı uzunluğa sahip boruya kıyasla %64.05 artış sağlanmaktadır.

Yapılan deneyde ulaşılan en önemli sonuç; kanatçık sayısının artması ile ısı transferi miktarı, iç boru ile dış boru arasındaki aralıkta oluşan türbülans dolayısı ile daha fazla artmaktadır. Bu yüzden ısı transferi miktarını artırmak için kanatçık

sayısı artırılabilir ve böylelikle ısı transferi yüksek seviyelere çıkarılabilir. Akışkanın daha fazla yüzeyle temas etmesi bunda etkilidir. Fakat buna karşılık sistemin dikey olarak tasarlanmış olmasının da etkisiyle basınç kayıpları kanatçık sayısı arttıkça fazlasıyla artmaktadır. Literatürde benzer boru ve kanatçıklarla yatay olarak tasarlanan sistemler için ısı transferi artışı yakın olmasına rağmen farklı kanatçık ve türbülator tipleriyle bu artış mevcut sistemin 2.5 katına kadar çıkabilmektedir. Ancak basınç kaybında yaşanan artışlar karşılaştırıldığında, benzer sistemlere göre %30'un üzerinde fazla kayıp görülmektedir. Bu sebeple basınç kaybı açısından farklı sistemler tasarlanarak daha iyi sonuçlar alınabilir. Ancak ısı değiştiricisi çalışmalarında (Omidi vd., 2017) ısı transfer oranının yaklaşık yüzde 400 arttığı, en fazla basınç düşüşünün ise düz tüpe göre yüzde 1000 olduğu belirtilmiştir. Bu ifade basınç düşümü değerinin literatürde belirtilen değerlere göre yüksek olmadığını göstermektedir.

Bu çalışmadan elde edilen deneysel verilerle teorik sonuçlar birbiriyle uyum içerisinde. Literatürle

karşılaştırıldığında (Buyruk vd. 2020,) (Akyürek vd., 2020) benzer sonuçlar elde edilmekle birlikte, yapılan çalışmada literatürde yapılan çalışmalara göre tasarım yönünden önemli bir farklılık vardır. Isı değiştiricisi bu çalışmada dikey konumlandırılmıştır. Ayrıca literatürde benzer boru ve kanatçıklarla yatay olarak tasarlanan sistemler için ısı transferi artışı yakın olmasına rağmen basınç kaybında yaşanan artışlar karşılaştırıldığında, benzer sistemlere göre daha fazla kayıp görülmektedir. Bu çalışmada kanatçık sayılarının artmasıyla ısı transferinde artış sağlanmıştır ancak basınç kaybı açısından farklı sistemler tasarlanarak daha iyi sonuçlar alınabilir. Çift borulu ısı eşanjörlerinde ısı performans değerlerini artırmak için yeni geometriler araştırılmalıdır.

Teşekkür

Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakemlere teşekkür ederiz.

Sembollerin açıklanması

A : Kesit alanı

A_y : Yüzey alanı

C : Debiye bağlı kapasite oranı

c_{pc} : Soğuk suyun özgül ısı

c_{ph} : Sıcak suyun özgül ısı

$d_{eş}$: Eşdeğer çap

$D_{dış}$: Dış boru dış çapı

$D_{iç}$: Dış boru iç çapı

h : Isı taşınım katsayısı

L : Boru uzunluğu

ν : Kinematik viskozite

\dot{m}_h : Sıcak suyun kütleli debisi

\dot{m}_c : Soğuk suyun kütleli debisi

Nu : Nusselt sayısı

$T_{yç}$: Yüzey çıkış sıcaklığı

Q_h : Sıcak suyun aktardığı ısı miktarı

U_r : r doğrultusundaki hız bileşeni

Q_c : Soğuk suyun aldığı ısı miktarı

U_θ : θ doğrultusundaki hız bileşeni

ΔT_{ln} : Logaritmik sıcaklık farkı

f : Sürtünme katsayısı

T_{hg} : Sıcak suyun giriş sıcaklığı

k : Isı iletim katsayısı

μ : Dinamik viskozite

ρ : Akışkanın yoğunluğu

Pr : Prandtl sayısı

$T_{hç}$: Sıcak suyun çıkış sıcaklığı

T_{cg} : Soğuk suyun giriş sıcaklığı

$T_{cç}$: Soğuk suyun çıkış sıcaklığı

T_{yg} : Yüzey giriş sıcaklığı

ΔP : Basınç farkı

ΔP_{atm} : Atmosfere bağlı basınç farkı

α : Isıl yayılım katsayısı

Re : Reynolds sayısı

U_z : z doğrultusundaki hız bileşeni

Q_g : Transfer edilen gerçek ısı miktarı

ΔH : Manometrede okunan basınç farkı yüksekliği

\dot{V} : Hacimsel debi

Kaynaklar

Alimoradi, A. ve Veysi, F. (2017). Optimal and critical values of geometrical parameters of shell and helically coiled tube heat exchanger. *Case Studies in Thermal Engineering*, 73–78.

Akyürek, E., Geliş, K. ve Yoladı, M. (2020). Farklı tip ısı değiştiriciler için termodinamik analiz.

Journal of the Institute of Science and Technology, 10(2), 1202-1212.

Baysal, E. (2009). Eş merkezli borulu ısı değiştiricilerinde helisel türbülatorlerin etkilerinin deneysel ve sayısal olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Bazarbashi, M. (2013). *Dalgalı kanatçıklı ısı değiştiricinin yanıt yüzey metodu ile çok amaçlı optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Boran, K. Daştan, F., Şahin, H. M. ve Aktaş, M. (2014). Isı eşanjörlerinde ısı transferi iyileştirme yöntemlerinin sayısal ve deneysel olarak incelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 17(4), 183-191.
- Bozkula, G. (2016). *Kendinden kanatlı (finli) vetürbülantörlü turbo fin boru sisteminin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Buyruk, E. Karabulut, K. and Karabulut, Ö.O. (2013). Three-dimensional numerical investigation of heat transfer for plate fin heat exchangers. *Heat Mass Transfer*, 49(6), 817-826.
- Buyruk, E. and Karabulut, K. (2013). Numerical investigation into heat transfer for three-dimensional plate fin heat exchangers with fins placed perpendicular to flow. *Transactions of FAMENA*, 37(2), 87-102.
- Buyruk, E. and Karabulut, K. (2015). Numerical study of heat transfer enhancement and flow characteristics of three-dimensional plate fin heat exchangers. *Heat Transfer Research*, 46(9), 819-837.
- Buyruk., E. ve Karabulut, K. (2017). Plakalı kanatçıklı ısı değiştiricilerde kanat geometrisinin ısı transferine olan etkisinin üç boyutlu sayısal olarak incelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19(56), 346-363.
- Buyruk, E. and Karabulut, K. (2018). Enhancement of heat transfer for plate fin heat exchangers considering the effects of fin arrangements. *Heat Transfer Engineering*, 39(15), 1392-1404.
- Buyruk, E. and Karabulut, K. (2020). Research of heat transfer augmentation in plate fin heat exchangers having different fin types. *Journal of Engineering Thermophysics*, 29(2), 316-330.
- Çorak, A. (2010). *Kanatçıklı ısı değiştiricilerinin ısı performanslarının sayısal olarak incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Dal, A. (2019). Düz plakalı borulu bir ısı değiştiricisinin optimum kanatçık aralığının sayısal analizi. *Ömer Halis Demir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(1), 479-501.
- Karataş, T. (2019). *Gövde-boru tipi ısı değiştiricilerinde had uygulaması ile akış ve ısı analiz*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Kırtepe, E. and Özbalta, N. (2018). Kanatlı-borulu ısı değiştiricilerde belirsizlik analizi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 9(1), 161-175.
- Kline, S. J. and McClintock, F. A. (1953). Describing uncertainties in single sample experiments. *Mechanical Engineering*, 75(1), 3-8.
- Koca, T. (2007). *Dönel helisel iç borularda ısı transferi ve basınç düşümü analizi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Mangrulkar, C. K., Dhoble, A. S., Chamoli, S., Gupta, A. and Gawande, V. B. (2019). Recent advancement in heat transfer and fluid flow characteristics in cross flow heat exchangers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113, 131.
- Omidi, M., Farhadi, M., and Jafari, M. (2017). A comprehensive review on double pipe heat exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 110, 1075-1090.
- Pourahmad, S. and Pesteei, S. M. (2016). Effectiveness-ntu analyses in a double tube heat exchanger equipped with wavy strip considering various angles. *Energy Conversion and Management*, 123, 462-469.
- Zhang, J., Zhu, X., Mondejar, M. E. and Haglind, F. (2019). A review of heat transfer enhancement techniques in plate heat exchangers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 305-328.

Eğimli kritik altı açık kanal akımının sayısal modellemesi

Numerical modelling of sloped sub-critical open channel flow

Veysel GÜMÜŞ^{1,a}, Alaattin SEVEN^{1,b}, Oğuz ŞİMŞEK^{*1,c}

¹ Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 63290, Şanlıurfa

• Geliş tarihi / Received: 09.05.2020 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 11.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 22.11.2020

Öz

Bu çalışmada, kritik altı akım koşullarına sahip eğimli açık kanal akımının farklı şartlarda sayısal modellemesi yapılmıştır. Sayısal modellemelerde akımın hareketini sağlayan temel denklemler, sonlu hacimler yöntemine dayalı çözüm yapan ANSYS Fluent paket programı yardımıyla iki boyutlu çözülmüştür. Su yüzü profilinin belirlenmesinde ise Akışkan Hacimleri Yöntemi kullanılmıştır. Sayısal modellemede, türbülansın çözümünde Re-Normalization Group (RNG), Kayma Gerilmesi Taşınımı (Shear Stress Transport-SST), Reynolds Gerilme Modeli (Reynolds Stress Model-RSM) ve Detached Eddy Simülasyon (DES) modelleri kullanılmıştır. Sayısal modelleme sonuçları üzerinde ağ yapısının etkisinin olup olmadığının belirlenmesi için Ağ Yakınsama İndeksi yöntemi kullanılmıştır. Farklı türbülans kapatma modelleri kullanılarak, farklı akım şartlarında elde edilen sayısal hız profilleri deneysel profillerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda, RNG modeli sadece Durum 5'te, SST modeli Durum 1, Durum 6 ve Durum 7'de, RSM modeli Durum 3'te ve DES modeli ise Durum 2 ve Durum 4'te deneysel verilere en yakın tahminde bulunmuştur. Çalışma sonucunda, hafif eğimli kritik altı açık kanal akımının sayısal çözümünde SST modelinin başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ağ yakınsama indeksi, Akışkan hacimleri yöntemi, Hesaplama ağı, Kritik altı açık kanal akımı, Sayısal model

Abstract

In this study, numerical modelling of subcritical open channel flow with different conditions has been done. In numerical models, the governing equations are solved in two dimensions with the ANSYS Fluent software, which is based on the finite volume method. Volumes of Fluid Method is used to determine the free surface profile. RNG, SST, RSM and DES models are used to modelling turbulence. Grid Convergence Index method is used to determine the sensitivity of grid structure on the numerical modelling results. The numerical velocity profiles obtained in different cases with different turbulence closure models are compared with the experimental results. According to comparison velocity profiles, the best turbulence closure models are determined RNG for only Case 5, SST for Case 1, Case 6 and Case 7, RSM for Case 3, and DES for Case 2 and Case 4. As a result of the study, it is determined that the SST model can be used successfully in the numerical solution of subcritical flow in sloping open channel.

Keywords: Grid convergence index, Volume of fluid, Calculation grid, Subcritical open channel, Numerical model

*c Oğuz ŞİMŞEK; oguzsimsek@harran.edu.tr, Tel: (0414) 318 30 00/3786 orcid.org/0000-0001-6324-0229

^a orcid.org/0000-0003-2321-9526

^b orcid.org/0000-0003-3698-9749

1. Giriş

Akımın ıslak kesitinin tamamen katı sınır ile çevrelenmediği, serbest yüzeyli ve atmosfer basıncına maruz kalan akımlar, açık kanal akımları olarak adlandırılır. Serbest yüzeye sahip bu akımlar, doğal akarsu ve deniz akımları ile yapay açık kanallar, sulama kanaletleri ve kısmı dolu akan kanalizasyon sistemlerinde bulunur (Kırkgöz, 2018).

Ağırlık ve sürtünme kuvvetleri etkisi altında hareket eden açık kanal akımlarının karakteristiklerinin belirlenmesi için farklı parametreler kullanılmaktadır. Bu parametrelerden en önemli olanlarında biri olan Reynolds sayısı ($Re = 4\rho VR/\mu$; ρ akışkan yoğunluğu, V akışkan hızı, R hidrolik yarıçapı ve μ ise akışkanın dinamik viskozitesi) akımın türbülanslı, laminer ya da geçiş akımı olup olmadığını belirlemek için kullanılan bir büyüklüktür. Reynolds sayısı, atalet kuvvetlerinin viskozite kuvvetlerine oranı olarak tanımlanır ve boyutsuzdur. Buna göre, viskoz kuvvetlerin atalet kuvvetlerine baskın olması durumunda Reynolds sayısı küçülmekte ve akım türü laminer akım özelliklerini taşımaktadır ($Re < 2000$). Ancak, akımda atalet kuvvetleri viskoz kuvvetlere kıyasla daha baskın olur ise, bu durumda akım türbülanslı akış özelliği taşımaktadır ($Re > 4000$). Her iki akış türünün özelliklerinin meydana gelmesi durumunda ise akış, geçiş akımı olarak değerlendirilir ($2000 < Re < 4000$). Reynolds sayısının yanı sıra, açık kanal akımlarını sınıflandırmak için kullanılan bir diğer önemli büyüklük ise Froude sayısıdır ($Fr = V / \sqrt{gh}$; V akım ortalama hızı, g yerçekimi ivmesi, h su derinliği). Froude sayısı, atalet kuvvetlerinin ağırlık kuvvetlerine oranı olup, boyutsuz bir büyüklüktür. Froude sayısına göre akım, kritik, sel rejimi ya da nehir rejimi olarak sınıflandırılabilir. Fr sayısının birden küçük olması durumunda akım kritik altı yani nehir rejimi, 1'den büyük olması durumunda ise kritik üstü yani sel rejimi olarak adlandırılır. Fr sayısının bire eşit olması durumunda ise akım, kritik akım olarak ifade edilir. Akımın büyük derinlikli, hızlı ve düşük eğimli olması durumunda sıklıkla karşılaşılan nehir rejiminde ağırlık kuvvetleri atalet kuvvetlerinden üstün olmaktadır. Tam aksi durum olarak yani atalet kuvvetlerinin ağırlık kuvvetlerinden büyük olması durumunda meydana gelen sel rejiminde ise akım hızı yüksek, su derinliği ise düşük olmakta ve genellikle dolusavakların şüt kanallarında ve vahşi derelerde meydana gelmektedir. Kritik akım ise nehir rejiminde sel rejimine ya da sel rejiminden nehir rejimine geçişte meydana gelmekte ve akımın

özgül enerjisinin en düşük olduğu kesittir (Kırkgöz, 2018).

Açık kanal akımlarının davranışları ve akım karakteristiklerinin belirlenmesi, su ile etkileşimde olan yapıların analiz ve tasarımında oldukça önemlidir. Bu karakteristiklerin incelenmesi için çoğunlukla diferansiyel ve integral yöntemler, boyut analizleri ve deneysel yaklaşımlar kullanılmaktadır. Ancak, özellikle diferansiyel ve integral yöntemler, Navier-Stokes ve enerji denklemlerinin çözümünü gerektirmekte olup, çözümün yapılabilmesi için bazı kabullerin yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Yapılan bu kabullerin, çözümü gerçekleştirmede yetersiz kalması durumunda ise sayısal çözüm için farklı analiz yöntemleri kullanılır. Özellikle türbülansın tanımlanabilmesi için son yıllarda sıklıkla başvurulan yöntemlerden biri Hesaplamalı Akışkan Dinamiği (HAD) yöntemleridir (Gumus vd., 2016; Simsek vd., 2016; Soydan vd., 2017; Akoz vd., 2019; Soydan-Oksal vd., 2020; Ayhan vd., 2020). Bu yöntemlerle ise çözümü oldukça zor ve zahmetli olan temel denklemler, farklı türbülans modelleri kullanılarak çözülebilmektedir.

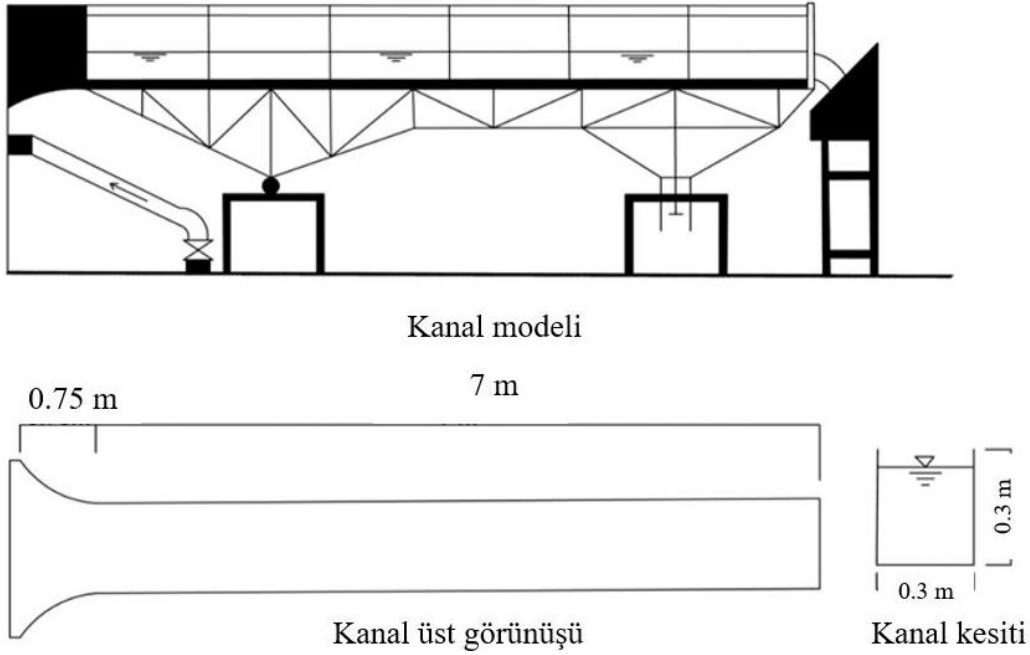
Bu çalışmada, dikdörtgen kesitli, yumuşak eğimli ve kritik altı açık kanal akımı için Ardıçlıoğlu (1994) tarafından Lazer Doppler Anemometresi (LDA) kullanılarak, yedi farklı deney durumu için ölçülen akım alanları deneylerle aynı şartlarda, farklı türbülans kapatma modelleri kullanılarak sonlu hacimler yöntemine dayalı bir HAD yazılımı ile sayısal olarak modellenmiştir. Serbest su yüzünün belirlenebilmesi için Akışkan Hacimleri Yöntemi (Volume of Fluids-VOF), türbülansın tanımlanabilmesi için farklı türbülans kapatma modeli kullanılmıştır. Ağ yapısının sayısal çözümler üzerindeki etkisini incelemek ve yapılan sayısal çözümlerin ağ yapısından bağımsız hale geldiğini belirleyebilmek için ise Ağ Yakınsama İndeksi (Grid Convergence Index-GCI) yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, deneysel sonuçlara göre kritik altı açık kanal akımını sayısal olarak modellemede kullanılan modeller arasından en başarılı olan türbülans modeli belirlenmiştir.

2. Deneysel çalışma

Deneyler, Ardıçlıoğlu (1994) tarafından Çukurova Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Hidrolik Laboratuvarında Şekil 1'de görülen açık kanal modeli üzerinde yapılmıştır. Deneylerin yapıldığı kanalın yan duvarları ve tabanı camdan imal edilmiştir. Dikdörtgen kesitli açık kanal modelinin boyutları 30x30x700 cm'dir. Suyun sirkülasyonu santrifüj pompa ile yapılmaktadır. Kanal üzerinde

iki farklı eğimde ve toplam 12 farklı akım koşulunda, $x=0.60, 1.40, 1.90, 2.40, 2.90, 3.40, 3.90, 4.40, 4.90$ ve 5.40 m kesitlerinde Lazer

Doppler Anemometresi (LDA) ile hız ölçümleri yapılmıştır. Akım derinliği boyunca yatay hız bileşeninin değişimi elde edilmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneğinin şematik görünümü

Deneysel olarak ölçülmüş akım değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Tablodaki eğim değeri kanalın memba yüzünün eğim yüzdesini, h_1 su derinliğini, h_1/b kesit oranını (b , kanal genişliği), Fr sayısı ise kanal girişinde hesaplanan Froude sayısını temsil etmektedir. Farklı akım özelliklerinin temsil

edilmesi ve hesaplama zorluklarından dolayı sayısal modellemede tüm deneysel durumların analizleri yapılmamıştır. Sayısal modellemesi yapılan akım değerleri Tablo 1’de italik ve * işareti ile gösterilmektedir.

Tablo 1. Deneylerin akım özellikleri

Deney	Eğim	Debi (l/s)	h_1 (mm)	h_1/b	Fr
<i>1*</i>	<i>0.0005</i>	<i>19.5</i>	<i>200</i>	<i>1.50</i>	<i>0.232</i>
<i>2*</i>	<i>0.0020</i>	<i>19.5</i>	<i>100</i>	<i>3.00</i>	<i>0.656</i>
<i>3*</i>	<i>0.0005</i>	<i>14.5</i>	<i>150</i>	<i>2.00</i>	<i>0.266</i>
<i>5*</i>	<i>0.0005</i>	<i>10.0</i>	<i>120</i>	<i>2.50</i>	<i>0.256</i>
<i>7*</i>	<i>0.0005</i>	<i>6.0</i>	<i>75</i>	<i>4.00</i>	<i>0.311</i>
<i>9*</i>	<i>0.0005</i>	<i>3.2</i>	<i>50</i>	<i>6.00</i>	<i>0.300</i>
<i>10*</i>	<i>0.0005</i>	<i>3.2</i>	<i>40</i>	<i>7.50</i>	<i>0.419</i>
11	0.0005	3.2	30	10.00	0.645
12	0.0020	3.2	25	12.00	0.848

3. Sayısal modelleme

3.1. Temel denklemler ve türbülans modelleri

Kritik altı açık kanal akımı türbülanslı bir akım olup, akımın çözülebilmesi amacıyla kullanılacak temel denklemler süreklilik ve Reynolds Ortalamalı Navier-Stokes (RANS) denklemleridir. Bu denklemler, Denklem 1 ve 2’de sırasıyla verilmiştir:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij}) \quad (2)$$

Süreklilik ve RANS denklemlerinde bulunan u_i ortalama hız bileşenlerini, p ortalama basıncı, μ akışkanın dinamik viskozitesini, ρ akışkanın yoğunluğunu, ρg_i yerçekiminin sebep olduğu kütleli kuvveti, t zamanı, τ_{ij} ise türbülans (Reynolds) gerilmelerini ifade etmektedir.

Türbülans yani Reynolds gerilmeleri Boussinesq yaklaşımına göre Denklem 3'teki gibi ifade edilir:

$$\tau_{ij} = -\overline{\rho u_i u_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \rho k \quad (3)$$

Burada, u_i ve u_j türbülans hız sapınçları ve μ_t türbülans viskozitesi olup δ_{ij} Kronecker deltasıdır ($i=j$ için $\delta_{ij}=1$). Türbülans viskozitesinin sayısal olarak hesaplanabilmesi için literatürde sıklıkla kullanılan RNG (Yakhot ve Orszag, 1986; Yakhot vd., 1992), SST (Menter, 1994), RSM (Lauder vd., 1975) ve DES (Soydan-Oksal vd., 2020) türbülans modelleri kullanılmıştır. Bu modeller ile ilgili detaylar Gümüş (2014) ve Bal (2019)'da verilmiştir.

3.2. Akışkan hacimleri yöntemi (Volume of fluid-VOF)

VOF yöntemi, birbirine karışmayan iki veya daha fazla akışkan arasındaki ara yüzeyin şeklinin belirlenebilmesi için çözüm ağına uygulanabilir (Hirt ve Nichols, 1981). Bu çalışma kapsamında su-hava ara kesitinin belirlenebilmesi için

Buna göre;

$$d_3 < d_2 < d_1, \quad e_{12} = u_1 - u_2, \quad e_{23} = u_2 - u_3, \quad r_{12} = \frac{d_1}{d_2}, \quad r_{23} = \frac{d_2}{d_3} \quad (4)$$

$$p = \frac{1}{\ln(r_{23})} \ln \left(\frac{(r_{23}^p - 1)e_{12}}{(r_{12}^p - 1)e_{23}} \right) \quad (5)$$

$$E_{23} = \frac{u_3 - u_2}{u_3} \quad (6)$$

$$GCI_{23}^{incc} = F_s \frac{|E_{23}|}{r_{23}^p - 1} \quad (7)$$

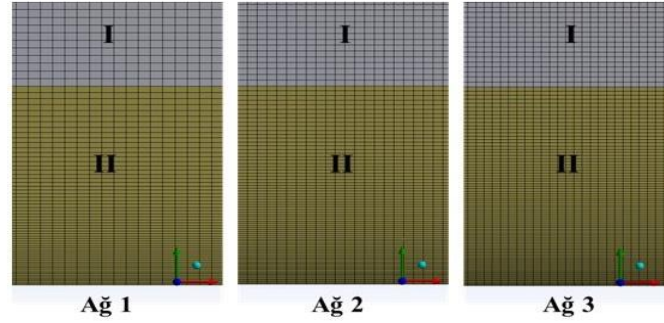
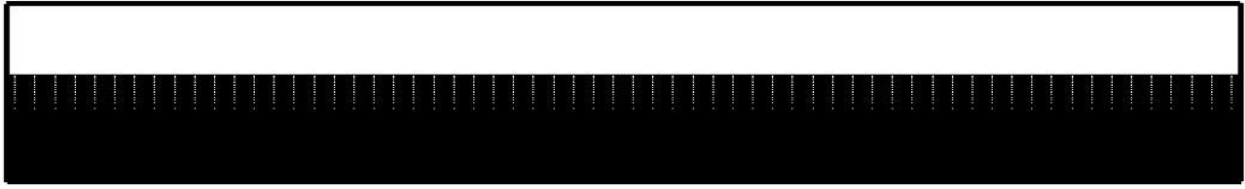
Burada bulunan d_1 , d_2 ve d_3 sırasıyla Ağ 1, Ağ 2 ve Ağ 3'te bulunan ağ elemanının yüksekliğini ifade etmektedir. u_1 , u_2 ve u_3 sırasıyla Ağ 1, Ağ 2 ve Ağ 3'te belirlenen noktadaki akışkanın hızını ifade etmektedir. p ifadesi de doğruluk mertebesini, F_s ise güvenlik faktörünü belirtmektedir. e_{12} ve e_{23} hız farklarını, r_{12} ve r_{23} ise ağ elemanının yükseklik oranını ifade etmektedir. Buna göre r_{23} , $r_{12} \geq 1.10$ olmalı ve üç veya daha fazla ağ yapısı için güvenlik faktörü F_s , 1.25 olarak önerilmektedir (Roache, 1994; Roache, 1998). İşlem sonucunda hesaplanan GCI_{23}^{incc} değeri %2'den daha küçük ise ağa bağlı

kullanılan bu yöntem, hücrelerin boş, kısmen ya da tamamen su ile dolu olduğunu belirlemede kullanılmaktadır. Buna göre, hacimsel doluluk oranını temsil etmesi için bir akışkan hacmi (F) tanımlanır. $F=1$ için ağ elemanı tam dolu, $F=0$ için boş (hava ile dolu) ve $0 < F < 1$ için ağ elemanı kısmen dolu olmaktadır. VOF yönteminde ara kesitin hesaplanmasında farklı yaklaşımlar bulunmakla beraber, bu çalışmada "Geo-Reconstruct" yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yöntem ile ilgili detaylar Gümüş (2014)'te verilmiştir.

3.3. Ağ yakınsama indeksi (Grid convergence index-GCI)

Sayısal ayrıklaşma duyarlılığının belirlenmesi amacıyla kullanılan GCI yöntemi (Roache, 1994), aynı problemin farklı ağ yapısına ait sayısal sonuçlarının karşılaştırılmasını içermektedir. Böylece, hesaplama ağı ile elde edilen sayısal bulguların yakınsaması belirlenmekte ve ağ geometrisine bağlı belirsizliğin tahmini yapılabilmektedir. Bu yöntemin kullanılabilmesi için en az üç farklı yoğunluktaki hesaplama ağı kullanılmaktadır (Roache, 1998).

sayısal hesaplama sonuçlarının kabul edilebilir hata sınırlarında olduğu ve hesaplama hassasiyetinin ağ yoğunluğundan bağımsızlaştığı sonucuna varılır. Bu yöntemde gerekli olan üç farklı ağ yapısı, ağ sıklığının %25 ve %50 artırılması suretiyle oluşturulmuş ve oluşturulan %50 sıklaştırılmış ağ, en iyi ağ yani ince ağ olarak adlandırılmıştır (Şekil 2). Bu çalışmada iki farklı akım durumu için üç farklı sıklıkta ağ yapısı kullanılmış ve sayısal çözüm bölgesi iki alt bölgeye ayrılmıştır. GCI yöntemi için oluşturulan farklı yoğunluktaki hesaplama ağlarına ait eleman sayılarına ait detaylar Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Hesaplama ağı

Tablo 2. Farklı alt bölgelerde bulunan ağ elemanı sayıları

Durum	Alt Bölge	Ağ 1	Ağ 2	Ağ 3
I. Durum	I. Bölge	13x667	17x833	20x1000
	II. Bölge	63x667	17x833	95x1000
IX. Durum	I. Bölge	53x667	65x833	80x1000
	II. Bölge	23x667	30x833	35x1000

En düşük ve en yüksek giriş su yüksekliklerine sahip iki debide farklı kesitlerde, GCI analizleri yapılmıştır. Ağ yakınsama indeksi yöntemi ile Durum 1 için $x=290$ ve 390 cm'de 10 farklı derinlikte elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 3 ve 4'te verilmiştir. Buna göre, ele alınan diğer akım durumlarına göre hız değerleri yüksek olan Durum 1 için $x=290$ cm'de elde edilen en küçük ve en büyük GCI_{23}^{ince} değerleri sırasıyla % 0.001 ile % 0.935 olarak belirlenmiştir. Katı sınıra yakın olan bölgede akım hızlarının viskoz gerilmeler neticesinde hızlı değişimlere uğraması nedeniyle

en yüksek GCI_{23}^{ince} değerleri katı sınıra yakın olan bölgede elde edilmiştir. Ayrıca, akımın katı sınır etkisinden çıkmaya başladığı noktadan itibaren GCI_{23}^{ince} değerleri azalma eğilimine girmiştir. Yine Durum 1 için $x=390$ cm kesitinde, $x=290$ cm'ye benzer bir şekilde katı sınıra yakın olan bölgede GCI değerleri daha yüksek olarak % 0.018 değerinde olurken, katı sınırdan uzaklaştıkça büyük bir azalma göstermiştir. Bu nedenle, Durum 1 için elde edilmiş olan GCI değerlerine göre, kullanılan ağ yapısının çözüm üzerine etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 3. Durum 1 için $x=290$ cm'deki GCI sonuçları

n(mm)	d_1 (mm)	d_2 (mm)	d_3 (mm)	U_{s1}	U_{s2}	U_{s3}	r_1	r_2	p	GCI
10	1.866	1.494	1.195	0.268	0.267	0.266	1.249	1.250	-4.769	-0.935
20	2.511	1.965	1.612	0.301	0.301	0.300	1.278	1.219	-8.334	-0.699
30	2.501	2.001	1.666	0.326	0.326	0.324	1.250	1.201	-22.297	-0.538
40	2.499	1.690	1.666	0.349	0.349	0.348	1.479	1.014	-23.565	-0.353
50	3.033	1.666	2.499	0.365	0.366	0.365	1.821	0.667	-23.565	-0.353
70	3.758	2.997	2.499	0.376	0.377	0.376	1.254	1.199	1.648	0.311
90	4.002	2.852	2.499	0.379	0.380	0.379	1.403	1.141	-1.595	-0.559
110	4.000	2.861	2.499	0.379	0.382	0.382	1.398	1.145	4.855	0.110
140	3.749	3.006	2.499	0.383	0.384	0.383	1.247	1.203	3.356	0.097
180	3.848	3.124	2.499	0.369	0.367	0.367	1.232	1.250	14.350	0.001

Tablo 4. Durum 1 için $x=390$ cm'deki GCI sonuçları

n(mm)	d_1 (mm)	d_2 (mm)	d_3 (mm)	U_{s1}	U_{s2}	U_{s3}	r_1	r_2	p	GCI
10	1.879	1.491	1.200	0.265	0.264	0.263	1.260	1.243	-1.843	-0.018
20	2.507	1.972	1.607	0.297	0.296	0.295	1.272	1.227	-1.975	-0.015
30	2.503	2.003	1.666	0.318	0.318	0.317	1.249	1.202	-4.860	-0.008
40	2.498	1.666	1.665	0.337	0.337	0.336	1.499	1.001	-13.331	-0.007
50	3.034	3.031	2.500	0.356	0.355	0.354	1.001	1.212	18.719	0.000
70	3.752	2.997	2.500	0.379	0.379	0.379	1.252	1.199	-1.733	-0.004
90	4.001	2.857	2.497	0.383	0.384	0.383	1.400	1.144	-3.114	-0.003
110	4.001	2.857	2.500	0.385	0.386	0.385	1.400	1.143	-2.742	-0.003
140	3.748	3.003	2.497	0.387	0.387	0.387	1.248	1.203	2.437	0.001
180	3.846	3.127	2.500	0.372	0.371	0.370	1.230	1.250	0.641	0.011

Durum 6 için, $x=290$ ve 390 cm için 10 farklı yükseklikte hesaplanan GCI değerleri sırasıyla Tablo 5 ve 6'da verilmiştir. Buna göre, çok daha düşük bir derinliğe sahip olan bu akım için GCI değerleri $x=290$ cm'de %1.972 değerine ulaşırken, en düşük değer %0.1 olmuştur. Burada da Durum 1'e benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanında, $x=390$ cm'de akım tamamen gelişmiş düzenli

üniform bir akım durumuna geçtiği, tipik bir açık kanal akımına dönüştüğünden GCI değerlerinin oldukça düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Elde edilen tüm değerlerin %2'den küçük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla hesaplamalarda Ağ 3 yapısının kullanılması durumunda, hesaplama ağının sayısal model sonuçlar üzerinde etkisinin olmadığı söylenebilir.

Tablo 5. Durum 6 için $x=290$ cm'deki GCI sonuçları

n(mm)	d_1 (mm)	d_2 (mm)	d_3 (mm)	U_{s1}	U_{s2}	U_{s3}	r_1	r_2	p	GCI
2.5	1.414	1.171	0.928	0.106	0.103	0.108	1.208	1.262	-1.374	-0.224
5	1.581	1.308	1.049	0.132	0.127	0.132	1.209	1.246	-0.012	-1.972
7.5	1.779	1.429	1.125	0.144	0.138	0.145	1.245	1.270	0.320	0.696
10	1.870	1.490	1.201	0.153	0.146	0.153	1.255	1.241	-0.174	-1.488
15	1.992	1.627	1.292	0.159	0.152	0.159	1.224	1.259	0.793	0.283
17.5	2.372	1.885	1.490	0.169	0.161	0.169	1.258	1.265	0.491	0.467
22.5	2.646	2.053	1.673	0.177	0.168	0.176	1.289	1.227	-0.480	-0.602
27.5	2.494	1.773	1.673	0.183	0.174	0.182	1.407	1.060	-11.080	-0.117
35	2.494	2.007	1.673	0.189	0.181	0.189	1.242	1.200	-0.953	-0.318
45	2.494	1.667	1.657	0.194	0.188	0.196	1.496	1.006	-18.330	-0.082

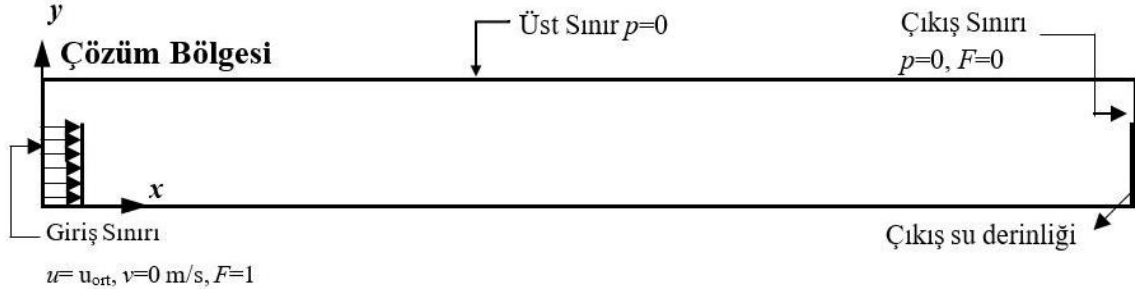
Tablo 6. Durum 6 için $x=390$ cm'deki GCI sonuçları

n(mm)	d_1 (mm)	d_2 (mm)	d_3 (mm)	U_{s1}	U_{s2}	U_{s3}	r_1	r_2	p	GCI
2.5	1.417	1.179	0.931	0.108	0.108	0.112	1.202	1.267	-16.777	-0.050
5	1.580	1.298	1.039	0.133	0.133	0.137	1.217	1.250	-9.240	-0.042
7.5	1.774	1.428	1.114	0.146	0.145	0.150	1.242	1.282	-6.463	-0.044
10	1.883	1.493	1.201	0.155	0.153	0.158	1.261	1.243	-6.318	-0.048
15	1.991	1.634	1.298	0.161	0.159	0.164	1.219	1.258	-4.106	-0.061
17.5	2.370	1.883	1.493	0.171	0.168	0.174	1.259	1.261	-3.042	-0.077
22.5	2.651	2.056	1.666	0.178	0.175	0.180	1.289	1.234	-3.129	-0.083
27.5	2.499	1.668	1.666	0.183	0.180	0.186	1.498	1.001	-79.824	-0.067
35	2.499	2.002	1.666	0.189	0.185	0.192	1.249	1.201	-3.217	-0.093
45	2.499	1.669	1.666	0.194	0.191	0.197	1.497	1.002	-57.475	-0.061

Ayrıca, iki farklı debi ile farklı kesitlerde ve farklı yüksekliklerde elde edilen GCI değerleri incelendiğinde, hesaplanan büyük GCI değerlerinin akımın ani değişimler sergilediği katı sınıra yakın olan bölgelerde olduğu ve tabandan itibaren yapılacak sıkılaştırmaların çözüm üzerine olumlu etkiler sağlayacağı değerlendirilmiştir.

3.4. Çözüm bölgesi, başlangıç ve sınır şartları

Sayısal modellemede kullanılan çözüm bölgesi, sınır ve başlangıç şartları Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Sayısal çözüm bölgesi ve sınır şartları

4. Bulgular ve tartışmalar

4.1. Deneysel ve sayısal hız profilleri

Deneysel ve farklı türbülans modelleri kullanılarak elde edilen sayısal hız profillerinin karşılaştırılmasında niceliksel kriter olarak Ortalama Karesel Hata (OKH) ve Ortalama Mutlak Göreceli Hata (OMGH) parametreleri kullanılmıştır. OKH ve OMGH değerleri sırasıyla Denklem 8 ve 9'da verildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$OKH = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (u_d - u_h) \quad (8)$$

$$OMGH = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{u_d - u_h}{u_d} \right) \quad (9)$$

Burada, u_d ve u_h sırasıyla deneysel ve sayısal hız değerini, N ise hız profilindeki nokta sayısını ifade etmektedir.

Buna göre, kanal tabanında sıfır hız sınır şartı (no-slip stationary wall condition- $u=0, v=0$), giriş sınırının hemen üstünde, kanal üst ve çıkış sınırında $p=0$ (pressure outlet), giriş sınırında (velocity inlet) $v=0$ alınmış ve u hızı ise her bir durum için deneysel verilerden hesaplanarak tanımlanmıştır. Kanal sonunda çıkış su derinliğine bağlı olarak açık kanal çözümü yapılmış ve her bir deneyin çıkış su derinliği ayrı ayrı tanımlanmıştır. Sayısal modellemelerde başlangıç şartı olarak çözüm bölgesi tamamen boş ($F=0$), sadece giriş sınırında $F=1$ olarak tanımlanmıştır.

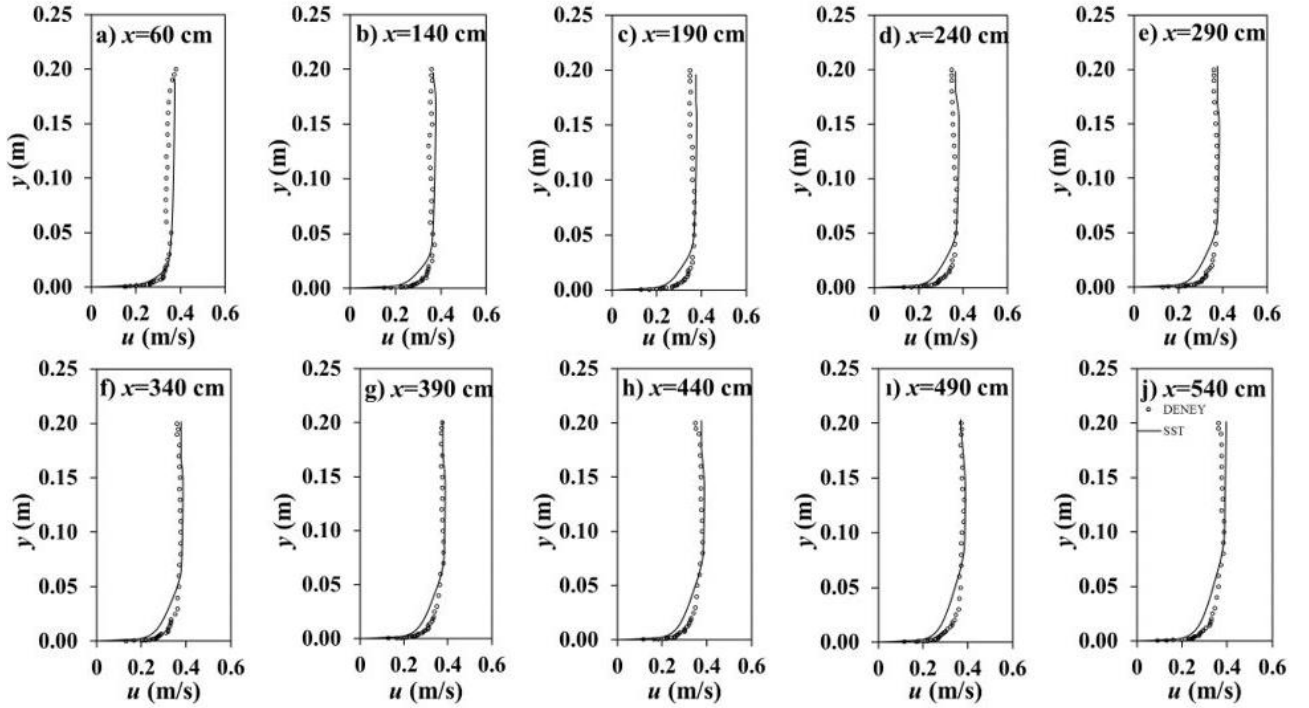
Tablo 7'de, Durum 1 için farklı türbülans modelleri ile elde edilen OKH ve OMGH değerleri verilmiştir. Tablo da en başarılı olan model sonuçları koyu yazılmış ve modellerin başarı sıralaması parantez içerisinde üstel olarak verilmiştir. Tablodaki değerlere göre, kanal başlangıcında ($x=0.6-2.4$ m) SST modeli en başarılı model olurken, kanal ortasında (2.9 ve 3.4 m) ise DES modeli deneysel verilere diğer modellere kıyasla daha fazla yakınsamıştır. Kanal sonuna doğru ($x=3.9-5.4$ m) ise yine SST modelinin deneysel verilere yakın tahminde bulunduğu görülmüştür. Tablonun son satırında verilen tüm kanal boyunca ele alınan kesitlerde elde edilen OKH ve OMGH değerlerinin ortalamaları değerlendirildiğinde, kullanılan türbülans modellerinin başarı sıralaması SST, DES, RNG ve RSM şeklinde olmuştur. OKH değerlerine göre, ele alınan 10 kesitten 6'sında SST modeli, $x=2.9$ ve 3.4 m kesitlerinde ise DES daha başarılı olmuştur. Ancak, SST ve DES modelleriyle elde edilen OKH değerleri arasındaki farkın da oldukça küçük olduğu belirlenmiştir.

Tablo 7. Durum 1 için farklı türbülans modellerine göre OKH (cm^2/s^2) ve OMGH (%) değerleri

x (m)	RNG		SST		RSM		DES	
	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH
0.6	6.60(3)	6.78(3)	5.91(1)	6.41(2)	6.15(2)	6.36(1)	9.13(4)	8.04(4)
1.4	6.26(4)	5.69(3)	5.33(1)	5.51(2)	5.97(2)	5.26(1)	6.00(3)	6.16(4)
1.9	7.54(3)	6.35(3)	6.40(1)	6.03(1)	7.58(4)	6.14(2)	6.78(2)	6.47(4)
2.4	7.98(3)	6.81(4)	5.64(1)	5.78(1)	8.89(4)	6.72(3)	6.68(2)	6.57(2)
2.9	7.67(3)	5.88(3)	5.12(2)	4.95(2)	9.58(4)	6.18(4)	4.37(1)	4.86(1)
3.4	6.99(3)	5.78(3)	4.57(2)	4.70(1)	9.13(4)	6.40(4)	4.23(1)	4.96(2)
3.9	5.73(3)	5.56(2)	3.48(1)	3.96(1)	7.87(4)	6.28(4)	5.13(2)	5.63(3)
4.4	6.08(3)	6.02(3)	3.87(1)	4.55(1)	8.50(4)	6.79(4)	4.63(2)	5.52(2)
4.9	6.96(2)	5.96(2)	5.24(1)	5.03(1)	8.19(4)	6.33(3)	7.57(3)	6.78(4)
5.4	5.38(2)	5.69(3)	5.37(1)	5.62(2)	5.39(3)	5.51(1)	8.43(4)	7.26(4)
Ort.	6.72(3)	6.05(2)	5.09(1)	5.25(1)	7.73(4)	6.20(3)	6.30(2)	6.23(4)

Durum 1 için kanal boyunca ele alınan kesitlerde elde edilen OKH ve OMGH değerinin ortalamasına göre deneysel hız profillerine en yakın tahminde bulunan SST modeli ile elde edilen sayısal hız profillerinin deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması Şekil 4'te verilmiştir. Verilen grafikler incelendiğinde, SST modelinin kanal boyunca ele alınan kesitlerde deneysel verilere yakın sonuçlar verdiği, ancak katı sınıra yakın olan bölgede

deneysel verilerden uzaklaştığı ve genel olarak deneysel verilerden daha küçük bir hız değeri tahmin ettiği görülmüştür. Su yüzüne yakın bölgede, kanal tabanına yakın bölgeye kıyasla sayısal modelleme sonuçlarının deneysel profile daha fazla yakınsadığı görülmektedir. Ayrıca, sayısal ve deneysel sınır tabakası kalınlıklarının birbirinden farklılık gösterdiği ifade edilebilir.

**Şekil 4.** Durum 1 için deneysel ve sayısal hız profilleri

Tablo 8'de, Durum 2 için farklı türbülans modelleri ile elde edilen OKH ve OMGH değerleri verilmiştir. OKH kriterine göre $x=0.6, 1.9, 2.4, 2.9, 3.4$ ve 3.9 m kesitlerinde DES modeli, 1.4 ve 4.4 m kesitlerinde RSM modeli, 4.9 ve 5.4 m kesitlerinde ise RNG türbülans modeli en başarılı olmuştur.

OMGH kriterine göre ise $x=0.6, 1.9, 2.4$ ve 2.9 m kesitlerinde DES modeli OKH kriterine benzer olarak başarılı olurken, $x=3.4, 3.9$ ve 4.9 m kesitlerinde ise OMGH kriterine göre SST türbülans modeli en başarılı olmuştur. Ayrıca, 5.4 m kesitinde OKH kriterinde olduğu gibi RNG

türbülans modeli deneysel verilere daha yakın tahminde bulunmuştur. Ortalama değerlere göre, en küçük OKH ve OMGH değeri, DES modelinde elde edilmiştir. Yani diğer bir ifadeyle DES modeli kullanılarak gerçekleştirilen sayısal model sonucunda deneysel verilere en yakın tahminde bulunmuştur. Türbülans modellerinin başarı sıralaması DES, SST, RNG ve RSM şeklinde oluşmuştur. Bu sonuçtan ikincil akımlarda ve akımda ayrılmaların olduğu akım durumlarında

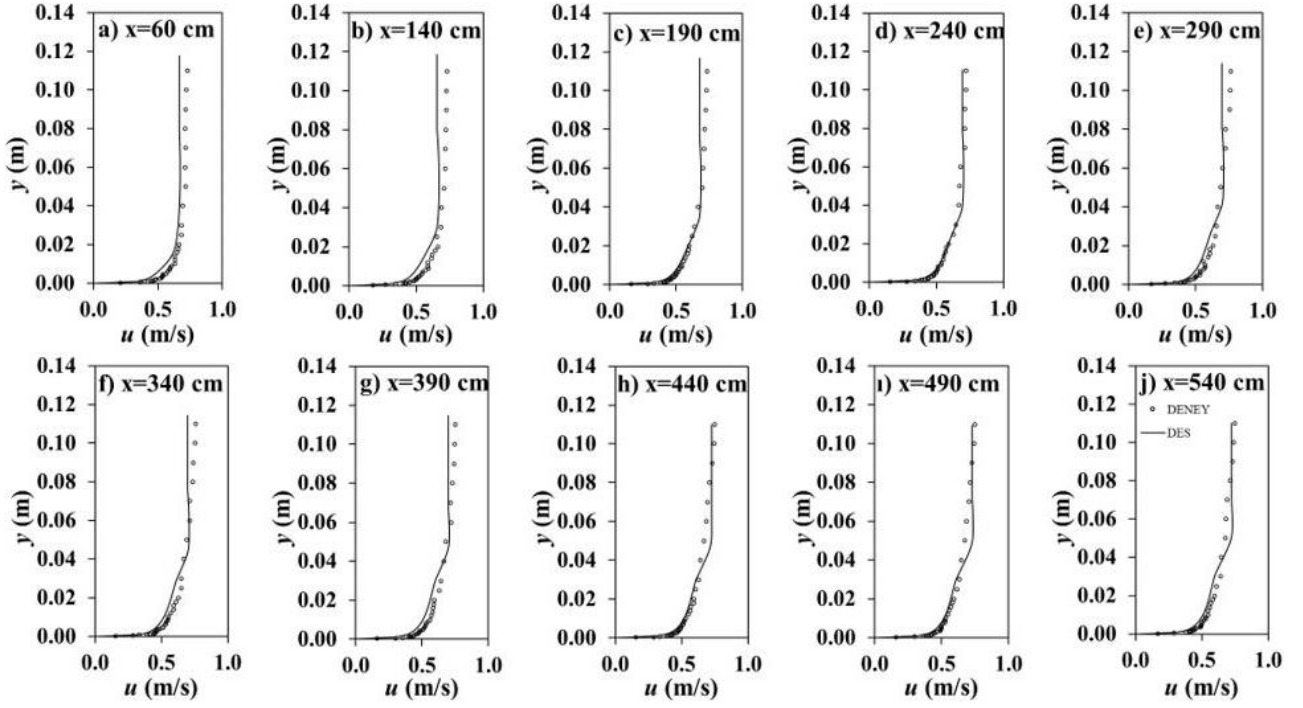
başarılı sonuçlar verdiği bilinen RSM modelinin en başarısız model olduğu görülmektedir. Ele alınan akım durumunda ayrılmanın ve ikincil akımların oluşmamasının bu sonuca neden olduğu söylenebilir. Katı sınıra yakın bölgede $k-\epsilon$ denklemlerini çözen, katı sınırdan uzaklaştıkça $k-\omega$ denklemlerini çözmesinden dolayı hibrit bir model olan SST modelinin, tüm akım derinliği boyunca $k-\epsilon$ denklemini çözen RNG modeline üstünlük sağladığı görülmektedir.

Tablo 8. Durum 2 için farklı türbülans modellerine göre OKH (cm^2/s^2) ve OMGH (%) değerleri

x (m)	RNG		SST		RSM		DES	
	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH
0.6	38.87 ⁽³⁾	8.74 ⁽³⁾	31.19 ⁽²⁾	7.30 ⁽²⁾	67.43 ⁽⁴⁾	10.55 ⁽⁴⁾	22.67⁽¹⁾	6.77⁽¹⁾
1.4	57.26 ⁽³⁾	10.01 ⁽⁴⁾	58.01 ⁽⁴⁾	9.69 ⁽³⁾	7.25⁽¹⁾	3.58⁽¹⁾	30.49 ⁽²⁾	7.81 ⁽²⁾
1.9	315.00 ⁽³⁾	7.55 ⁽³⁾	304.74 ⁽²⁾	6.84 ⁽²⁾	345.19 ⁽⁴⁾	11.12 ⁽⁴⁾	287.79⁽¹⁾	4.95⁽¹⁾
2.4	14.64 ⁽²⁾	4.40 ⁽²⁾	26.73 ⁽⁴⁾	5.61 ⁽⁴⁾	16.17 ⁽³⁾	4.48 ⁽³⁾	4.18⁽¹⁾	2.71⁽¹⁾
2.9	34.39 ⁽²⁾	6.31 ⁽²⁾	40.95 ⁽³⁾	7.30 ⁽³⁾	127.28 ⁽⁴⁾	15.90 ⁽⁴⁾	15.39⁽¹⁾	5.15⁽¹⁾
3.4	26.27 ⁽³⁾	5.89 ⁽³⁾	18.65 ⁽²⁾	4.86⁽¹⁾	57.59 ⁽⁴⁾	10.58 ⁽⁴⁾	15.81⁽¹⁾	5.27 ⁽²⁾
3.9	17.14 ⁽³⁾	4.48 ⁽²⁾	15.37 ⁽²⁾	4.12⁽¹⁾	37.73 ⁽⁴⁾	8.75 ⁽⁴⁾	14.67⁽¹⁾	5.35 ⁽³⁾
4.4	10.70 ⁽⁴⁾	3.55 ⁽²⁾	9.72 ⁽³⁾	3.83 ⁽³⁾	4.58⁽¹⁾	2.56⁽¹⁾	8.89 ⁽²⁾	4.09 ⁽⁴⁾
4.9	5.44⁽¹⁾	3.17 ⁽²⁾	6.77 ⁽²⁾	2.81⁽¹⁾	32.06 ⁽⁴⁾	8.44 ⁽⁴⁾	9.23 ⁽³⁾	4.13 ⁽³⁾
5.4	5.11⁽¹⁾	2.57⁽¹⁾	5.66 ⁽²⁾	3.05 ⁽²⁾	7.48 ⁽³⁾	3.36 ⁽³⁾	11.24 ⁽⁴⁾	4.67 ⁽⁴⁾
Ort.	52.48 ⁽³⁾	5.67 ⁽³⁾	51.78 ⁽²⁾	5.54 ⁽²⁾	70.28 ⁽⁴⁾	7.93 ⁽⁴⁾	42.04⁽¹⁾	5.09⁽¹⁾

Durum 2 için kanal boyunca ortalama OKH ve OMGH değerlerine göre hız alanını kullanılan diğer modellere kıyasla daha başarılı modellediği görülen DES modeli ile elde edilen sayısal hız profillerinin deneysel profillerle karşılaştırılması Şekil 5'te verilmiştir. DES modelinin $x=60$ ve 140 cm kesitlerinde katı sınıra yakın bölgede ve akım derinliği boyunca deneysel verilerden uzak tahminde bulunmasının yanında hız profilinin genel olarak gidişatının benzer olduğu görülmektedir. Kanal boyunca ele alınan diğer kesitlerde, $x=60$ ve 140 cm kesitlerine kıyasla

deneysel verilere daha fazla yakınsamıştır. Durum 2 için DES modeli kullanılarak elde edilen hız profillerinin Durum 1'e kıyasla katı sınıra yakın bölgede deneysel verilerle daha uyumlu olduğu söylenebilir. Aksine, tam türbülanslı bölgede ise deneysel ve sayısal hız profillerinin uyumu kanal eğiminin artmasıyla azalmaktadır. Bu bölgede Durum 1'de elde edilen sayısal hız profilleri deneysel sonuçlara Durum 2'ye kıyasla daha fazla yakınsamıştır.



Şekil 5. Durum 2 için deneysel ve sayısal hız profilleri

Durum 3 için farklı türbülans modelleri ile elde edilen OKH ve OMGH değerleri Tablo 9’da verilmiştir. Buna göre, OKH değerleri kanal girişinde ($x=0.6$ ve 2.4 m) DES modeli başarılı olurken, bu kesitler haricindeki ele alınan diğer tüm kesitlerde ise RSM modeli en başarılı model olmuştur. OMGH değerlerine bakıldığında ise kanal başlangıcında DES modeli RSM modelinden daha başarılı olmuştur. DES modeli ile RNG modelinin sonuçlarının birbirine daha yakın olduğu görülmektedir. Tüm kanal boyunca elde edilen OKH ve OMGH değerlerinin ortalamaları

değerlendirildiğinde, kullanılan türbülans modellerinin başarı sıralaması RSM, RNG, DES ve SST şeklinde olmuştur. OKH değerlerine göre, ele alınan 10 kesitin 8 kesitinde RSM modeli başarılı olmuş, RNG, RSM, DES modellerinin sonuçlarının arasındaki farkın küçük olmuş ve SST türbülans modeli sonucunda elde edilen OKH ve OMGH değerlerinin büyük olması, bu modelin diğer modellere göre hata değerlerinin daha büyük olduğunu ifade etmektedir. Bu sonuçtan, SST modelinin Durum 3 için deneysel verileri tahmin etmekte başarısız olduğu söylenebilir.

Tablo 9. Durum 3 için farklı türbülans modellerine göre OKH (cm^2/s^2) ve OMGH (%) değerleri

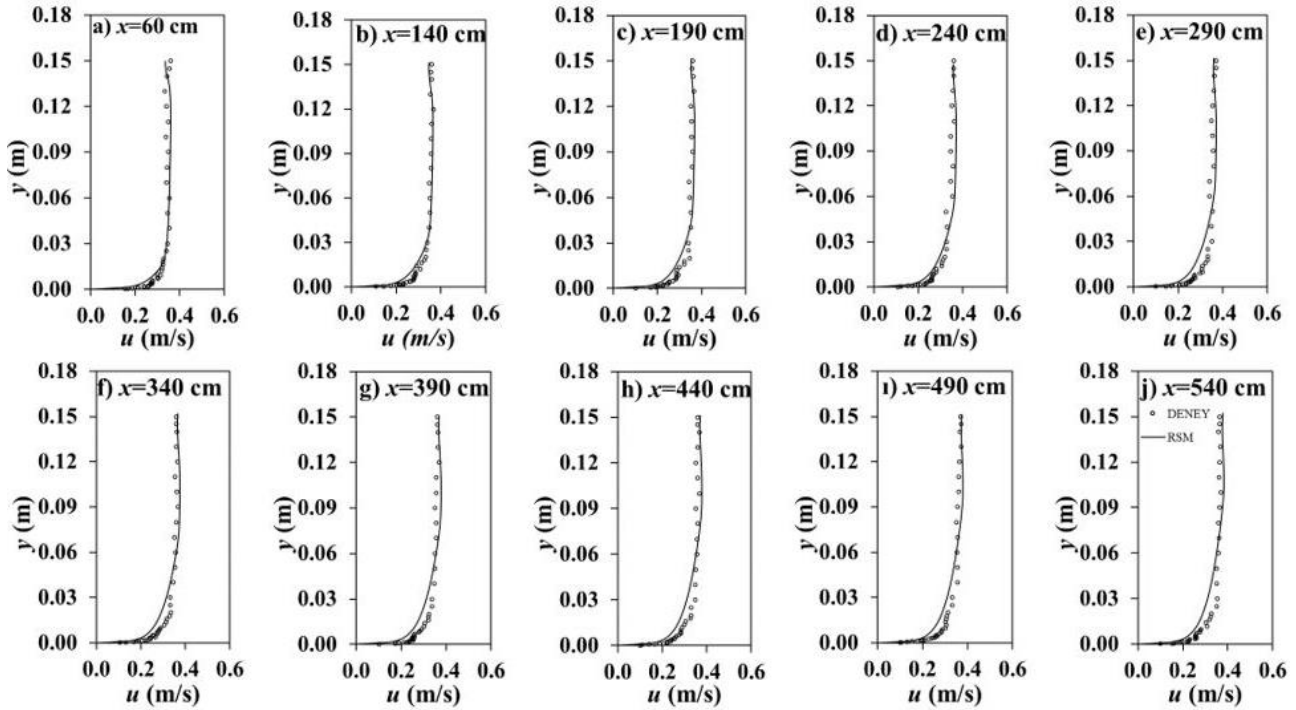
x (m)	RNG		SST		RSM		DES	
	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH
0.6	2.98 ⁽³⁾	4.03 ⁽⁴⁾	3.23 ⁽⁴⁾	3.82 ⁽³⁾	2.68 ⁽²⁾	3.79 ⁽²⁾	2.47 ⁽¹⁾	3.59 ⁽¹⁾
1.4	2.49 ⁽³⁾	3.63 ⁽⁴⁾	2.77 ⁽⁴⁾	3.37 ⁽³⁾	2.16 ⁽¹⁾	3.14 ⁽²⁾	2.35 ⁽²⁾	2.68 ⁽¹⁾
1.9	3.72 ⁽³⁾	4.96 ⁽⁴⁾	4.10 ⁽⁴⁾	4.35 ⁽²⁾	3.34 ⁽¹⁾	4.44 ⁽³⁾	3.66 ⁽²⁾	3.84 ⁽¹⁾
2.4	3.44 ⁽³⁾	5.12 ⁽⁴⁾	3.66 ⁽⁴⁾	4.82 ⁽³⁾	3.20 ⁽²⁾	4.80 ⁽²⁾	2.79 ⁽¹⁾	3.94 ⁽¹⁾
2.9	6.11 ⁽²⁾	6.53 ⁽³⁾	9.27 ⁽⁴⁾	7.13 ⁽⁴⁾	5.57 ⁽¹⁾	6.01 ⁽²⁾	6.43 ⁽³⁾	5.59 ⁽¹⁾
3.4	4.52 ⁽²⁾	5.59 ⁽³⁾	9.65 ⁽⁴⁾	7.74 ⁽⁴⁾	4.03 ⁽¹⁾	4.86 ⁽¹⁾	5.20 ⁽³⁾	4.91 ⁽²⁾
3.9	5.41 ⁽²⁾	6.23 ⁽³⁾	10.25 ⁽⁴⁾	8.10 ⁽⁴⁾	4.81 ⁽¹⁾	5.45 ⁽²⁾	5.59 ⁽³⁾	5.35 ⁽¹⁾
4.4	5.88 ⁽³⁾	6.61 ⁽³⁾	11.59 ⁽⁴⁾	8.87 ⁽⁴⁾	4.87 ⁽¹⁾	5.77 ⁽²⁾	5.64 ⁽²⁾	5.65 ⁽¹⁾
4.9	5.48 ⁽²⁾	6.40 ⁽²⁾	10.84 ⁽⁴⁾	8.60 ⁽⁴⁾	4.90 ⁽¹⁾	5.65 ⁽¹⁾	6.46 ⁽³⁾	6.40 ⁽³⁾
5.4	6.45 ⁽²⁾	6.63 ⁽³⁾	11.49 ⁽⁴⁾	8.62 ⁽⁴⁾	5.48 ⁽¹⁾	5.9 ⁽¹⁾	7.70 ⁽³⁾	6.54 ⁽²⁾
Ort.	4.65 ⁽²⁾	5.57 ⁽³⁾	7.69 ⁽⁴⁾	6.54 ⁽⁴⁾	4.10 ⁽¹⁾	4.98 ⁽²⁾	4.83 ⁽³⁾	4.85 ⁽¹⁾

Durum 3 için ortalama OKH ve OMGH değerlerine göre kanal boyunca hız alanını kullanılan diğer modellere kıyasla RSM modeli

daha başarılı modellemiştir. Bu model ile elde edilen sayısal hız profillerinin deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması Şekil 6’da verilmiştir. Grafikler

incelendiğinde, RSM modelinin $x=60$ ve 240 cm kesitlerinde katı sınıra yakın bölgede deneysel sonuçlara yakın tahminde bulunurken, katı sınırının akım alanı üzerinde etkisinin olmadığı, bölgede akım derinliği boyunca deneysel verilerden uzak tahminde bulunduğu görülmektedir. $x=60$ ve 240 cm kesitleri dışında kalan tüm kesitlerde ise akım derinliği boyunca deneysel verilere yakın tahminde bulunduğu görülmektedir. Tablo 9’da verilen OKH ve OMGH değerlerine göre, RSM modeli Durum 3 ve 4 dışında kullanılan diğer modellere göre deneysel sonuçlardan daha kötü tahminde bulunduğu görülmüştür. Kanal girişinde deneysel hız profilleriyle sayısal model sonucunun uyumu gözlenirken, kanalın sonlarına doğru uyum gittikçe azalmıştır. RSM türbülans modeli kanal tabanında yani katı sınırına yakın bölgede akım hız alanlarını deneysel verilere göre daha düşük tahmin ederken, katı sınırın etkisi dışında kalan bölgede akım derinliği boyunca deneysel sonuçlara daha yakın tahminde bulunmuştur. OKH ve OMGH değeri incelendiğinde en yakın tahmini $x=190$ cm kesitinde elde ederken, en uzak tahmini de $x=290$ cm kesitinde gerçekleşmiştir.

Tablo 10’da, Durum 4 için farklı türbülans modelleri ile elde edilen OKH ve OMGH değerleri verilmiştir. Tabloya göre ele alınan tüm kanal kesitlerinde en küçük OKH ile OMGH değerlerinin DES modeliyle elde edilmesi, DES türbülans modelinin en başarılı model olduğunu belirtmektedir. Tablodan, SST ve RSM modellerine ait OKH ve OMGH değerleri incelendiğinde birbirine yakın olduğu görülmekte, bu akım durumu için SST ve RSM modellerinin birbirine benzer tahminde bulunduğunu göstermektedir. RNG modelinin OKH ve OMGH değerlerinin kullanılan diğer üç modele kıyasla çok büyük olması başarısız olduğunu göstermektedir. SST modeli, kanal girişinde $x=2$ m kesitine kadar oldukça iyi tahminde bulunurken, $x=2$ m kesitinden sonra SST türbülans modeliyle elde edilen hız profillerinin, deneysel profillerden uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Kanal boyunca 10 farklı kesitte elde edilen OKH ve OMGH ortalama değerlerine göre, en küçük OKH ve OMGH değeri DES modelinde elde edilmiştir. Türbülans modellerinin başarı sıralaması DES, RSM, SST, ve RNG şeklinde oluşmuştur.



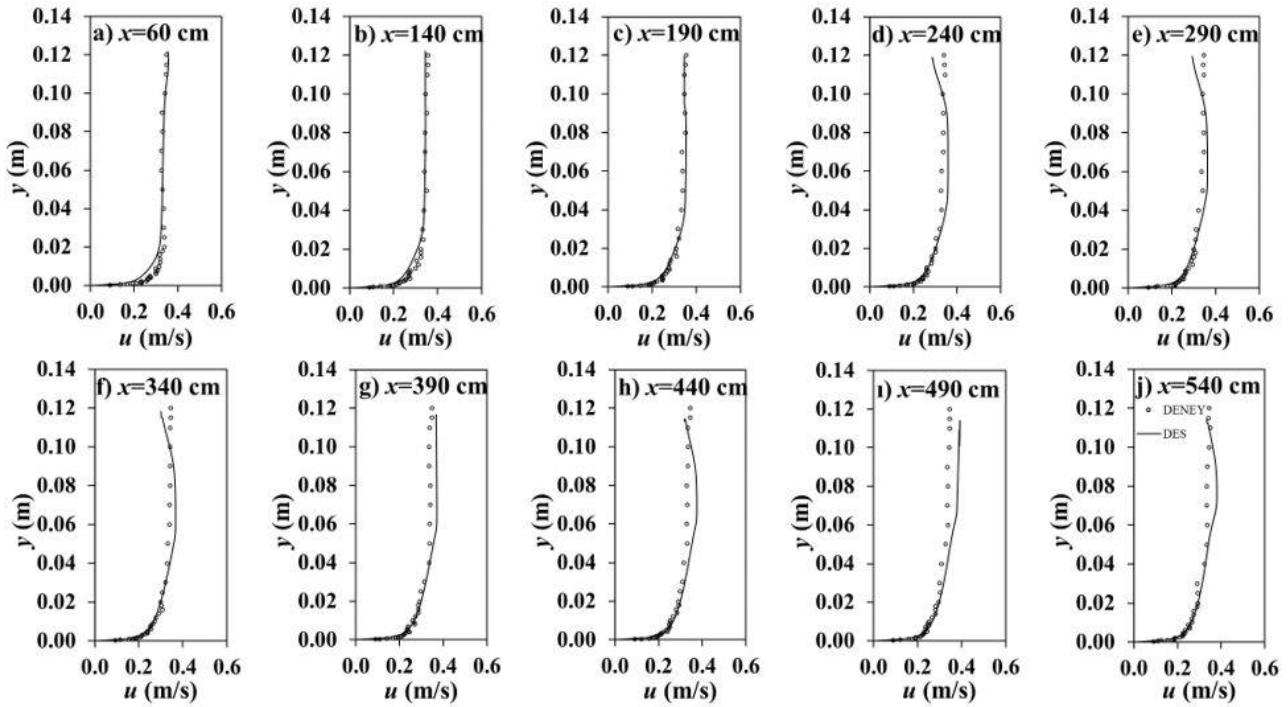
Şekil 6. Durum 3 için deneysel ve sayısal hız profilleri

Tablo 10. Durum 4 için farklı türbülans modellerine göre OKH (cm^2/s^2) ve OMGH (%) değerleri

x (m)	RNG		SST		RSM		DES	
	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH
0.6	43.58 ⁽⁴⁾	15.95 ⁽⁴⁾	6.80 ⁽²⁾	6.11 ⁽²⁾	12.17 ⁽³⁾	8.00 ⁽³⁾	2.85⁽¹⁾	3.86⁽¹⁾
1.4	21.45 ⁽⁴⁾	11.01 ⁽⁴⁾	3.59 ⁽²⁾	5.03 ⁽²⁾	15.60 ⁽³⁾	10.86 ⁽³⁾	1.50⁽¹⁾	2.62⁽¹⁾
1.9	13.57 ⁽⁴⁾	9.96 ⁽⁴⁾	6.93 ⁽²⁾	6.81 ⁽²⁾	9.95 ⁽³⁾	8.91 ⁽³⁾	1.31⁽¹⁾	2.97⁽¹⁾
2.4	28.88 ⁽⁴⁾	16.06 ⁽⁴⁾	12.62 ⁽³⁾	9.96 ⁽³⁾	9.78 ⁽²⁾	7.90 ⁽²⁾	5.33⁽¹⁾	5.94⁽¹⁾
2.9	24.44 ⁽⁴⁾	14.35 ⁽⁴⁾	13.18 ⁽²⁾	10.41 ⁽²⁾	18.34 ⁽³⁾	11.25 ⁽³⁾	4.53⁽¹⁾	5.56⁽¹⁾
3.4	32.32 ⁽⁴⁾	16.89 ⁽⁴⁾	16.97 ⁽²⁾	12.04 ⁽²⁾	22.89 ⁽³⁾	13.02 ⁽³⁾	4.26⁽¹⁾	5.27⁽¹⁾
3.9	31.85 ⁽⁴⁾	16.93 ⁽⁴⁾	21.97 ⁽²⁾	13.81 ⁽³⁾	22.07 ⁽³⁾	13.33 ⁽²⁾	4.58⁽¹⁾	5.51⁽¹⁾
4.4	35.07 ⁽⁴⁾	17.85 ⁽⁴⁾	32.50 ⁽³⁾	16.81 ⁽³⁾	14.75 ⁽²⁾	10.98 ⁽²⁾	6.92⁽¹⁾	6.97⁽¹⁾
4.9	25.40 ⁽³⁾	15.33 ⁽³⁾	32.73 ⁽⁴⁾	16.57 ⁽⁴⁾	10.64 ⁽²⁾	9.34 ⁽²⁾	6.47⁽¹⁾	6.94⁽¹⁾
5.4	11.97 ⁽³⁾	10.11 ⁽³⁾	30.07 ⁽⁴⁾	15.83 ⁽⁴⁾	7.93 ⁽²⁾	7.73 ⁽²⁾	5.91⁽¹⁾	5.86⁽¹⁾
Ort.	26.85 ⁽⁴⁾	14.44 ⁽⁴⁾	17.74 ⁽³⁾	11.34 ⁽³⁾	14.41 ⁽²⁾	10.13 ⁽²⁾	4.37⁽¹⁾	5.15⁽¹⁾

Tablo 10'da, Durum 4 için kanal boyunca ele alınan kesitlerde elde edilen OKH ve OMGH değerlerinin ortalama değerlerine göre kanal boyunca hız alanını, DES modeli kullanılan diğer modellere kıyasla daha başarılı modellemiştir. Deneysel sonuçlar ile DES modeli kullanılarak elde edilen sayısal hız profillerinin karşılaştırılması Şekil 7'de verilmiştir. Verilen grafikler incelendiğinde, DES modeli $x=60, 140$ ve 190 cm kesitlerinde deneysel verileri tahminde çok başarılı olmuştur. Kanal girişinde $x=60$ ve 140 cm

kesitlerinde katı sınıra yakın bölgede deneysel veriden uzaklaşırken, akım derinliği boyunca bu sınırın üstünde kalan kısımda daha yakın tahminde bulunmuştur. Kanal boyunca $x=60$ ve 140 cm dışında kalan kesitlerde kanal tabanına yakın bölgeyi deneysel verilere yakın tahminde bulunarak bu bölgede çok başarılı olmuştur. Tablo 10'da verilen OKH değeri incelendiğinde deneysel verilere en yakın tahmini $x=190$ cm kesitinde ($1.31 \text{ cm}^2/\text{s}^2$) yaparken, en uzak tahmini de $x=440$ cm kesitinde ($6.92 \text{ cm}^2/\text{s}^2$) yapmıştır.

**Şekil 7.** Durum 4 için deneysel ve sayısal hız profilleri

Durum 5 için farklı türbülans modelleri ile elde edilen OKH ve OMGH değerleri Tablo 11'de verilmiştir. Tüm durumlar göz önünde bulundurulduğunda RNG türbülans modeli sadece

Durum 5'te başarılı olurken diğer 6 durumda deneysel verileri tahminde başarısız olmuştur. Tabloda değerler incelendiğinde, $x=1.9, 2.4$ m kesitlerinde ve kanal sonlarına doğru ($x=4.4, 4.9,$

5.4 m) toplamış ve başarılı sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Tüm kesitlerin ortalaması değerlendirildiğinde en başarılı model RNG türbülans modeli olmuş, RNG modelini SST modeli takip etmiştir. RSM ve DES model ise çok küçük fark ile de olsa RNG ve SST modellerine

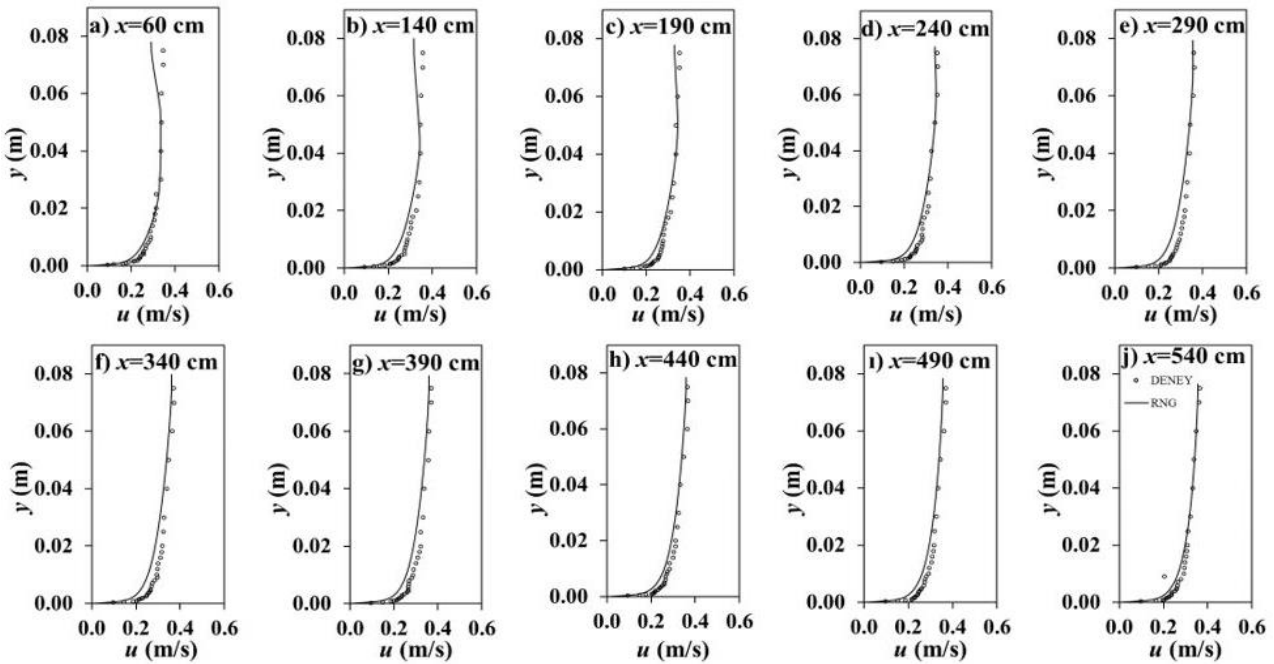
kıyasla başarısız olmuştur. Bu değerler değerlendirildiğinde, genel olarak değerlerin birbirine yakın olması ve oldukça küçük OKH ve OMGH değerlerinin elde edilmesinden kullanılan tüm türbülans modellerinin, Durum 5 için kullanılabileceğini ifade edilebiliriz.

Tablo 11. Durum 5 için farklı türbülans modellerine göre OKH (cm^2/s^2) ve OMGH (%) değerleri

x (m)	RNG		SST		RSM		DES	
	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH
0.6	4.44 ⁽³⁾	4.72 ⁽³⁾	4.33 ⁽¹⁾	4.69 ⁽²⁾	6.70 ⁽⁴⁾	7.03 ⁽⁴⁾	4.35 ⁽²⁾	4.18 ⁽¹⁾
1.4	5.81 ⁽⁴⁾	6.78 ⁽⁴⁾	4.82 ⁽³⁾	5.97 ⁽³⁾	3.49 ⁽¹⁾	5.13 ⁽¹⁾	4.28 ⁽²⁾	5.45 ⁽²⁾
1.9	2.73 ⁽¹⁾	4.37 ⁽¹⁾	2.81 ⁽²⁾	4.45 ⁽²⁾	4.35 ⁽⁴⁾	6.27 ⁽⁴⁾	3.43 ⁽³⁾	4.97 ⁽³⁾
2.4	2.77 ⁽¹⁾	4.23 ⁽¹⁾	3.22 ⁽²⁾	4.79 ⁽²⁾	5.07 ⁽⁴⁾	6.38 ⁽⁴⁾	3.34 ⁽³⁾	4.99 ⁽³⁾
2.9	6.24 ⁽²⁾	6.70 ⁽³⁾	6.85 ⁽⁴⁾	6.52 ⁽²⁾	3.04 ⁽¹⁾	4.7 ⁽¹⁾	6.79 ⁽³⁾	6.76 ⁽⁴⁾
3.4	6.58 ⁽²⁾	7.38 ⁽⁴⁾	7.25 ⁽³⁾	7.11 ⁽²⁾	3.03 ⁽¹⁾	4.7 ⁽¹⁾	7.42 ⁽⁴⁾	7.20 ⁽³⁾
3.9	5.03 ⁽²⁾	6.69 ⁽²⁾	6.01 ⁽³⁾	6.79 ⁽³⁾	3.72 ⁽¹⁾	5.47 ⁽¹⁾	7.11 ⁽⁴⁾	7.71 ⁽⁴⁾
4.4	3.22 ⁽¹⁾	5.31 ⁽¹⁾	4.09 ⁽²⁾	5.78 ⁽²⁾	6.49 ⁽⁴⁾	7.37 ⁽⁴⁾	6.12 ⁽³⁾	7.24 ⁽³⁾
4.9	3.63 ⁽¹⁾	5.47 ⁽¹⁾	4.72 ⁽²⁾	6.21 ⁽²⁾	7.44 ⁽³⁾	7.62 ⁽³⁾	8.67 ⁽⁴⁾	8.56 ⁽⁴⁾
5.4	2.00 ⁽¹⁾	3.20 ⁽¹⁾	2.80 ⁽²⁾	4.17 ⁽²⁾	9.31 ⁽⁴⁾	8.84 ⁽³⁾	9.15 ⁽³⁾	9.19 ⁽⁴⁾
Ort.	4.25 ⁽¹⁾	5.48 ⁽¹⁾	4.69 ⁽²⁾	5.65 ⁽²⁾	5.26 ⁽³⁾	6.35 ⁽³⁾	6.06 ⁽⁴⁾	6.62 ⁽⁴⁾

Şekil 8’de, Durum 5 için kanal boyunca ele alınan kesitlerde elde edilen OKH ve OMGH değerinin ortalamasına göre deneysel hız profillerine en yakın tahminde bulunan RNG modeli ile elde edilen sayısal hız profillerinin deneysel sonuçlar ile grafiksel karşılaştırılması verilmiştir. Tüm diğer durumlar incelendiğinde, RNG modeli sadece Durum 5’te başarılı olmuştur. Şekil 8

incelendiğinde, RNG modeli, kanal giriş bölgesinde $x=60, 140$ ve 190 cm kesitlerinde katı sınıra ve su yüzüne yakın bölgenin dışında (akım derinliğinin orta kısmında) deneysel veriye yakın tahminde bulunmuştur. Bu kesitlerden sonra RNG modelinin, serbest su yüzüne doğru deneysel verilere yakın tahminde bulunduğu görülmektedir.



Şekil 8. Durum 5 için deneysel ve sayısal hız profilleri

Durum 6 için farklı türbülans modelleri ile elde edilen OKH ve OMGH değerleri Tablo 12’de verilmiştir. SST türbülans modeli kanal girişinde en başarılı model olurken, $x=4.9$ ve 5.4 m kesitlerinde DES en başarılı model olmuştur. SST türbülans modelinin OKH değerleri kanal girişinde ($x=0,6$ m kesitinde) 1.27 iken, kanal sonlarına doğru başarılı olduğu kesitlerde giderek bu değer küçülmüş yani deneysel değerleri tahmin başarısı artmıştır. $x=4.9$ ve 5.4 m kesitlerinde değerler

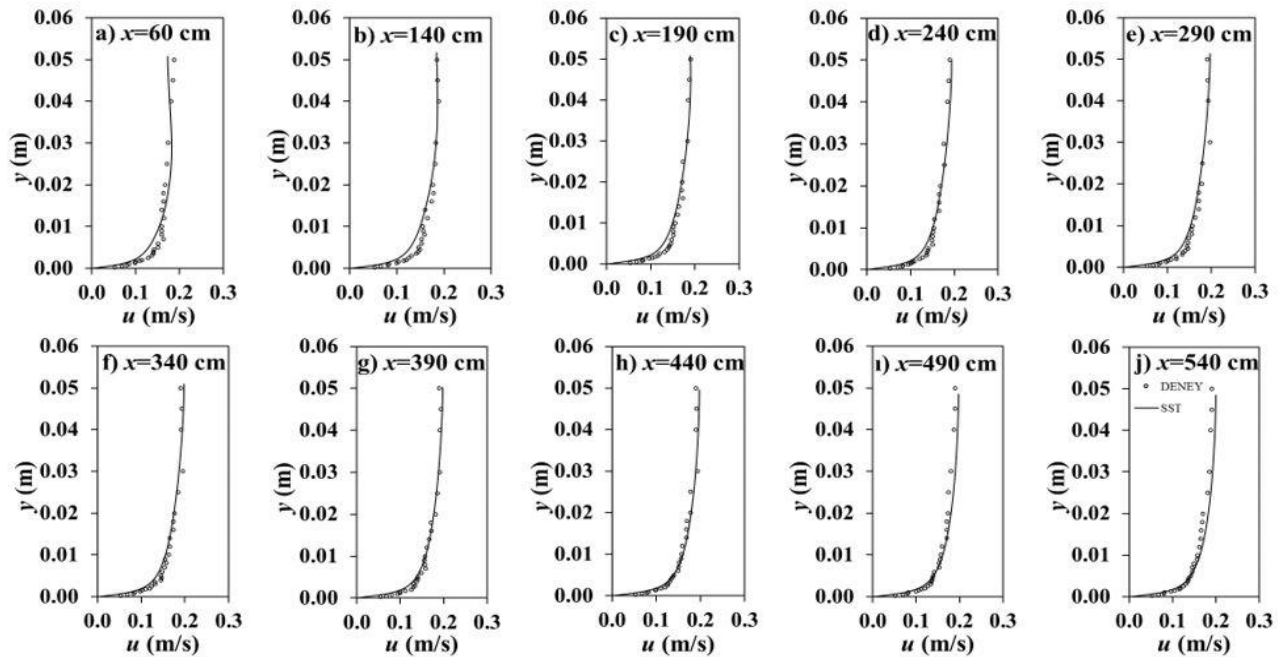
artmış, dolayısıyla tahminde başarılı olmamıştır. SST modeli 10 kesitin sekizinde başarılı olurken iki kesitte başarısız olmuştur. Son satırda verilen, ele alınan tüm kesitlerde elde edilen OKH ve OMGH değerlerinin ortalamasına bakıldığında SST modeli en başarılı model olmuştur. Tüm kesitlerin ortalamalarında deneysel verileri tahminde başarı sıralaması SST, DES, RNG ve RSM şeklinde olmuştur.

Tablo 12. Durum 6 için farklı türbülans modellerine göre OKH (cm^2/s^2) ve OMGH (%) değerleri

x (m)	RNG		SST		RSM		DES	
	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH
0.6	1.72 ⁽³⁾	6.76 ⁽³⁾	1.27⁽¹⁾	6.26⁽¹⁾	1.81 ⁽⁴⁾	7.09 ⁽⁴⁾	1.31 ⁽²⁾	6.44 ⁽²⁾
1.4	1.59 ⁽³⁾	6.04 ⁽³⁾	0.90⁽¹⁾	4.34⁽¹⁾	1.79 ⁽⁴⁾	6.19 ⁽⁴⁾	1.18 ⁽²⁾	5.08 ⁽²⁾
1.9	1.28 ⁽³⁾	5.64 ⁽³⁾	0.63⁽¹⁾	3.87⁽¹⁾	1.55 ⁽⁴⁾	6.15 ⁽⁴⁾	0.96 ⁽²⁾	4.98 ⁽²⁾
2.4	1.01 ⁽³⁾	5.28 ⁽³⁾	0.61⁽¹⁾	4.20⁽¹⁾	1.33 ⁽⁴⁾	6.07 ⁽⁴⁾	0.79 ⁽²⁾	4.80 ⁽²⁾
2.9	1.72 ⁽³⁾	7.14 ⁽⁴⁾	0.70⁽¹⁾	4.43⁽¹⁾	1.77 ⁽⁴⁾	6.95 ⁽³⁾	1.41 ⁽²⁾	6.54 ⁽²⁾
3.4	1.63 ⁽³⁾	6.91 ⁽⁴⁾	0.54⁽¹⁾	3.85⁽¹⁾	1.65 ⁽⁴⁾	6.73 ⁽³⁾	1.32 ⁽²⁾	6.38 ⁽²⁾
3.9	1.35 ⁽³⁾	6.16 ⁽⁴⁾	0.40⁽¹⁾	2.91⁽¹⁾	1.39 ⁽⁴⁾	6.01 ⁽³⁾	1.08 ⁽²⁾	5.79 ⁽²⁾
4.4	0.91 ⁽³⁾	4.96 ⁽⁴⁾	0.36⁽¹⁾	3.15⁽¹⁾	0.97 ⁽⁴⁾	4.82 ⁽³⁾	0.75 ⁽²⁾	4.74 ⁽²⁾
4.9	0.80 ⁽²⁾	4.47 ⁽²⁾	0.81 ⁽³⁾	5.07 ⁽⁴⁾	0.96 ⁽⁴⁾	4.73 ⁽³⁾	0.53⁽¹⁾	3.36⁽¹⁾
5.4	0.63 ⁽²⁾	3.84 ⁽²⁾	0.75 ⁽³⁾	5.00 ⁽⁴⁾	0.79 ⁽⁴⁾	3.90 ⁽³⁾	0.51⁽¹⁾	3.70⁽¹⁾
Ort.	1.26 ⁽³⁾	5.72 ⁽³⁾	0.70⁽¹⁾	4.31⁽¹⁾	1.40 ⁽⁴⁾	5.86 ⁽⁴⁾	0.98 ⁽²⁾	5.18 ⁽²⁾

Tablo 12’de Durum 6 için son satırda verilen OKH ve OMGH ortalama değerlerine göre kanal boyunca hız alanını, DES modeli diğer modellere kıyasla daha başarılı modellemiştir. Deneysel sonuçlar ile DES modeli kullanılarak elde edilen sayısal hız profillerinin karşılaştırılması Şekil 9’da verilmiştir. Verilen grafikler incelendiğinde, kanal

tabanına yakın bölgede deneysel verilerle uyum azken, kanal tabanından uzaklaştıkça akım derinliğinin artmasıyla hız profilleri arasındaki uyum çok iyi olmuştur. Durum 6 için tüm kesitler karşılaştırıldığında en iyi uyum $x=440$ cm kesitinde olmuş ve tüm akım derinliği boyunca uyum çok iyi olmuştur.



Şekil 9. Durum 6 için deneysel ve sayısal hız profilleri

Tablo 13'te, Durum 7 için farklı türbülans modelleri ile elde edilen OKH ve OMGH değerleri verilmiştir. Tablo 13'te verilen OKH değerleri incelendiğinde, deneysel verilere en yakın tahmini $x=190$ cm kesitinde ($0.62 \text{ cm}^2/\text{s}^2$) yaparken en uzak tahmini de $x=340$ cm kesitinde ($6.34 \text{ cm}^2/\text{s}^2$) yapmıştır. Bu sonuç, grafiksel karşılaştırmadan da

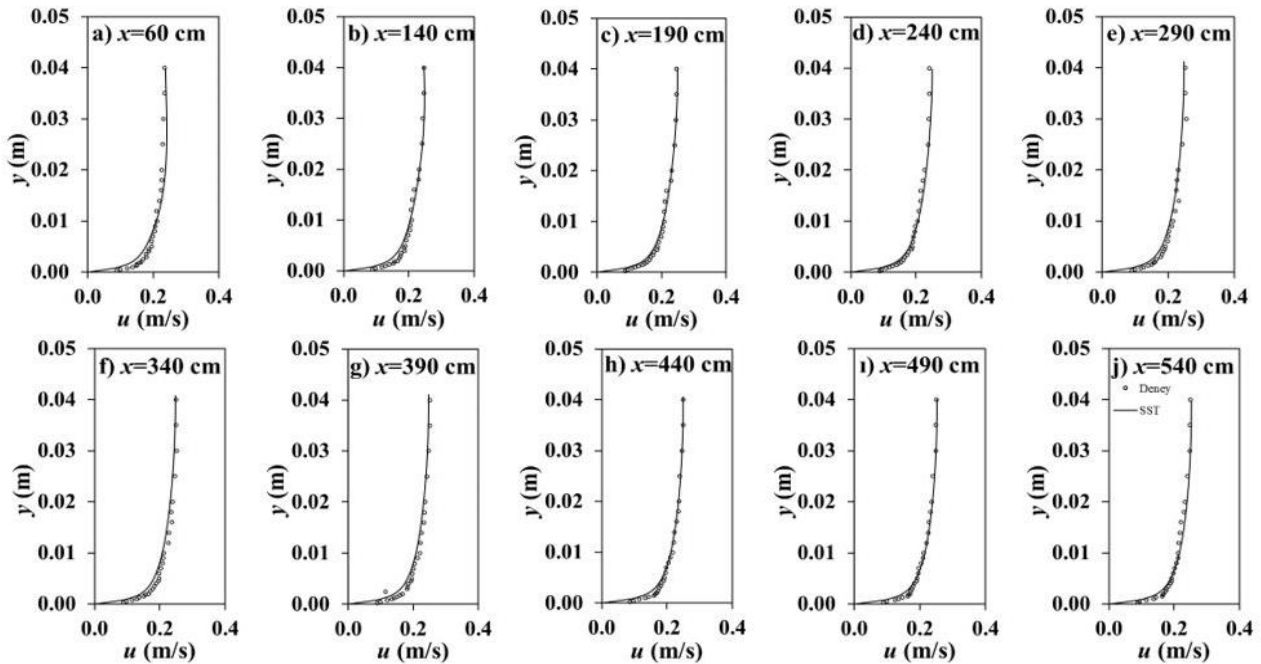
görülmektedir. RNG türbülans modeli hiçbir kesitte başarılı olmazken, RSM türbülans modeli $x=3.4$ m'de, DES türbülans modeli $x=1.9, 2.4, 3.9$ ve 4.4 m'de ve SST türbülans modeli $x=0.6, 1.4, 2.9, 4.9$ ve 5.4 m'de en başarılı olmuştur. Kullanılan modellerin başarı sıralaması SST, DES, RSM ve RNG şeklinde olmuştur.

Tablo 13. Durum 7 için farklı türbülans modellerine göre OKH (cm^2/s^2) ve OMGH (%) değerleri

x (m)	RNG		SST		RSM		DES	
	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH	OKH	OMGH
0.6	3.29 ⁽⁴⁾	7.74 ⁽⁴⁾	1.73⁽¹⁾	5.55⁽¹⁾	2.00 ⁽³⁾	5.94 ⁽³⁾	1.76 ⁽²⁾	5.58 ⁽²⁾
1.4	4.07 ⁽⁴⁾	9.27 ⁽⁴⁾	1.05⁽¹⁾	3.67 ⁽²⁾	1.48 ⁽³⁾	4.40 ⁽³⁾	1.06 ⁽²⁾	3.55⁽¹⁾
1.9	3.28 ⁽⁴⁾	8.35 ⁽⁴⁾	0.62 ⁽²⁾	2.91 ⁽²⁾	1.20 ⁽³⁾	4.42 ⁽³⁾	0.60⁽¹⁾	2.70⁽¹⁾
2.4	1.97 ⁽⁴⁾	6.08 ⁽⁴⁾	0.71 ⁽²⁾	3.40 ⁽²⁾	1.69 ⁽³⁾	5.62 ⁽³⁾	0.71⁽¹⁾	3.36⁽¹⁾
2.9	3.59 ⁽⁴⁾	8.58 ⁽⁴⁾	1.11⁽¹⁾	4.15⁽¹⁾	1.47 ⁽³⁾	4.72 ⁽³⁾	1.19 ⁽²⁾	4.24 ⁽²⁾
3.4	7.34 ⁽⁴⁾	13.19 ⁽⁴⁾	6.34 ⁽²⁾	10.68 ⁽²⁾	6.34⁽¹⁾	10.33⁽¹⁾	6.36 ⁽³⁾	10.78 ⁽³⁾
3.9	2.08 ⁽⁴⁾	6.16 ⁽⁴⁾	1.03 ⁽²⁾	3.94 ⁽²⁾	1.32 ⁽³⁾	4.64 ⁽³⁾	0.98⁽¹⁾	3.55⁽¹⁾
4.4	1.34 ⁽³⁾	4.25 ⁽³⁾	0.69 ⁽²⁾	2.51⁽¹⁾	1.58 ⁽⁴⁾	5.10 ⁽⁴⁾	0.67⁽¹⁾	2.56 ⁽²⁾
4.9	1.11 ⁽³⁾	3.77 ⁽³⁾	0.70⁽¹⁾	2.57⁽¹⁾	1.88 ⁽⁴⁾	5.66 ⁽⁴⁾	0.76 ⁽²⁾	2.96 ⁽²⁾
5.4	1.01 ⁽³⁾	3.73 ⁽²⁾	0.86⁽¹⁾	3.65⁽¹⁾	3.02 ⁽⁴⁾	7.57 ⁽⁴⁾	0.95 ⁽²⁾	4.01 ⁽³⁾
Ort.	2.91 ⁽⁴⁾	7.11 ⁽⁴⁾	1.49⁽¹⁾	4.30⁽¹⁾	2.20 ⁽³⁾	5.84 ⁽³⁾	1.51 ⁽²⁾	4.33 ⁽²⁾

Durum 7 için deneysel sonuçlar ile SST modelinden elde edilen hız profillerinin karşılaştırılması Şekil 10'da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, SST modelinin kanal boyunca ele alınan kesitlerde deneysel verilere yakın sonuçlar verdiği, ancak katı sınıra yakın olan bölgede deneysel verilerden uzaklaştığı görülmüştür. Ayrıca, sayısal ve deneysel sınır tabakası

kalınlıklarının birbirinden farklılık gösterdiği ifade edilebilir. Katı sınıra yakın bölgede sayısal hız değerlerinin deneysel hız verilerinden küçük olduğu görülmektedir. Kanal girişinde $x=60$ cm kesitinde sınır tabakasının üst tarafını deneysel hız verilerinden büyük tahmin ederken diğer kesitlerde nispeten küçük tahminde bulunmuştur.

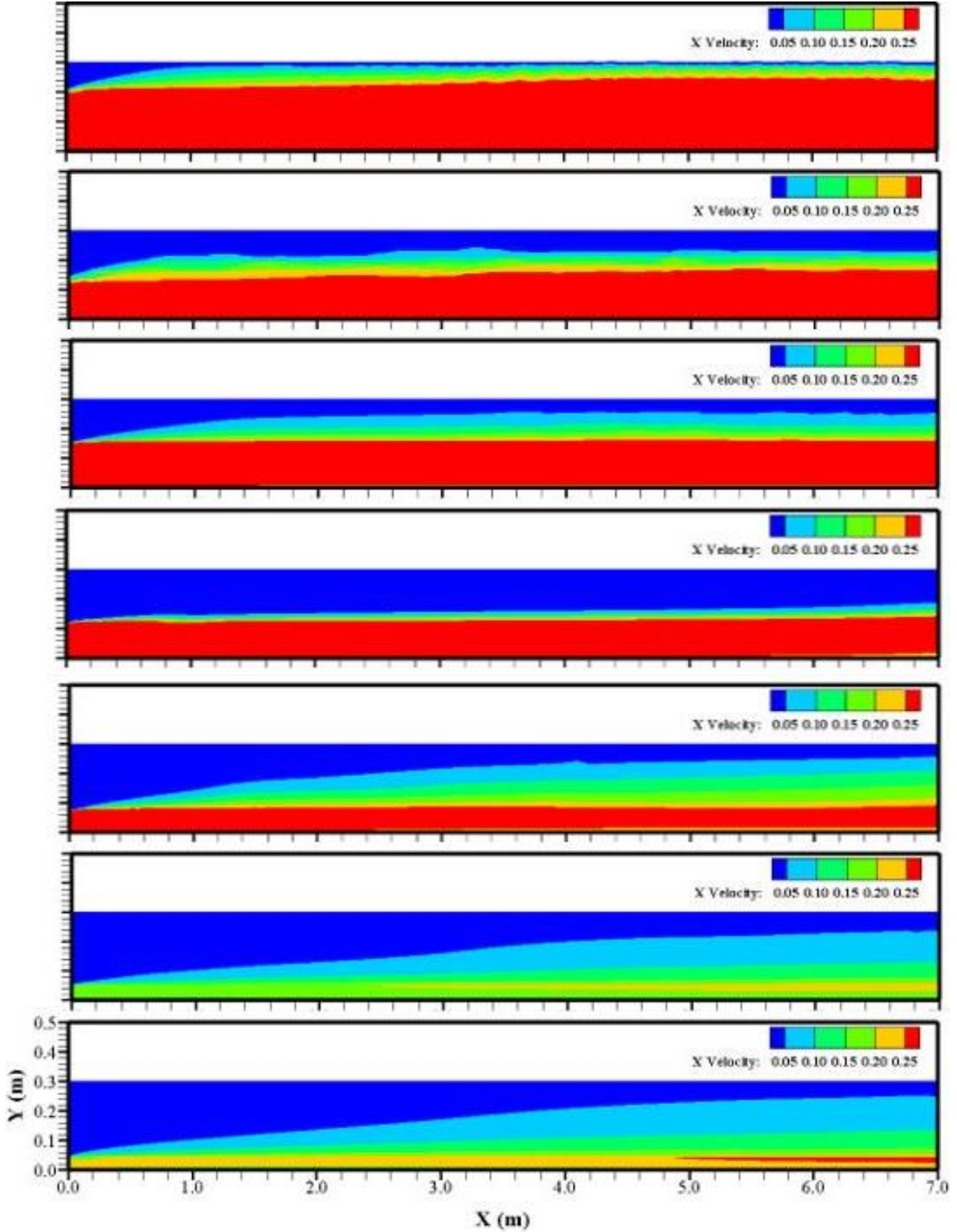


Şekil 10. Durum 7 için deneysel ve sayısal hız profilleri

4.2. Sayısal hız kontörleri

Deneysel ve farklı türbülans modelleri kullanılarak elde edilen sayısal hız profillerinin karşılaştırılması sonucunda en küçük OKH ve OMGH değerlerinin

elde edildiği türbülans modelinde elde edilen yatay hız bileşeninin kanal boyunca dağılımı Şekil 11’de verilmiştir. Farklı akım koşullarında elde edilen hız kontörlerinin karşılaştırılması için değişim aralığı aynı değerlendirilmiştir.



Şekil 11. Farklı akım durumları için sayısal hız kontörleri

Şekil 11’de verilen grafikler incelendiğinde beklenildiği gibi maksimum akım hızlarının kanal tabanına yakın bölgede olduğu, akım debisinin ve akım derinliğinin azalmasıyla maksimum hızın olduğu bölgenin azaldığı görülmektedir. Durum 1’de elde edilen hız kontörlerinin incelendiğinde, 0.1 m/s hızın olduğu bölgenin hemen hemen su yüzüne ulaştığı söylenebilir. Kanal tabanının eğimli olduğu durumda elde edilen hız kontörlerinde, kanal eğiminin hız alanı üzerinde etkisinin bulunduğu görülmektedir.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, eğimli kritik altı açık kanal akımının farklı türbülans modelleri kullanılarak sayısal modellemesi yapılmıştır. Akımın hareketini kontrol eden süreklilik ve momentum denklemleri sonlu hacimler yöntemine dayalı çözüm yapan ANSYS Fluent paket programı yardımıyla çözülmüş ve akım profilinin belirlenmesinde ise Akışkan Hacimleri Yöntemi kullanılmıştır. Sayısal modellemede, türbülansın çözümünde Re-Normalization Group (RNG), Shear Stress Transport (SST), Reynolds Stress Model (RSM) ve Detached Eddy Simülasyon (DES) modelleri kullanılmıştır. Ağ yapısının sayısal sonuçlar üzerindeki etkisinin olup olmadığının belirlenmesi için Ağ Yakınsama İndeksi yöntemi kullanılmış ve elde edilen sonuçlardan sayısal model sonuçlarının ağ yapısından bağımsızlaştığı belirlenmiştir. Farklı akım şartlarında, farklı türbülans kapatma modelleri kullanılarak sayısal olarak elde edilen sayısal hız profilleri deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalarda, niceliksel kriter olarak Ortalama Karesel Hata ve Ortalama Mutlak Göreceli Hata değerleri kullanılmıştır. Durum 1’de en başarılı model olan SST için OKH ve OMGH değerleri sırasıyla 5.09 ve 5.25, Durum 2’de en başarılı model olan DES için OKH ve OMGH değerleri sırasıyla 42.04 ve 5.09, Durum 3’te OKH kriterine göre en başarılı model olan RSM için OKH değeri 4.10 ve OMGH kriterine göre en başarılı model olan DES için OMGH değeri 4.85, Durum 4’te en başarılı model olan DES için OKH ve OMGH değerleri sırasıyla 4.37 ve 5.15, Durum 5’te en başarılı model olan RNG için OKH ve OMGH değerleri sırasıyla 4.25 ve 5.48, Durum 6’da en başarılı model olan SST için OKH ve OMGH değerleri sırasıyla 0.70 ve 4.31 ve Durum 7’de en başarılı model olan SST için OKH ve OMGH değerleri sırasıyla 1.49 ve 4.30 olarak elde edilmiştir. Çalışma sonucunda, RNG ve RSM modelleri sadece bir akım durumunda, SST modeli üç farklı akım durumunda ve DES modeli ise iki farklı akım durumunda, kullanılan diğer modellere kıyasla daha başarılı olmuştur. Elde edilen

sonuçlardan, OKH ve OMGH değerlerinin çok küçük farklılıklar göstermesinden dolayı hafif eğimli kritik altı açık kanal akımının sayısal çözümünde SST modelinin başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Harran Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (HÜBAP) tarafından 18197 numaralı proje ile maddi olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Akoz, M. S., Şimşek, O. and Soydan, N. G. (2019). Numerical modeling of interaction of turbulent flow with a buried circular cylinder on a plane surface. *Teknik Dergi*, 30(6), 9621-9645.
- Ayhan, İ, Şimşek, O., Gümüş, V. and Avşaroğlu, Y. (2020). H2 su yüzü profiline sahip açık kanal akımının sayısal modellemesi. *Euroasia Journal of Mathematics-Engineering Natural & Medical Sciences*, 8(1), 33-42.
- Bal, Ş. (2019). *Değişken Enkesitli Açık Kanal Akımının Deneysel ve Sayısal Modellemesi*. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Şanlıurfa.
- Gumus, V., Simsek, O., Soydan, N. G., Aköz, M. S. and Kırkgöz, M. S. (2016). Numerical modeling of submerged hydraulic jump from a sluice gate. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 142(1), 04015037.
- Gümüş, V. (2014). *Dolusavak Akımının Sayısal Modellemesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.
- Hirt, C. W. and Nichols, B. D. (1981). Volume of fluid (vof) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational Physics*, 39(1), 201-225.
- Kırkgöz, M. S. (2018). *Çözülmüş problemlerle akışkanlar mekaniği*. İstanbul: Birsan Kitabevi.
- Launder, B. E., Reece, G. J. and Rodi, W. (1975). Progress in the development of a reynolds-stress turbulence closure. *Journal of Fluid Mechanics*, 68(3), 537-566.
- Menter, F. R. (1994). 2-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. *AIAA Journal*, 32(8), 1598-1605.
- Roache, P. J. (1994). Perspective-a method for uniform reporting of grid refinement studies. *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the ASME*, 116(3), 405-413.

- Roache, P. J. (1998). Verification of codes and calculations. *AIAA Journal*, 36(5), 696-702.
- Simsek, O., Aköz, M. S. and Soydan, N. G. (2016). Numerical validation of open channel flow over a curvilinear broad-crested weir. *Progress in Computational Fluid Dynamics An International Journal*, 16(6), 364-378.
- Soydan Oksal, N. G., Aköz, M. S. and Simsek, O. (2020). Numerical modelling of trapezoidal weir flow with rans, les and des models. *Sadhana*, 45(91), 1-18.
- Soydan, N. G., Şimşek, O. and Aköz, M. S. (2017). Prediction and validation of turbulent flow around a cylindrical weir. *European water*, 57, 85-92.
- Yakhot, V. and Orszag, S. A. (1986). Renormalization group analysis of turbulence I. Basic theory. *Journal of Scientific Computing*, 1(1), 3-51.
- Yakhot, V., Orszag, S. A., Thangam, S., Gatski, T. B. and Speziale, C. G. (1992). Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique. *Physics of Fluids a-Fluid Dynamics*, 4(7), 1510-1520.

Mekanistik ampirik esnek üstyapı tasarım modellerinin tabaka kalınlık ve rijitlik oranlarına bağlı olarak karşılaştırılması

Comparison of mechanistic empirical flexible pavement design models based on layer thickness and stiffness ratios

Murat BOSTANCIOĞLU*

¹Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas

• Geliş tarihi / Received: 24.07.2020 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 16.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 22.11.2020

Öz

Esnek üstyapıların tasarımında kullanılan mekanistik-ampirik yöntemlerde, trafik yükü ve çevresel etkiler altındaki kesitin mekanik tepkileri belirlenerek elde edilen bu değerler ampirik transfer denklemleri ile yol ömrü değerlerine dönüştürülmektedir. Farklı kuruluşlar tarafından önerilen ampirik modellerde dikkate alınan iki temel bozulma tipi yorulma ve tekerlek izidir. Bu iki bozulma tipine göre literatürde önerilen çok sayıda yol ömrü modeli bulunmakta ve bu modeller birbirlerinden önemli ölçüde farklı katsayılar içermektedir. Aynı kuruma ait yorulma ve tekerlek izi modelleri ile yapılan analizlerde dahi elde edilen yol ömrü değerleri birbirlerinden önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Bu çalışmada seçilen geleneksel bir üstyapı kesiti için farklı ampirik modeller ile yol ömrü analizleri yapılmıştır. Yüzey ve temel tabakasının değişen rijitlik ve kalınlık oranlarına bağlı olarak transfer denklemleri birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar tüm kuruluşlar için tekerlek izi modelleri ile hesaplanan yol ömrü değerlerinin yorulma modelleri ile hesaplanan değerlerden fazla olduğunu göstermektedir. Temel tabakası rijitliğinin, yüzey tabakası rijitliğine kıyasla azalması durumunda farklı modellerden elde edilen sonuçlar birbirlerine yaklaşmaktadır. Yüzey tabakası kalınlığının temel tabakası kalınlığına kıyasla artması durumunda ise modellerin birbirlerinden önemli ölçüde farklı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kaplama ömrü, Mekanistik-ampirik tasarım, Tekerlek izi, Transfer modelleri, Yorulma

Abstract

In mechanistic-empirical methods used in the design of flexible pavements, the mechanical responses of the cross-section under traffic load and environmental influences are determined and these values are converted into pavement life values with empirical transfer equations. The two main types of distress considered in empirical models recommended by different organizations are fatigue and rutting. According to these two distress types, there are many pavement life models proposed in the literature and these models contain significantly different coefficients. Even in the analyzes made with the same institution's fatigue and rutting models, the pavement life values differ significantly from each other. In this study, pavement life analyzes were performed with different empirical models for a traditional pavement cross-section. Transfer equations are compared with each other depending on the changing stiffness and thickness ratios of the surface and base layer. The results obtained show that the pavement life values calculated with rutting models for all organizations are higher than the values calculated with fatigue models. If the base layer stiffness decreases compared to the surface layer stiffness, the results obtained from different models converge. In case the surface layer thickness increases compared to the base layer thickness, it is determined that the models give significantly different results from each other.

Keywords: Pavement life, Mechanistic-empirical design, Rutting, Transfer models, Fatigue

* Murat BOSTANCIOĞLU; bostancioglu@cumhuriyet.edu.tr; Tel: (0346) 219 10 10-2226; orcid.org/0000-0001-6820-2213

1. Giriş

Trafik yükü ve çevresel etkiler altında yol üstyapılarında, tekerlek izi ve yorulma gibi bir takım bozulma ve deformasyonlar meydana gelmekte ve yolun servis ömrü kısalmaktadır. Kaplamada meydana gelen deformasyonlar, kaplamanın bu yük ve etkilere gösterdiği gerilme, birim şekil değiştirme ve yer değiştirme (deplasman) tepkileri ile tanımlanmaktadır. Kaplamada oluşan tepkilerin belirli bir sınır değeri aşmaması için gerekli tabaka kalınlıklarının ve üstyapı kesitinin belirlenmesi ise üstyapı tasarımı olarak tanımlanabilir (Huang, 2004; Tunç, 2007; Chen, 2009). Üstyapı alanında çalışan farklı kuruluşların önerdiği farklı üstyapı tasarım yöntemleri mevcuttur. Tabaka kalınlığı hesabında Kaliforniya taşıma gücü oranı (CBR) değerinin kullanıldığı ampirik yöntem, Terzaghi taşıma gücü formülasyonunun kullanıldığı kayma göçmesi sınır yöntemi, Burmister'in iki tabaka teorisinin kullanıldığı deplasman sınır yöntemi, arazi deneylerinden elde edilen regresyon denklemlerinin kullanıldığı AASHTO yöntemi, tasarımda kullanılan bu yöntemlere örnek olarak verilebilir (Huang, 2004; Tunç, 2004; Hafeez vd., 2017). AASHTO yönteminin 1993 yılında güncellenen versiyonu, ülkemiz karayolları üstyapı dizaynında da tercih edilen regresyon tabanlı ampirik bir yöntemdir (Sağlık ve Güngör, 2008). AASHTO yönteminde kullanılan tasarım denklemleri 1958-1960 yılları arasında Ottawa, Illinois'te yapılan yol testlerine bağlı olarak ortaya koyulmuştur. Bu yol testleri belirli bir coğrafi lokasyonda, sınırlı sayıda rijit ve esnek üstyapı kesitinde ve sınırlı sayıda trafik yükleme tipinde yapılmıştır (Huang, 2004; Aguib, 2013; Lu vd., 2014). Buna göre türetilen ampirik denklemlerin yalnızca Illinois test parkurundaki koşulları tamamen yansıttığı söylenebilir (Mashayekhi vd., 2011; Lu vd., 2014). Ampirik AASHTO yönteminin bu kısıtlamalarını ortadan kaldırmak amacıyla son yıllarda araştırmacılar tarafından mekanistik-ampirik (M-A) yöntemler üzerinde sıklıkla çalışılmaktadır (Hadi ve Bodhinayake, 2003; Abd Alla, 2006; Yoo vd., 2006; Mashayekhi

vd., 2011; Mokhtari ve Nejad, 2012; Ahmed ve Erlingsson, 2016; Hafeez vd., 2017). Ampirik yöntemlerin aksine, M-A yöntemler araç ve yükleme, malzeme, imalat, tasarım parametrelerindeki değişime ve gelişen bilgisayar teknolojilerine uyumlu olarak güncellenebilir niteliktedir (Mashayekhi vd., 2011). M-A yöntemlerin mekanistik aşamasında, matematiksel modeller ile kaplama performans kriterleri veya kaplama mekanik tepkileri (gerilme, deplasman, birim şekil değiştirme) hesaplanmakta, ampirik aşamasında ise bu mekanik tepki değerleri ampirik transfer denklemleri ile kaplamada meydana gelen yorulma ve tekerlek izi gibi deformasyonlar ile ilişkilendirilmektedir (Carvalho ve Schwartz, 2006; Mashayekhi vd., 2011; Behiry, 2012; Mousa vd., 2015). Kaplama analizinde yüke bağlı deformasyonların ilişkili olduğu iki kritik mekanik tepki, asfalt tabakası altında meydana gelen yatay çekme birim şekil değiştirmeleri (ϵ_r) ve taban zemini üzerinde meydana gelen düşey basınç birim şekil değiştirmeleri (ϵ_v) olarak bildirilmiştir (Behiry, 2012; Muniandy vd., 2013). ϵ_r değerinin aşırı olması durumunda asfalt tabakasında çatlaklar meydana gelmekte ve kaplama yorulmaya bağlı olarak bozulmakta, ϵ_v değeri aşırı olduğunda ise taban zemininde kalıcı deformasyonlar meydana gelmekte ve kaplama tekerlek izine bağlı olarak bozulmaktadır (Adhikari vd., 2009; Behiry, 2012; Ekwulo ve Eme, 2009, 2013; Mousa vd., 2015). Bu iki kritik mekanik tepkiye bağlı olarak geliştirilmiş çok sayıda transfer denklemi ve yorulma/tekerlek izi modellerine ait genel denklemler Eşitlik 1 ve 2'de (Behiry, 2012; Muniandy et al., 2013), modellerde kullanılan katsayılar (f1-f5) Tablo 1'de verilmiştir.

$$N_f = f_1 \epsilon_r^{-f_2} E_{yüzey}^{-f_3} \quad (1)$$

$$N_r = f_4 (\epsilon_v)^{-f_5} \quad (2)$$

Burada, N_f yorulmaya bağlı bozulma için gerekli yük tekrar sayısını, N_r tekerlek izine bağlı bozulma için gerekli yük tekrar sayısını, $E_{yüzey}$ yüzey tabakasının elastisite modülünü (ψ) belirtmektedir.

Tablo 1. Farklı kuruluşlara ait model katsayıları (Behiry, 2012; Muniandy vd., 2013)

	AI	Shell	USACE	BRRC	TRRL	FHWA	ILLINOIS	ARE
f1	0.0795	0.0685	497.156	4.92E-14	1.66E-10	0.1001	5.00E-06	4.88E-01
f2	3.291	5.671	5	4.76	4.32	3.565	3	3.0312
f3	0.854	2.363	2.66	0	0	1.474	0	0.6529
f4	1.37E-09	6.15E-07	1.81E-15	3.05E-09	1.13E-06	---	---	---
f5	4.477	4	6.527	4.35	3.75	---	---	---

AI: Asfalt Enstitüsü, **USACE:** ABD Ordusu Mühendisler Birliği, **BRRC:** Belçika Yol Araştırma Merkezi, **TRRL:** Ulaşım ve Yol Araştırma Laboratuvarı, **FHWA:** Federal Karayolu İdaresi, **ARE:** Austin Araştırma Mühendisleri

Tablo 1’de görüldüğü gibi farklı kuruluşlara ait model katsayıları birbirlerinden oldukça farklı olup bu modeller ile hesaplanan yol ömrü değerleri de birbirlerinden oldukça farklı sonuçlar vermektedir.

Mevcut çalışmanın amacı, belirlenen geleneksel bir üstyapı kesiti için M-A yöntemlerde kullanılan transfer modellerinin, aynı yükleme koşulları altında hesaplanan yol ömrü değerlerine bağlı olarak karşılaştırılması ve değişen tabaka kalınlığı ve tabaka rijitlik oranlarına bağlı olarak yöntemlerin hassasiyet analizlerinin yapılmasıdır. Çalışma, Türkiye Karayolları Genel Müdürlüğü Esnek Üstyapılar Projelendirme Rehberinde (EÜPR) tanımlanan farklı kesit tipleri için M-A yöntem modellerinin uygulanması ve değişen tasarım parametrelerine bağlı olarak kıyaslamalı analizlerin yapılması anlamında orijinal ve literatüre katkı sağlayacak niteliktedir.

2. Materyal ve yöntem

Çalışmada alttemel, temel ve bitümlü sıcak karışım (BSK) yüzey tabakasından oluşan geleneksel bir üstyapı kesiti seçilmiştir (Şekil 1). Tabaka kalınlıkları z ekseninde tanımlanmıştır. Poisson oranı değerleri (ν) tüm tabakalar için 0.35 alınmıştır (Hadi ve Bodhinayake, 2003; Huang, 2004; Ahmed ve Erlingsson, 2016; Sarkar, 2016).

Mekanik analizlerde kullanılmak üzere tabaka elastisite modüllerinin belirlenmesi için EÜPR’den (Sağlık ve Güngör, 2008) faydalanılmıştır. EÜPR’de BSK tabakası için izafi mukavemet katsayıları, aşınma, binder ve bitümlü temel tabakaları için sırasıyla 0.42 – 0.40 ve 0.36 olarak belirtilmiştir. Bu değerler Huang (2004) tarafından önerilen grafiğe (Şekil 2) göre dönüştürüldüğünde BSK tabakası için elastisite modülünün ortalama değeri (E_1) 2393 MPa olarak hesaplanmıştır. Temel tabakası için önerilen izafi mukavemet katsayıları, çimento bağlayıcılı granüler temel için 0.23, plent-miks temel için 0.15 ve granüler temel için 0.14’tür (Sağlık ve Güngör, 2008). Alttemel izafi mukavemet katsayısı ise kırmataş alttemel için 0.13 olarak önerilmektedir. Temel tabakası izafi mukavemet katsayıları Eşitlik 3, alttemel tabakası izafi mukavemet katsayısı ise Eşitlik 4 ile (Huang, 2004) tabaka elastisite modüllerine dönüştürülmüş ve elde edilen değerler Tablo 2’de verilmiştir.

$$a_{temel} = 0.249x \log(E_{temel}) - 0.977 \quad (3)$$

$$a_{alt\ temel} = 0.227x \log(E_{alt\ temel}) - 0.839 \quad (4)$$

Eşitliklerde a_{temel} ve $a_{alttemel}$ sırasıyla temel ve alttemel tabakalarının izafi mukavemet katsayılarını, E_{temel} ve $E_{alttemel}$ ise sırasıyla temel ve alttemel tabakalarının elastisite modülü değerlerini (ψ) belirtmektedir.

Tablo 2. Hesaplanan tabaka elastisite modülü değerleri

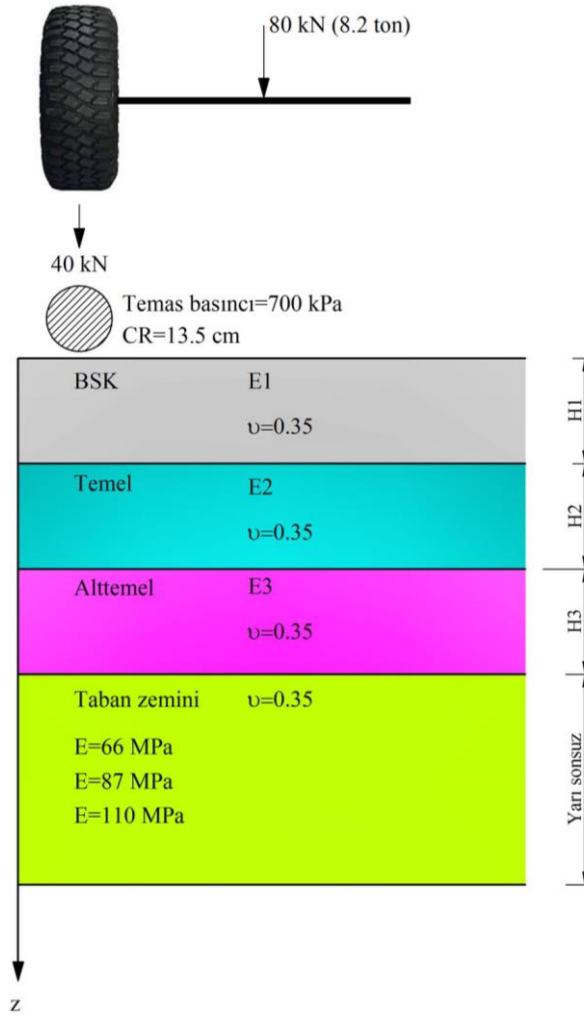
Tabaka adı	İzafi mukavemet katsayısı (a_i)	Elastisite modülü (MPa)
Çimento bağlayıcılı granüler temel	0.23	485
Plent-miks temel	0.15	232
Granüler temel	0.14	211
Kırmataş alttemel	0.13	128.0

Tablo 2’de verilen değerler dikkate alındığında BSK tabakası elastisite modülü değeri (E_1) ile temel tabakası elastisite modülü değerleri (E_2) arasındaki oranların (E_1/E_2) 5 ile 11 arasında değiştiği görülmektedir (2393/485.2 ve 2393/211.1). Buna göre M-A modeller arasındaki karşılaştırmalar, E_1/E_2 oranının 5 ile 11 arasında olduğu 7 farklı değer için çalışılmıştır. Analizlerin taban zeminine bağlı hassasiyetini değerlendirmek amacıyla taban zemini elastisite modülü (E_{taban}) 66, 87 ve 110 MPa olmak üzere 3 farklı değerde kullanılmıştır.

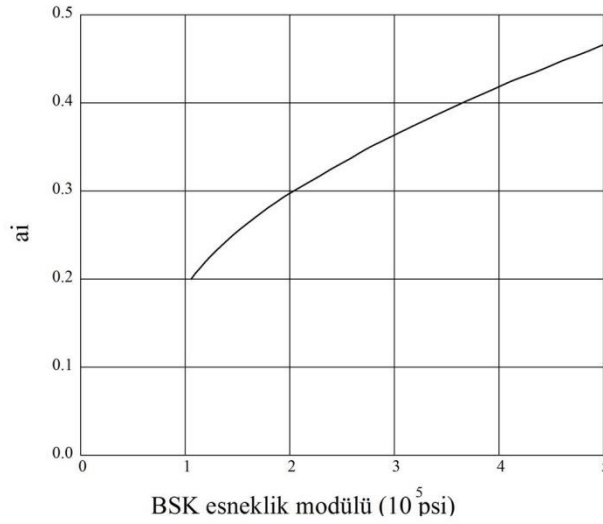
Analiz kesitlerinin tabaka kalınlıkları belirlenirken EÜPR’de 3 farklı güvenilirlik değeri (%70-85 ve 95) ve farklı trafik kategorileri için önerilen 37 farklı kesitin kalınlık değerleri referans alınmıştır (Sağlık ve Güngör, 2008). Bu 37 kesitten 36’sında

BSK tabakası kalınlığı 19-34 cm arasında değişirken temel tabakası kalınlığı 35 kesit için 20 cm olarak tavsiye edilmiştir. Bu değerlere göre BSK tabakası kalınlığının (H_1) temel tabakası kalınlığına (H_2) oranı 1.0 ile 1.7 (19/20 ve 34/20) arasında değiştirilerek analizler yapılmıştır. Alttemel tabakası kalınlığı (H_3) ise sabit ve 20 cm olarak dikkate alınmıştır.

Kesit üzerindeki tekerlek yükü 80 kN (8.2 ton) olarak belirlenmiş (Hadi ve Bodhinayake, 2003; Huang, 2004; Sağlık ve Güngör, 2008) ve bu yük akstaki tekil tekerleklere eşit olarak dağıtılmıştır. Tekerlek temas alanı dairesel kabul edilmiştir (Hafeez vd., 2017). Tekerlek iç basıncı 700 kPa (Hadi ve Bodhinayake, 2003), ve 40 kN yük altında bu iç basıncı sağlayan temas yarıçapı (CR) 13.5 cm olarak hesaplanmış ve analizlerde kullanılmıştır.



Şekil 1. Model geometrisi



Şekil 2. BSK için izafi mukavemet katsayısı-esneklik modülü dönüşüm grafiği (Huang, 2004)

Analiz kesitlerinin yük altındaki deplasman, gerilme ve birim şekil değiştirme tepkilerini belirlemek için Kenlayer programı kullanılmıştır. Kenlayer, Huang (2004) tarafından geliştirilmiş, Microsoft-Windows tabanlı, esnek ve rijit

üstyapıların analizinde kullanılan bir yazılımdır. Kenlayer yazılımında üstyapı tabakaları lineer elastik, non-lineer elastik ve viskoelastik olarak tanımlanabilmekte, tabakalar arası temas, yapışık (bonded) veya bağısız (unbonded) olarak

atanabilmektedir. Trafik yükleri ise tekil, dual, dual tandem ve dual tridem olarak belirlenebilmektedir (Muniandy vd., 2013; Ghanizadeh ve Ziaie, 2015; Chegenizadeh vd., 2016). Mevcut çalışmada üstyapı tabakaları lineer elastik olarak tanımlanmış ve tabaka özelliklerini karakterize etmek üzere elastisite modülü ve poisson oranı değerleri kullanılmıştır. Tabakalar arası temas “bonded” olarak belirlenmiştir (Ziari ve Khabiri, 2007; Muniandy vd., 2013; Hafeez vd., 2017).

3. Bulgular ve tartışma

Şekil 1’de verilen geleneksel üstyapı kesiti için, BSK, temel ve alttemel tabaka kalınlıkları birbirine eşit ve 20 cm, ve E1 2393 MPa, E2 232 MPa, E3 128 MPa ve E_{taban} 66 MPa olmak üzere yapılan analizlerde elde edilen mekanik tepki değerleri (birim şekil değiştirme) ve buna bağlı olarak hesaplanan N_f ve N_r değerleri Tablo 3’te verilmiştir. ε_r değeri çekme türünde olduğu için eksi işaretli olarak belirtilmiştir.

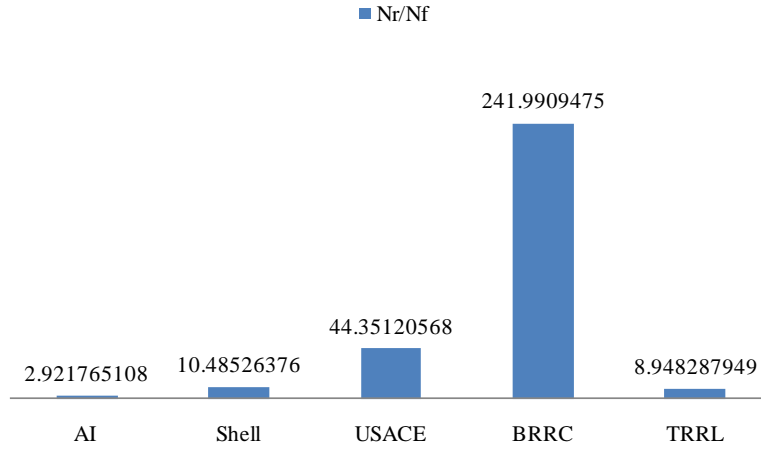
Tablo 3. Mekanik tepki değerleri ve yol ömrü değerleri

ε_r (E-04)	ε_v (E-04)	AI	Shell	USACE	BRRC	TRRL	FHWA	ILLINOIS	ARE
-1.919	3.065	2,519,567.60	6,646,206.65	3,498,174.01	24,239.75	1,893,320.76	12,156.99	707,530.36	39,213,431,396.03
		7,361,584.70	69,687,229.72	155,148,235.02	5,865,800.07	16,941,979.34	-	-	-

Tablo 3 incelendiğinde yol ömrü değerlerinin tüm kurumlar için birbirinden önemli ölçüde farklı oldukları görülmektedir. Yorulmaya bağlı yol ömrü değerleri incelendiğinde aynı birim şekil değiştirme değeri için hesaplanan en düşük yol ömrü değeri FHWA’ya ait iken en yüksek yol ömrü değerinin ise ARE’ye ait olduğu görülmektedir. AI, Shell, USACE ve TRRL denklemlerinden elde edilen sonuçlar birbirlerine yakın ve $1.9-6.7 \times 10^6$ aralığında değerler almıştır. Sayılan bu yöntemlere ait N_f değerleri ortalaması 3.64×10^6 olarak elde edilmiştir. BRRC ve FHWA denklemlerinden elde edilen sonuçlar sırasıyla bu ortalamanın 0.0067 ve 0.00334 kat altında kalırken ARE denklemi ise bu ortalamanın 10774.94 kat üzerinde sonuç vermiştir. AI, Shell, USACE ve TRRL yöntemlerinden elde edilen değerlerin ortalamaya oranları ise sırasıyla 0.69, 1.83, 0.96 ve 0.52 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre ortalamaya en yakın yöntemin USACE olduğu görülmektedir. Tekerlek izine bağlı yol ömrü değerlerinde ise en düşük değer BRRC’ye ait iken en yüksek yol ömrü değeri USACE transfer denkleminde elde edilmiştir. N_r değerleri arasında AI ve BRRC denklemlerinden elde edilen sonuçlar birbirlerine yakın nitelikte iken özellikle Shell ve USACE

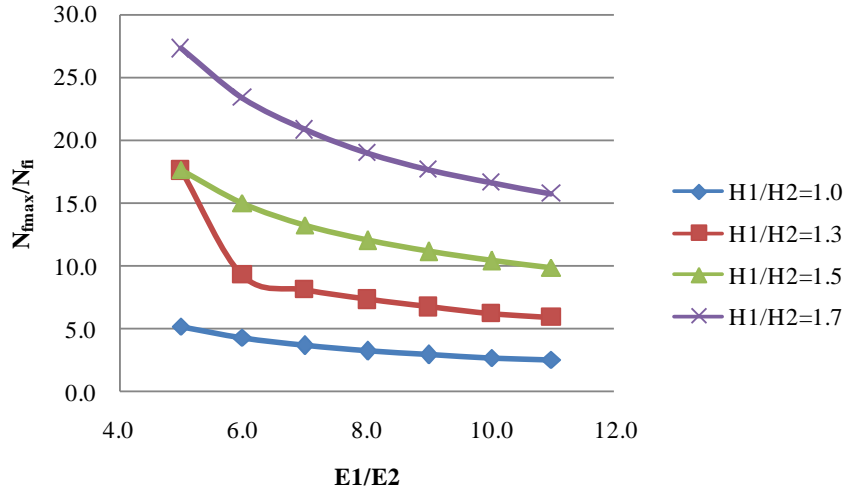
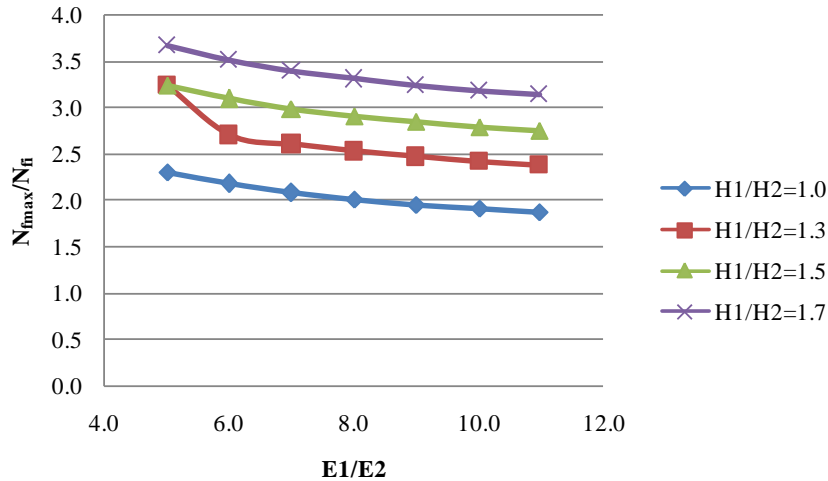
denklemleri diğer yöntemlerin üzerinde sonuçlar vermişlerdir. Aynı kuruma ait N_r ve N_f denklemlerinden elde edilen sonuçların birbirlerine oranı Şekil 3’te verilmiştir. Tüm denklemler için tekerlek izine bağlı yol ömrü değerinin yorulmaya bağlı yol ömrü değerinden fazla olduğu açıkça görülmektedir. Buna göre seçilen kesit için yorulmaya bağlı göçmenin, tekerlek izine bağlı göçmeye nazaran daha kritik olduğu söylenebilir. Şekil 3 incelendiğinde AI, Shell ve TRRL yöntemleri için N_r/N_f oranının 2.92-10.49 aralığında olduğu görülmektedir. BRRC yönteminde ise bu oran 241.99’a çıkmaktadır. Bu değer, BRRC yönteminin üstyapı tasarımında esas aldığı temel göçme tipinin yorulma olduğu yönünde yorumlanabilir.

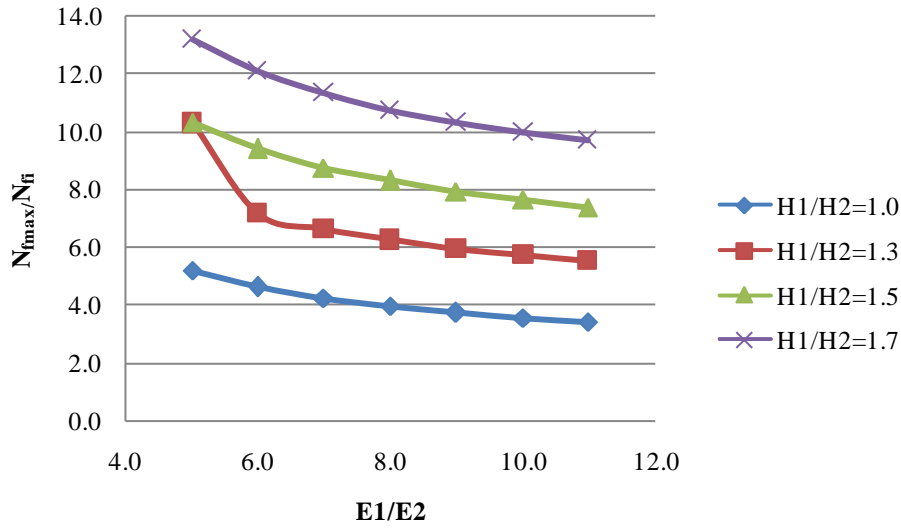
Değişen H1/H2 ve E1/E2 oranlarına bağlı olarak farklı yöntemlerin N_f sonuçlarını birbirleri ile kıyaslamak amacıyla, birbirlerine daha yakın sonuçlar verdiği gözlenen AI, Shell, USACE ve TRRL yöntemleri analiz edilmiştir. Yapılan analizde, farklı H1/H2 ve E1/E2 oranları için yöntemlerden elde edilen N_f sonuçlarının, referans bir N_f değerine yaklaşma oranlarının tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Şekil 3. N_f/N_f değerleri

Bu amaçla herhangi bir $H1/H2$ ve $E1/E2$ değeri için en yüksek N_f değerini veren yöntemin, hesaplanan yol ömrü değeri (N_{fmax}) referans değer olarak seçilmiş, bu referans değer, diğer yöntemlerin yol ömrü değerlerine (N_{fi}) oranlanmış ve $H1/H2$ ve $E1/E2$ değişimine bağlı olarak N_{fmax}/N_{fi} oran

değişimi irdelenmiştir. Tüm $H1/H2$ ve $E1/E2$ değerleri için en yüksek N_f değerini veren yöntem Shell yöntemi olarak belirlenmiştir. Shell yöntemi sonuçlarının, AI, USACE ve TRRL yöntemlerinden elde edilen sonuçlara bölünmesi ile elde edilen grafikler Şekil 4-6'da verilmiştir.

Şekil 4. AI yöntemi için N_{fmax}/N_{fi} değişimi ($E_{taban}=66$ MPa)Şekil 5. USACE yöntemi için N_{fmax}/N_{fi} değişimi ($E_{taban}=66$ MPa)



Şekil 6. TRRL yöntemi için N_{fmax}/N_{fi} değişimi ($E_{taban}=66$ MPa)

Şekil 4-6 incelendiğinde artan $E1/E2$ oranına bağlı olarak tüm yöntemler için N_{fmax}/N_{fi} değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bir başka deyişle AI, USACE ve TRRL yöntemlerinden elde edilen sonuçlar ile Shell yönteminden elde edilen sonuçlar birbirlerine yaklaşmıştır. Bu sonuçlar BSK tabakası rijitliğinin temel tabakası rijitliğine oranla artması durumunda M-A yöntemlerin birbirlerine yakın sonuçlar vereceği şeklinde yorumlanabilir. $H1/H2$ değişimi göz önüne alındığında ise $H1/H2$ değerinin artışına bağlı olarak tüm N_{fmax}/N_{fi} sonuçlarının arttığı ve yöntemlerin birbirinden uzaklaştığı açıkça görülmektedir. N_{fmax}/N_{fi} değerleri için en düşük değerler tüm yöntemler için $H1/H2$ oranı 1.0 olduğunda elde edilmiştir. Bu sonuca göre BSK tabakasının kalınlığının temel tabakası kalınlığına oranla artması durumunda M-A yöntem sonuçlarının birbirlerinden önemli ölçüde ayrıştıkları net bir şekilde söylenebilir. Özellikle AI yöntemi sonuçları ele alındığında, $E1/E2$ oranı 5.0 iken, $H1/H2$ oranının 1.7 olması durumunda Shell yöntemi AI yönteminden 27.3 kat daha yüksek sonuç vermektedir. Hâlbuki $H1/H2$ değerinin 1.0 olması durumunda bu oran aynı $E1/E2$ değeri için 5.3 olarak belirlenmiştir. Analiz edilen üç yöntemin Shell yöntemi sonuçlarına yakınlığı analiz edildiğinde USACE yönteminin tüm $E1/E2$ ve $H1/H2$ oranları için en yakın sonuçları veren yöntem olduğu görülmektedir. Çalışılan tüm kesitler için USACE yöntemine ait N_{fmax}/N_{fi} değeri en fazla 3.7 olarak tespit edilmiştir. Bu oran anılan bu iki yöntemin birbirlerine oldukça

yakın sonuçlar verdiğini ifade etmektedir. AI yöntemi ise aynı şekilde tüm $E1/E2$ ve $H1/H2$ oranları için Shell yönteminden en fazla uzaklaşan yöntem olarak belirtilebilir.

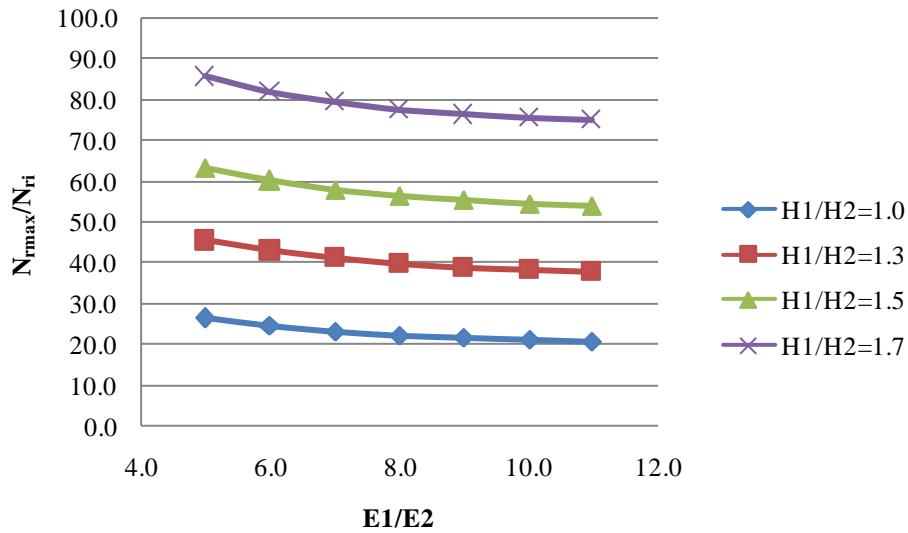
Birbirlerine çok yakın sonuçlar verdiği belirlenen Shell ve USACE yöntemlerinin taban zemini rijitliği değişimine bağlı olarak N_{fmax}/N_{fi} değerleri hesaplanarak Tablo 4'te verilmiştir.

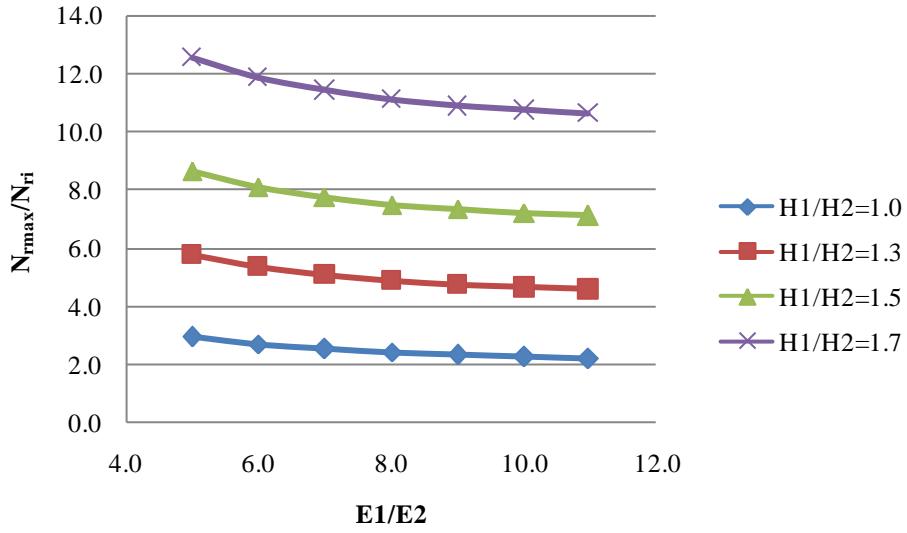
Tablo 4 incelendiğinde taban zemini rijitliğinin tüm değerleri için N_{fmax}/N_{fi} değerlerinin önemli ölçüde aynı kaldığı ve değişmediği gözlenmiştir. Hesaplanan 84 değerden sadece 17 tanesinde değişim gözlenirken bu değişimin de anlamlı olmadığı tablodan açıkça gözlenebilmektedir.

N_f sonuçlarının değerlendirilmesinde olduğu gibi, değişen $H1/H2$ ve $E1/E2$ oranlarına bağlı olarak farklı yöntemlerin N_f sonuçlarını birbirleri ile kıyaslamak amacıyla, en yüksek N_f değerini veren yöntemin, hesaplanan yol ömrü değeri (N_{rmax}) referans değer olarak seçilmiş, bu referans değer, diğer yöntemlerin yol ömrü değerlerine (N_{ri}) oranlanmış ve N_{rmax}/N_{ri} değişim grafikleri çizilmiştir. Tüm $H1/H2$ ve $E1/E2$ değerleri için en yüksek N_f değerini veren yöntem USACE yöntemi olarak belirlenmiştir. Bu sebeple USACE yöntemi sonuçlarının, AI, Shell, BRRC ve TRRL yöntemlerinden elde edilen sonuçlara bölünmesi ile elde edilen grafikler Şekil 7-10'da verilmiştir.

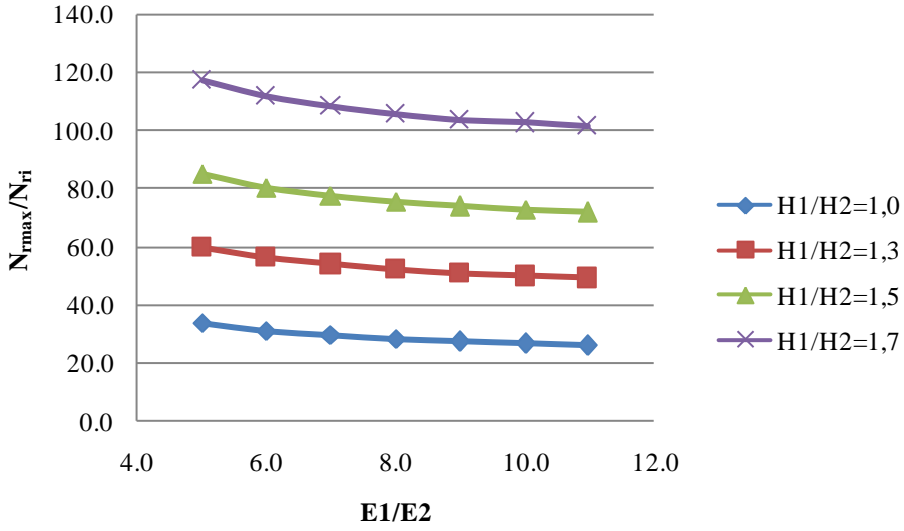
Tablo 4. Taban zemini rijitlik değişimine bağlı olarak N_{fmax}/N_{fi} değişimi

E1/E2	H1/H2	$E_{taban}=66$ MPa	$E_{taban}=87$ MPa	$E_{taban}=110$ MPa
5.0	1.0	2.3	2.3	2.3
6.0		2.2	2.2	2.2
7.0		2.1	2.1	2.1
8.0		2.0	2.0	2.0
9.0		2.0	2.0	2.0
10.0		1.9	1.9	1.9
11.0		1.9	1.9	1.9
5.0	1.3	3.2	3.3	3.3
6.0		2.7	2.7	2.8
7.0		2.6	2.6	2.7
8.0		2.5	2.6	2.6
9.0		2.5	2.5	2.5
10.0		2.4	2.5	2.5
11.0		2.4	2.4	2.4
5.0	1.5	3.2	3.3	3.3
6.0		3.1	3.1	3.2
7.0		3.0	3.0	3.1
8.0		2.9	3.0	3.0
9.0		2.9	2.9	2.9
10.0		2.8	2.8	2.9
11.0		2.8	2.8	2.8
5.0	1.7	3.7	3.7	3.8
6.0		3.5	3.6	3.6
7.0		3.4	3.5	3.5
8.0		3.3	3.4	3.4
9.0		3.2	3.3	3.3
10.0		3.2	3.2	3.3
11.0		3.1	3.2	3.2

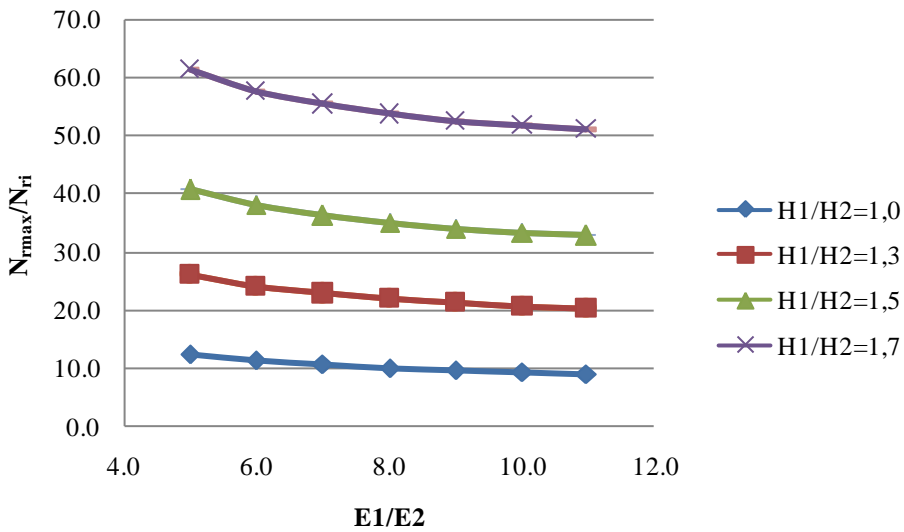
**Şekil 7.** AI yöntemi için N_{fmax}/N_{fi} değişimi ($E_{taban}=66$ MPa)



Şekil 8. Shell yöntemi için N_{rmax}/N_{ri} değişimi ($E_{taban}=66$ MPa)



Şekil 9. BRRC yöntemi için N_{rmax}/N_{ri} değişimi ($E_{taban}=66$ MPa)



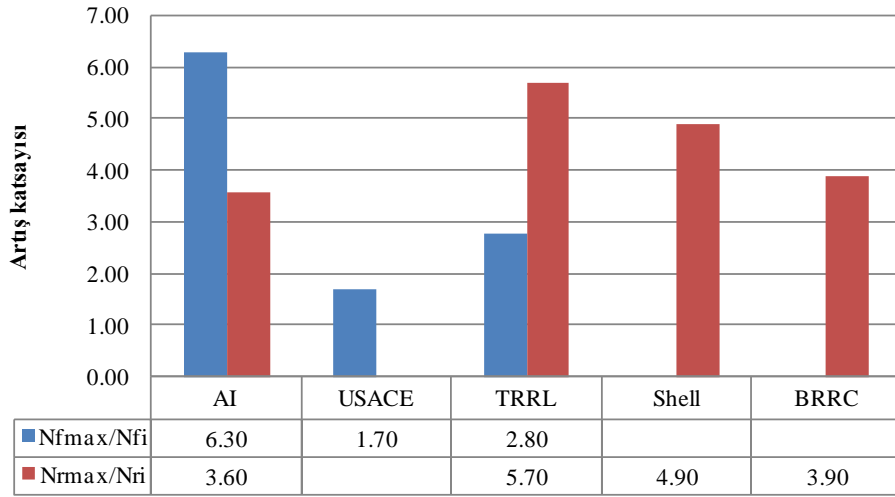
Şekil 10. TRRL yöntemi için N_{rmax}/N_{ri} değişimi ($E_{taban}=66$ MPa)

Şekil 7-10 incelendiğinde referans alınan USACE yöntemi ile en yakın sonuçları veren yöntemin Shell yöntemi olduğu açıkça görülmektedir. H1/H2'nin 1.0 ve E1/E2'nin 11.0 değeri için N_{rmax}/N_{ri} değeri Shell yöntemi için 2.2'ye düşmüştür. Analizi yapılan yöntemler arasında, referans yöntemle en uzak sonuçları veren yöntem ise BRRC yöntemidir. H1/H2'nin 1.7 ve E1/E2'nin 5.0 değeri için N_{rmax}/N_{ri} değeri BRRC yöntemi için 117.5 olarak hesaplanmıştır.

E1/E2 oranı değişiminin, referans yöntem sonucuna yaklaşımadaki etkinliği dikkate alındığında artan E1/E2 oranı için tüm yöntemlerde N_{rmax}/N_{ri} değerinin düştüğü görülmektedir. Buna göre temel tabakası rijitliği BSK tabakasına oranla azaldığında M-A yöntem sonuçlarının birbirleri ile

daha uyumlu olduğu sonucuna varılabilir. H1/H2 değişimi dikkate alındığında ise artan H1/H2 değerine bağlı olarak N_{rmax}/N_{ri} değerinin yükseldiği, bir başka deyişle yöntem sonuçlarının birbirlerinden ayrıştığı net bir şekilde gözlenmektedir.

Çalışmada analiz edilen M-A modellerin, yorulma ve tekerlek izine bağlı yol ömrü hesaplamalarında önemli ölçüde etkili olduğu belirlenen kalınlık oranı değişimine duyarlılıklarını test etmek amacıyla, E1/E2 değeri 11.0 olarak sabit tutulurken H1/H2 değerinin 1.0'dan 1.7'ye çıkması durumunda N_{fmax}/N_{fi} ve N_{rmax}/N_{ri} değerlerinin kaç kat arttığı belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. H1/H2 oranına bağlı N_{fmax}/N_{fi} ve N_{rmax}/N_{ri} artış katsayıları

Şekil 11 incelendiğinde yorulma modelleri arasında AI modelinin, tekerlek izi modelleri arasında ise TRRL yönteminin kalınlık oranı değişimine en duyarlı modeller oldukları belirtilebilir. Temel tabakası kalınlığı sabit iken BSK tabakası kalınlığının artması sonucunda referans modele göre en az duyarlılık gösteren modelin ise sadece %1.7'lik bir değişim gösteren USACE'nin yorulma modeli olduğu gözlenmiştir.

4. Sonuçlar ve öneriler

Geleneksel bir esnek üstyapı kesitinin BSK ve temel tabakalarının değişen kalınlık ve rijitlik oranlarına göre M-A modeller ile analiz edildiği ve model sonuçlarının kıyaslandığı bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- M-A esnek üstyapı tasarım yöntemlerinde kullanılan ampirik transfer denklemlerinin, elde edilen yol ömrü değerleri üzerinde

oldukça etkin bir rol oynadığı açıkça görülmektedir. Bu durum, ampirik denklemlerin ortaya çıkarılmasında uygulanan deney kesitlerinin, yükleme durumunun, kaplama malzemelerinin ve çevresel koşulların birbirlerinden oldukça farklı ve ilgili kesit ve coğrafi bölgeye özel olduğu sonucunu doğurmaktadır. Bu anlamda, esnek üstyapı tasarımında M-A yöntem tercih edilmesi durumunda kullanılacak modelin iyi analiz edilmesi ve tasarımı yapılacak yol ile uyumunun sağlanması kritiktir.

- Esnek üstyapı tasarımında yolun öncül göçme tipinin belirlenmesi de önemli bir husus olarak dikkate alınmalıdır. Mevcut çalışmada yapılan analizler, tüm kurumlar için tekerlek izine bağlı yol ömrünün yorulmaya bağlı yol ömründen daha fazla olduğunu

göstermektedir. Bu sonuca göre, tekerlek izine göre tasarlanan bir yol ağır trafik yüküne maruz kaldığında yorulmaya bağlı ve daha kısa sürede deforme olabilir. Aynı şekilde hafif trafığe maruz bir yol yorulmaya bağlı analiz edildiğinde gereğinden daha kalın bir kesit imalatı yapılarak kaynak israfı söz konusu olabilir.

- M-A yöntemlerin ampirik transfer modelleri analiz edildiğinde E1/E2 oranı artışına bağlı olarak farklı kurumlara ait modellerin birbirlerine yakın sonuçlar verdiği, H1/H2 oranı arttığında ise sonuçların birbirlerinden uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu durum, BSK tabakası rijitliğinin artması ve yükün esas olarak kaplama tarafından taşınması durumunda modellerin birbirlerine yakın sonuçlar vermesi şeklinde de ifade edilebilir. Buna göre ampirik transfer model sonuçlarını birbirlerinden ayırtıran ana etkenin alt tabakalarda kullanılan ve yüke bağlı non-lineer davranış sergilemesi muhtemel granüler tabakalar olduğu sonucuna varılabilir.
- Farklı kurumlara ait transfer denklemleri analiz edildiğinde hem yorulma hem de tekerlek izine bağlı modeller arasında USACE ve Shell yöntemlerinin birbirleri ile uyumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Özellikle tekerlek izine bağlı analizlerde birbirlerine yakın sonuçlar veren modellerin ortalaması alınarak bu ortalama ya yakınlık analizi yapıldığında USACE yönteminin ortalama ya en yakın ve en tutarlı model olduğu belirtilebilir.
- H1/H2 değişiminin sonuçlar üzerindeki etkisi dikkate alındığında, bu değişime en duyarlı iki yöntemin yorulma modelleri arasında AI modeli, tekerlek izi modelleri arasında TRRL modeli olduğu tespit edilmiştir. Bu modeller ile yapılan M-A tasarımlarda BSK ve temel tabakaları arasındaki orana azami ölçüde dikkat edilmesi ve bir tasarım parametresi olarak ele alınması bu çalışmanın önemli bir sonucu olarak ortaya koyulabilir.

Semboller

- (ϵ_r) : Yatay çekme birim şekil değiştirmeleri
 (ϵ_v) : Düşey basınç birim şekil değiştirmeleri
 (N_f) : Yorulmaya bağlı bozulma için gerekli yük tekrar sayısı
 (N_r) : Tekerlek izine bağlı bozulma için gerekli yük tekrar sayısı
 ($E_{yüzey}$) : Yüzey tabakası elastisite modülü
 (ν) : Poisson oranı
 (E_{temel}) : Temel tabakası elastisite modülü
 ($E_{alttemel}$) : Alttemel tabakası elastisite modülü
 (a_{temel}) : Temel tabakası izafi mukavemet katsayısı
 ($a_{alttemel}$) : Alttemel tabakası izafi mukavemet katsayısı
 (E_{taban}) : Taban zemini elastisite modülü
 (H) : Tabaka kalınlığı
 (CR) : Temas yarıçapı

Kaynaklar

- Abd Alla, E. M., (2006). The rational use of finite element method in the analysis of flexible pavements. *Journal of Engineering Sciences*, 34(4), 1185–1211.
- Adhikari, S., Shen, S. and You, Z., (2009). Evaluation of fatigue models of hot-mix asphalt through laboratory testing. *Transportation Research Record*, 2127, 36–42. <https://doi.org/10.3141/2127-05>.
- Aguib, A. A., (2013). *Flexible pavement design aashto 1993 versus mechanistic-empirical pavement design*. Master of Science, The American University in Cairo, School of Sciences and Engineering. Cairo.
- Ahmed, A. and Erlingsson, S., (2016). Viscoelastic response modelling of a pavement under moving load. *Transportation Research Procedia*, 14, 748–757. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.343>
- Behiry, A. E. A. E. M., (2012). Fatigue and rutting lives in flexible pavement. *Ain Shams Engineering Journal*, 3(4), 367–374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2012.04.008>
- Carvalho, R. L. and Schwartz, C. W., (2006). Comparisons of flexible pavement designs: AASHTO empirical versus NCHRP project 1-37A mechanistic-empirical. *Transportation Research Record*, 1947, 167–174.
- Chegenizadeh, A., Keramatikerman, M. and Nikraz, H., (2016). Flexible pavement modelling using Kenlayer. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 21(7), 2467–2479.

- Chen, Y., (2009). *Viscoelastic modeling of flexible pavement*. Doctor of Philosophy, The Graduate Faculty of The University of Akron. Ohio.
- Ekwulo, E. O. and Eme, D. B., (2009). Fatigue and rutting strain analysis of flexible pavements designed using CBR methods. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 3(12), 412–421.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2007.9690094>
- Ekwulo, E. O. and Eme, D. B., (2013). Expected traffic, pavement thickness, fatigue and rutting strain relationship for low volume asphalt pavement. *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 2(8), 62–77.
- Ghanizadeh, A. R. and Ziaie, A., (2015). NonPAS: A program for nonlinear analysis of flexible pavements. *International Journal of Integrated Engineering*, 7(1), 21–28.
- Hadi, M. N. S. and Bodhinayake, B. C., (2003). Non-linear finite element analysis of flexible pavements. *Advances in Engineering Software*, 34(11–12), 657–662.
- Hafeez, I., Shan, A., Ali, A. and Ahmed, I., (2017). Flexible pavement design evaluation using mechanistic-empirical approaches. *Technical Journal, University of Engineering and Technology* 22(2), 27–33.
- Huang, Y. H., (2004). *Pavement Analysis and Design* (2nd ed.). New Jersey: Pearson Prentice Hall.
- Lu, M. P. C. P., Bratlien, A. and Tolliver, D., (2014). *Understanding mechanistic-empirical pavement design guide (MEPDG) for North Dakota implementation*. Upper Great Plains Transportation Institute North Dakota State University. Erişim adresi, <https://www.ugpti.org/resources/reports/downloads/mpc14-274.pdf>
- Mashayekhi, M., Amini, A. A., Behbahani, H. and Nobakht, S., (2011). Comparison of mechanistic-empirical and empirical flexible pavement design procedures of AASHTO: A Case study. *5th International Conference Bituminous Mixtures and Pavements* (pp. 319–328). Thessaloniki, Greece.
- Mokhtari, A. and Nejad, F., (2012). Mechanistic approach for fiber and polymer modified SMA mixtures. *Construction and Building Materials*, 36, 381–390.
- Mousa, M. R., Abo-Hashema, M. A., Gadallah, A. A. and Mousa, R. M., (2015). Evaluation of pavement performance prediction models under different traffic and climatic conditions. *14th International Conference on Asphalt, Pavement Engineering, and Infrastructure* (pp.1–19).
- Muniandy, R., Eltaher, A. and Thamer, N., (2013). Comparison of flexible pavement performance using Kenlayer and Chev PC software program. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(9), 112–119.
- Sağlık, A. ve Güngör, A. G., (2008). *Esnek üstyapılar projelendirme rehberi*: Ankara, Karayolları Genel Müdürlüğü, 148 p (in Turkish).
- Sarkar, A., (2016). Numerical comparison of flexible pavement dynamic response under different axles. *International Journal of Pavement Engineering*, 17(5), 377–387.
<http://dx.doi.org/10.1080/10298436.2014.993195>
- Tunç, A., (2004). *Kaplama mühendisliği ve uygulamaları*. Ankara: Asil Yayın Dağıtım.
- Tunç, A., (2007). *Yol malzemeleri ve uygulamaları* (2.Baskı). Ankara: Nobel Yayınevi.
- Yoo, P. J., Al-Qadi, I. L., Elseifi, M. A. and Janajreh, I., (2006). Flexible pavement responses to different loading amplitudes considering layer interface condition and lateral shear forces. *International Journal of Pavement Engineering*, 7(1), 73–86.
<https://doi.org/10.1080/10298430500516074>
- Ziari, H. and Khabiri, M. M., (2007). Interface condition influence on prediction of flexible pavement life. *Journal of Civil Engineering and Management*, 13(1), 71–76.
<https://doi.org/10.1080/13923730.2007.9636421>

Analysis of multi-pulse modulation techniques for visible light communication systems

Görünür ışık haberleşme sistemleri için çoklu darbeleri modülasyon tekniklerinin analizi

Mehmet SÖNMEZ^{*1,a}

¹ *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 80010, Osmaniye*

• Geliş tarihi / Received: 18.04.2020 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 05.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 25.11.2020

Abstract

In this paper, a performance analysis is given for standard OPPM (Overlapping Pulse Position Modulation), W-OPPM (Wrapped OPPM) and Multilevel PPM (MPPM) schemes. The Bit Error Rate (BER) performances of modulation schemes are achieved in terms of transmission distance. From simulation results, it is shown that standard OPPM has better spectral efficiency compared to the MPPM and W-OPPM. Additionally, MPPM, W-OPPM and standard OPPM transmit a packet data during 19.29, 30.85 and 38.41us, respectively if the sample number per slot is taken as equal for modulation techniques. The methods are also designed in Field Programmable Gate Arrays (FPGA) complier Quartus to observe modulation and demodulation processes. Especially, it is achieved the practicable demodulator architectures in the paper.

Keywords: Multilevel PPM (MPPM), Overlapping PPM (OPPM), Visible light communication (VLC), Wrapped OPPM (W-OPPM)

Öz

Bu çalışmada, standart OPPM (Örtüşen Darbe Konum Modülasyonu), Sarılı OPPM ve Çok seviyeli PPM şemaları için bir performans analizi verilmiştir. Modülasyon şemalarının Bit Hata Oranı (BHO) performansları iletim mesafesine göre elde edilmiştir. Simülasyon sonuçlarından, MPPM'in OPPM ve W-OPPM den daha iyi bir performansa sahip olduğu görülmektedir. W-OPPM ve MPPM ile karşılaştırıldığında, standart OPPM daha iyi spektral verimliliğe sahiptir. Ayrıca slot başına örnek sayısı modülasyon yöntemleri için eşit alınır; MPPM, W-OPPM ve standart OPPM bir paket veriyi 19.29, 30.38 ve 38.41 us süresince iletir. Modülasyon ve demodülasyon süreçlerinin gözlemlenmesi için yöntemler ayrıca Alanda Programlanabilir Kapı Dizileri (FPGA) derleyicisi Quartus'ta tasarlanmıştır. Çalışmada özellikle, uygulanabilir demodülatör mimarileri elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çok seviyeli PPM (MPPM), Örtüşen PPM (OPPM), Görünür ışık haberleşmesi (GİH), Sarılı OPPM (W-OPPM)

*a Mehmet SÖNMEZ; mehmetsonmez@osmaniye.edu.tr, Tel: (0328) 827 10 00, orcid.org/0000-0002-6025-3734

1. Introduction

In recently, the Optical Wireless Communication (OWC) has become popular communication system. Hence, the optical communication systems have taken very attention from many researchers during the decades (Mao et al., 2017; Ray et al., 2015). Especially, the visible light communication system is one of the most significant candidates for optical transmission at the moment. Compared with the other optical systems, the VLC systems provide both (Light Emitted Diode) LED lighting and data transmission at the same time. To ensure the efficient data transmission, the VLC systems support the short-range wireless communication contrast to Radio Frequency (RF) communication. It is one of the most important disadvantages of VLC systems.

The modified transmission schemes have been required for VLC since it is topical communication system. The Pulse Position Modulation scheme is one of the most preferred techniques hence, various PPM schemes are improved for optical communication systems (Mohammed and Badawi, 2018). Recently, the variable pulse position modulation (VPPM) was proposed to provide the dimming level of LED (Lee and Park, 2011). The scheme was improved to provide multilevel data transmission hence it is referred as M-ary VPPM (Yoo et al., 2015). The providing of dimming level is very significant for visible light communication systems due to energy efficient. Therefore, a dimming method, which is named as Variable On-Off Keying, is improved for OOK modulation scheme which is one of the most basic transmission schemes (Lee and Park, 2011). In order to provide higher bandwidth efficiency compared to the traditional PPM, the Multilevel PPM scheme is proposed (Ghassemlooy et al., 2012). For instance, $\binom{5}{2}$ MPPM scheme has two filled slots among the five slots hence, the ten conditions can be defined by $\binom{5}{2}$ MPPM. In M-ary PPM, the M can be expressed as 2^n compared with Multilevel PPM. The n indicates bits number into one symbol. Additionally, M-ary PPM uses only one filled slot of which position is determined by symbol value.

The Overlapping PPM (OPPM) method is proposed to increase the filled slot number during one bit period (Ghorban Sabbagh and Molavi Kakhki, 2013). The method is improved to achieve higher throughput compared to traditional OPPM. The advanced Overlapping PPM is presented as differential OPPM (Ohtsuki et al., 1994). In order

to reduce symbol error rate compared to OOK and PPM, Wrapped OPPM (W-OPPM) technique advanced for optical wireless systems (Sabbagh and Kakhki, 2014). Recently, the Variable OPPM is proposed to ensure dimming level of OPPM for VLC systems (Chizari et al., 2017). Moreover, many papers were proposed to digital architectures for VLC systems (Jeong et al., 2014; Shi et al., 2020; Sönmez, 2017, 2018a).

In this paper, we give a performance comparison of OPPM, W-OPPM and MPPM techniques. In simulation environment, the OPPM, W-OPPM and MPPM schemes are compared in terms of BER performance. The BER performance is obtained in terms of transmission distance. Form simulation results, it is shown that the $\binom{5}{2}$ MPPM technique has better BER performance compared to W-OPPM and OPPM. Therefore, $\binom{5}{2}$ MPPM technique increases the distance between the transmitter and receiver. Three methods are achieved in FPGA complier Quartus. The demodulator architectures have complex structures due to providing synchronization while the transmitter structure is simply obtained.

The paper is organized as follows: First, in section 2 it is given theoretical foundation of modulation techniques. Then, the section 3 gives simulation results. Finally, Section 4 is devoted to conclusions.

2. The theoretical analysis of OPPM and multilevel PPM

In this section, the theoretical expressions are given for OPPM and $\binom{5}{2}$ MPPM scheme. The OPPM scheme can be obtained by using several filled slot while $\binom{5}{2}$ MPPM scheme uses two filled slots among five slots. The Table-1 shows the codewords of OPPM and $\binom{5}{2}$ MPPM techniques in terms of data bits.

The OPPM uses three filled slots according to table while the multilevel PPM utilizes two filled slots among the five slots. Both OPPM and Multilevel PPM rotates their conditions over one slot. Compared with standard PPM, the MPPM consists of 5 slots for this condition. They transmit three bits per symbol. However, the MPPM has better advantage in terms of bandwidth efficiency (Ghassemlooy et al., 2012).

Table 1. Codewords for Modulation Techniques

Data Bits	Standard PPM (8-PPM)	Standard OPPM	Wrapped OPPM	$\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM
000	10000000	1110000000	11100000	11000
001	01000000	0111000000	01110000	10100
010	00100000	0011100000	00111000	10010
011	00010000	0001110000	00011100	10001
100	00001000	0000111000	00001110	01100
101	00000100	0000011100	00000111	01010
110	00000010	0000001110	10000011	01001
111	00000001	0000000111	11000001	00110

Considering filled and empty slots for standard OPPM, the number of codeword can be written by,

$$Q = n - w + 1 \tag{1}$$

where, Q, n and w indicate the number of valid codeword, total slot number and filled slot number, respectively (Gancarz et al., 2015). The Q, n and w are equal to 10, 5 and 2 for $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM while they get 8, 10 and 3. The OPPM and MPPM signals are demodulated by estimating filled slots at the receiver side hence, the integration process is utilized to compare to slots. The demodulation process may be better simple compared with MPPM since filled slots are serially placed in

$$I_{MPPM}(i; j) = \int_{(i-1)T_s}^{iT_s} S_{MPPM}(t)d(t) + \int_{(j+1)T_s}^{(j+2)T_s} S_{MPPM}(t)d(t) \tag{4}$$

where, $I_{MPPM}(i; j)$, and T_s are presented as integral value and slot time. The slot time T_s can be determined as dividing bit period T_B by slot number. The i and j, which get the values of 1, 2 and 3, can be used to indicate first and second filled slots, respectively. For instance, 01100 MPPM

$$I_{OPPM}(k) = \int_{kT_s}^{(k+3)T_s} S_{OPPM}(t)d(t) \tag{5}$$

where, $I_{OPPM}(k)$ and k present the output of integrator and slot indicator, respectively. According to Table-1, the OPPM signal has three filled slots hence, the filled slots must be detected

OPPM scheme. The received signals can be expressed by,

$$S_{OPPM}(t) = m_{OPPM}(t) + n(t) \tag{2}$$

$$S_{MPPM}(t) = m_{MPPM}(t) + n(t) \tag{3}$$

where, $S_{OPPM}(t)$ and $S_{MPPM}(t)$ are defined as received OPPM and MPPM signal, respectively. The signals are given by adding $n(t)$ noise signal to modulated signals which are given as $m_{OPPM}(t)$, $m_{MPPM}(t)$ in Eq. (2) and (3). In demodulation process, received signals must be passed through an integrator. The integration process of MPPM signal can be given as follows

signal can be integrated by using $i=2$ and $j=1$. The data bits are determined in terms of maximum integral value which is calculated among 8 integral values. Similarly, the integration process of OPPM signal can be written by,

by using boundary of integrator. The number of total and filled slot are ten and three, respectively. Therefore, the integration of three slots are used to determine the data symbols.

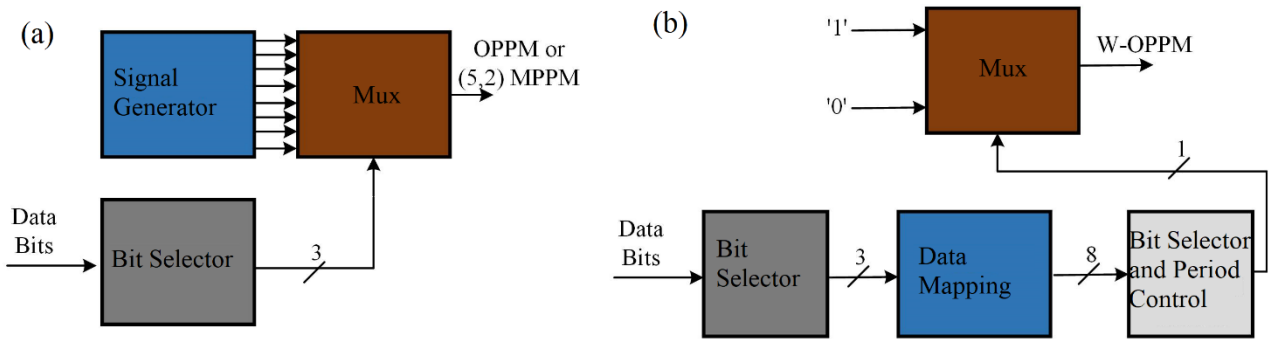


Figure 1. (a)The standard modulator architecture for OPPM and $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM (b) Serial block based architecture for W-OPP (Sönmez, 2018b)

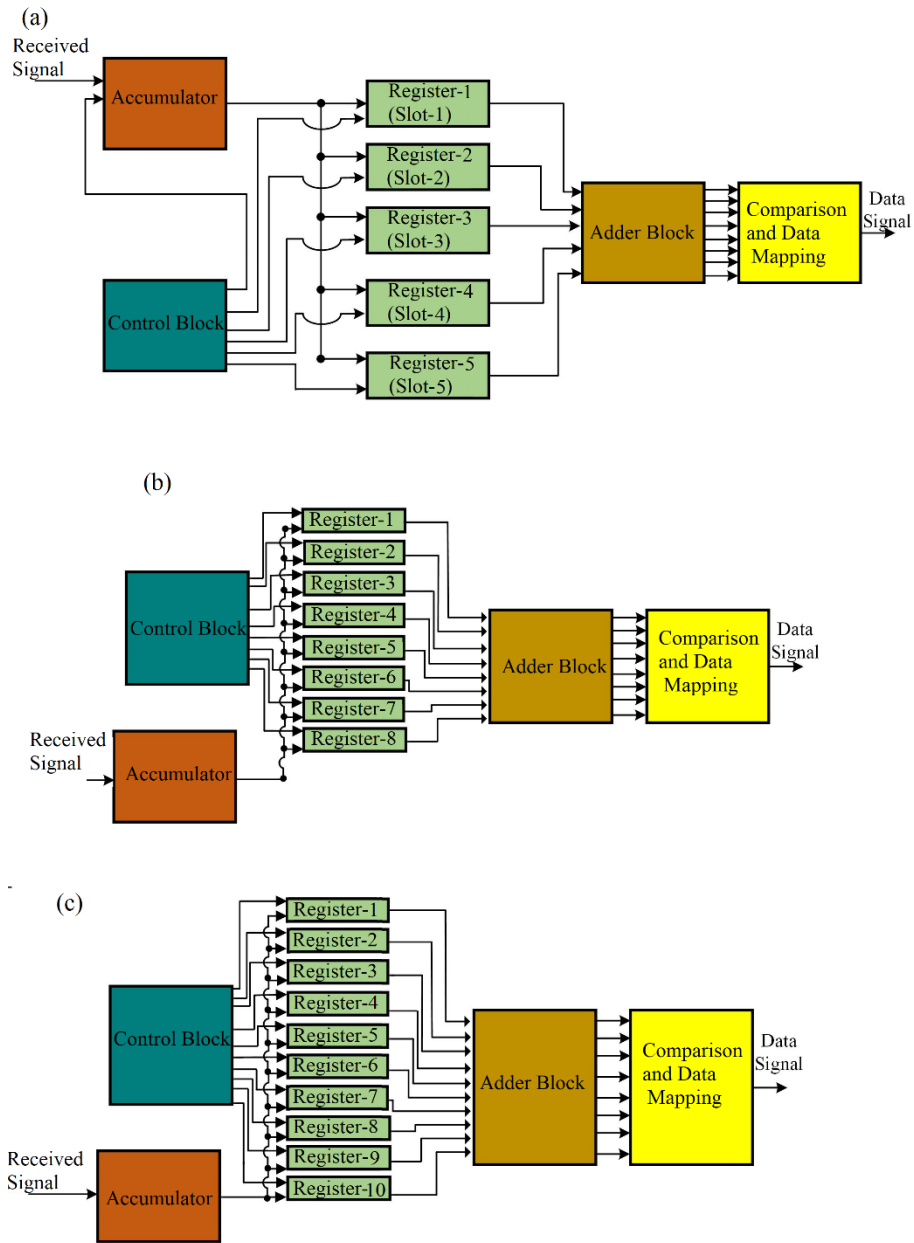


Figure 2. (a)The Demodulator Architecture of $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM (b) The Demodulator Architecture of WOPP (c) The Demodulator Architecture of OPPM

The modulator schemes can be obtained by using mux based architectures. In this section, we give both modulator and demodulator structures for OPPM and $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM signals. In Figure 1, we give transmitter architectures for W-OPPM, OPPM and MPPM schemes. According to Figure 1, the data bits are selected by using bit selector block. The output of bit selector consists of three bits which are presented as data symbol. The modulated signal can be generated in terms of data symbol at output of mux. In Figure 1 (b), the data mapping is used to avoid eight signals. The T_s symbol period is determined by the period control block. The input of mux is logical '0' and logical '1'.

Figure 2 shows a demodulator architecture which is designed for $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM signals. The demodulator architecture consists of accumulator, control, register, adder and comparison blocks. The accumulator block acts as an integrator (Sönmez, 2018a). The $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM has five slots length according to Table 1 hence, the five register block is used to save the values of integral, all of which belong to separate slot. It is must be obtained eight integral results achieve the data signal. The results of integral are compared to each other in the last stage which is presented as comparison and data mapping block in the figure. For instance, the received signal has the characteristic of "10001" signal. In this case, the data signal must be determined as "011" without using gray coding. According to demodulation process, it is must be get integrals of all slots. The accumulator adds to received signal with its output value. Thanks to control block, the output of accumulator is deleted at each T_s period. Additionally, the control block activates one of the register blocks at each T_s period. Therefore, a summation value is stored in the register block. For "10001" signal, the biggest summation value must be stored in Register-1 and Register-5 if noise condition is neglected. Afterwards, the adder block adds to two values. The last stage decides data signal by comparing the outputs of adder block.

In Figure 2 (b) and (c), it is shown the architectures of W-OPPM and standard OPPM schemes. Similarly, they uses register block to compare the integration values of slots. The number of register is determined by slot number. Therefore, the W-OPPM and standard OPPM use eight and ten registers, respectively. The functions of other blocks are mentioned in previous paragraph.

3. The simulation results

In this section, we give simulation results of modulation schemes. The simulations are obtained by relating the architectures as mentioned in previous section. Each modulation scheme is lengthily analyzed to observe the variety among architectures. Moreover, the methods are compared them to each other in terms of bit error rate performance.

Figure 3 (a) shows the simulation results for $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM in FPGA compiler Quartus. The *t_data_signal*, *e_bit*, *r_data_signal*, *clear_sig*, *MPPM* and *Slot-(1-5)* indicate transmitted data signal, encoded bits, estimated data signal, clear signal of accumulator, MPPM and output of registers, respectively. A mux based structure is used to generate the $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM signal. The *e_bit*, can be considered as selector input of mux block. The input of mux block consists of eight signals which are depicted as 000-111 in simulation, since there are eight conditions. According to selector input of mux block, the MPPM signal is generated by using one of the eight signals. For example, first symbol consists of "010" bits. The MPPM signal must be coded as 10010 according to codeword table which is given in Table-1. This condition is shown in the Figure 3 (a). The slot-1 registers the integration value of first slot at receiver side while the slot-4 registers the integration value of fourth slot. The 48 samples are received over one slot. Due to considering the dimming system, one sample is coded 20 decimal value. The estimated symbol is "010" at the receiver side since the maximum value is obtained by adding slot-1 and slot-4. The Figure 3 (b) and (c) shows simulation results of W-OPPM and OPPM, respectively. We use 30 samples over one slot cycle for both simulations. According to Figure 3 (b), the W-OPPM signal is obtained by using first, second and last slots. Moreover, the *clear_sig* clears the accumulator at each slot period. The W-OPPM uses eight slots while standard OPPM signal is transmitted by using 10 slots. Thanks to data mapping, the standard W-OPPM signal is generated. Therefore, *e_bit* presents the output of bit selector. The selector input of mux consists of one bit for W-OPPM. In Figure 3, the slot (1-10) and slot (1-8) indicate the outputs of registers. For architectures, Figure 3 shows that the transmitted bits *t_data_signal* could be estimated as *r_data_signal* at the receiver side.

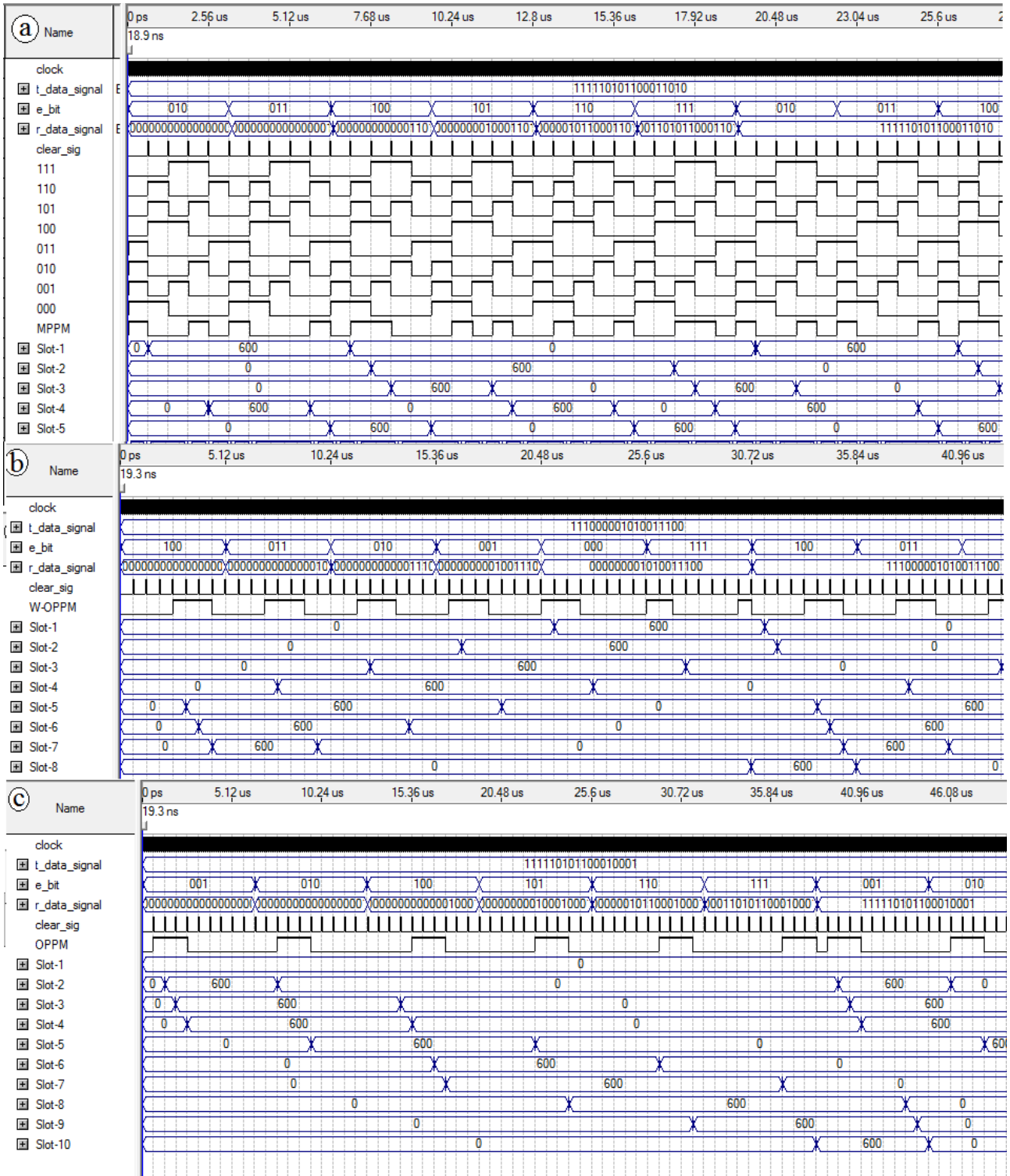


Figure 3. (a) The simulation result for $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM (b) The simulation result of W-OPPM (c) The simulation result for OPPM

MPPM, W-OPPM and standard OPPM transmit a packet data during 19.29, 30.85 and 38.41us, respectively if the sample number per slot is taken as equal for modulation techniques. A power spectral density comparison is given in Figure 4.

According to results, standard OPPM has better spectral efficiency compared to the $\left(\frac{5}{2}\right)$ MPPM and W-OPPM. The spectral analysis is obtained by taking same sample number per slot.

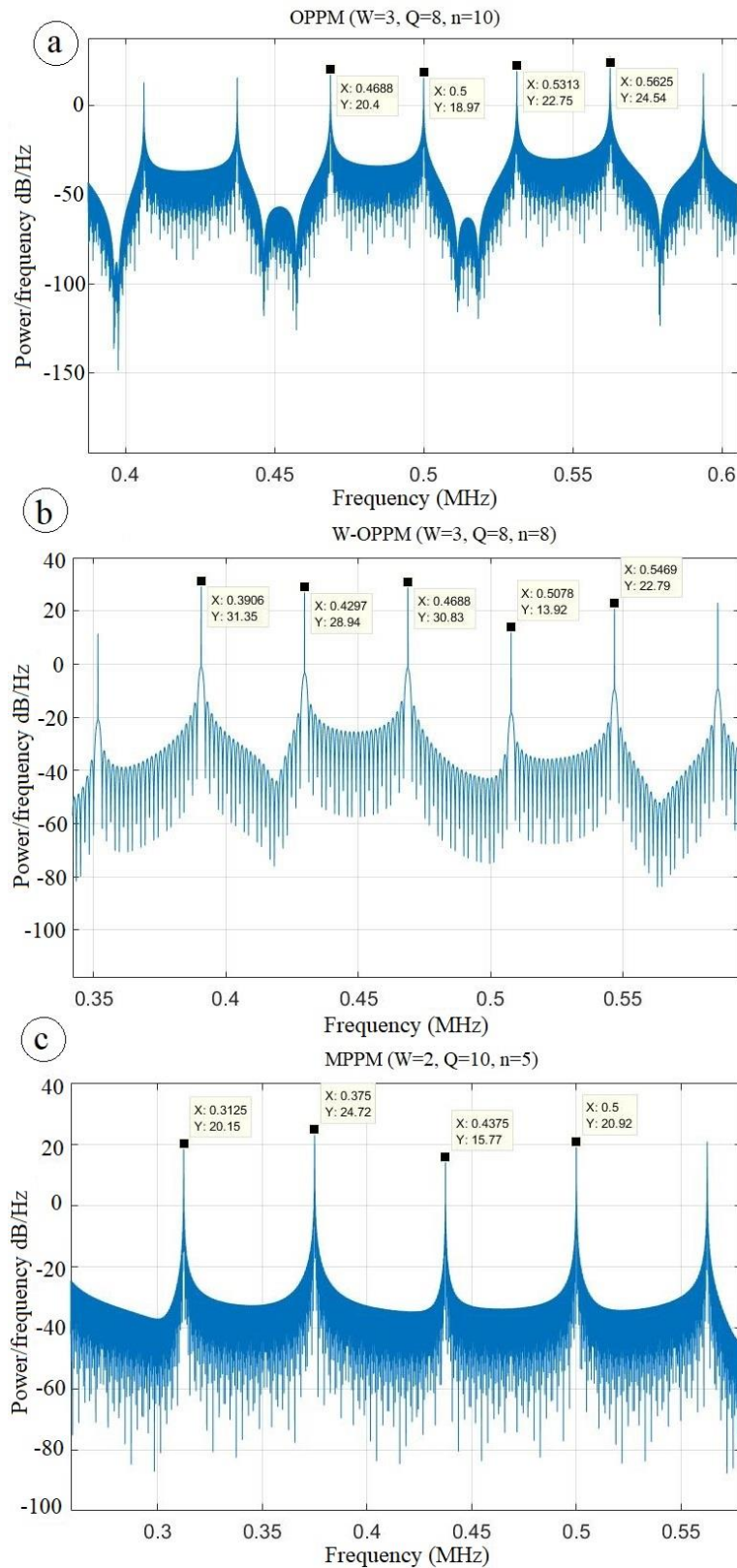


Figure 4. (a) Power Spectral Density of OPPM. (b) Power Spectral Density of W-OPPM. (c) Power Spectral Density of MPPM

4. Conclusions

In this paper, multiple-pulse modulation schemes are investigated in terms of bit error rate performance and FPGA based-design for visible

light communication systems. Compared with MPPM and W-OPPM, the OPPM modulation scheme has better spectral efficiency. Moreover, the transmission schemes are designed in FPGA compiler Quartus. Specifically, the demodulator

architectures of systems are very complex compared to their modulator schemes. In future works, it may be improved the demodulator schemes of OPPM and MPPM.

References

- Chizari, A., Jamali, M. V., Abdollahramezani, S., Salehi, J. A. and Dargahi, A. (2017). Visible light for communication, indoor positioning, and dimmable illumination: a system design based on overlapping pulse position modulation. *Optik*, 151, 110–122.
- Gancarz, J. E., Elgala, H. and Little, T. D. C. (2015). Overlapping PPM for band-limited visible light communication and dimming. *Journal of Solid State Lighting*, 2(3), 1-9.
- Ghassemlooy, Z., Popoola, W. and Rajbhandari, S. (Ed.). (2012). *Optical wireless communications: system and channel modelling with MATLAB®*. Florida: CRC Press.
- Ghorban S. A. and Molavi K. M. (2013). Capacity analysis of asynchronous optical CDMA systems utilizing wrapped OPPM: multiple access interference limited case. *Journal of Lightwave Technology*, 31(15), 2613–2620.
- Jeong, J. D., Lim, S. K., Jang, I. S., Kim, M. S., Kang, T. G. and Chong, J. (2014). Novel architecture for efficient implementation of dimmable VPPM in VLC lightings. *ETRI Journal*, 36(6), 905–912.
- Lee, K. and Park, H. (2011). Modulations for visible light communications with dimming control. *IEEE Photonics Technology Letters*, 23(16), 1136–1138.
- Mao, L., Li, C., Li, H., Chen, X., Mao, X. and Chen, H. (2017). A mixed-interval multi-pulse position modulation scheme for real-time visible light communication system. *Optics Communications*, 402, 330–335.
- Mohammed, N.A. and Badawi, K.A. (2018). Design and performance evaluation for a non-line of sight VLC dimmable system based on SC-LPPM. *IEEE Access*, 6, 52393–52405.
- Ohtsuki, T., Sasase, I. and Mori, S. (1994). Differential overlapping pulse position modulation in optical direct-detection channel. *1994 International Conference on Communications* (pp. 680–684). New Orleans.
- Ray, I., Sibley, M.J.N. and Mather, P.J. (2015). Spectral characterisation of offset pulse position modulation. *IET Optoelectronics*, 9(6), 300–306.
- Sabbagh, A. G. and Kakhki, M. M. (2014). Performance analysis of two-level asynchronous optical CDMA systems utilizing wrapped OPPM. *Journal of Lightwave Technology*, 32(1), 122–129.
- Shi, J., Hong, Y., Deng, R., He, J. and Chen, L.-K. (2020). Real-time software-reconfigurable hybrid in-house access with OFDM-NOMA. *IEEE Photonics Technology Letters*, 32(7), 379–382.
- Sönmez, M. (2018a). Simplified and accelerated PPM receivers for VLC systems. *IET Optoelectronics*, 12(1), 36–43.
- Sönmez, M. (2018b). New technique for W-OPPM transmission scheme. *IMSEC 2018* (pp. 1378–1379). Adana.
- Sönmez, M. (2017). Overlapping PPM scheme with adjustable parameters for visible light communication systems. *2017 International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium (IDAP)* (pp. 1–4). Malatya.
- Yoo, J. H., Kim, B. W. and Jung, S. Y. (2015). Modelling and analysis of m-ary variable pulse position modulation for visible light communications. *IET Optoelectronics*, 9(5), 184–190.

Mikroalg yağının lipaz katalizli hidroliz tepkimesine etki eden proses parametrelerinin istatistiksel yöntemle optimizasyonu

Statistical optimization of hydrolysis reaction process parameters by lipase catalysis of microalgae oil

Togayhan KUTLUK*

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli

• Geliş tarihi / Received: 06.04.2020 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 21.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 26.11.2020

Öz

Birçok endüstriyel tesisin hammadde kaynağı olarak kullanılan yağların hidrolizi önemli bir kimyasal prosestir. Yağ asitleri yenilenebilir kaynaklardan üretilen yağların hidrolizi ile sentezlenir. Son yıllarda bitkisel ve hayvansal yağlara alternatif mikroalglerden elde edilen yağların hammadde kaynağı olarak kullanılması giderek yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada Design Expert bilgisayar programı yardımı ile *Chlorella protothecoides* mikroalg yağının Noopazyme lipazı katalizöründe hidroliz tepkimesine etki eden parametrelerin (lipaz miktarı, sıcaklık, yağ/su (g/g)) etkileri incelenerek yüksek dönüşümle serbest yağ asitleri (SYA) elde etmek amacı ile optimizasyonu yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek SYA içeriği (%98), lipaz miktarı %15, yağ/su oranı (g/g) 0.20 ve sıcaklık 55°C olduğu koşullarda elde edilmiştir. Ayrıca Noopazyme lipazının 4 kez tekrar kullanılması sonucunda aktivitesinin %40'ını kaybettiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Alg yağı, *Chlorella protothecoides*, Hidroliz, Lipaz, Yanıt yüzey yöntemi

Abstract

Hydrolysis of oils used as the raw material source of many industrial plants is an important chemical process. Fatty acids are synthesized by hydrolysis of oils produced from renewable sources. In recent years, the use of oils derived from microalgae as an alternative to vegetable and animal oils has become commonly increasing. In this study, the effects of the parameters (lipase amount, temperature, oil / water (w/w)) of *Chlorella protothecoides* microalgae oil were analyzed to obtain high conversion of free fatty acids with the Design Expert computer program. As a result of the experimental studies, the highest FFA content (98%) was obtained under the conditions where lipase amount was 15%, oil/water ratio (g/g) 0.20 and temperature was 55°C. In addition, as a result of 4 reuse of Noopazyme lipase, it was determined that it lost 40% of its activity.

Keywords: Algae oil, *Chlorella protothecoides*, Hydrolysis, Lipase, Response surface methodology

* Togayhan KUTLUK; togay71@gmail.com, Tel: (0262) 3033526, orcid.org/0000-0001-7249-9902

1. Giriş

Son zamanlarda hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilen katı ve sıvı yağların üretimi ve bu yağların kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen ürünlerin (serbest yağ asitleri ve gliserin) endüstriyel boyutlarda üretimi için araştırmalar hız kazanmıştır. Katma değeri yüksek çok sayıda ürünün üretimleri için de yağ asitlerine gereksinim duyulmaktadır. Bunlar, yapıştırıcılar, özel yağlayıcılar, şampuanlar ve diğer kozmetik ürünlerdir. Bitkisel ve hayvansal yağlardan başlıca kozmetik ve diğer birçok endüstriyel alanda kullanılan serbest yağ asitleri ve gliserinin sentezlenmesi için başlıca işlem hidrolizdir. Yağların yapısına su molekülleri katılarak bir katalizör (kimyasal veya enzim) yardımı ile yapı birimleri olan yağ asitleri ve gliserol molekülüne dönüştürülmesi işlemine hidroliz denilmektedir.

Hidroliz ile üretilen serbest yağ asitleri, kısa zincirli alkoller (metanol veya etanol) ve dallanmış ya da uzun zincirli alkoller (trimetilolpropan veya stearyl alkol) ile tepkimeye sokularak farklı fiziksel özelliklere sahip esterler sentezlenebilmektedir. Esterleşme tepkimeleri sonucunda ester ve su molekülleri açığa çıkmaktadır. Bu tepkime esterlerin üretimi için gereklidir. Çünkü ester üretiminde serbest yağ asitlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proses ile bitkisel yağlar, endüstriyel gres kalıntıları, atık pişirme yağları, rafine sıvı ve katı yağ yan ürünleri ve hatta son yıllarda mikroalglerden ya da makroalglerden elde edilen yağlar hammadde olarak kullanılabilir (Chu vd.,2003; Zenevics vd., 2016).

Kimyasal katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen geleneksel yağ hidrolizi, yüksek sıcaklık ve basınçta (250°C ve 70 bar) yapılmaktadır (Murty vd., 2002). Yüksek basınç ve sıcaklık nedeni ile tepkime esnasında istenmeyen yan tepkimeler ortamdaki maddelerin oksidasyonuna, serbest yağ asitlerinin dehidrasyonuna veya trigliseritlerin esterleştirilmesine yol açarak yağların ve yağ asitlerinin yapılarının bozulmasına neden olabilmektedir. (Murty vd., 2002; Rooney ve Weatherley, 2001). Fakat lipazlar tarafından katalizlenen hidroliz tepkimeleri, enerji tasarrufu sağlamak için daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilirler. Lipazlar, yapıları gereği tek bir tepkimeyi katalizlerler. Bu özelliği ve ılımlı koşullarda çalışabilmeleri nedeniyle daha az tepkime yan ürünü oluşurken yüksek kalitede ürünler elde edilebilir (Murty vd., 2002; Castro vd., 2004; Hasan vd., 2009; Sharma vd., 2009). Son yıllarda, araştırmacıların ve büyük ölçekli

endüstrilerin (Deterjan, yağ, biyodizel ve yağlama yağı üretim tesisleri) lipazlara olan ilgisi geniş uygulama alanları, yüksek seçicilikleri, aynı zamanda ılımlı işletme koşulları nedeni ile giderek artmaktadır (Neena, 1997; Yadav ve Borkar, 2009; Yadav vd., 2008; Yadav ve Devi., 2004). Lipazlar varlığında katalizlenen yağların hidroliz tepkimeleri sonucunda yüksek saflıkta mono-di-tri gliseritler ve aynı zamanda geniş endüstriyel uygulama alanına sahip gliserol ılımlı koşullarda üretilebilmektedir. Lipazlar, ara yüzey enzimleri olmaları nedeni ile hidroliz tepkimelerinde yağ-su ara yüzeyinde oldukça aktiftirler (Yan vd., 2011; Maruyama vd., 2000). Hidroliz tepkimelerinde seçiciliği ve ürün verimini arttırmak için lipazların kullanımı oldukça uygundur (Sharma vd., 2012). Sonuç olarak lipaz katalizli hidroliz tepkimesi geleneksel kimyasal katalizli tepkimeler ile karşılaştırıldığında tepkime sıcaklıkları ve basınçlarında önemli ölçüde azalma sağlarken elde edilen ürün kalitesi de oldukça üstündür. Ekonomik olarak uygulanabilir bir performansta ürün elde edilebilmesi nedeni ile “yeşil kimya” tanımına uygun ve sürdürülebilir teknolojiler için önemli bir proses olacağı düşünülmektedir.

Literatürde lipaz katalizli alg yağının hidroliz tepkimesine etki eden parametreleri detaylıca inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bahadi vd., (2020) yaptıkları çalışmada potasyum hidroksit (KOH) katalizörlüğünde palmye çekirdeği yağının hidrolizine etki eden parametreleri istatistiksel yöntemle incelemişler ve %98 SYA içeriğine yaklaşık 2 saat tepkime süresi, 1.77 molar KOH derişimi, 70°C tepkime sıcaklığında ulaştıklarını rapor etmişlerdir. Hung vd., (2018) yaptıkları çalışmada bitkisel gac yağının lipaz katalizli hidroliz tepkimesine etki eden parametrelerini araştırmışlar ve deneysel çalışmalar ve optimizasyon sonucunda en yüksek SYA dönüşümünü (%94.16) 38°C derece tepkime sıcaklığında, %13.8 enzim varlığında 8 saatte elde ettiklerini belirtmişlerdir. Chen vd., (2014) keten tohumu yağının lipaz katalizli hidrolizi tepkimesine etki eden parametreleri araştırmışlar ve en yüksek SYA dönüşümünü (%93) yağ/su oranı 0.9 ve lipaz miktarı % 1.2 olduğu durumda belirlemişlerdir. Literatürde yapılan çarpıcı çalışmalar neticesinde lipaz katalizli hidroliz tepkimesinin ılımlı koşullarda yüksek hidroliz verimi ile gerçekleştiği vurgulanmaktadır (Chen vd., 2014).

Hammadde kaynağı olarak kullanılan geleneksel yağların yerine mikro alglerin kullanılması araştırmacıların son yıllardaki ilgi odağı olmuştur. Oldukça yüksek fotosentez potansiyeli ve

karbondioksit tutma özelliği olan mikro alglerin yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Endüstriyel uygulamanın başlıca biyoteknolojik potansiyeli, alg biyokütlesinin temiz bir biyoyakıt kaynağı olarak görülmesidir. Temel bileşimleri proteinlerden, lipitlerden ve karbohidratlardan oluşan doğada tanımlanmış binlerce alg türü bulunur (Altın, 2017). Mikroalglerin türleri ve yetiştirme koşullarına göre yağ içerikleri %10-50 arasında değişim göstermektedir. Mikroalg yetiştirilmesi için geniş tarım arazilerine gerek duyulmaması da bir diğer avantajıdır. Bu özelliklerinden dolayı mikroalgler, endüstride (biyoyakıt üretimi, gıda, kozmetik, ilaç, vb.) ucuz ve doğal bir hammadde kaynağı olarak değerlendirilebilir. Mikroalg yağının Noopazyme katalizörü varlığında enzimatik hidrolizine etki eden tepkime parametreleri (lipaz miktarı, sıcaklık, yağ/su (g/g)) yüksek verimle serbest yağ asitleri elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tepkime Design Expert 7.0.0 paket programı ile Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarımı (CCD: Central Composite Design) kullanılarak modellenmiştir. Yanıt Yüzey Yöntemi, matematiksel ve istatistiksel analizler çerçevesinde problemin modellenmesi ve çözümlenmesini sağlarken çeşitli parametre ve değişkenlerin de bu sonuçlara olan etkilerini belirlememizi sağlar. Bu kapsamda amaç, kullanılan değişkenlerin (girdi değişkenleri veya faktörler) etkilediği yanıtın (çıkı değişkenleri) iyileştirilmesidir. Bu yöntem, ikinci dereceden bir yüzeyin belirlenerek uyumlaştırılması için uygundur ve en az sayıda deney ile etkin parametrelerin belirlenerek kesinleştirilmesine yardım ederken değişkenler arasındaki etkileşimi de analiz eder. Tepkime parametrelerinin hidroliz verimi üzerindeki etkilerinin tanımlanması için, programın önerdiği CCD'ye dayalı olarak seri deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlar programa tanımlanarak Denklem 1'e göre program tarafından değişkenlerin kodlanmış değerleri belirlenmiştir.

$$xi = \frac{xi - xo}{\Delta x} \quad (1)$$

Burada, xi - i değişkeninin kodlanmış değeri, Xi - kodlanmamış i'inci değeri, Xo test değişkeninin kodlanmamış değeri ve i merkez noktasıdır. Bir ikinci mertebeden polinom denklemi; bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak hidroliz verimini (Y) ve aslında Denklem 2'yi ifade eder.

$$Y = bo + \sum_{i=1}^k biXi + \sum_{i=1}^k bijXi^2 + \sum_{i_1 < j}^k \sum_j^k b_{i_1 j} Xi Xj + e \quad (2)$$

Burada Y, tepki faktörüdür (% serbest yağ asidi içeriği) ve i ve j sırasıyla doğrusal ve ikinci dereceden katsayıları temsil etmektedir. Denklemde bo, kesişim, bi birinci dereceden model katsayısı, k faktörlerin sayısı ve e'nin rastgele bir sayı olduğu bilinmektedir.

Regresyon analizi, yanıt fonksiyonunu bir ikinci dereceden polinomu belirlemek ve tahmin edebilmek için yapılmıştır. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilerin regresyon analizi ve regresyon denkleminin katsayı değerinin tahmin edilmesi program yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Modelin yeterliliği varyans analizi (ANOVA) kullanılarak belirlenmiştir. Test değişkenlerinin serbest yağ asidi içeriği üzerindeki bireysel ve etkileşimli etkilerini açıklamak için program tarafından tepki yüzeyleri oluşturularak yorumlanmıştır (Russel, 2009).

Bu çalışmada bitkisel ve hayvansal yağlara alternatif olarak kullanılması öngörülen *Chlorella protothecoides* mikroalg yağının enzim katalizli çevre dostu hidroliz prosesi ile işlenerek serbest yağ asitleri üretilmesi ve hidroliz tepkimesine etki eden önemli parametrelerin (lipaz miktarı, sıcaklık, yağ/su (g/g)) tespit edilmesi ve iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç ile hidroliz tepkimesine etki eden parametreler ve bu parametreler arasındaki etkileşimleri ortaya koyabilmek için istatistiksel deney tasarımı uygulanarak sonuçların optimizasyonu sağlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda yüksek içerikte serbest yağ asitleri elde edilmiş ve serbest yağ asidi profili belirlenmiştir. Ayrıca tepkimelerde katalizör olarak kullanılan ticari tutuklanmış lipaz Noopazyme'in tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. Gereç ve yöntem

2.1. Malzemeler

Hidroliz tepkimesi araştırmalarında kullanılan alg yağı (*Chlorella protothecoides*) Soley firmasından hibe edilmiştir. Ticari tutuklanmış lipaz katalizörü Noopazyme, Novozyme firmasından hibe edilmiştir. Analizlerde kullanılan ve adı geçen diğer kimyasallar (NaOH %99, n-Hekzan %99), Merck firmasının Türkiye temsilcisinden satın alınmıştır.

2.2. Serbest yağ asitleri sentez tepkimeleri

Mikroalg yağından lipaz katalizli hidroliz tepkimesi ile serbest yağ asitleri (SYA) üretilmesi amacı ile tepkimeye etki eden en önemli faktörler (yağ/su oranı (0.05-0.20 %g/g), lipaz miktarı (%))

0.15-0.50 (%g yağa göre)), sıcaklık (30-55°C), karıştırma hızı) araştırılmıştır. Tepkimeler INNOVA 40 marka soğutuculu çalkalamalı inkübatörde 25ml'lik ağzı kapalı erlenlerde eş zamanlı gerçekleştirilmiştir. Her tepkime için 3g yağ temel alınarak diğer reaktanlar ve katalizör miktarları hesaplanmıştır. Her tepkime için 3g yağ temel alınmasının nedeni küçük hacimli seri tepkimeler yaparak elimizde bulunan kısıtlı hammaddenin etkin bir şekilde kullanılabilmesi içindir. Aynı zamanda tüm deneylerde tepkime hacmini sabit tutarak ölçek büyütme veya küçültme işleminden gelecek olan olası hataların önüne geçmek içindir. Tepkime süresi 24 saat, karıştırma hızı 400 dev/dk'dır.

2.3. Yağ asidi içeriği ve profilinin belirlenmesi

Serbest yağ asidi profili, alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve 30m x 320µm x 0.25µm kapiler kolon (CARBOWAX 20M) ile Agilent 7820 A model gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Dedektör sıcaklığı 280°C ve split oranı 1:50'dir. Kolon sıcaklığı, 50°C'de 1 dakika beklemeden sonra dakikada 25°C/dk artışla 200°C'ye 3°C/dk artışla 230°C'ye ulaşılarak bu sıcaklıkta 18 dakika bekletilerek 40°C/dk artışla 280°C'ye çıkılarak ve bu sıcaklıkta da 3 dakika kalacak şekilde ayarlanmıştır. Helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Cihaza enjekte edilecek örnek için yağların metil esterleri haline getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla 0.1 gram yağ örneği, 20ml'lik cam tüp içerisine tartılarak ve üzerine 10ml n-hekzan ilave edilerek çözülmüştür. Daha sonra üzerine 2N potasyum hidroksit çözeltisinden 100µl eklenip, yarım dakika kadar vortekslenmiştir. Karışım santrifüj edilerek (5000 rpm, 5 dk) üst fazdan alınan 1µl örnek ile cihaza enjeksiyon yapılmıştır (David vd., 2005).

$$\frac{U}{m_{genzim}} = \frac{(\text{Örnek, } ml_{harcanan} - \text{şahit, } ml_{harcanan})_{(NaOH)} \times [NaOH] \times 1000}{(m_{enzim}, mg) \times t} \quad (3)$$

2.6. Yanıt yüzey yöntemi uygulanarak lipaz katalizli hidroliz tepkime parametrelerinin modellenmesi ve optimize edilmesi

Noopazyme varlığında gerçekleştirilen hidroliz tepkimesine etki eden üç önemli faktör (lipaz miktarı, sıcaklık, yağ/su (g/g)) yapılan ön deneyler sonucunda bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Tepkime süresi 24 saat, karıştırma hızı 400 dev/dk. olarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin birleşmiş etkileri incelendiğinde, serbest yağ asidi dönüşümü ampirik modeli geliştirmek için

2.4. Biyokatalizörün tekrar kullanılabilirliği

Hidroliz tepkimesi sonucunda ürünler santrifüj (6000dev/dk, 10dk) yardımı ile tepkime ortamından ayrılmıştır. Santrifüj sonucunda üst faz serbest yağ asitleri ve gliserin içermektedir. Gliserin fazı beyaz görünümündedir. Alt fazda olan lipazlar ayrıldıktan sonra 3 kez 5ml'lik enjektör yardımı ile %99 saflıkta n-hekzan ile yıkanarak petri kabına aktarılmıştır. Lipazlar sonraki tepkimelerde kullanılmak üzere +4°C'de buzdolabında saklanmıştır. Üst fazdaki serbest yağ asidi ve gliserin ayırma hunisi yardımı ile ayrılmıştır.

2.5. Biyokatalizörün aktivitesinin belirlenmesi

Noopazyme enziminin aktivitesi yaygın kullanılan bir yöntem olan zeytinyağı hidrolizi ile belirlenmiştir. Bir ünite enzim (U), zeytinyağından 1dk'da 1µmol yağ asidi hidroliz eden lipaz miktarı olarak tanımlanmıştır. Tepkime ortamı 25ml hacmindeki erlenlerde 2.5ml zeytinyağı ve 2.5ml fosfat tamponu (0.1M, pH7.0) çalkalamalı inkübatörde 37°C'ye kadar ısıtılmıştır. 0.1g Noopazyme tartılarak tepkime ortamına eklenmiştir. Hidroliz tepkimesi 30dk boyunca sürdürülmüş olup sonlandırmak için hacimce 1:1 oranında hazırlanmış eter/etanol karışımından 2.5ml ortama eklenmiştir. Daha sonra 1-2 damla olacak şekilde %1'lik fenolftalein indikatörü ortama eklenerek 0.1M NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Harcanan NaOH çözeltisi hacminden Denklem 3'e göre hesaplanmıştır. Titrasyonlar güvenilirliği arttırmak adına 5 tekrar yapılarak ortalaması alınmıştır (Stoytcheva vd., 2012; Özgen, 2013).

kullanılan bağımlı değişkendir ve modelin yanıtını teşkil etmektedir. En yüksek yanıt değeri için en iyi koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. CCD genelde altı merkezli bir tasarım olup, 2n faktöriyel çalışma ve 2(n) eksenel koşul içerir, burada n faktör sayısıdır. Deneyler 25ml'lik ağzı alüminyum folyo ve parafilmle ile kapatılmış erlenlerle IKA marka çalkalamalı inkübatörde yapılmıştır. Tepkimeye etki eden parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerlerini gösteren program verileri Tablo 1'de, program tarafından öngörülen 20 deney seti Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Noopazyme katalizörlüğünde mikroalg yağının hidroliz tepkimesi ile serbest yağ asitlerinin sentezi için etki eden parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerleri

Faktör	En düşük değer	En yüksek değer	Kodlanmış en düşük değer	Kodlanmış en yüksek değer	Ortalama	Standart sapma
A: Enzim Miktarı (%gr yağa göre)	0.15	0.50	-1.00	1.00	0.325	0.145
B: Yağ/su oranı (g/g)	0.050	0.20	-1.00	1.00	0.125	0.062
C: Sıcaklık (°C)	30	55.0	-1.00	1.00	42.50	10.329

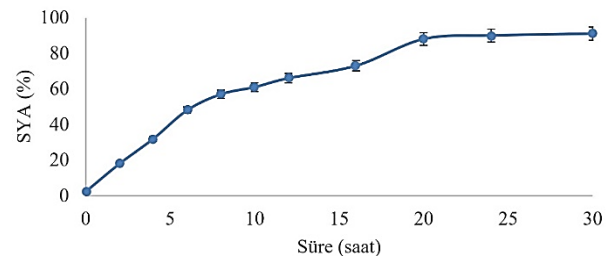
Tablo 2. Etki eden parametreler ve kodlanmış değerlerini içeren deney seti

Deney numarası	Faktör A: Enzim Miktarı (%gr yağa göre)	Faktör B: yağ/su oranı (g/g)	Faktör C: Sıcaklık (°C)	Yanıt: % SYA
1	0.32	0.13	42.50	94
2	0.32	0.25	42.50	95
3	0.32	0.13	42.50	93
4	0.50	0.20	55.00	96
5	0.32	0.13	42.50	92
6	0.03	0.13	42.50	92
7	0.32	0.13	42.50	90
8	0.50	0.05	55.00	98
9	0.15	0.05	30.00	83
10	0.62	0.13	42.50	93
11	0.50	0.20	30.00	84
12	0.50	0.05	30.00	87
13	0.15	0.05	55.00	97
14	0.32	0.13	63.52	99
15	0.32	0.13	21.48	73
16	0.32	0.13	42.50	92
17	0.15	0.20	55.00	97
18	0.32	0.13	42.50	90
19	0.15	0.20	30.00	81
20	0.32	0.13	42.50	92

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Tepkime süresinin belirlenmesi

Chlorella protothecoides mikroalg yağının Noopazyme katalizörü varlığında hidroliz tepkime süresinin belirlenmesi amacıyla 55°C tepkime sıcaklığında, yağ/su oranı 0.10 ve enzim miktarı %0.15 olduğu koşullarda 24 saat süre ile deney yapılmıştır. Şekil 1'den açıkça görüldüğü üzere serbest yağ asidi miktarı 24 saate kadar artarak en yüksek içeriğe (%91) ulaşmış bu zamandan sonra belirgin bir değişim göstermemiştir. Tepkime süresi 24 saat olarak belirlenerek optimizasyon çalışması deneyleri 24 saat üzerinden tasarlanmıştır.

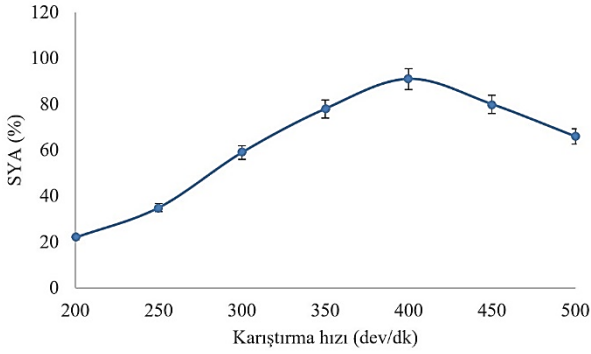


Şekil 1. Hidroliz tepkimesinde sürenin SYA dönüşümüne etkisi

3.2. Karıştırma hızının belirlenmesi

Kimyasal tepkimelerde optimum karışma ile tepkime ortamında kütle aktarım kısıtlamalarının önüne geçilerek yağ/su ara yüzeyinde gerçekleşen hidroliz tepkimesi için optimum verim sağlanmış olur. Düşük karıştırma hızlarında lipaz sıvı faz içinde homojen dağılamaz ya da yüksek hızlarda

reaktör çeperlerinden yukarı yönelerek yapışır. Bu tür karıştırma problemleri düşük verimlere neden olurlar (Xin vd., 2008). Lipaz katalizli mikroalg yağının hidrolizine karıştırma hızının etkisini incelemek amacı 55°C tepkime sıcaklığında, yağ/su oranı 0.10, enzim miktarı %0.15 olduğu koşullarda, 24 saat süre ile 200-250-300-350-400-450-500 rpm karıştırma hızlarında deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızının SYA içeriğine etkisi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Hidroliz tepkimesinde zamanın SYA dönüşümüne etkisi

Karıştırma hızı arttıkça serbest yağ asidi içeriği belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Karıştırma hızı 400rpm olduğu durumda en yüksek (%91) serbest yağ asidi içeriğine ulaşılmıştır. Düşük karıştırma hızları kütle aktarım kısıtlamalarının aşılmasında yeterli olmadığı aynı zamanda yüksek hızlarda katalizörün tepkime ortamı çeperlerine yapışarak ortamdaki uzaklaştığı görülmüştür.

3.3. Anova analizi

Noopazyme katalizörü varlığında gerçekleşen hidroliz tepkimesi için program tarafından tasarlanan model analizi Tablo 3'te gösterilmiştir. Program, lipaz katalizli hidroliz tepkimesi için kuadratik (2. dereceden) modeli önermiştir. Enzim katalizli tepkimelerde CCD'nin tam bir kübik modeli desteklemek için yeterli olması bilinmektedir. Parametrelerin birbirleri arası etkileşimin olduğu tepkime setlerinde genellikle önerilen durum ikinci dereceden bir matematiksel model ile tanımlanmasıdır. Önerilen modelin uygunluğu istatistiksel olarak desteklenmektedir. Önerilen modelin lack of fit test sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 3. Noopazyme katalizörlüğünde mikroalg yağının hidroliz tepkimesi için model istatistik verileri

Model	Standart sapma	R ²	Hesaplanmış R ²	Öngörülen R ²
Doğrusal	2.63	0.86	0.83	0.76
2FI	2.81	0.87	0.81	0.70
2. Derece	1.81	0.96	0.92	0.76
Kübik	1.22	0.98	0.96	0.96

Tablo 4. Noopazyme katalizörlüğünde mikroalg yağının hidroliz tepkimesi için Yanıt Yüzey Yöntemi lack of fit test sonuçları

Model	Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F değeri	p-değeri olasılık>F
Doğrusal	102.22	11	9.29	5.26	0.039
2FI	93.85	8	11.73	6.64	0.026
2. Derece	23.83	5	4.77	2.70	0.150
Kübik	0.075	1	0.0075	0.0042	0.845

Program tarafından önerilen modelin lipaz katalizli hidroliz tepkimesinin ANOVA analizi Tablo 5'te verilmiştir. Tablodaki model değişkenlerinin hepsinin anlamlı olduğu görülmektedir. Önerilen model için F (gerileme) değeri 26.16 olarak belirlenmiştir. F değerleri, modelin önemli olduğunu; bu da p- 0.0001'den düşük değerlerde modelin önemli ölçüde uygunluğunu

göstermektedir (Kumar vd., 2003). Tepkimeye etki eden faktörler ve ikili etkileşimlerinden hangilerinin p değerleri 0.0001'den düşük ise tepkimeye önemli etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca hidroliz tepkimesine etki eden en önemli faktörün sıcaklık olduğu (p-< 0.0001, F = 209.74) da bu tablodan anlaşılmaktadır.

Tablo 5. Noopazyme katalizörlüğünde mikroalg yağının hidroliz tepkimesi için modelin ANOVA analiz verileri

Faktör	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F değeri	P değeri olasılık>F
Tüm Model	769.14	9	85.46	26.16	< 0.0001
A	5.52	1	5.52	1.69	0.2228
B	0.15	1	0.15	0.045	0.8372
C	685.08	1	685.08	209.74	< 0.0001
AB	1.12	1	1.12	0.34	0.5703
AC	6.12	1	6.12	1.88	0.2008
BC	1.13	1	1.13	0.34	0.5703
A ²	0.32	1	0.32	0.09	0.7590
B ²	0.32	1	0.32	0.09	0.7590
C ²	66.49	1	66.49	20.36	0.0011

Ayrıca F değerleri yüksek ve p değerleri de buna karşın düşük ise modelin uygunluğunun o derece iyi olduğu belirtilir. Bu oran Adeq. Precision, sinyal / gürültü olarak tanımlanır. Önerilen modelin uygunluğu için bu oranın 4'ten büyük bir değer olması beklenmektedir. Lipaz katalizli hidroliz tepkimesi için önerilen modelin oran 19.02'dir (Tablo 6).

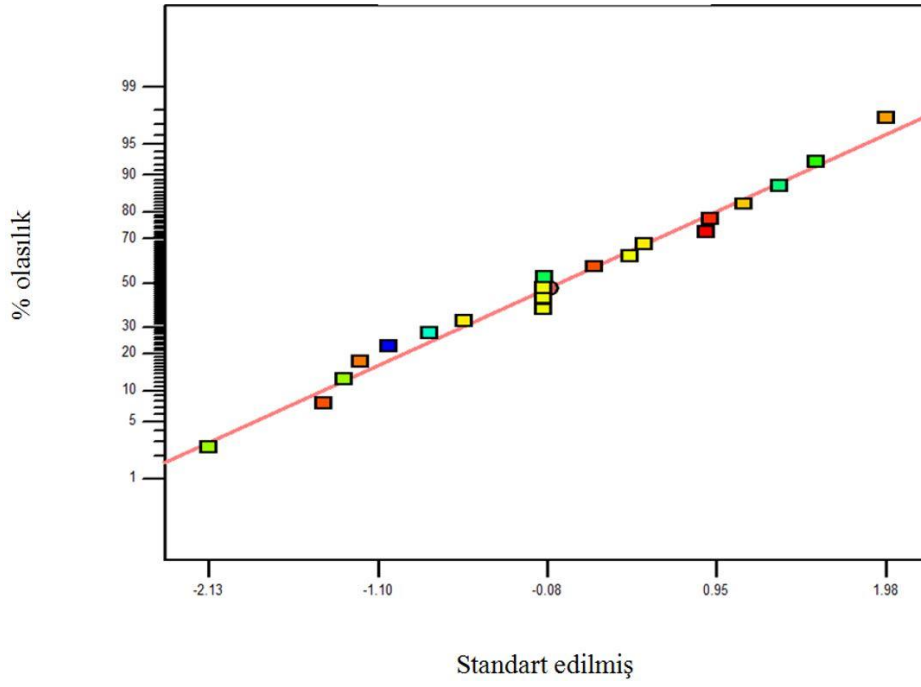
Tablo 6. Hidroliz tepkimesine ait önemli model değerleri

Standart sapma	1.81
Ortalama	90.90
C.V. %	1.99
Hesaplanmış R ²	0.93
Öngörülen R ²	0.75
Sinyal gürültü oranı	19.02

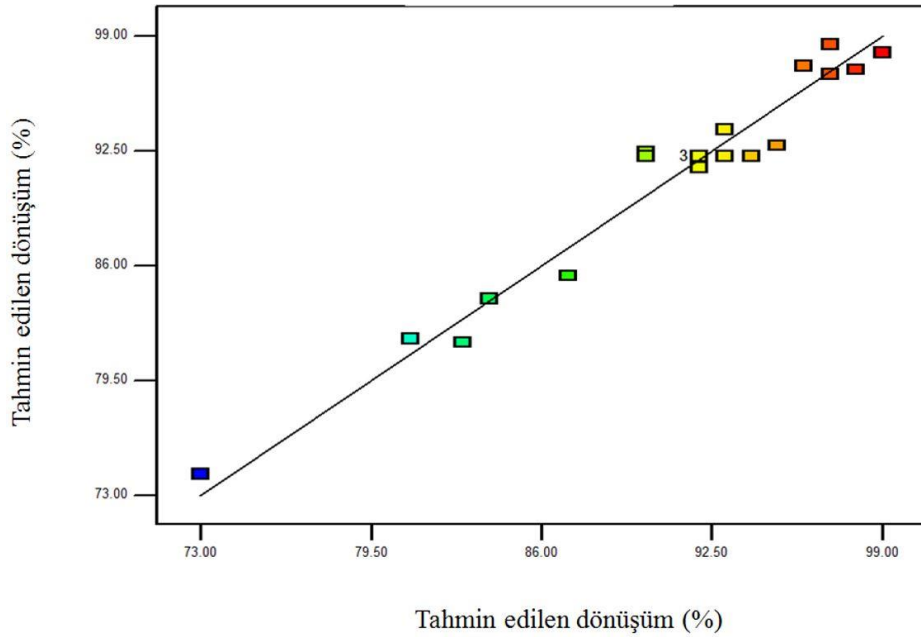
Bu değer 4'ten uzaklaştıkça modelin uyumluluğu da kuvvetlenmektedir. Ayrıca modelin uygunluğu öngörülen değerler ile gerçek değerler arasındaki ilişkiye de bağlı olduğu bilinmektedir. R² değeri ne kadar 1'e yakın ise istatistiksel veriler ve öngörüler o derece gerçeğe örtüşmektedir. Hidroliz

tepkimesi için Noopazyme katalizörlüğünde bu değer (Adjusted R²) 0.92 olduğu belirlenmiştir (Yuan vd., 2008; Shrivastavs, 2008). Ayrıca, model tasarlanırken değişken aralıkları ne derece dar seçilirse hesaplanmış ve öngörülen R² değerleri birbirlerine yaklaşmaktadır. Enzim katalizörü varlığındaki tepkimelerde tepkimeye etki eden değişkenlerin aralıklarının dar tutulması öngörülen R² değerini hesaplanmış R² değerlerine yaklaştırırken enzimler üzerine tepkime sıcaklığının önemli ölçüde etkisinin olduğu düşünüldüğünde aralıkların dar tutulması deneysel tasarım yapılırken yanıtıcı olabilmektedir (Montgomery vd., 2012).

Noopazyme katalizörlüğünde gerçekleşen hidroliz tepkimesi için model tarafından hesaplanan olasılık grafikleri sırasıyla Şekil 3'de, öngörülen sonuçlar ile gerçek değerler arasında çizilen grafik ise Şekil 4'de verilmiştir. Düz çizgiler boyunca dağılım gösteren noktaların, deneysel elde edilen sonuçlar ve yanıtın öngörülen değerleri arasında iyi bir ilişki olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca seçilen tüm modellerin deneysel değerlerdeki yanıt değişkenlerinin öngörülmesi için yeterli olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Noopazyme katalizörlüğünde hidroliz tepkimesi için olasılık grafiği



Şekil 4. Hidroliz tepkimesi için tahmin edilen ve gerçek dönüşüm karşılaştırması

Hidroliz tepkimesi için program tarafından oluşturulan ve tüm parametrelerin etkileşiminin tanımlandığı model denklemi denklem 4'te verilmiştir. Ayrıca parametrelerin birbirleri arasında etkileşimi incelendiğinde; düşük sıcaklıklarda hidroliz veriminin ya da diğer bir

deyişle elde edilen serbest yağ asidi miktarının azaldığı, aynı zamanda sıcaklık ve yağ/su oranı birlikte arttığında SYA dönüşümünün arttığı, birlikte azalması ile de düştüğü grafikten açıkça görülmektedir (Şekil 3a-3b-3c).

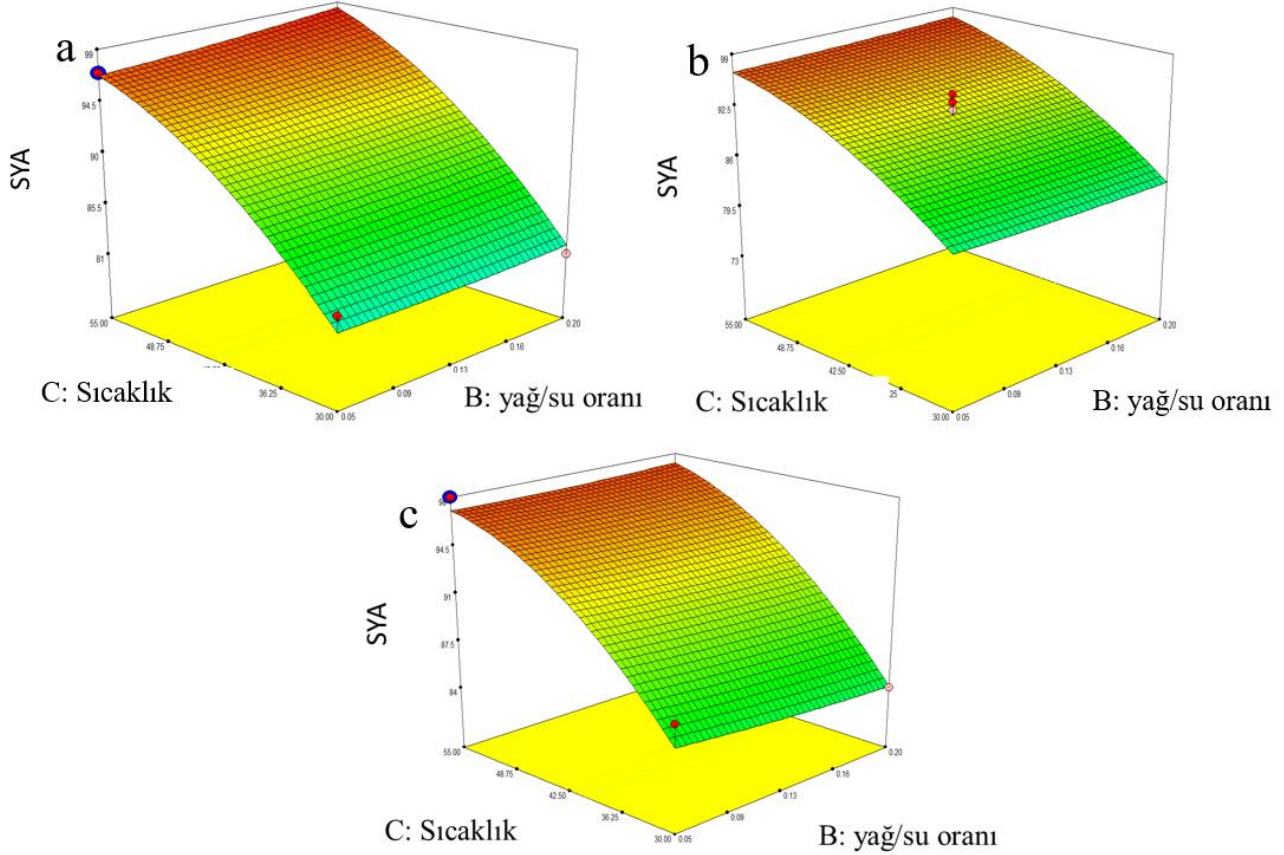
$$SYA = + 92.16 + 0.64 * A + 0.10 * B + 7.08 * C - 0.37 * A * B - 0.87 * A * C + 0.38 * B * C + 0.15 * A^2 + 0.15 * B^2 - 2.15 * C^2 \quad (4)$$

Sıcaklık ve yağ/su oranının birbirleri ile etkileşimi incelendiğinde, enzim miktarı %0.15, sıcaklık

55°C, yağ/su oranı 0.05 olduğu durumda en yüksek (%97) SYA dönüşümü elde edilmiştir. Enzim

miktarı aynı kalır iken sıcaklık 30°C, yağ/su oranı 0.20 olduğu durumda en düşük (%81) SYA dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 5a). Enzim miktarı % 0.32, sıcaklık 42.5°C, yağ/su oranı 0.13 olduğu durumda en yüksek (%95) SYA dönüşümü elde edilmiştir. Enzim miktarı aynı kalır iken sıcaklık 22°C, yağ/su oranı 0.13 olduğu durumda en düşük

(%73) SYA dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 5b). Enzim miktarı %0.50, sıcaklık 55°C, yağ/su oranı 0.05 olduğu durumda en yüksek (%98) SYA dönüşümü elde edilmiştir. Enzim miktarı aynı kalır iken sıcaklık 30°C, yağ/su oranı 0.20 olduğu durumda en düşük (%83) SYA dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 5c).

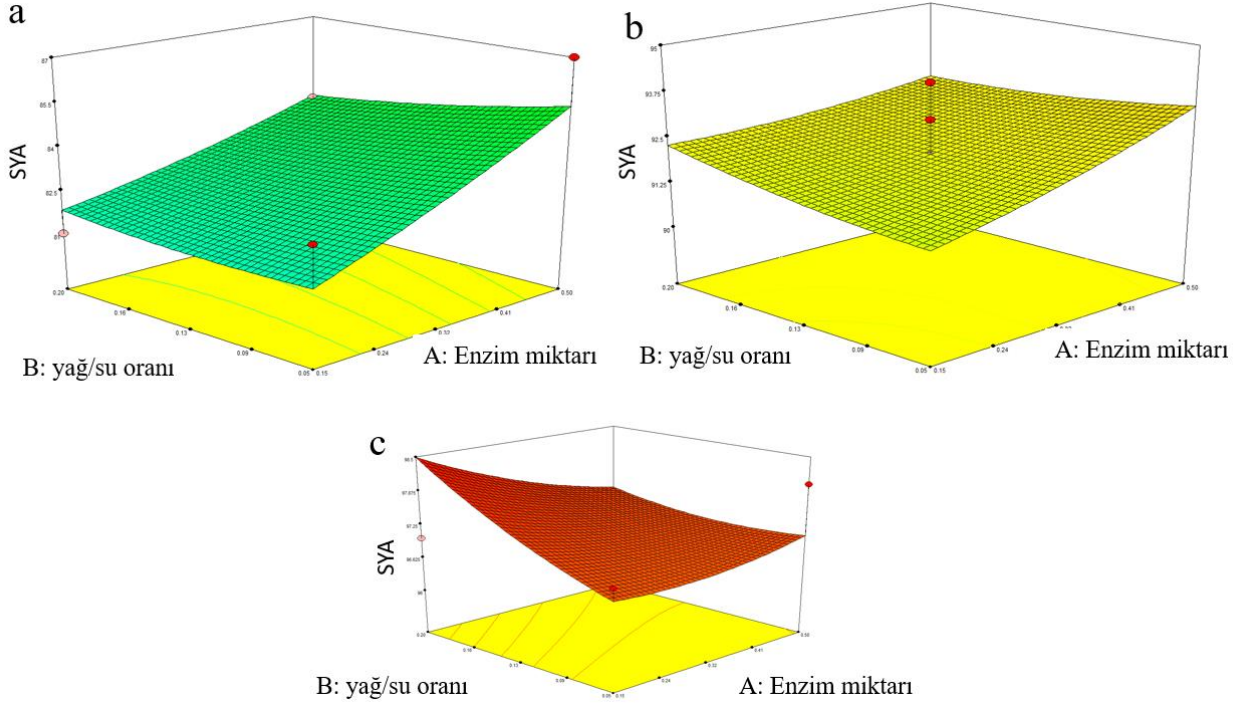


Şekil 5. Sıcaklık ve yağ/su oranının SYA dönüşümüne birlikte etkisi a) Enzim miktarı %0.15, b) Enzim miktarı %0.33, c) Enzim miktarı %0.50

Diğer yandan enzim miktarı ve yağ/su oranının SYA dönüşümüne birlikte etkisi incelendiğinde enzim miktarının artması veya azalmasının belirgin bir etkisi olmadığı parametrelerin birbirleri arasında sınırlayıcı bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 6a-6b-6c).

Yağ/su oranı ve enzim miktarının birbirleri ile etkileşimi incelendiğinde, sıcaklık 30°C, yağ/su oranı 0.05, enzim miktarı 0.50 olduğu durumda en yüksek (%87) SYA dönüşümü elde edilmiştir. Sıcaklık aynı kalır iken enzim miktarı 0.15, yağ/su oranı 0.20 olduğu durumda en düşük (%81) SYA dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 5a). Sıcaklık 42.5°C, yağ/su oranı 0.13, enzim miktarı 0.32 olduğu durumda en yüksek (%94) SYA dönüşümü elde edilmiştir. Sıcaklık aynı kalır iken enzim miktarı ile yağ/su oranındaki değişimlerin SYA dönüşümüne belirgin bir etkisinin olmadığı

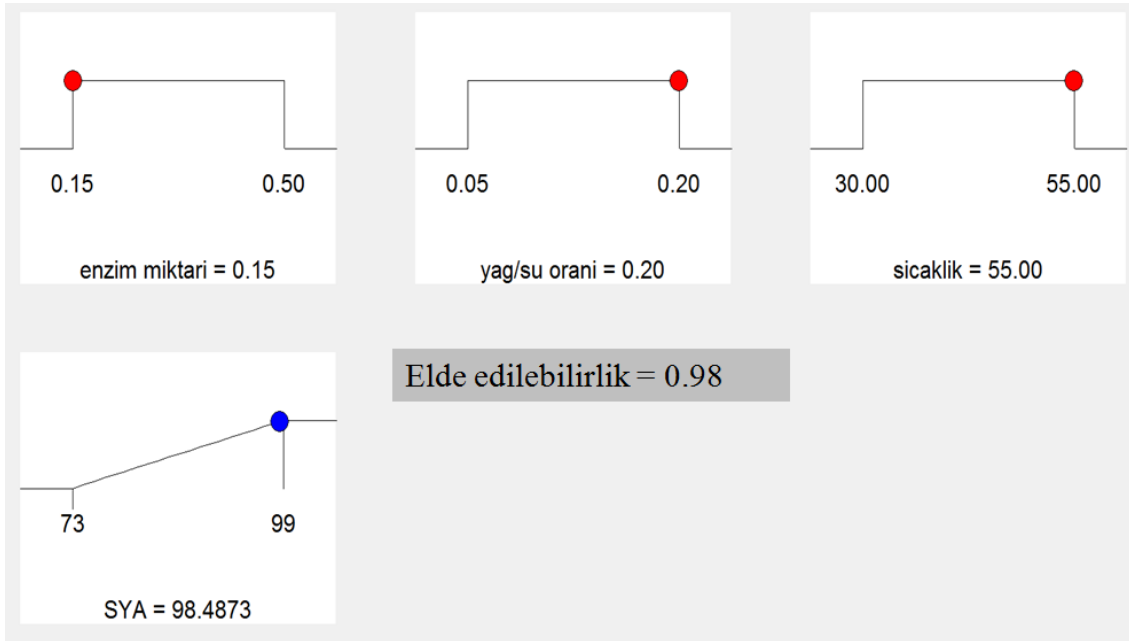
görülmüştür (Şekil 5b). Sıcaklık 55°C, yağ/su oranı 0.05, enzim miktarı 0.50 olduğu durumda en yüksek (%98) SYA dönüşümü elde edilmiştir (Şekil 5c). Bu grafikten anlaşıldığı üzere tepkime sıcaklığının SYA dönüşümü üzerine belirgin bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Tepkime ortamında enzim miktarı arttıkça dönüşüm azalmaktadır çünkü ortamda bulunan fazla enzim birbirleri arasında topaklaşma yaparak aktivitelerini kaybetmektedirler. Tepkime sıcaklığı ve yağ/su oranının birbirleri ile etkileşimi incelendiğinde hidroliz verimine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Yağ/su oranı ve enzim miktarının birbirleri arasındaki etkileşimi incelendiğinde hidroliz verimine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Hidroliz tepkimesi için en önemli parametrenin sıcaklık olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. Enzim miktarı ve yağ/su oranının SYA dönüşümüne birlikte etkisi a) Sıcaklık 30°C, b) Sıcaklık 42.50°C, c) Sıcaklık 55°C

Noopazyme katalizörü varlığında hidroliz tepkimesi için, model optimizasyonu sonucunda iyileştirme ile %15 lipaz, yağ/su oranı (g/g) 0.20 ve sıcaklık 55°C koşulları için program yanıtı (SYA

dönüşümü) %98 olarak belirlenmiştir (Şekil 7). Optimizasyon çalışması sonucunda en etkili parametrelerin sıcaklık ve enzim miktarı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7. Noopazyme katalizörlüğünde hidroliz tepkimesi için model optimizasyonu çalışması

Tasarlanan modelin ve deneysel sonuçların doğrulanması için en yüksek ve en düşük SYA dönüşümleri çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek SYA dönüşümüne (%99), enzim miktarı 0.32 (%gr yağa göre), yağ/su oranı

0.13 (gr/gr) ve 63.52 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Aynı koşullarda modelin öngördüğü SYA dönüşümü %98'dir. En düşük SYA dönüşümü (%73) enzim miktarı ve yağ su oranı aynı kalırken 21.48 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu koşullarda

Programın öngördüğü en düşük SYA dönüşümü %74.17'dir.

Ayrıca, önerilen modelin Cook mesafesi ve DFFITS ölçümleri ve her iki değer, önerilen modelin uygunluğu için 1'den az olmalıdır. DFFITS değeri önerilen bir istatistiksel regresyonda bir noktanın ne kadar etkili olduğunu

göstermek için kullanılan teşhisdir (Nigiz, 2019). Elde edilen sonuçlara göre, verilen sınır değerlerde tepkime koşulları uygulandığında SYA dönüşüm sonuçlarının kontrol edilebilir olduğu kabul edilmektedir. Tablo 7'de deneysel ve modelin öngördüğü sonuçlarının Cook mesafesi ve DFFITS ölçümleri görülmektedir.

Tablo 7 Deneysel sonuçları ve öngörülen değerlerin Cook mesafesi ve DFFITS ölçümleri

Deney Numarası	Deneysel SYA (%)	Öngörülen SYA (%)	Artık	DFFITS	Cook Mesafesi
1	83.00	81.62	1.38	1.983	0.359
2	87.00	85.39	1.61	*2.41	0.488
3	81.00	81.82	-0.82	-1.107	0.128
4	84.00	84.10	-0.095	-0.124	0.002
5	97.00	96.78	0.22	0.238	0.009
6	98.00	97.05	0.95	1.285	0.168
7	97.00	98.49	-1.49	*-2.17	0.417
8	96.00	97.26	-1.26	-1.776	0.299
9	92.00	91.52	0.48	0.508	0.028
10	93.00	93.66	-0.66	-0.694	0.052
11	90.00	92.41	-2.41	*-3.40	0.702
12	95.00	92.76	2.24	*2.99	0.605
13	73.00	74.17	-1.17	-1.295	0.166
14	99.00	98.00	1.00	1.087	0.121
15	92.00	92.16	-0.16	-0.042	0.000
16	94.00	92.16	1.84	0.504	0.025
17	92.00	92.16	-0.16	-0.042	0.000
18	92.00	92.16	-0.16	-0.042	0.000
19	90.00	92.16	-2.16	-0.610	0.034
20	93.00	92.16	0.84	0.218	0.005

*Limit dışı

3.4. Literatür ile karşılaştırma

Bu çalışmada, literatürde ilk defa *Chlorella protothecoides* mikroalg yağının enzim katalizli hidrolizi prosesine etki eden parametrelerin istatistiksel optimizasyonu yapılmıştır. Lipaz enzimleri varlığında farklı kaynaklardan elde edilen yağların ılımlı proses koşullarında hidroliz edildiği ve ürün saflaştırma işlemlerinin kimyasal katalizörlü proseslere karşın çevreci olduğu bilinmektedir. Literatürde farklı lipazlar varlığında farklı hammadde kaynağı kullanılarak yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışma ile yenebilen 1. Nesil yağlara alternatif günümüzde 3. Nesil mikroalg yağlarının hammadde olarak

kullanılabilirliği doğrulanmıştır. Mikroalg yağlarının kullanımı tarım arazilerine gerek duymadan yüksek kapasitelerde yetiştirilmeleri ve yüksek fotosentez kabiliyetleri açısından daha çevreci bir proses olma özelliği sunmaktadır. Tablo 8'de literatürde yapılmış çalışmalardan bazı lipaz katalizli hidroliz tepkimeleri verilmektedir.

Optimizasyon sonucunda en yüksek verimle elde edilen alg yağı SYA için yağ asidi bileşimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar alg yağının %63 oleik asit ve %20 linoleik asit içerdiğini göstermiştir. Yağ asidi bileşimi Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 8. Farklı yağ kaynaklarının lipaz katalizli hidroliz tepkime çalışmaları

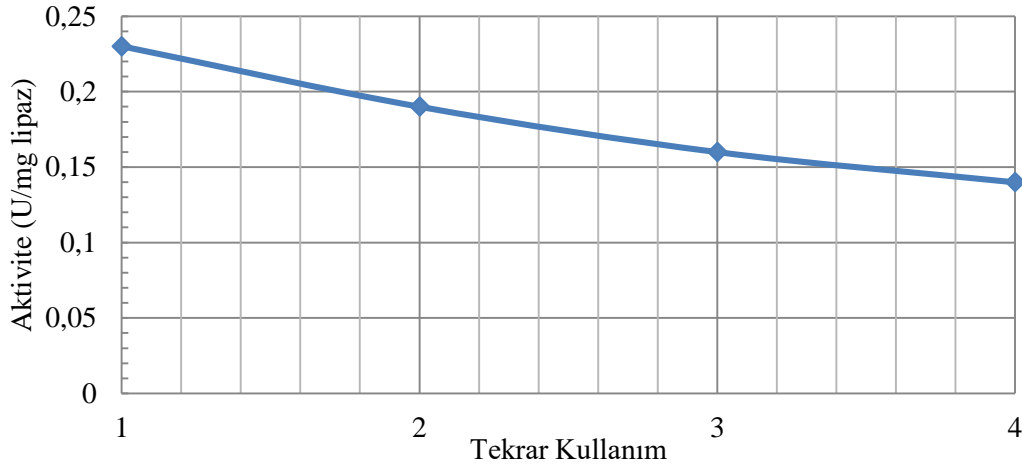
Yağ	Lipaz ve miktarı (yağa göre (gr))	Yağ/su oranı (g/g)	Sıcaklık(°C) ve zaman(saat)	SYA dönüşümü (%)	Kaynak
Soya	<i>Candida rugosa</i> %30	2/1	40 ve 5	88	Ting vd., 2008
Atık ayçiçek	<i>Candida rugosa</i> %5	1/1	30 ve 10	100	Talukder vd, 2010a
Soya	<i>Thermomyces lanuginosus</i> %2.3	1/1	60 ve 48	89	Oliveira vd., 2011
Fındık	<i>Jatropha curcas</i> L. %10	1/10	40 ve 2	98	Sousa vd., 2010
Palmiye macuaba	Lipozyme RM IM	1/2	30 ve 6	99	Aguieiras vd., 2014
Sabun stok	<i>Candida rugosa</i> %5	1/5	30 ve 24	92	Watanebe vd., 2007
Palmiye	<i>Candida rugosa</i> %1	1/1	30 ve 4	100	Talukder vd, 2010b
Mikroalg	Noopazyme %15	1/5	55 ve 24	96.5	Bu çalışma

Tablo 9. *Chlorella protothecoides* mikroalg yağının yağ asidi bileşimi

Yağ asidi	% Bileşim
C16:0 Palmitik	3
C16:1Palmitoleik	9
C18:1 Oleik asit	63
C18:2 Linoleik asit	20
C18:3α Linolenik asit	5

3.5. Noopazyme lipazının tekrar kullanılabilirliği

Elde edilen en yüksek SYA dönüşümüne (%98) ulaşılan deneysel koşullarda katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacı ile aynı katalizör tepkimelerde tekrar kullanılmıştır. Her bir tepkime sonucunda lipazlar ortamdan ayrılıp buzdolabında bir sonraki tepkimede kullanılmak üzere +4°C de muhafaza edilmiştir. Ardışık kullanımı sonucunda lipazın aktivitesindeki değişim Şekil 8’de verilmiştir.

**Şekil 8.** Noopazyme lipazının tekrar kullanılması ile aktivitesinin değişimi

Şekil 8’den görüldüğü üzere Noopazyme enziminin hidroliz tepkimesinde 4 kez kullanımı sonucunda başlangıç aktivitesinin (0.23 U/mg Lipaz) yaklaşık %40’ını kaybettiği açıkça görülmektedir. Hidroliz tepkimeleri sonucunda lipaz ortamdan santrifüj ile ayrılarak n-hekzan ile yıkama işlemine tabi tutulmaktadır. Yıkama-ayırma periyotları sonucunda lipazın tutuklanmış olduğu iyonik olmayan reçinenin tepkime ve yıkama ortamında çözündüğü ve lipazın ayrıldığı düşünülmektedir. Ayrıca lipazın tekrar eden uzun tepkime süreleri boyunca protein yapısının bozularak aktivitesinin düştüğü bilinmektedir. Lipazın aktif bölgelerinin çözücü tarafından

olumsuz etkilenecek aktivitesinin olumsuz yönde etkileneceği bilinmektedir. Noopazyme lipazının tekrar kullanılabilirliğini arttırabilecek daha dayanıklı destek maddelerine (polimer yapılı örneğin kitosan ve polivinilalkol vb.) tutuklanarak kullanılması önerilmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olan geleneksel (hayvansal, bitkisel) yağlara alternatif mikroalg yağının lipaz katalizörlüğünde çevre dostu ılımlı koşullarda gerçekleşen hidroliz prosesi ile birçok endüstride (kozmetik, petrol

yağlama yağı vb.) hammadde olarak kullanılan serbest yağ asitleri yüksek dönüşümlerle sentezlenmiştir. Lipaz katalizli hidroliz tepkimesine etki eden önemli parametrelerin (lipaz miktarı (%gr yağa göre), sıcaklık, yağ/su (g/g)) ve bu parametrelerin birbirleri ile ilişkileri/etkileşimleri istatistiksel olarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır;

Noopazyme lipazı katalizörlüğünde *Chlorella protothecoides* mikroalg yağının hidroliz tepkimesi için sıcaklık ve lipaz miktarının SYA dönüşümüne etkilerinin en önemli olduğu, bunun yanında yağ/su (g/g) oranının kısıtlayıcı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

İstatistiksel çalışma ve optimizasyon sonucunda yüksek SYA dönüşümü (%98), lipaz miktarı %15, yağ/su oranı (g/g) 0.20 ve sıcaklık 55°C olduğu optimum koşullarda elde edilebileceği belirlenmiştir.

Lipazın bu tepkimelerde 4 tekrar kullanımı sonucunda aktivitesinde %40 oranında düşüş gözlenmiştir.

Hidroliz tepkimesi sonucunda serbest yağ asitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş aynı zamanda tepkime yan ürünü olan gliserol de elde edilmiştir. Serbest yağ asitleri ve gliserolün endüstride birçok kullanım alanı mevcuttur. Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçlar, ileride yapılacak olan çalışmalar ve kurulması planlanan çevre dostu endüstriyel işletmeler için umut verici niteliktedir. Ayrıca hammadde olarak mikroalglerin ve yağlarının, bitkisel ve hayvansal yağlara alternatif, birim zamanda ve alanda daha fazla üretilebilir ve ekonomik olmaları nedeni ile yakın gelecekte yaygın olarak kullanılabilirliği öngörülmektedir.

Kaynaklar

Aguieiras, E. C. G., Oliveira, E. D., Castro, A. M., Langone, M. A. P. and Freire, D. M. G. (2014). Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel*, 135, 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.069>

Altın, N. (2017). *Chlorella variabilis türü mikroalgin büyümesine ve yağ içeriğine etki eden parametrelerin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Bahadi, M., Yusoff, M. F., Salimon, J. and Derawi, D. (2020). Optimization of response surface methodology by d- optimal design for alkaline hydrolysis of crude palm kernel oil. *Sains Malaysiana*, 49, 29–41. <https://doi.org/10.17576/jsm-2020-4901-04>

Castro, H. F., Mendes, A. A., Santos, J. C. and Aguiar, C. L. (2004). Modification of oils and fats by biotransformation. *Química Nova*, 27, 146–156. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100025>

Chen, W., Sun, S., Liang, S., Peng, L., Wang, Y. and Shen, M. (2014). Lipase-catalyzed hydrolysis of linseed oil: optimization using response surface methodology. *Journal of Oleo Science*, 64, 619–628. <https://doi.org/10.5650/jos.ess13189>

Chu, B. S., Quek, S. Y. and Baharin, B. S. (2003). Optimization of enzymatic hydrolysis for concentration of vitamin E in palm fatty acid distillate. *Food Chemistry*, 80, 295–302. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00178-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00178-4)

David, F., Sandra, P. and Vickers, A. K. (2005). Column selection for the analysis of fatty acids methyl esters. Application Agilent Technologies Incorporation.

Hasan, F., Shah, A. A. and Hameed, A. (2009). Methods for detection and characterization of lipases: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 27, 782–798. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.06.001>

Hung, C. S., Nguyen, C. H., Nguyen, M. L., Tran, P. T., Wang, F. M. and Guan, Y. L. (2018). Liquid lipase-catalyzed hydrolysis of gac oil for fatty acid production: Optimization using response surface methodology. *Biotechnology Progress*, 34, 1129–1136. <https://doi.org/10.1002/btpr.2714>

Kumar, T., Kumar, S. and Kumar, S. (2003). Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics. *Pergamon Carbon*, 41, 3015–3025. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00431-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00431-7)

Maruyama, T., Nakajima, M., Ichikawa, S., Nabetani, H., Furusaki, S. and Seki, M. (2000). Oil–water interfacial activation of lipase for interesterification of triglyceride and fatty acid. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 77, 1121–1127. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0176-4>

Montgomery, C. D. (2012). *Design and Analysis of Experiments* (8th ed.). New York: John Wiley & Sons.

- Murty, V. R., Bhat, J. and Muniswaran, P. K. A. (2002). Hydrolysis of oils by using immobilized lipase enzyme: a review. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 7, 57–66. <https://doi.org/10.1007/BF02935881>
- Neena, N. G. (1997). Application of lipase. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 74, 621–634. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0194-x>
- Nigiz, F. U. (2019). Synthesis of a novel graphene–kaolin–alginate adsorbent for dye removal, and optimization of the adsorption by response surface methodology. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 3739–3753. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03818-z>
- Oliveira, E. D., Silva, P. R., Ramos, A. P., Aranda D. A. G. and Freire, D. M. G. (2011). Study of soybean oil hydrolysis catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* lipase and its application to biodiesel production via hydroesterification. *Enzyme Research*, <https://doi.org/10.4061/2011/618692>.
- Özgen, M. (2013). *Halofilik arkeal kaynaklı lipaz üretim koşullarının optimizasyonu ve aktif lipazın saflaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Rooney, D. and Weatherley, L. R. (2001). The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid–liquid reactor. *Process Biochemistry*, 36, 947–953. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00130-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00130-3)
- Russell, V. L. (2009). Response surface methods in using RSM. *Journal of Statistical Software*, 32, 1-17. <https://doi.org/10.18637/jss.v032.i07>
- Sharma, A., Chaurasia, P. S. and Dalai, A. K. (2012). Enzymatic hydrolysis of cod liver oil for the fatty acids production. *Catalysis Today*, 207, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.006>
- Sharma, S., Gangal, S. and Rauf, A. (2009). Lipase mediated hydrolysis of *Mimusops elengi* *Parkinsonia aculeata* and seed oils for determining the positional distribution of fatty acids. *Industrial Crops and Products*, 30, 325–328. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.04.004>
- Shrivastavs, A., Sandagar, P., Baja, I. and Singhal, R. (2008). Media optimization for the production of U-linolenic acid by *Cunninghamella Echinulata* var. *elegans* MTCC 522 using response surface methodology. *International Journal of Food Engineering*, 4, 1–32. <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1178>
- Stoytcheva, M., Montero, G., Zlatev, R., León, J. A. and Gochev, V. (2012). Analytical methods for lipases activity determination: a review. *Current Analytical Chemistry*, 8, 400–407. <https://doi.org/10.2174/157341112801264879>
- Sousa, J. S., Cavalcanti-Oliveira, E. D., Aranda, D. A. G. and Freire, D. M. G. (2010). Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 65, 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2010.01.003>
- Talukder, M. M. R., Wu, J. C., Fen, N. M. and Melissa, Y. L. S. (2010a). Two step lipase catalysis for production of biodiesel. *Biochemical Engineering Journal*, 49, 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.12.015>
- Talukder, M. M. R., Wu J. C. and Chua, L. P. L. (2010b). Conversion of waste cooking oil to biodiesel via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification. *Energy Fuel*, 24, 2016–2019. <https://doi.org/10.1021/ef9011824>
- Ting, W. J., Huang, C. M., Nair G. R. and Wu W. T. (2008). An enzymatic/acid-catalyzed hybrid process for biodiesel production from soybean oil. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2008.01.004>
- Watanabe, Y., Nagao, T., Nishida, Y., Takagi, Y. and Shimada, Y. (2007). Enzymatic production of fatty acid methyl esters by hydrolysis of acid oil followed by esterification. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 84, 1015–1021. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1143-4>
- Xin, C., Wei, D. and Liu D. (2008). Effect of several factors on soluble lipase mediated biodiesel preparation in the biphasic aqueous-oil systems. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24, 2097-2102. <https://doi.org/10.1007/s11274-008-9714-6>
- Yadav, G. D. and Borkar, I. V. (2009). Synthesis of n-butyl acetamide over immobilized lipase. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 420–426. <https://doi.org/10.1002/jctb.2056>
- Yadav, G. D. and Devi, K. M. (2004). Kinetics of Hydrolysis of Tetrahydrofurfuryl Butyrate in a Three Phase System Containing Immobilized Lipase from *Candida Antarctica*. *Biochemical Engineering Journal*, 17, 57–63. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(03\)00125-6](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(03)00125-6)
- Yadav, G. D., Sajgure, A. D. and Dhoot, S. B. (2008). Insight into microwave irradiation and enzyme

catalysis in enantioselective resolution of RS-methyl mandelate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 145–1153. <https://doi.org/10.1002/jctb.1975>

Yan, J., Liu, S., Hu, J., Gui, X., Wang, G. and Yan, Y. (2011). Enzymatic enrichment of polyunsaturated fatty acids using novel lipase preparations modified by combination of immobilization and fish oil treatment. *Bioresource Technology*, 102, 7154–7158. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.065>

Yuan, X., Liu, J., Zeng, G., Shi, J., Tong, J. and Huang, G. (2008). Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy*, 33, 1678–1684.

Zenevicz, M. P., Jacques, A., Furigo, A., Oliveira, J. V. and Oliveira, D. (2016). Enzymatic hydrolysis of soybean and waste cooking oils under ultrasound system. *Industrial Crops and Products*, 80, 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.031>

Duygu analizi ve yapay sinir ağı kullanılarak envanter rotalama problemi için talep tahmini

Demand forecasting for inventory routing problem using artificial neural network and sentiment analysis

Aslı BORU İPEK^{1,a}, Ayşe Tuğba DOSDOĞRU^{*1,b}, Rızvan EROL^{2c}

¹ Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 01250, Adana

² Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 01330, Adana

• Geliş tarihi / Received: 20.02.2020 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 25.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 02.12.2020

Öz

Sosyal medya kullanıcılarının sayısı her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu gelişme, tedarik zincirinde iş zekasının ilerletilmesinde önemli fırsatlar sunduğu için araştırmacıları ve yöneticileri sosyal medya ve müşteri duygularını analiz etmeye teşvik etmektedir. Ancak, tedarik zinciri üyeleri günümüz iş dünyasında genel duyguları anlamakta zorlanmaktadır. Bu nedenle, tedarik zincirine değerli bilgiler sağlamak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, SentiStrength tek bir ürün ile ilgili müşteri yorumlarını analiz etmek için kullanılmaktadır. Daha sonra, SentiStrength'in çıktısı ve ürün talepleri, müşteri taleplerini tahmin etmek için Yapay Sinir Ağına beslenmiştir. Ardından, tahmin edilen müşteri talepleri kullanılarak envanter rotalama problemini çözmek için Baskılanamayan Sıralamalı Genetik Algoritma II (NSGA-II) tabanlı simülasyon optimizasyonu kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçları, duygu analizi içeren melez metodolojinin kullanımının envanter rotalama problemini başarılı bir şekilde analiz edebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Duygu analizi, Envanter rotalama problemi, Simülasyon optimizasyonu

Abstract

Social media users have been growing exponentially in recent years. This growth has evoked researchers and manager to analyze the social media and customer sentiment because it offers significant opportunities to advance business intelligence in supply chain. However, supply chain members are struggling in understanding the general sentiments in today's business world. Therefore, various methods are used to provide valuable insights in supply chain. In this paper, SentiStrength is used to analyze customer reviews related to one type of product. The output of SentiStrength and demands of the product are then fed into Artificial Neural Network to forecast the customer demands. After, nondominated sorting genetic algorithm II (NSGA-II) based simulation optimization is employed to solve the inventory routing problem using forecasted customer demands. The results of the study demonstrated that the use of hybrid methodology containing sentiment analysis can successfully analyze the inventory routing problem.

Keywords: Sentiment analysis, Inventory routing problem, Simulation optimization

*^b Ayşe Tuğba DOSDOĞRU; adosdogru@atu.edu.tr, Tel: (0322) 455-0000, orcid.org/0000-0002-1548-5237

^a orcid.org/0000-0001-6403-5307

^c orcid.org/0000-0001-6914-5062

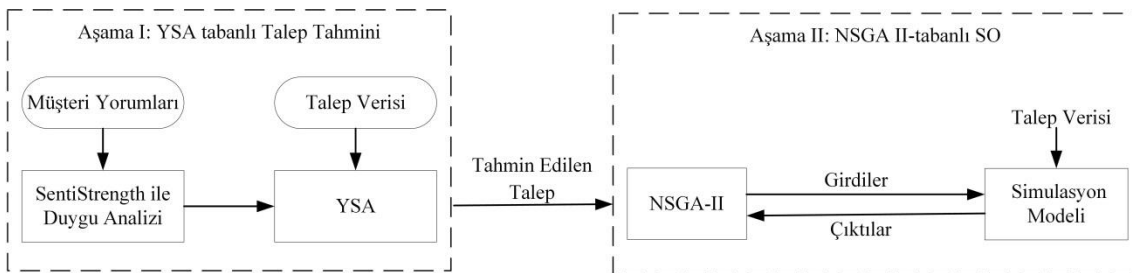
1. Giriş

Günümüzde sosyal ağlar aracılığıyla birçok bilgi paylaşımı yapılmaktadır. İnsanlar fikirlerini ve duygularını sosyal medya siteleri, forumlar ve bloglar aracılığıyla paylaşabilmektedir. Özellikle çevrimiçi sosyal medya web siteleri temel bilgilerin üretimini, iletimini ve tüketimini sağlamaktadır. Tüketiciler ve üreticiler arasında bağlantı sağlamak için sosyal medya başarıyla kullanılmaktadır. Sosyal medya binlerce kişiye anket yapılmadan önemli bulgulara ulaşmayı mümkün kılmaktadır. Örneğin, Twitter milyonlarca insanı ağ üzerinden birbirine bağlamaktadır. Sosyal medya, işletmeler için ürünle ilgili geri bildirim ve ürünün daha iyi nasıl geliştirilebileceği konusunda fikir sahibi olmaları için harika bir fırsat sunmaktadır. Ayrıca işletmelerin müşterileriyle doğrudan etkileşime girmeleri için yeni fırsatlar sağlamaktadır (Gaikar ve Marakarkandy, 2015).

Özellikle ürün yorumları, işletmelerin pazar araştırması için kullandığı anahtar kaynaklardan biridir. İşletmeler, ürün yorumlarını yakından izleyerek pazar hakkında bilgi edinebilirler. Diğer yandan, hacimli ve dinamik yapısı nedeniyle tüketici tarafından sağlanan çevrimiçi yorumların analizi zor olabilir. Ürün yorumlarının çoğu, yalnızca ürün ile ilgili görüşlerin sayısal derecelendirmelerini değil, aynı zamanda metinsel içeriği de içermektedir (Schneider ve Gupta, 2016). Bu nedenle, bu verilerden anlamlı bilgileri elle çıkarmak zordur. Ayrıca, işletmelerin ürünler hakkındaki fikirlerini özetlemesi ve analiz etmesi de zorlu bir süreçtir. İnternet ortamı çok fazla bilgi içermektedir, ancak fazla bilgi, doğru bilgiye ulaşmayı karmaşık ve zor hale getirebilmektedir. Örneğin, sosyal medya kullanıcısının restoran gibi bir yer hakkındaki yüzlerce yorumunu okuması ve yorumlaması zahmetli bir süreçtir. Bu nedenle, duygu analizi kullanılmadığında insanların duygu ve düşüncelerini değerlendirmek uzun zaman alabilir.

Duygu analizi, verilerin analiz sürecidir ve çevrimiçi alışveriş verilerini başarıyla analiz etmek için kullanılabilir. Çevrimiçi alışveriş siteleri çok fazla ürün yorumu içermektedir. Bir ürünü satın almadan önce, müşteriler o ürünle ilgili yorumları okuyarak karar verebilmektedirler. Diğer insanların görüşleri, bir tür doğal dil işleme görevi olan duygu analizi ile kolayca analiz edilebilmektedir. Duygu analizi, insanların belirli bir konu hakkındaki görüşlerini sınıflara ayırmaktadır (Rani ve Singh, 2017). Duygu analizinde, metin polaritesi genellikle pozitif, negatif ve nötr olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır.

Günümüzde tedarik zinciri yönetimi, rekabet avantajlarını korumak ve müşteri taleplerini karşılamak için birçok firma tarafından uygulanmaktadır. Tedarik zinciri yönetimi, tedarik zincirindeki tüm süreçleri içermektedir. Dağıtım süreci de bu süreçlerden biridir. Dağıtım süreci, ulaştırma ve envanter yönetiminden doğrudan etkilenmektedir. Ancak, ulaşım ve envanter yönetimi modelleme yaklaşımlarında genellikle bağımsız olarak ele alınmaktadır. Bu nedenle, karşılıklı etkileri genellikle ihmal edilmektedir. Envanter yönetimi ve ulaştırma arasındaki ilişkiyi analiz etmek için, bu iki faaliyet aynı anda düşünülebilir. Bu da literatürde ERP olarak ele alınmaktadır. Bu problemde amaç, envanter yönetimi ve araç rotalamasının toplam maliyetini en aza indirmektir. Problem karmaşıklığı, envanter yönetimi ve rotalamanın aynı anda değerlendirilmesi ile ilgilidir (Popović vd., 2012). Bu çalışmada, Envanter Rotalama Problemi (ERP)'ne yeni bir metodoloji önermek amacıyla duygu analizi kullanılmıştır. Tasarlanan metodoloji iki aşamadan oluşmaktadır. Aşama I'de müşteri yorumlarının skorunu hesaplamak için SentiStrength kullanılmıştır. Daha sonra, SentiStrength çıktısı ve gerçek müşteri talepleri Yapay Sinir Ağı (YSA) ile entegre edilmiştir. Aşama II'de ERP'yi çözmek için YSA çıktısı (yani, tahmin edilen müşteri talepleri), NSGA-II tabanlı simülasyon optimizasyonu (SO)'na beslenmiştir. Önerilen metodolojinin genel yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Önerilen metodolojinin genel yapısı

2. Önceki çalışmalar

Ürünlerin gelecekteki satış performansı, müşteri değerlendirmelerinden elde edilen duygulardan ve değerlendirmelerin kalitesinden önemli ölçüde etkilenmektedir (Balaji, 2015). Bu nedenle, müşteri değerlendirmeleri, satışlar üzerinde kritik bir etkiye sahip olabileceğinden tahminleme modelleriyle entegre edilebilir. Örneğin, Yu vd. (2012) çalışmalarında satış tahmini için duygu analizi içeren bir metot tasarlamışlardır. Ayrıca, yorumların duygu analizi için olasılıksal model kullanılmıştır. Film sektöründen gerçek bir örnek kullanılarak yorumlar arasındaki ilişki araştırılmıştır. Sonuçlar, önerilen yöntemin otoregresif modeline kıyasla daha iyi tahmin performansı verdiğini göstermiştir.

Gaikar ve Marakarkandy (2015) çalışmalarında ürünün satın alınmasını etkileyen faktörleri belirlemişlerdir. Çalışmada, API kullanılarak Twitter'dan film hakkında tweet'ler toplanmıştır. Pozitif ve negatif tweet'leri belirlemek için duygu analizi aracı kullanılmıştır. Jadav ve Vaghela (2016) optimize edilmiş Destek Vektör Makinesi'ni (DVM) kullanmışlardır. Önerilen modelin performansını karşılaştırmak için Naïve Bayes ve DVM kullanılmıştır. Çalışmada, yapılandırılmamış film yorumları önce yapılandırılmış forma dönüştürülmüş ve daha sonra önerilen yöntemler için girdi olarak kullanılan skor hesaplanmıştır. Dey vd. (2016) çalışmalarında Naïve Bayes ve k-en yakın komşu dahil olmak üzere iki denetimli makine öğrenme algoritması kullanmışlardır. Çalışmada önerilen algoritmalar, film yorumları ve otel yorumları için kullanılmıştır. Ahn ve Spangler (2014) sosyal medya tabanlı özellikleri dikkate alarak satış tahminlerinin performansını analiz etmişlerdir. Aylık otomobil satışlarını modellemek için otoregresif entegre hareketli ortalama kullanılmıştır. Schneider ve Gupta (2016) satış tahmin modelindeki boyutu azaltmak için rastgele projeksiyon modeli kullanmışlardır. Ayrıca, önerilen modelin sonuçlarını karşılaştırmak için DVM kullanılmıştır. Fan vd. (2017) çalışmalarında Bass ve Norton modelini ürün satış tahminleri için çıkarılan duygu endeksi ile birleştirmişlerdir. Çevrimiçi yorumları sınıflandırmak için Naive Bayes, DVM ve k-en yakın komşu kullanılmıştır. Önerilen modelin performansını değerlendirmek için otomotiv endüstrisinden veriler kullanılmıştır. Lau vd. (2018), paralel yön odaklı duygu analizi içeren büyük veri analizi metodolojisi tasarlamışlardır. Buna ek olarak, duygu temelli satış tahminlerinde paralel evrimsel aşırı öğrenme makinesi kullanmışlardır.

Pai ve Liu (2018) aylık toplam araç satışlarını tahmin etmek için hem zaman serisi modellerini hem de çok değişkenli regresyon modellerini kullanmışlardır. Satışları tahmin etmek için iki kategori kullanılmıştır. Birinci kategoride, veri kümesi olarak geçmiş aylık toplam araç satışları kullanılmış, ikinci kategoride ise tweetlerin duygu skorları ve iki borsa değeri yer almıştır. Çalışmada satışları tahmin etmek için mevsimsellikten arındırma yöntemleri de uygulanmıştır. Kumar vd. (2016) çalışmalarında Naïve Bayes, Lojistik Regresyon ve SentiWordNet algoritması ile yorumları olumlu ve olumsuz olarak sınıflandırmışlardır. Çalışmada yorumlar, Amazon web sitesinden alınmıştır.

Duygu analizi uygulamaları, birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin, Deniz ve Kızıloz (2017) çalışmalarında Türkçe belgelerin yazar, tür ve cinsiyet açısından metin sınıflandırmasını ele almışlardır. Gezici ve Yanikoğlu (2018), film değerlendirmelerinin Türkçe sınıflandırılmasında farklı özelliklerin etkinliğini araştırmışlardır. Ozturk vd. (2017) çalışmalarında öğrencilerin sosyal medyada Anadolu Üniversitesi'ne yönelik düşüncelerini anlamak için Twitter kullanmışlardır. Çalışmada, toplanan tweet'ler pozitif, negatif ve nötr olmak üzere üç duygu sınıfında sınıflandırılmıştır. Swain ve Cao (2019) çalışmalarında tedarik zinciri üyeleri tarafından üretilen sosyal medya içeriğinin tedarik zinciri performansı üzerindeki etkisini analiz etmişlerdir. Duygu analizi, önerilen hipotezleri test etmek için Naive Bayes aracılığıyla uygulanmıştır. Çalışmanın sonuçları, sosyal medya içeriğinin tedarik zincirinde bilgi paylaşımı ve işbirliği için faydalı olabileceğini göstermiştir. Çalışmamızın ana katkıları şu şekilde özetlenebilir: (i) Müşteri yorumlarının duygu skorunu hesaplamak için SentiStrength uygulanması; (ii) Müşteri talebini tahmin etmek için YSA'nın duygu skoru ile birlikte uygulanması; (iii) Talep tahminlerinin kullanıldığı ERP'yi çözmek için NSGA-II tabanlı SO'nun uygulanmasıdır.

3. Materyal ve yöntem

Bu çalışmada Amazon web sitesinde yer alan elektronik ile ilgili müşteri yorumları, yapılandırılmamış ürün bilgileri olarak kullanılmıştır. SentiStrength, İngilizce metinden duygu skorunu belirlemek için kullanılmıştır. SentiStrength, kısa, resmi olmayan İngilizce metinde duygu skorunu bulmak için ek dil bilgisi ve kuralları kullanan sözlük tabanlı bir sınıflandırıcıdır (Thelwall vd., 2012). SentiStrength, pozitif ve negatif duygu skorunu

aynı anda belirlemektedir. SentiStrength çıktısı her metin için iki tamsayı içerir. Birinci tamsayı, duygu skoru +2 ile +5 arasında olan pozitif duygu, diğeri ise duygu skoru -2 ile -5 arasında değişen negatif duyguyu belirtmektedir (Theilwall vd., 2012). Nötr kelimeleri belirtmek için ± 1 kullanılmaktadır.

SentiStrength metni kelimelere böler ve duygu skorunu belirlemek için her kelime kontrol edilir. Cümlelerin genel skoru, en yüksek pozitif ve negatif puan dikkate alınarak belirlenir. Müşteri yorumlarında birden fazla cümle bulunduğunda, her cümle için maksimum puan alınır. Örnek müşteri yorumunun değerlendirilmesi Tablo 1'de

verilmektedir. Bu metinde, maksimum pozitif (pz) skor 3 ve maksimum negatif (ng) skor -1'dir.

Çalışmamızda, büyük verilerin hacmini ve çeşitliliğini sağlamak amacıyla Amazon web sitesinin elektronik kategorisinde yer alan tüm müşteri yorumları filtrelenmiş ve daha sonra bir yıl boyunca müşteri yorumları veri kümesi olarak saklanmıştır. Müşteri yorumlarına ek olarak, Chen vd. (2012)'nin çalışmalarında kullandıkları müşteri talep verileri kullanılmıştır. Kullanılan veri seti, satıcı tarafından tutulan müşteri ile ilgili 11 farklı değişkeni içeren verileri içermektedir. Bu değişkenler, 2010 ve 2011 yıllarında gerçekleşen tüm işlemleri içermektedir.

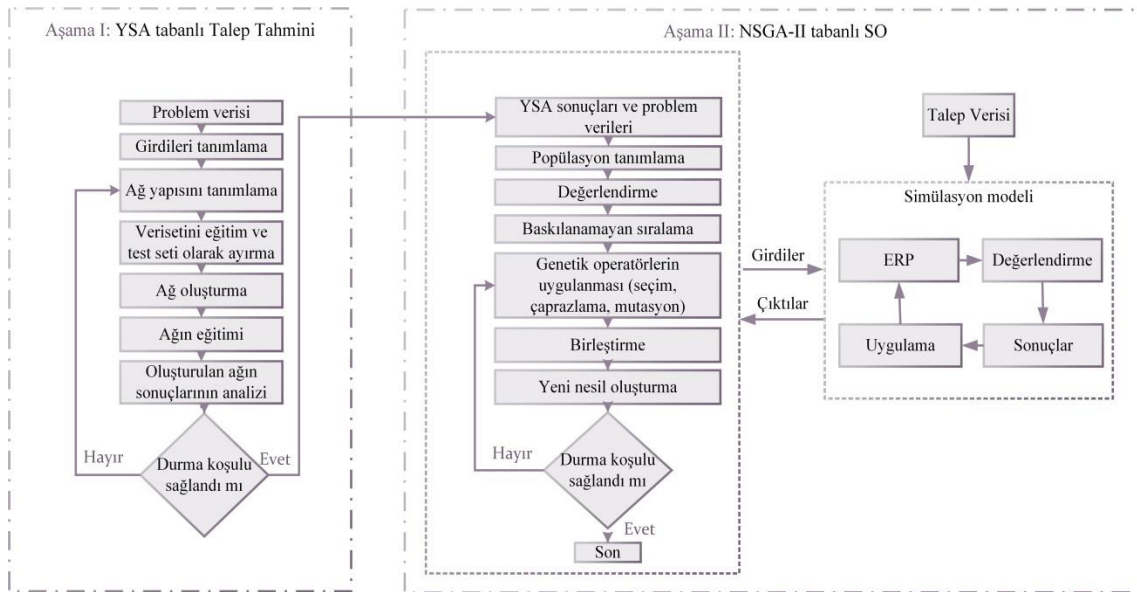
Tablo 1. Örnek müşteri yorumunun değerlendirilmesi

Müşteri Yorumu	Pz Ng	Cümlelerin değerlendirilmesi
What can I say, it's a Nikon lens cap. Good quality as expected. I love these caps with the spring action releases.	3 -1	❖ What can I say, it's a Nikon [proper noun] lens cap. [sentence: 1,-1] ❖ Good[3] quality as expected. [sentence: 3,-1] ❖ I love[3] these caps with the spring a [sentence: 3,-1]

Ele alınan tedarik zincirinde müşteri talebini tahmin etmek için YSA kullanılmıştır. YSA modelinde veri kümesi, eğitim seti (% 80) ve test seti (% 20) olarak ayrılmıştır. Yorumlardan elde edilen duygu skorlarına ve talep değerlerine YSA öncesi ön işleme işlemi olarak normalleştirme uygulanmıştır. Denklem (1) kullanılarak veri kümesi [0, 1] aralığında normalleştirilmiştir.

$$y = \frac{x - \text{minimum}}{\text{maksimum} - \text{minimum}} \quad (1)$$

Burada x , gözlemlenen değerler kümesini, minimum ve maksimum sırasıyla gözlemlenen değerler kümesindeki minimum ve maksimum değerleri belirtmektedir.



Şekil 2. Tasarlanan yöntem

Tasarlanan YSA üç katmandan oluşmaktadır. İlk katman giriş katmanıdır. İkinci katman 20 gizli nöron içeren gizli katmandır. Son katman çıktı katmanıdır. YSA parametreleri deneme yanılma

yöntemiyle belirlenmiştir. Bu çalışmada, amaç fonksiyonu olarak ortalama karesel hata (MSE) seçilmiştir. Optimizasyon metodu için "adam" seçilmiştir. Aktivasyon fonksiyonu olarak

doğrultulmuş doğrusal birim (ReLU) kullanılmıştır. Tahmin edilen müşteri talepleri kullanılarak, tedarik zincirindeki ERP'yi çözmek için SO yöntemi oluşturulmuştur (Şekil 2).

Bu çalışmada, tedarik zinciri beş müşteri ve beş Dağıtım Merkezi (DM) içermektedir. Her müşteri talebi farklı DM tarafından karşılanmaktadır. Her bir DM'nin envanter kontrolü periyodik gözden geçirme (s, S) politikası dikkate alınarak yapılmaktadır. Envanter belli periyotlarla (R, inceleme periyodu) kontrol edilmektedir. Çalışmamızda R sabit ve 5 gün olduğu varsayılmıştır. Eğer stok miktarı yeniden sipariş noktasında (s) ya da altında ise belli miktarda sipariş verilerek stok miktarı maksimum sipariş miktarı seviyesine (S) ulaştırılmaktadır. Eğer stok

seviyesi yeniden sipariş noktasının üzerinde ise sipariş verilmemektedir. SO modeli üç ay boyunca çalıştırılmıştır.

Çalışmamızda, toplam tedarik zinciri maliyeti (TTZM) ve DM'lerinin servis seviyelerinin ortalaması dikkate alınarak araç için rota belirlenmektedir. Araç, tedarikçiye geri dönerken en kısa yolu kullanmaktadır. Çalışmamızda kapasite sınırı olmayan tek araç kullanılmış ve bu aracın hızının düzgün (80, 90) metre/saat dağıldığı varsayılmıştır. Her bir inceleme periyodunda her bir DM en fazla bir kez ziyaret edilmektedir. Yenileme siparişine bağlı olarak her DM'ye teslim edilen miktar değişiklik göstermektedir. Rotalama maliyeti Denklem (2) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$V(s, S) = \tau + \sum_{d=1}^{toplam\ teslimat\ sayısı} \gamma_d + \sum_{i \in S\{d\}} (\vartheta_i + \alpha Dist_{ij}) \quad (2)$$

τ , aracın maliyetidir. γ_d ise dağıtımın başlaması için gerekli olan sabit maliyettir. ϑ_i , her müşteride duraklamasının sabit maliyetidir. Birim mesafedeki ulaşım maliyeti ise α 'dır. Her dağıtım merkezinden Tedarikçiye olan uzaklık $Dist_{ij}$ ile ifade edilmektedir. Son olarak $S\{d\}$, mevcut dağıtım merkezlerini ifade etmektedir.

TTZM, rotalama maliyeti ($V(s, S)$) ve envanter maliyetini $EM(s, S)$ içermektedir (Denklem (3)).

$$TTZM = EM(s, S) + V(s, S) \quad (3)$$

$$EM(s, S) = \sum_{n=1}^{Toplam\ Periyot} \left\{ \sum_{i=1}^n (h_i X_{in}^+ + I\{X_{in} \leq s\} (k_i X_{in}^- + p_i P_i + c_i + O_i)) \right\} \quad (4)$$

Denklem (4)'te i DM sayısını, n ise periyot sayısını ifade etmektedir. Çalışmamızda elde bulundurma maliyeti ($h_i X_{in}^+$) periyot boyunca elimizde bulunan envanter miktarı ile doğru orantılıdır. Elde bulundurmama maliyeti ($k_i X_{in}^-$) ise periyot boyunca karşılanamayan müşteri sipariş miktarı ile doğru orantılıdır. İşlem maliyeti ($p_i P_i$) işlem süresi ile orantılıdır. Kullanım başına düşen sipariş maliyeti (c_i) ise zamana bağlı olmaksızın dağıtım merkezleri kullanıldığında ele alınan bir maliyettir. Sipariş işleme maliyeti (O_i) sipariş işleme süresine ve kullanım maliyetine göre ele alınmaktadır. TTZM parametrelerinin değerleri [Boru vd. \(2019\)](#) çalışmasında mevcuttur.

Yoğun rekabet koşullarında, marjinal kâr son yıllarda oldukça azalmıştır ve bu nedenle şirketlerin yönetim zorluklarının üstesinden gelebilmesi için toplam maliyeti düşürmesi gerekmektedir. ERP'de ortaya çıkan maliyetler, tedarik zincirinde hangi envanter rotalama modelinin kullanılacağına karar verilmesi aşamasında önemli bir rol oynamaktadır. Son yıllarda, çok amaçlı yöntemler tedarik zinciri optimizasyonunda daha yaygın hale gelmiştir. Bu

yöntemler arasında NSGA-II, simülasyon tabanlı optimizasyon için en yaygın kullanılan algoritmadır ([Avcı ve Selim, 2017](#)). NSGA-II, hızlı baskılanamayan sıralama prosedürü, seçkinci (elitist) koruyan yaklaşım ve parametresiz (parameter-free) paylaşım operatörü kullanarak diğer çok amaçlı genetik algoritma tabanlı yöntemlerden daha iyi performans göstermektedir ([Deb et al., 2002](#)). Bu nedenle, çalışmamızda optimizasyon yöntemi olarak SO modelinde kullanılmak için NSGA-II seçilmiştir. SO yönteminde, NSGA-II kullanılarak ortalama servis seviyesi en üst düzeye çıkarılırken toplam tedarik zinciri maliyeti en aza indirilmektedir. NSGA-II tabanlı SO modelinde iterasyon sayısı 20 olarak ele alınmıştır. Tasarlanan SO metodolojisinde, yeniden sipariş noktası, maksimum sipariş miktarı seviyesi ve başlangıç stoğu NSGA-II tarafından belirlenmektedir. NSGA-II, $O(MN^2)$ hesaplama karmaşıklığı ile hızlı baskılanamayan sıralama yaklaşımı sunmaktadır ([Sarkar ve Modak, 2005](#)). NSGA-II'de popülasyon, problem aralığı ve kısıtlamalar dikkate alınarak tanımlanır. Baskılanamayan sıralama yaklaşımı uygulanır. Yiğilme uzaklığı değeri hesaplanır. Bireylere

genetik operatörler uygulanır. Bu işlemler, belirlenen sayıda nesil oluşturuluncaya kadar devam eder. NSGA-II ile ilgili detaylı bilgiler [Deb et al. \(2002\)](#) ve [Yusoff vd. \(2011\)](#) çalışmalarında

mevcuttur. Ayrıca, NSGA-II'nin uygulama prosedürü sözde kod ([Konak vd., 2006](#)) ile Şekil 3'te özetlenmektedir.

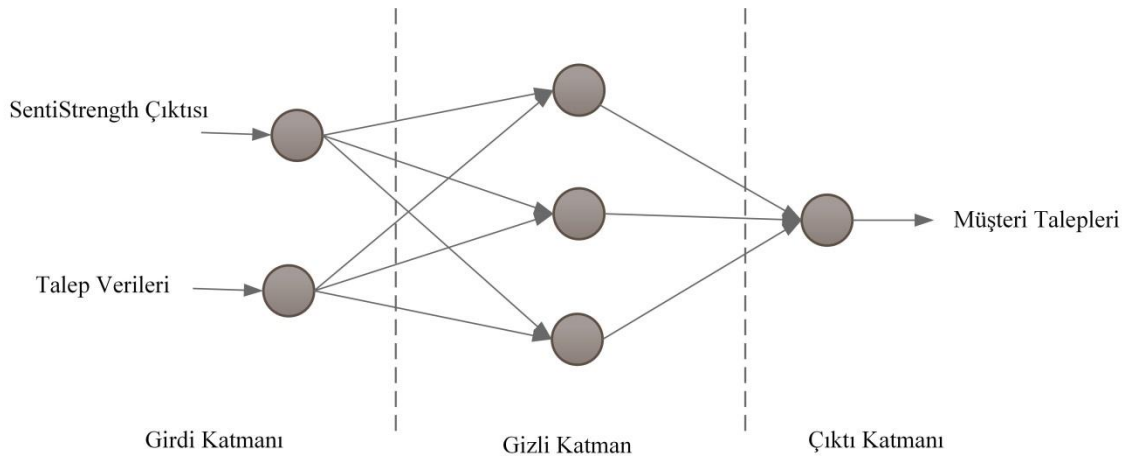
-
- Adım 1:** Boyutu N olan ebeveyn popülasyonunu (PP_0) rassal oluştur. t ise 0 olarak ayarlanır.
- Adım 2:** Boyutu N olan yavru popülasyonu (QP_0) oluşturmak için PP_0 'a mutasyon ve çaprazlama uygulanır.
- Adım 3:** Durma kriteri karşılandığında PP_t 'ye dönülür. t , nesil numarasını göstermektedir.
- Adım 4:** PP_t ve QP_t içeren birleştirilmiş popülasyon CP_t olarak atanır.
- Adım 5:** Hızlı baskılanamayan sıralama algoritması aracılığıyla CP_t 'de baskılanamayan cepheler ($NDF_1, NDF_2, \dots, NDF_k$) tanımlanır.
- Adım 6:** Her $i = 1, \dots, k$ için aşağıdaki adımlar uygulanır.
- Adım 6.1:** NDF_i 'deki her çözüm için yığılma uzaklığı hesaplanır.
- Adım 6.2:** PP_{t+1} oluşturulur.
- Adım 7:** PP_{t+1} 'den ebeveynleri seçmek için yığılma uzaklığına dayalı seçim uygulanır. Boyutu N olan yavru popülasyonu QP_{t+1} oluşturmak için PP_{t+1} 'e mutasyon ve çaprazlama uygulanır.
- Adım 8:** $t, t + 1$ olarak ayarlanır ve Adım 3'e geri dönülür.
-

Şekil 3. NSGA-II'nin sözde kodu ([Konak vd., 2006](#))

4. Bulgular ve tartışma

İşletmelerin giderek karmaşıklaşan endüstriyel ortamlarda müşterilerin artan beklentilerini karşılamaları gerekmektedir. Veriler, tedarik zinciri sisteminin hammaddesidir ve veri kalitesi bir işletmenin durumunu belirler. İşletmeler, karar vermek için doğru verileri kullanmaya dikkat etmelidir. Bu noktada, çeşitli şekillerde üretilen ve toplanan veriler işletmeler için oldukça önemlidir. Büyük veriler, tedarik zincirinin analizinde önemli katkılar sunmaktadırlar. Birçok araştırmacı, tedarik zinciri yönetiminde büyük veri ve uygulama fırsatlarını analiz etmeye, perspektif oluşturmaya ve geliştirmeye çalışmaktadır. Bununla birlikte, büyük verileri analiz etmek oldukça zordur. Bu çalışmada, her müşteri yorumu için duygu

skorunun elde edilmesinde SentiStrength kullanılmıştır. Büyük verideki hacim ve çeşitliliği sağlamak için Amazon'daki elektronik ile ilgili müşteri yorumları kullanılmıştır. Her ne kadar nihai sonucu hesaplamak için farklı formlar mevcut olsa da, bu çalışmada ölçek çıktı formu kullanılmıştır. Bu formda sonuç, olumlu ve olumsuz duyguların toplamı olarak verilmiştir. Böylece, pozitif duygu ve negatif duygu skorları toplanmış ve nihai puan belirlenmiştir. Daha sonra, her gün için ortalama duygu skoru hesaplanmıştır. Yorumlar ile birlikte, tedarik zincirindeki müşteri talebini tahmin etmek için geçmiş müşteri talep verileri YSA'ya beslenmiştir. YSA'yı oluşturmak için tf.keras kullanılmıştır. YSA'nın yapısı Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. YSA'nın yapısı

Test setinin MSE değeri, her müşteri için Tablo 2'de verilmiştir. MSE değeri Denklem (5)'teki gibi hesaplanmıştır:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (e_i)^2 \quad (5)$$

Burada, $e_i = f_i - a_i$ şeklinde hesaplanmakta olup f_i tahmin edilen talebi, a_i ise gerçek talebi belirtmektedir.

YSA çıktısı, ERP'yi çözmek için NSGA-II tabanlı SO'ya beslenir. NSGA-II, seçilen karar değişkenlerine yeni değerler atamak için geliştirilmiştir. Her döngüde, simülasyon çıktısı NSGA-II'ye geri beslenir. Daha sonra bir kez daha NSGA-II, tasarlanan modelin performansını artırmak için daha iyi karar değişkenleri bulmaya çalışır. NSGA-II kullanılarak her bir DM için

yeniden sipariş noktası, maksimum sipariş miktarı seviyesi ve başlangıç stoku belirlenir (Tablo 3). Tasarlanan NSGA-II'de popülasyon büyüklüğü 20, çaprazlama olasılığı 0.8 ve mutasyon olasılığı 0.05'tir. NSGA-II, C# (Visual Studio Community 2017) kullanılarak kodlanmıştır. Simülasyon modeli Simio (Sürüm: 7.121.12363) kullanılarak geliştirilmiştir.

Tablo 2. Her müşteri için MSE değeri

Müşteri	MSE
Müşteri 1	0.01
Müşteri 2	0.05
Müşteri 3	0.11
Müşteri 4	0.05
Müşteri 5	0.03

Tablo 3. Her bir tedarik zinciri üyesi için envanter kontrol parametrelerinin belirlenen optimal değerleri

Tedarik Zinciri Üyesi	Başlangıç Stoku	Yeniden Sipariş Noktası	Maksimum Sipariş Miktarı Seviyesi
DM1	603	403	1425
DM2	658	371	1340
DM3	1230	480	730
DM4	1230	480	699
DM5	1230	498	1164

Tablo 4. Tedarik zinciri üyeleri için maliyet bileşeni analizi

		Elde bulundurma maliyeti	Kullanım başına düşen sipariş maliyeti	Elde bulundurmama maliyeti	Sipariş işleme maliyeti	İşlem maliyeti
DM1	Maliyet (\$)	5545	1283	0	1684	564
	Yüzde değeri (%)	61	14	0	19	6
DM2	Maliyet \$	4818	1510	0	2058	953
	Yüzde değeri (%)	52	16	0	22	10
DM3	Maliyet \$	7937	364	0	495	0
	Yüzde değeri (%)	90	4	0	6	0
DM4	Maliyet \$	5062	976	0	1303	309
	Yüzde değeri (%)	66	13	0	17	4
DM5	Maliyet \$	6381	917	0	1220	430
	Yüzde değeri (%)	71	10	0	14	5

Tasarlanan yöntemde, toplam rotalama maliyeti 90010,83'tür. Ayrıca, diğer maliyet bileşenlerine ait sonuçlar da Tablo 4'te verilmektedir. Her tedarik zinciri üyesi için maliyet (\$) ve yüzde değeri (%) tabloda verilmiştir. Genel olarak, maliyet bileşeninin en yüksek payı elde bulundurma maliyeti, maliyet bileşeninin en küçük payı ise elde bulundurmama maliyetidir. Her bir tedarik zinciri üyesi için miktar tabanlı ve sipariş tabanlı analiz yapabilmek amacıyla tamamen

karşılanmış sipariş miktarı (TKSM) ve tamamen karşılanmış sipariş sayısı (TKSS) hesaplanmıştır. Örneğin, Tablo 5'te DM1 için TKSM, üç ay boyunca toplam karşılanan müşteri sipariş miktarını belirten 2487 birimdir. Ayrıca, DM1 için TKSS, üç ay boyunca toplam karşılanan müşteri siparişi sayısını gösteren 17 sipariştir. Tüm müşteri talepleri tasarlanan yöntemle karşılansa da, karşılanan sipariş miktarı tedarik zinciri üyesine göre değişmektedir (Tablo 5).

Tablo 5. Miktar tabanlı analiz ve sipariş tabanlı analiz

Tedarik zinciri üyesi	TKSS	TKSM
DM1	17	2487
DM2	20	3284
DM3	5	816
DM4	13	1894
DM5	12	2224

5. Sonuçlar

Duygu analizi, işletmelerin tedarik zincirini geliştirmek için geri bildirim almalarını sağlayabilir. Ayrıca, işletmelerin müşteri yorumları yoluyla doğrudan müşterilerle etkileşim kurmaları için önemli fırsatlar sunmaktadır. Müşteri yorumları, hizmetler ve ürünler hakkında birçok bilgi içermektedir. Olumlu yorumlar diğer müşterilerin satın alma istekliliğini etkileyebilir. Diğer yandan, olumsuz yorumların müşteriler üzerinde olumsuz bir etkisi olabilir. Bu çalışmada, ERP'yi çözmek için duygu analizi ve SO içeren yeni bir metodoloji tasarlanmıştır. Tasarlanan metodoloji, işletmelerin tedarik zincirini geliştirmeleri için yeni fırsatlar sunmaktadır. Duygu analizi ve SO'nun entegrasyonu ERP'nin çözümüne yardımcı olur. Bu tür yöntemler, müşteri taleplerini etkili bir şekilde tahmin etmek için kullanılabilir. Müşteri yorumlarının kullanımı tedarik zinciri performansının artırılmasına da katkıda bulunmaktadır. Maliyet bileşeni analizine göre, tedarik zinciri üyeleri için elde bulundurmama maliyeti gözlenmemiştir. Günümüz dünyasında işletmelerin müşteri memnuniyetini artırabilmesi için elde bulundurmama durumunu ele almaları gerekmektedir. Bu çalışmanın sonuçları, tasarlanan metodoloji ile elde bulundurmama maliyetinin azaltılabileceğini göstermiştir. Gelecekteki çalışmalarda, duygu skorunu belirlemek için literatürde sıklıkla kullanılan DVM gibi makine öğrenmesi yöntemi kullanılabilir. Ayrıca, optimize edilmiş YSA kullanılarak sistemin performansı artırılabilir.

Teşekkürler

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

Ahn, H.-I. and Spangler, W. S. (2014). Sales prediction with social media analysis. *2014 Annual Service*

Research and Innovation Institute Global Conference (ss. 213–222). <https://doi.org/10.1109/SRII.2014.37>

- Avcı, M. G. and Selim, H. (2017). A multi-objective, simulation-based optimization framework for supply chains with premium freights. *Expert Systems with Applications*, 67, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2016.09.034>
- Balaji, S. M. E. (2015). Predicting sentiment analysis from online reviews. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2(9), 528–531.
- Boru, A., Dosdoğru, A. T., Göçken, M. and Erol, R. (2019). A novel hybrid artificial intelligence based methodology for the inventory routing problem. *Symmetry*, 11, 717. <https://doi.org/10.3390/sym11050717>
- Chen, D., Sain S. L. and Guo, K. (2012). Data mining for the online retail industry: A case study of RFM model-based customer segmentation using data mining. *Journal of Database Marketing & Customer Strategy Management*, 19, 197–208. <https://doi.org/10.1057/dbm.2012.17>
- Deb, K., Pratap, A., Agarwal, S. and Meyarivan, T. (2002). A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 6(2), 182–197. <https://doi.org/10.1109/4235.996017>
- Deniz, A. and Kiziloğ, H. E. (2017). Effects of various preprocessing techniques to Turkish text categorization using n-gram features. *2017 International Conference on Computer Science and Engineering* (ss. 655–660). <https://doi.org/10.1109/UBMK.2017.8093491>
- Dey, L., Chakraborty, S., Biswas, A., Bose, B. and Tiwari, S. (2016). Sentiment analysis of review datasets using Naive Bayes and K-NN classifier. *International Journal of Information Engineering and Electronic Business*, 4, 54–62. <https://doi.org/10.5815/ijieeb.2016.04.07>
- Fan, Z.-P. Che, Y.-J. and Chen, Z.-Y. (2017). Product sales forecasting using online reviews and historical sales data: A method combining the Bass model and sentiment analysis. *Journal of Business Research*, 74, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2017.01.010>
- Gaikar, D. and Marakarkandy, B. (2015). Product sales prediction based on sentiment analysis using twitter data. *International Journal of Computer Science and Information Technologies*, 6(3), 2303–2313.
- Gezici, G. and Yanıkoglu B. (2018). Sentiment analysis in Turkish. *Turkish Natural Language*

Processing. Theory and Applications of Natural Language Processing (ss. 255–271). Springer.

- Jadav, B. M. and Vaghela, V. B. (2016). Sentiment analysis using support vector machine based on feature selection and semantic analysis. *International Journal of Computer Applications*, 146(13), 26–30.
- Konak, A., Coit, D. W. and Smith, A. E. (2006). Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial. *Reliability Engineering & System Safety*, 91(9), 992–1007. <https://doi.org/10.1016/j.res.2005.11.018>
- Kumar, K. L. S., Desai, J. and Majumdar, J. (2016). Opinion mining and sentiment analysis on online customer review. *2016 IEEE International Conference on Computational Intelligence and Computing Research* (ss. 1–4). Chennai <https://doi.org/10.1109/ICCIC.2016.7919584>
- Lau, R. Y. K., Zhang, W. and Xu, W. (2018). Parallel aspect-oriented sentiment analysis for sales forecasting with big data. *Production and Operations Management*, 27(10), 1775–1794. <https://doi.org/10.1111/poms.12737>
- Ozturk, Z. K., Cicek, Z. İ. E. and Ergül, Z. (2017). Sentiment Analysis: an application to Anadolu University, *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 753–755. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.753>
- Pai, P.-F. and Liu, C.-H. (2018). Predicting vehicle sales by sentiment analysis of Twitter data and stock market values. *IEEE Access*, 6, 57655–57662. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2873730>
- Popović, D., Vidović, M. and Radivojević, G. (2012). Variable neighborhood search heuristic for the inventory routing problem in fuel delivery. *Expert Systems with Applications*, 39(18), 13390–13398. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2012.05.064>
- Rani, S. and Singh, J. (2017). Sentiment analysis of tweets using support vector machine. *International Journal of Computer Science and Mobile Applications*, 5(10), 83–91.
- Sarkar, D. and Modak, J. M. (2005). Pareto-optimal solutions for multi-objective optimization of fed-batch bioreactors using nondominated sorting genetic algorithm. *Chemical Engineering Science*, 60, 481–492. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.130>
- Schneider, M. J. and Gupta, S. (2016). Forecasting sales of new and existing products using consumer reviews: A random projections approach. *International Journal of Forecasting*, 32(2), 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.ijforecast.2015.08.005>
- Swain, A. K. and Cao, R. Q. (2019). Using sentiment analysis to improve supply chain intelligence. *Information Systems Frontiers*, 21(2), 469–484. <https://doi.org/10.1007/s10796-017-9762-2>
- Thelwall, M., Buckley, K. and Paltoglou, G. (2012). Sentiment strength detection for the social Web. *Journal of the American Society for Information Science and Technology*, 63(1), 163–173. <https://doi.org/10.1002/asi.21662>
- Yu, X., Liu, Y., Huang, J. X. and An, A. (2012). Mining online reviews for predicting sales performance: A case study in the movie domain. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, 24(4), 720–734. <https://doi.org/10.1109/TKDE.2010.269>
- Yusoff, Y., Ngadiman, M. S. and Syntetos, A. M. (2011). Overview of NSGA-II for optimizing machining process parameters. *Procedia Engineering*, 15, 3978–3983. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.08.745>

Drosophila melanogaster'in farklı soylarında astaksantin'in *in vivo* kronik etkilerinin belirlenmesi

Determination of in vivo chronic effects of astaxanthin in different strains of Drosophila melanogaster

Handan UYSAL*^{1a}, Hatice ÇELİK^{2b}

^{1,2}Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 25240, Erzurum

• Geliş tarihi / Received: 18.06.2020

• Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 25.11.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 06.12.2020

Öz

Rodofit olarak bilinen alglerde bulunan ve kırmızı renkli bir pigment olan astaksantin (ASTA) terpeni bir tetraterpendir. Çalışmada ASTA'nın doz-süre etkileşimine bağlı olarak olası toksik ve genotoksik etkileri araştırılmıştır. ASTA'nın toksik etkisi, *Drosophila melanogaster*'in Oregon-R yabani soyunda *in vivo* ömür uzunluğu testi ile belirlenmiştir. Bu amaçla ergin dişi ve erkek bireyler farklı dozlarda ASTA içeren (25, 50, 100 ve 200 ppm) besiyerinde kronik olarak beslenmiştir. Kontrol grubunda ortalama ömür uzunluğu dişilerde 49.07±1.92 gün iken erkeklerde 51.01±2.12 gündür. Bu değerler en düşük ve en yüksek ASTA uygulama gruplarında (25-200 ppm) dişilerde sırasıyla 32.06±1.50 ve 27.06±1.18 gün, erkeklerde de 32.45±1.48 ve 23.52±0.92 gün olarak bulunmuştur. ASTA'nın kontrol ve uygulama gruplarına ait sonuçlar birbiriyle karşılaştırıldığı zaman hem dişi hem de erkek popülasyonunda ortalama ömür uzunluğunun doz-süre etkileşimine bağlı olarak kısaldığı gözlenmiştir ($p<0.05$). ASTA terpeninin genotoksik etkisi de yine *D.melanogaster*'de somatik mutasyon ve rekombinasyon testi (SMART) ile belirlenmiştir. SMART sonucunda elde edilen verilere göre tüm ASTA uygulama gruplarında (50, 100, 200 ve 400 ppm) konsantrasyon artışına bağlı olarak klon indüksiyon frekansında artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar ASTA'nın somatik mutasyonları uyardığını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Genotoksik etki, Karotenoid, Ömür uzunluğu, Somatik mutasyon

Abstract

Astaxanthine (ASTA) terpene, a red pigment found in algae known as rhodospite, is a tetraterpene. In this study, possible toxic and genotoxic effects of the ASTA were investigated depending on the dose-time interaction. The toxic effect of the ASTA was determined by *in vivo* longevity test in Oregon-R wild strain of *Drosophila melanogaster*. For this purpose, adult female and male individuals were chronically fed on media containing different doses of the ASTA (25, 50, 100 and 200 ppm). While the average life span in the control group is 49.07±1.92 days in females, it is 51.01±2.12 days in males. These values are 32.06±1.50 and 27.06±1.18 days in females in the lowest and highest ASTA application groups (25-200 ppm), 32.45±1.48 and 23.52±0.92 in males, respectively. When the results of the control and application groups of the ASTA terpene were compared, it was observed that the average life span decreased in both female and male populations depending on the dose-time interaction ($p<0.05$). The genotoxic effect of the ASTA terpene was also determined by the somatic mutation and recombination test (SMART) in *D.melanogaster*. According to the data obtained from the SMART result, an increase in clone induction frequency was observed in all the ASTA application groups (50, 100, 200 and 400 ppm) due to concentration increase. These results show that ASTA stimulates somatic mutations.

Keywords: Genotoxic effects, Carotenoid, Longevity, Somatic mutation

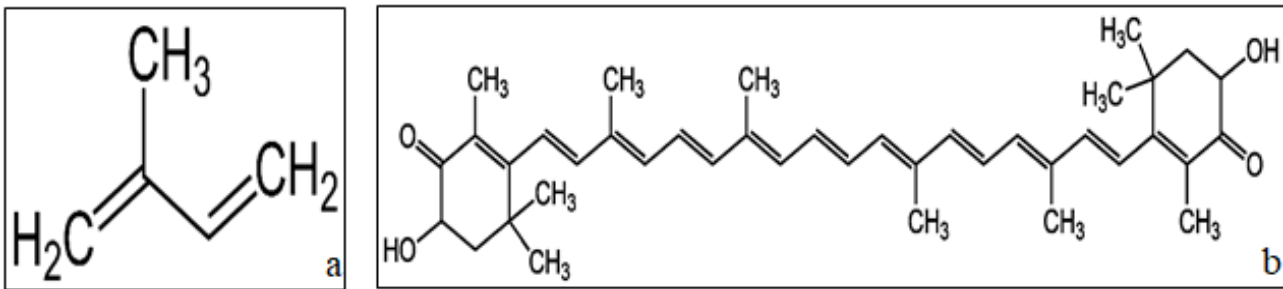
*^a Handan UYSAL, hauysal@atauni.edu.tr, Tel: (0532) 306 16 04, orcid.org/0000-0002-4290-8223

^b orcid.org/0000-0003-2531-6020

1. Giriş

Hayatın temel besin ve oksijen kaynaklarından olan bitkiler, çok eski devirlerden beri insanlar tarafından çeşitli hastalıklara karşı tedavi edici olarak kullanılmaktadır (Sumner, 2000). Çin'den Ortadoğu'ya, Mezopotamya'dan Amerika'ya, Afrika'dan Eski Roma'ya kadar farklı coğrafyadaki kültürlerin, tarihsel gelişimleri içerisinde endemik bitkileri çeşitli yöntemlerle bu amaçla kullandıkları bilinmektedir (Eichorn ve Evert, 2016). Öyle ki; Antik Mısır ve Sümerler döneminde *Cyperus papirüs* L. (papirüs), *Aloe vera* L. (aloe), *Cannabis sativa* L. (kenevir), *Ricinus communis* L. (hint otu), *Allium sativum* L. (sarımsak), *Juniperus* L. (ardıç), *Commiphora myrrha* N. (mür) ve *Papaver somniferum* L. (haşhaş) gibi yüzlerce bitkinin ilaç üretiminde kullanıldığına dair kil tablet olarak yazılı belgelerin olması, o dönemlerde insanların bitkilerle tedavi yöntemlerini tercih ettiklerinin kanıtlarıdır (Sumner, 2000). Bitkilerden günümüzde de bağışıklık sisteminin güçlendirilmesi ve ilaç yapımı gibi alanlarda sıklıkla yararlanılmaktadır (Eichorn ve Evert, 2016). Ancak bazı toplumlarda ilaçlar sentetik ürünler olarak kabul edilip onları kullanmak yerine alternatif tıp olarak tanımlanan doğal ürünlerle tedavi tercih edilmektedir (Aslan, 2005). Bu kapsamda tercih edilen bitkilerin ya da bileşenlerinin hiçbir yan etkisinin olmadığı düşünülerek doz-süre etkileşimine dikkat edilmeden kullanıldığı görülmektedir. Alternatif tıp kapsamında tedavi amaçlı olarak kullanılan ancak etkilerine yönelik tam bir bilgiye sahip olunmayan bitkilerin amaçlanan aksine

istenmeyen etkilere neden olduğu da çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Calixto, 2000; Valerio ve Gonzales, 2005; Güneş ve Danacıoğlu, 2018). Ortaya çıkan bu tip durumlara sebep olduğu/olabileceği düşünülen bitkilerin içerdiği etken maddeleri ve fonksiyonlarını net olarak anlayabilmek için de birçok araştırma yapılmıştır (Erdem ve Eren, 2009). Yapılan araştırmalar sonucunda, bitkilerde ve diğer bazı canlılarda gerçekleşen normal metabolik reaksiyonların ana ve ara ürünleri olarak tanımlanan çeşitli metabolitlerin olduğu belirlenmiştir. Bunlar buldukları canlının yaşamsal işlevleri ile birincil derece ilişkili olmayan sekonder metabolitlerdir. 2000'den fazla kimyasal bileşeni olan sekonder metabolitlerin en geniş ve en yaygın grubunu terpenler oluşturmaktadır. Terpenler, hidrokarbonların bir sınıfı olup izopren birimlerinden (Şekil 1a) oluşan doğal maddeler olarak tanımlanmaktadır (Eichorn ve Evert, 2016). Farklı bitkilerden ve onların ana etken maddelerinden elde edilip hem ekonomik hem de bilimsel yönden değerlendirilen terpenler antioksidan (Naguib, 2000) antimutajen ve antikarsinojen (Cho vd., 2017) özellikleri nedeniyle gıda, temizlik, kozmetik, tıp, eczacılık gibi farklı sektörlerde sıklıkla tercih edilir hale gelmiştir (Kırca vd., 2006). Bu sektörlerde üretilen ve günlük hayatta kullandığımız pek çok ürünün içinde farklı oranlarda terpenler bulunmaktadır. İnsanlar ve hayvansal organizmalar kozmetik ve temizlik ürünlerinde bulunan terpenleri deri yoluyla, gıdalarda kullanılan terpenleri ise oral yolla almaktadırlar.



Şekil 1. a) İzopren'in (Gören, 2002) ve b) ASTA'nın kimyasal yapısı (Fassett ve Coombes, 2011)

Terpenlerin yararlı özelliklerinin yanı sıra istenmeyen etkiler de oluşturabileceği (Lewis vd., 1995), özellikle doz artışına paralel olarak genotoksik etkileri yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Morton vd., 1995; Shah vd., 1996). Bu terpenlerden birisi olan astaksantin (ASTA) tetraterpeni sekiz izopren halkasından oluşmaktadır ($C_{40}H_{52}O_4$). Kimyasal yapısı Şekil 1b'de verilmiş olan ASTA, rodofit olarak bilinen alglerde bulunan kırmızı renkli bir pigment, bir

karotenoid çeşididir. Bu metabolit somon, alabalık, istakoz, karides ve diğer denizel organizmalarda pembe veya kırmızı rengin oluşumuna neden olmaktadır (Davinelli vd., 2018).

ASTA'nın hipertansiyon ve kardiyovasküler hastalıkların tedavisi için kullanılan ilaçlarda da sıklıkla tercih edildiği Hussein vd., (2006) tarafından bildirilmiştir. Ancak tetraterpenlerle yapılan toksisite çalışmalarında, tetraterpenlerin

yüksek konsantrasyonlarda kullanımına bağlı olarak insan periferik hücre kültürlerinde, fare, sıçan, beagle köpekleri ve bir çeşit kemirgen olan gerbil (*Pachyuromys duprasi* Lataste,1880)'de DNA hasarına neden oldukları bildirilmiştir (Azqueta ve Collins, 2012). ASTA'nın genotoksitesini belirlemeye yönelik olarak yapılan diğer bir çalışmada da farelere kronik olarak ASTA uygulanmış ve artan konsantrasyona bağlı olarak (40, 200, 1000 mg) dişi farelerde iyi huylu, hepatoselüler adenom oranında artış gözlenmiştir (Edwards vd., 2016).

Sunulan bu çalışmada *Drosophila melanogaster* model organizması kullanılarak ASTA terpeninin doz-süre etkileşimine bağlı olarak *in vivo* biotoksik etkileri ömür uzunluğu testi ile genotoksik etkileri de SMART testi ile belirlenmeye çalışılmıştır.

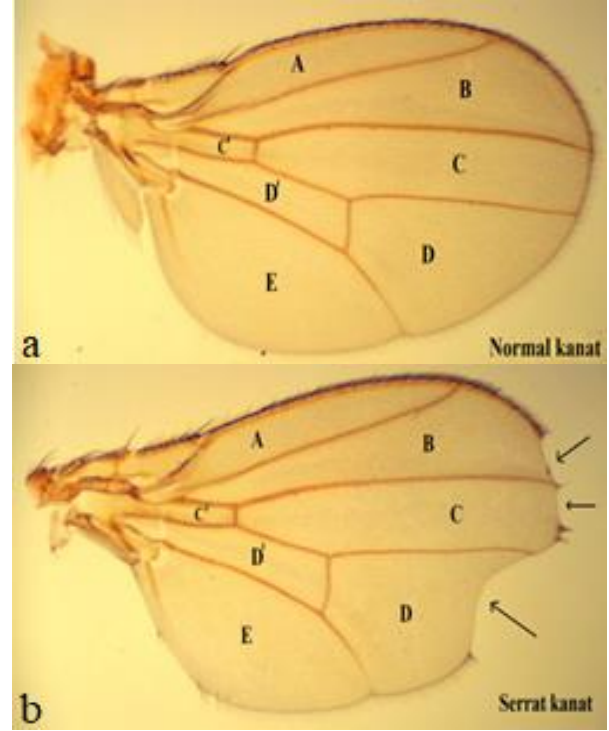
2. Materyal ve metot

2.1. Kullanılan organizma

Klasik Mendel genetiği alanında sürdürülen genotoksitesite, mutajenite ve ömür uzunluğu toksitesinin belirlenmesine ilişkin deneysel çalışmalar farklı model organizmalar ile yapılmaktadır. Bu organizmaların en önemlilerinden birisi olan *D. melanogaster*, halk arasında meyve ya da sirke sineği olarak bilinen bir tür olup Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Genetik Araştırma Laboratuvarı'nda uzun yıllardan beri kendileştirilmiş genetik olarak homozigot, hiçbir mutant karakter taşımayan bir laboratuvar stoğudur. Ömür uzunluğuna ait çalışmalarımızda *D. melanogaster*'in Oregon-R yabancı soyu, somatik mutasyonların belirlenebilmesi için de normal metabolik aktiviteye sahip *flare* (*flr³*) ve *multiple wing hair* (*mwh*) mutant soyları kullanılmıştır. Hem Oregon-R yabancı soyu hem de *flr³* ve *mwh* mutant soyları yuvarlak-kırmızı gözlü, uzun kanatlı (Şekil 2a) ve kahverengi vücutludur. Ancak uzun kanatlı olan *flr³* mutant soyunda kanatların distal kısımları testere dişi şeklindedir ve bu bireyler serrat kanatlı olarak tanımlanırlar (Şekil 2b).

Mutant soylardan birisi olan *flare* (*flr³*), içerdiği *flr³* belirleyici (marker) genine bağlı olarak kanatlar üzerinde A'dan E'ye olmak üzere belirlenen 7 ayrı sektörde (Şekil 2a ve 2b) yabancı tip sineklerin

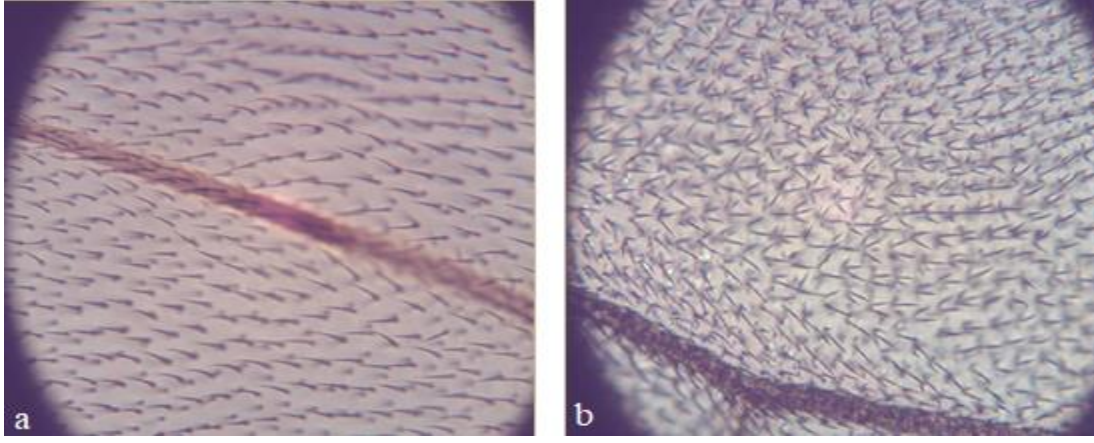
normal, düz ve uzun kıllarının (trikom) aksine körelmiş, kısalmış, nokta şeklinde, koyu renkli balon veya kalın düzgün olmayan (Şekil 3a) kıllar taşımaktadır (Graf vd., 1998).



Şekil 2. a) Normal kanat b) Serrat kanat fenotiplerine ait sektörler ve kanatların mikroskopik görünüşü (10x10)

flr³ geni III. kromozomun sentromere yakın (3-38.8) olan bölümünde bulunmaktadır ve bulunduğu canlıda homozigot resesif durumda iken embriyonik evrede letalite göstermesi sebebiyle ergin bireyler oluşamamaktadır. *flr³* geninin embriyonik letal etkisinden dengeleyici bir kromozom olan TM3 kromozomu ile heterozigotluk sağlanarak bireyin kanat imajinal disklerinden mutant kanat hücrelerinin gelişimi sağlanmaktadır. Yabancı tip bireylerin kanatlarının kenarları düzgün iken, dengeleyici kromozomda bulunan *Bd⁵* geni mutant bireyin kanat kenarlarının testere dişi şeklinde bir fenotip göstermesine neden olmaktadır.

Multiple wing hair (*mwh*) mutant soyunda ise *mwh* marker geni, aynı hücreden üç veya daha fazla sayıda kanat kılının çıkmasına sebep olmaktadır (Şekil 3b). Resesif olan bu gen de, III. kromozomun telomere yakın bölümünde (3-0.3) bulunmaktadır (Graf vd., 1998).



Şekil 3. a) flare b) mwh bireylere ait kanat kıllarının mikroskopik görüntüsü (10x40)

2.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada olası toksik ve genotoksik etkilerini araştırdığımız ASTA tetraterpeni (3,3'-dihidroksi-beta, beta-karoten-4,4'-dion, Cas No: 472-61-4), bu terpenin çözücüsü olarak kullanılan dimetil sülfoksit (DMSO, Cas No: 67-68-5), genotoksitesi iyi bilinen ve genotoksite testinde pozitif kontrol olarak kullanılan etil metansülfonat (EMS, Cas No: 62-50-0) ile *Drosophila* Instant Medium (DIM) Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA) şirketinden temin edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan diğer kimyasal maddelerden agar agar, dietil eter, propionik asit, gliserol, kloral hidrat, arap zımkı, entellan ve etil alkol de yine Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA) şirketinden alınmıştır.

2.3. Ömür uzunluğu testi

ASTA'nın ömür uzunluğu üzerine etkileri, *D. melanogaster*'in Oregon-R yabancıl soyuna ait dişi ve erkek popülasyonlarında ayrı ayrı çalışılmıştır. Deneilerin tümünde kullanılacak dişi ve erkek sineklerin aynı yaşlı bireyler olması için ön kültürler oluşturulmuştur. Ön kültürler için saf su, agar, toz şeker, bira mayası, mısır unu ve propionik asit kullanılarak Standart *Drosophila* Besiyeri (SDB) hazırlanmış ve steril kültür şişelerine dökülmüştür (Uysal vd., 2006). Hazırlanan bu besi yerlerinde P: 10 ♀ X 10 ♂ çaprazlamaları yapılmıştır. Ön kültürlerde 9-10. gününden itibaren ergin hale gelen bireyler, 6 saat sonra çiftleşme yeteneği kazandıklarından özellikle dişilerin virjin olarak elde edilebilmesi amacıyla dişi ve erkekler ayrı ayrı olmak üzere 4'er saatlik periyotlar halinde 3 gün boyunca sürekli toplanmıştır. Toplanan 1-3 günlük, çiftleşmemiş bireyler kontrol ve uygulama gruplarında kullanılmıştır.

ASTA'nın uygulama konsantrasyonlarını belirlemek için önce 500 ppm'lik stok çözelti hazırlanmış ve bu çözülden seyreltilerek hazırlanan uygulama konsantrasyonları ile birçok ön denemeler yapılmıştır. Yapılan ön denemelerde 25 ppm'den daha düşük konsantrasyonlarda her iki popülasyonda da ömür uzunluğu bakımından herhangi bir etki gözlenmezken, 200 ppm'in üzerinde akut ölümler meydana gelmiştir. Bu nedenle 25, 50, 100 ve 200 ppm olmak üzere dört konsantrasyon tercih edilmiştir. Daha sonra ömür uzunluğu testi için iki ayrı deney seti oluşturulmuştur. İlk deney seti yalnızca SDB ve SDB+%1 DMSO içeren kontrol grubudur. İkinci deney seti ise ASTA'nın dört farklı konsantrasyonunu (SDB+25, 50, 100 ve 200 ppm) içeren uygulama gruplarından oluşmuştur.

Popülasyon yoğunluğu kontrol ve uygulama grupları için 100 dişi ve 100 erkek birey olarak belirlenmiştir. Deney prosedürü kapsamında yapılacak aktarımlarda ve ölen bireylerin ortamdaki uzaklaştırılmasında bu yoğunluğun oluşturabileceği güçlüklerden dolayı kontrol ve uygulama gruplarına ait bireyler eterize edilerek başlangıç konsantrasyonları da göz önüne alınıp 4 gruba ayrılmış ve 25'er bireyden oluşan küçük gruplar oluşturulmuştur. Kontrol ve uygulama grupları için çalışmalar eş zamanlı olarak başlatılmış ve tüm gruplar ısıtılmalı-soğutulmalı etüvlerde (25±1°C), %60 bağıl nem ile karanlık ortamda tutulmuştur. Böylece çevresel faktörlerin tümü stabil kalırken tek değişken farklı konsantrasyonlarda uygulanan ASTA olmuştur.

Kronik uygulama için ergin bireyler üç günde bir farklı konsantrasyonlarda ASTA terpenini içeren taze besi yerlerine aktarılmış ve aktarım sırasında ölen bireyler kaydedilerek ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Bu işlem en son birey ölünceye

kadar sürdürülmüş ve denemeler üç kez tekrarlanmıştır.

2.4. Somatik mutasyon ve rekombinasyon testi

SMART yönteminde kullanılacak olan *mwh* ve *flr*³ mutant türlerine ait erkek ve dişi bireylerin sayısını artırmak için de ön çaprazlamalar yapılmıştır. Hazırlanan kültür şişelerine *flr*³ ve *mwh* türleri ayrı ayrı konulmuş ve çaprazlamalar gerçekleştirilmiştir. Çaprazlamalar sonucunda metamorfozu tamamlayan 1-3 günlük (72±4 saatlik) aynı yaşlı *flr*³ ve *mwh* ergin bireyleri, 4'er saatlik periyotlar halinde henüz çiftleşmeden toplanmıştır. Toplanan dişi ve erkek bireyler taze SDB içeren kültür şişelerinde ayrı ayrı olmak üzere ısıtılmalı-soğutmalı etüvlerde muhafaza edilmiştir. Daha sonra çalışma kapsamında kullanılacak olacak olan trans-heterozigot larvaların elde edilmesi için bu bireyler kullanılarak yeni çaprazlamalar yapılmıştır. Çaprazlamalar deney planlamasına göre her şişede ortalama 40 *flr*³ dişi ve 40 *mwh* erkek olacak şekilde önceden hazırlanmış SDB içeren kültür şişelerinde gerçekleştirilmiştir (Kasımoğlu ve Uysal, 2016). 24 saatin sonunda çaprazlamada kullanılan ergin bireyler, hem deneylerde kullanılacak larvaların aynı evrede olmalarını sağlamak hem de daha fazla sayıda larva elde etmek için yeni besi yerlerine aktarılmış ve bu işlemler çalışmalarımız tamamlanincaya kadar rutin olarak tekrarlanmıştır.

ASTA'nın uygulama konsantrasyonlarını belirlemek için birçok ön deneme yapılmış ve uygulamalarda 50, 100, 200 ve 400 ppm olmak üzere dört konsantrasyon seçilmiştir. 50 ppm'den daha düşük uygulamalarda genotoksik etki gözlenmezken 400 ppm'den yüksek uygulamalarda larvaların yaşama oranı düştüğü için kanat preparatı hazırlayacak kadar ergin birey elde edilememiştir. Bu nedenle 50 ppm'den daha düşük ve 400 ppm'den daha yüksek konsantrasyonlar ile çalışılmamıştır.

SMART için de kontrol ve farklı konsantrasyonlarda ASTA içeren uygulama gruplarından oluşan iki farklı deney seti hazırlanmıştır. İlk deney seti, ASTA'nın çözücüsü olan %1'lik DMSO ve distile suyla hazırlanan negatif kontrol grupları ile genotoksitesi iyi bilinen 1 ppm etil metansülfonat (EMS) pozitif kontrol gruplarından oluşmuştur. İkinci deney seti ise ASTA'nın dört farklı konsantrasyonunun (50, 100, 200 ve 400 ppm) DIM'a eklenmesiyle oluşturulan uygulama gruplarıdır. Kontrol ve uygulama gruplarına ait kültür şişelerine, 100'er üçüncü evre trans-heterozigot larva konulmuş ve

her iki gruba ait tüm kültür şişelerindeki larvalar başkalaşımını tamamlayıp ergin birey haline gelinceye kadar ısıtılmalı-soğutmalı etüvlerde muhafaza edilmiştir.

Kontrol ve uygulama gruplarına ait larvalardan hayat devrini tamamlayıp ergin hale gelen bireyler günlük olarak eterize edilip toplanmış ve daha sonra hazırlanacak kanat preparatları için %70'lik etil alkol içeren ependorf tüpleri içerisinde +4°C'de muhafaza edilmiştir. Kanat preparatlarının yapımında Faure solüsyonu kullanılmıştır (Schaik ve Graf, 1991). Ergin sinekler kanat morfolojilerine göre normal kanatlı ve serrat kanatlı olarak ayrılıp çukur lamda faure solüsyonuna alınmıştır. Daha sonra binoküler mikroskop altında ince uçlu pensler ile onlara ait kanatlar vücuda bağlandığı yerden özenle ayrılarak kanat preparatları yapılmıştır. Her bir bireyin kanatları çiftler halinde yan yana gelecek şekilde lam üzerinde belirli aralıklarla dizilmiş ve lam üzerine ortalama 80 adet kanat yerleştirildikten sonra preparatlar bir gün kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan preparatlara bir iki damla entellan damlatılarak üzerlerine lamel kapatılıp daimi preparatlar hazırlanmıştır. Daha sonra bu preparatlar Boeco marka dijital kameralı trinoküler ışık mikroskobu (BM-180/T/SP) altında incelenmiştir. Kanatların mutant klon taşıyıp taşımadıklarının daha net bir şekilde belirlenmesi için hem dorsal hem de ventral yüzeydeki hücre tabakaları ayrı ayrı incelenmiştir. İncelemeler sonucunda belirlenen mutant hücre klonları tekli ve ikili benekler şeklinde gruplandırılarak kaydedilmiş ve istatistiksel değerlendirmeler yapılmıştır (Guzman-Rincon ve Graf, 1995).

2.5. İstatistiksel analizler

Ömür uzunluğu testi için elde edilen sonuçların istatistiksel analizleri, SPSS 15.0 programı ile yapılmıştır. Kontrol ve uygulama gruplarına ait maksimum ve ortalama ömür uzunluğu değerlerinin karşılaştırılması için tek yönlü varyans analizi olan Tukey ve Duncan'ın çoklu karşılaştırma testi kullanılmış ve istatistiksel önemlilik düzeyi $p < 0.05$ olarak kabul edilmiştir. Ayrıca dişi ve erkek popülasyonlarına ait hayatta kalış eğrileri de Microsoft Windows Office Excel programı kullanılarak çizilmiştir. SMART yönteminden elde edilen sonuçların istatistiksel analizi ise Microsta bilgisayar programı ile yapılmıştır (Frei ve Würzler, 1988).

3. Bulgular

3.1. Ömür uzunluğu testinden elde edilen bulgular

Ömür uzunluğu üzerine toksisitesi araştırılan ASTA tetraterpeninin ön denemeler sonucu belirlenmiş olan dört farklı konsantrasyonu ile uygulama grupları oluşturulmuştur (SDB+25, 50, 100 ve 200 ppm). *D. melanogaster*'in dişi ve erkek popülasyonları için ASTA uygulamaları kronik olarak yapılmış ve haftada iki kez gerçekleştirilen her aktarımda taze besiyerleri başlangıç konsantrasyonları kadar ASTA içermiştir.

ASTA'nın tüm uygulama gruplarına ait maksimum ömür uzunluğu verileri, DMSO kontrol gruplarına ait veriler ile karşılaştırılarak istatistiki analizler yapılmıştır. Distile su (1) ve DMSO (2) kontrol gruplarına ait maksimum ömür uzunluğuna ait değerler, dişi popülasyonunda sırasıyla 77 ve 73 gün, erkek popülasyonunda da 76 ve 73 gün olarak bulunmuştur (Tablo 1). Hem erkek hem dişi popülasyonu için distile su ve DMSO kontrol grupları arasındaki fark istatistiki olarak önemli değildir ($p>0.05$). ASTA terpeninin en düşük ve en yüksek (25-200 ppm) uygulama gruplarında ise maksimum ömür uzunluğu dişi popülasyonunda sırasıyla 57 ve 45 güne; erkek popülasyonunda da aynı uygulama grupları için sırasıyla 57 ve 39 güne düşmüştür (Tablo 1). Hem dişi hem de erkek

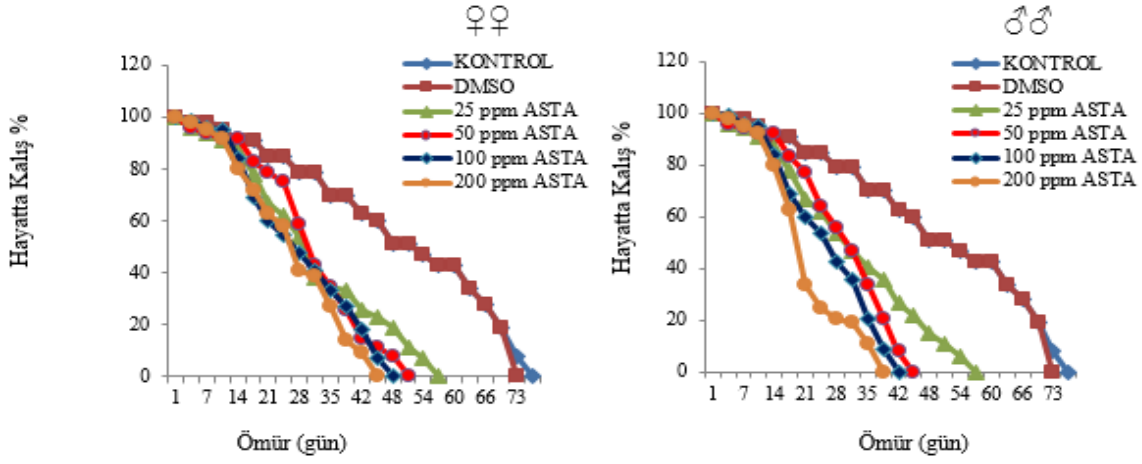
popülasyonunda maksimum ömür uzunluğu bakımından artan konsantrasyona bağlı olarak gözlenen düşüş, DMSO kontrol grubu ile karşılaştırıldığı zaman istatistiki olarak $p<0.05$ düzeyinde anlamlı bulunmuştur. Maksimum ömür uzunluğuna ait değerler ile çizilen hayatta kalış eğrileri Şekil 4'de verilmiştir.

Elde edilen veriler ile bu çalışmanın bir diğer parametresi olan ortalama ömür uzunlukları da hesaplanmıştır. Dişilerde distile su (1) ve DMSO (2) kontrol grupları için 49.39 ± 1.96 ve 49.07 ± 1.92 gün olarak belirlenen ortalama ömür uzunluğuna ait değerler, en düşük (25 ppm) ve en yüksek (200 ppm) ASTA uygulaması için sırasıyla 32.06 ± 1.50 ve 27.06 ± 1.18 güne; erkeklerde de distile su (1) ve DMSO (2) kontrol gruplarına ait ortalama ömür uzunluğu değerleri 51.37 ± 2.16 ve 51.01 ± 2.12 günden aynı ASTA uygulama grupları için sırasıyla 32.45 ± 1.48 ve 23.52 ± 0.92 güne düşmüştür (Tablo 1). Hem dişi hem erkek popülasyonlarında ortalama ömür uzunlukları bakımından kontrol ve uygulama grupları arasında gözlenen fark istatistikselsel olarak anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). Bu çalışmada, artan ASTA konsantrasyonuna bağlı olarak her iki popülasyona ait negatif korelasyon değerleri (regresyon düzeyi) de hesaplanmış ve bu değer dişi popülasyonunda $R=-0.472$, erkek popülasyonunda ise $R=-0.538$ olarak bulunmuştur (Tablo 1).

Tablo 1. Kronik olarak ASTA uygulanmış *D. melanogaster*'in dişi ve erkek popülasyonlarında maksimum ve ortalama ömür uzunluğuna ait değerlerin karşılaştırılması

ASTAKSANTİN								
Deney Grupları	♀♀				♂♂			
	Birey sayısı	Maks. ömür	Ortalama ömür uzunluğu±SH	Önem kontrolü*	Birey sayısı	Maks. ömür	Ortalama ömür uzunluğu±SH	Önem kontrolü*
Kontrol (1)	100	77	49.39 ± 1.96		100	76	51.37 ± 2.16	
%1 DMSO (2)	100	73	49.07 ± 1.92		100	73	51.01 ± 2.12	
25 ppm (3)	100	57	32.06 ± 1.50	1-3,4,5,6* 2-3,4,5,6*	100	57	32.45 ± 1.48	1-3,4,5,6* 2-3,4,5,6*
50 ppm (4)	100	51	31.93 ± 1.16		100	45	30.58 ± 1.04	3-6* 4-6*
100 ppm (5)	100	48	28.67 ± 1.27		100	42	28.95 ± 0.98	
200 ppm (6)	100	45	27.06 ± 1.18		100	39	23.52 ± 0.92	
Regresyon düzeyi				R= -0.472				R= -0.538

Maks.: Maksimum, SH: Standart Hata, *: 0.05 düzeyinde fark önemlidir.



Şekil 4. Kronik olarak ASTA uygulanmış *D. melanogaster*'in dişi ve erkek popülasyonlarına ait hayatta kalış eğrileri.

3.2. Somatik mutasyon ve rekombinasyon testinden elde edilen bulgular

Genotoksitesisi araştırılan ASTA tetraterpeni için ön denemeler sonucu belirlenmiş olan dört farklı uygulama grubu (DIM+50, 100, 200 ve 400 ppm) oluşturulmuştur. ASTA'nın tüm uygulama gruplarına ait veriler, DMSO negatif kontrol grubu ile karşılaştırılmış ve sonuçlar negatif (-), önemsiz etkili (i), pozitif etkili (+) olarak değerlendirilmiştir (Tablo 2). Normal kanat fenotipinde ASTA'nın en düşük uygulama grubu olan 50 ppm'de 6 küçük tek tip (KTT) mutant klon gözlenirken 100 ppm'de 7 KTT ve 1 büyük tek tip (BTT) mutant klon gözlenmiş ve toplam klon frekansları sırasıyla 0.07 ve 0.10 olarak belirlenmiştir. Diğer uygulama grubu olan 200 ppm'de 13 KTT ve 1 BTT klon gözlenmiş, toplam klon frekansı ise 0.17 olarak bulunmuştur. En yüksek uygulama grubu olan 400 ppm'de ise 19 KTT ve 4 BTT mutant klon gözlenmiş ve toplam klon frekansı da 0.28 olarak hesaplanmıştır.

50, 100 ve 200 ppm uygulama gruplarından elde edilen veriler, DMSO kontrol grubu ile karşılaştırıldığı zaman sonuçlar $p > 0.05$ düzeyinde tüm klon tipleri için negatif (-) ya da önemsiz etkili (i)'dir. En yüksek uygulama grubu olan 400 ppm'de ise BTT ve ikiz klon tipleri hariç KTT, toplam *mwh* klon ve toplam klon tiplerinde sonuçlar pozitif (+) önemli olarak değerlendirilmiştir ($p < 0.05$). Aynı zamanda kontrol grupları için hesaplanan klon indüksiyon frekansı (KİF) değerleri, tüm kontrol ve uygulama grupları içinde hesaplanmıştır. Distile su kontrol grubunda 0.41, DMSO kontrol grubunda 0.57 olan KİF değeri, uygulama gruplarında sırası ile 0.31; 0.41; 0.72 ve 1.19 olarak bulunmuştur (Tablo 2).

ASTA'nın tüm uygulama gruplarından elde edilen serrat kanat fenotipinde de konsantrasyon artışına paralel olarak mutant klonların sayısında artış gözlenmiştir. Şöyle ki; 50 ve 100 ppm'de sırasıyla 3 ve 5 olan KTT mutant klon sayısı 200 ve 400 ppm'de 8 ve 10 olarak gözlenirken 400 ppm'de 2 de BTT klon görülmüştür. Elde edilen bu verilere göre, uygulama gruplarına ait toplam klon frekansları da hesaplanmış ve bu değerler sırasıyla 0.03; 0.06; 0.10 ve 0.15 olarak bulunmuştur (Tablo 2). Konsantrasyon artışına paralel olarak gözlenen klon sayısı ve toplam klon frekansına ait artışlar tüm uygulama gruplarında ve tüm klon tiplerinde negatif (-) ya da önemsiz etkili (i) olarak değerlendirilmiştir ($p > 0.05$). Serrat kanat fenotipine ait KİF değerleri de tüm uygulama grupları için sırasıyla 0.15; 0.26; 0.41 ve 0.62 olarak belirlenmiştir (Tablo 2).

4. Tartışma

Sekonder metabolitlerin bir çeşidi olan terpenler, günümüzde bitkilerden doğal olarak elde edilip hem bilimsel hem de ekonomik yönden değerlendirilmektedir. Bu doğal metabolitler, çok farklı amaçlarla geniş bir yelpazede eczacılıkta ilaç hammaddesi ve pigment, gıda üretiminde katkı maddesi, lezzet verici ve boya, ziraat ve hayvancılıkta pestisit, kozmetik sektöründe de renk ve koku verici madde olarak kullanılmaktadır (Hammer vd., 1999; Mouhssen, 2004). Ayrıca farmakolojik özelliklerinin incelenmesiyle belirlenen antioksidan, antiaging (Huangfu vd., 2013; Lashmanova vd., 2015; Ni vd., 2018), antimutajen ve antikanserojen gibi çeşitli biyoaktiviteleri nedeniyle de diyabet, damar tıkanıklığı, alzheimer, kanser gibi oksidatif stres kaynaklı hastalıkların tedavisinde sıklıkla tercih edilmektedirler (Kırbağ ve Bağcı, 2000; Arıca, 2017; Shin vd., 2020; Sorrenti vd., 2020).

Tablo 2. ASTA uygulama ve kontrol gruplarına ait SMART bulguları ve analiz sonuçları

Kontrol ve uygulama grupları	KTT klon (m = 2)			BTT klon (m = 5)			İkiz klon (m = 5)			Σ mwh klon (m = 2)			Σ klon (m = 2)			Klon indüksiyon frekansı (KİF)		
	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	No	Fr.	D	
Distile su	(0.10)		0	(0.00)		0	(0.00)		8	(0.10)		8	(0.10)		8	(0.10)		0.41
DMSO (%1)	(0.11)	i	2	(0.02)	i	0	(0.00)	-	11	(0.13)	i	11	(0.13)	i	11	(0.13)	i	0.57
EMS (1ppm)	(0.30)	+	8	(0.10)	i	6	(0.07)	+	32	(0.40)	+	38	(0.47)	+	38	(0.47)	+	1.97
50 ppm	(0.07)	i	0	(0.00)	-	0	(0.00)	-	6	(0.07)	i	6	(0.07)	i	6	(0.07)	i	0.31
100 ppm	(0.08)	i	1	(0.01)	i	0	(0.00)	-	8	(0.10)	i	8	(0.10)	i	8	(0.10)	i	0.41
200 ppm	(0.16)	i	1	(0.01)	i	0	(0.00)	-	14	(0.17)	i	14	(0.17)	i	14	(0.17)	i	0.72
400 ppm	(0.24)	+	4	(0.05)	i	0	(0.00)	-	23	(0.28)	+	23	(0.28)	+	23	(0.28)	+	1.19
Distile su	(0.08)		0	(0.00)					7	(0.08)		7	(0.08)		7	(0.08)		0.36
DMSO (%1)	(0.1)	i	1	(0.01)	i		Dengeleyici <i>TM3</i>		9	(0.11)	i	9	(0.11)	i	9	(0.11)	i	0.46
EMS(1 ppm)	(0.24)	+	10	(0.12)	+		kromozomu		29	(0.36)	+	29	(0.36)	+	29	(0.36)	+	1.51
50 ppm	(0.03)	-	0	(0.00)	-		varlığında <i>flr³</i>		3	(0.03)	-	3	(0.03)	-	3	(0.03)	-	0.15
100 ppm	(0.06)	i	0	(0.00)	-		mutasyonu		5	(0.06)	i	5	(0.06)	i	5	(0.06)	i	0.26
200 ppm	(0.10)	i	0	(0.00)	-		gözlenmez.		8	(0.10)	i	8	(0.10)	i	8	(0.10)	i	0.41
400 ppm	(0.12)	i	2	(0.02)	i				12	(0.15)	i	12	(0.15)	i	12	(0.15)	i	0.62

KTT: küçük tek tip, BTT: büyük tek tip, No: klondaki mutasyon sayısı, Fr: mutasyon frekans, +: pozitif, -: negatif, i: önemsiz, m: tesir faktörü

Ancak terpenlerin toksik, genotoksik ve mutajenik etkili olabileceği, doz-süre etkileşimine dikkat edilmeden, önerilen miktarların dışında kullanımlarına bağlı olarak istenmeyen etkiler meydana getirebileceği de birçok araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Stammati vd., 1999; İpek vd., 2005). Örneğin; ASTA'nın artan konsantrasyonuna bağlı olarak (40, 200, 1000 mg) dişi farelerde iyi huylu, hepatoselüler adenom oranında artışa neden olduğu Edwards vd., (2016) tarafından gözlenmiştir. Azqueta ve Collins, (2012) tarafından yapılan farklı bir çalışmada da likopen, lutein, astaksantin ve zeaksantin gibi karotenoidlerinin pro-oksidan aktiviteye bağlı olarak yüksek konsantrasyonlarda insan periferik hücre kültürlerinde, fare, sıçan, beagle köpekleri ve bir çeşit kemirgen olan gerbil (*Pachyromys duprasi* Lataste, 1880)'de DNA hasarına neden oldukları belirlenmiştir. Dehidroabietik asit ve abietik asitin olası ömür uzunluğu ve gelişim toksisitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada bu metabolitlerin artan konsantrasyona bağlı olarak (0.25-8 mg/L) *D. manga* Straus, 1820 (su piresi)'da hayatta kalma süresini kısalttığı, akut ve kronik toksisite geliştirdiği ve ayrıca total vücut büyüklüğünde küçülmenin meydana geldiği gözlenmiştir (Kamaya vd., 2005). Benzeri sonuçlar retinol ve stigmasterol terpenlerinin kronik olarak uygulandığı *D. melanogaster*'in dişi ve erkek popülasyonlarında ortalama ömür uzunluğunun kısalması şeklinde de gözlenmiştir (Oruç ve Uysal, 2018; Uysal ve Oruç, 2018) Stigmasterol ve retinol yalnızca ömür uzunluğu üzerine toksik olmayıp aynı zamanda sıçan, tavşan gibi farklı organizmalarda embriyotoksik (Clark, 2009) ve immunotoksik (Moon vd., 2011) etkiye de sebep olmaktadır. Çelik vd., (2018), guazilen

seskiterpeninin ömür uzunluğu üzerine olası toksik etkisini belirlemeye yönelik yaptıkları çalışmada, bu terpenin farklı uygulama gruplarında doz-süre etkileşimine bağlı olarak (kronik ve 25, 50, 100, 200 ppm) *D. melanogaster*'in dişi ve erkek popülasyonlarında ortalama ömür uzunluğunu kısalttığını gözlemişlerdir. Yine aynı araştırmacılar (Çelik ve Uysal, 2019), çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan timol, abietik asit ve skualen terpenlerinin de *D. melanogaster*'in dişi ve erkek popülasyonlarında ömür uzunluğunu kısalttığını belirlemişlerdir. Tüm bu farklı araştırmaların sonuçları, çalışma sonucu elde edilen bulgular ile uyumludur.

Salvia fruticosa (Yunan adaçayı) ve *Mentha pulegium* (nane)'da bulunan sineol, tujon, kamfor, pulegon ve menton gibi terpenlerin etkileri, *Bactrocera oleae* (zeytin meyvesi sineği) ve *D. melanogaster*'de somatik mutasyon ve rekombinasyon testi (SMART) ile araştırılmış ve kamfor, pulegon ve mentonun *B.oleae*'da mutajenik etkiyi uyardığı görülmüştür (Kounatidis vd., 2009). Yapılan bir başka çalışmada, karvakrol ve timolün sıçan kemik iliği hücrelerinde toplam kromozom anormalliklerini önemli ölçüde uyardığı ve mitotik indeksin de doza bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir (Azirak ve Rencüzoğulları, 2008). Yine timolün yapısal kromozomal anormalliklerini, kardeş kromatid değişimlerini ve mikronükleus oluşumunu uyardığı, aynı zamanda replikasyon indeksini ve mitotik indeksi de azaltarak sitotoksisiteye neden olduğu Büyükleyla ve Rencüzoğulları, (2009) tarafından bildirilmiştir. Metil öjenol terpenine maruz kalan sıçanların karaciğer, akciğer, mesane, kemik iliği ya da böbrek dokusunda DNA hasarının meydana geldiği

(Ding vd., 2011), karanfil yağında doğal olarak bulunan öjenol terpeninin izomeri olan izoöjenolün ise farelerin mide ve böbreklerinde hepatokarsinom ve neoplastik lezyonlar ürettiği gözlenmiştir (National Toxicology Program, 2010; Koh vd., 2013). *T. vulgaris* (kekik) yağında bulunan, gıda, ilaç ve kozmetik sektörlerinde kullanıldığı bilinen timolün de Caco-2 hücrelerinde toksik etki gösterdiği (Llana-Ruiz-Cabello vd., 2015), endoplazmik retikulumdan kalsiyum salınımını tetiklediği ve reaktif oksijen türlerinin üretimini artırarak apoptoza neden olabileceği de bildirilmiştir (Chang vd., 2014). Al-Zubairi vd., (2010) tarafından yapılan bir başka çalışmada, zerumbon terpeninin mitotik indeksi konsantrasyon artışına bağlı olarak inhibe ettiği ancak klastojenik etkisinin anlamlı olmadığı, mikronükleus ve hücre proliferasyon testlerinde ise genotoksik etkinin görüldüğü ve bu etkinin de pozitif anlamlı olduğu belirtilmiştir. Başka bir çalışmada ise *Pteridium aquilinum* (kartal eğreltisi)'dan elde edilen ptaquilosid seskiterpeninin DNA alkilleyici ajan olabileceği Shahin vd., (1998) tarafından bildirilmiştir. Bu terpen insanlarda yemek borusu ve mide kanserine, oral uygulama ile sıçanlarda idrar kesesi tümörlerinin ve intravenöz uygulama ile de meme bezi tümörlerinin oluşmasına yol açan hemorajik bir ajan olarak tanımlanmıştır (Shahin vd., 1998). Ayrıca yine ptaquilosid seskiterpeninin insan lenfositlerinde kardeş kromatid değişimini uyarak önemli düzeyde genotoksik olduğu da belirlenmiştir (Gil da Costa vd., 2014). Zeytinyağında bulunan skualen terpeninin ısı işleminden sonra *D. melanogaster*'de mutant klon sayısında artışa neden olarak somatik mutasyonları uyardığı da bildirilmiştir (Kounatidis vd., 2009). Farklı terpenlerin sebep olduğu genotoksik etkiler, doz artışına bağlı olarak ASTA uygulaması ile de gözlenmiştir ve elde ettiğimiz sonuçlar bu çalışmaların sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.

Yapılan literatür taramalarında terpenlerin toksik/genotoksik etkiler sergilemesine yönelik sunulan ortak bir görüş ise, terpen metabolitlerinin doz-süre etkileşimine bağlı olarak oksidatif strese yol açtığı şeklindedir (Chang vd., 2014). Canlı dokularda, sürekli ve kontrollü bir şekilde üretilen serbest oksijen radikalleri ile antioksidanların vücut içerisinde normal düzeyde tutulmasını sağlayan antioksidan savunma sistemleri bulunmaktadır. Ancak insanlar dahil pek çok organizmada ve *Drosophila*'da da bulunan antioksidan savunma sistemleri oksidanları nötralize etmede yetersiz kalırsa oksidan/antioksidan arasındaki denge oksidanlar lehine bozulur ve bu durum oksidatif stres olarak

tanımlanan doku hasarına yol açar. (Moskovitz vd., 1997; Missirlis vd., 2003). Çeşitli araştırmacılara göre, oksidatif stres, hücrenin yapı taşları olan protein, lipid, karbonhidrat, nükleik asit ve enzimler üzerinde meydana gelen reaksiyonel hasarlardan kaynaklanmaktadır (Yu, 1999; Clarkson ve Thompson, 2000). Çalışmamızda kullanmış olduğumuz ASTA'nın farklı konsantrasyonlarının farelerde (15-30 mg/kg) katalaz ve glutatyon peroksidaz enzimlerinin aktivitesinin baskılandığı Zhou vd. (2019) tarafından gözlenmiştir. Enzimlerde görülen aktivite değişikliklerinin yanı sıra hücre geçirgenliğinde ve membran proteinlerinde ciddi hasarlara neden olduğu bilinen lipid peroksidasyonu da (Goulart vd., 2005) artan serbest radikallerin başlattığı reaksiyonlardan bir diğeridir. Hücresel düzeyde oluşan bu hasarların da DNA'da mutasyona, kansere ve bazı genetik hastalıklara yol açabileceği Marnett, (2002) tarafından bildirilmiştir. Lipit peroksidasyonu dışında oksidatif stres kaynaklı hasarlar arasında DNA'da oluşan mutasyonlar, baz modifikasyonları, dizilerin kopması ya da yer değiştirmeleri, RNA'da yanlış kodlama ve yanlış eklemeler de gösterilmektedir. DNA'da oluşan hasarların tespiti, hasara verilen hücresel cevapların belirlenmesi, hangi tamir mekanizmasının aktif olduğu/olmadığı, hücre siklusu kontrol aşamalarının işlevsel olup olmadığı ile p53 etkinliğinin belirlenmesi homeostazi için çok önemlidir (Slijepcevic, 2006). Oksidatif strese neden olan diğer kimyasal ajanlar gibi terpenlerin de konsantrasyon artışına bağlı olarak bu noktalarda değişikliklere, metabolik yollarda bozukluklara ve hasar birikimine neden olabileceği düşünülmektedir. Meydana gelen bu etkilerin neticesinde terpenler, genotoksik aktiviteye dayalı olarak doku hasarı, yaşlanma, kanser, infertilite gibi bazı kalıtsal ve multifaktöriyel hastalıklara sebep olabilirler. Oksidatif stres aktivitesi ile hücre iletişim yollarının engellenmesi, hücre büyümesinin sınırlandırılması ile replikasyon indeksi ve nükleer bölünme indeksi de azaltılarak oluşan erken hücre ölümleri sitotoksik etkiyi uymaktadır (Stara vd., 2013).

Çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz tüm veriler literatür bilgileri ışığında değerlendirildiğinde, terpenlerin doz-süre etkileşimine dayalı olarak meydana getirebileceği tüm hücresel hasarlar "*D. melanogaster*"'in ömür uzunluğu üzerinde toksisiteye sebep olmuş ve bu durum popülasyon yaşlanması olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca kanat hücrelerinde normal trikomların şekil değişikliğinin meydana gelmiş olması yani mutant klon sayısında gözlenen artışlar marker genlerde nokta mutasyon,

ayrılmama ve delesyon gibi genotoksik hasarlara dayalı olarak somatik mutasyonların uyarıldığını göstermektedir.

Kaynaklar

- Al-Zubairi, A. S., Abdul, A. B. and Syam, M. M. (2010). Evaluation of the genotoxicity of zerumbone in cultured human peripheral blood lymphocytes. *Toxicology In Vitro*, 24, 707-712.
- Arıca, Ş. Ç. (2017). Yaşlanma ve alglerin anti-gerontolojik etkileri. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 34(4), 469-474.
- Aslan, N. (2005). *Kekik tarımı ve kullanım alanları*. Lisans Bitirme Tezi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- Azqueta, A. and Collins, A. R. (2012). Carotenoids and DNA damage. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 733(1-2), 4-13.
- Azirak, S. and Rencüzoğulları, E. (2008). The in vivo genotoxic effects of carvacrol and thymol in rat bone marrow cells. *Environmental Toxicology*, 23(6), 728-735.
- Büyükleyla, M. and Rencüzoğulları, E. (2009). The effects of thymol on sister chromatid exchange, chromosome aberration and micronucleus in human lymphocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(3), 943-947.
- Calixto, J. B. (2000). Efficacy, safety, quality control, marketing and regulatory guidelines for herbal medicines (phytotherapeutic agents). *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 33(2), 179-189.
- Chang, H. T., Chou, C. T., Liang, W. Z., Lu, T., Kuo, D. H., Shieh, P., Ho, C. M. and Jan, C. R. (2014). Effects of thymol on Ca²⁺ homeostasis and apoptosis in MDCK renal tubular cells. *Chinese Journal of Physiology*, 57(2), 90-98.
- Cho, K. S., Lim, Y. R., Lee, K., Lee, J., Lee, J. H. and Lee, I. S. (2017). Terpenes from forests and human health. *Toxicological Research*, 33(2), 97-106.
- Clark, R. L. (2009). Embryotoxicity of the artemisinin antimalarials and potential consequences for use in women in the first trimester. *Reproductive Toxicology*, 28, 285-296.
- Clarkson, P. M. and Thompson, H. S. (2000). Antioxidants: what role do they play in physical activity and health? *The American Journal of Clinical Nutrition*, 72(2), 637-646.
- Çelik, H., Kızılet, H., Özdal, M., Gülmez, O., Algur, Ö. F. and Uysal, H. (2018). *Lactarius indigo* mantarında bulunan ve ömür uzunluğunu inhibe eden guazilen'e karşı *Pleurotus sajor-caju* ve *Pleurotus osteratus* mantarları. *International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences* (p 485). Ankara.
- Çelik, H. and Uysal H. (2019). Stimulation of longevity toxicity based on chronic application of terpenes. *International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*. Ankara.
- Davinelli, S., Nielsen, M. E and Scapagnini, G. (2018). Astaxanthin in skin health, repair, and disease: A comprehensive review. *Nutrients*, 10(4), 522.
- Ding, W., Lev, D. D., Bishop, M. E., Lyn-Cook, L. E., Kulkarni, R., Chang, C. W., Aidoo, A. and Manjanatha, M. G. (2011). Methyleugenol genotoxicity in the fischer 344 rat using the comet assay and pathway-focused gene expression profiling. *Toxicology Science*, 123,103-112.
- Edwards, J. A., Bellion, P., Beilstein, P., Rumbeli, R. and Schierle, J. (2016). Review of genotoxicity and rat carcinogenicity investigations with astaxanthin. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 75, 5-19.
- Eichorn, S. E. and Evert, R. F. (2016). *Raven Bitki Biyolojisi*. (Çeviri Editörü: İsmail Türkan), Palme Yayıncılık.
- Erdem, S. and Eren, P. A. (2009). Tedavi amacıyla kullanılan bitkiler ve bitkisel ürünlerin yan etkileri. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 66(3), 133-141.
- Fassett, R. G. and Coombes, J. S. (2011). Astaxanthin: a potential therapeutic agent in cardiovascular disease. *Marine Drugs*, 9(3), 447-465.
- Frei, H. and Würzler, F. E. (1988). Statistical Methods to decide whether mutagenicity test data from *Drosophila* assays indicate a positive, negative or inconclusive result. *Mutation Research*, 203, 297-308.
- Gil Da Costa, R. M., Oliveira, P. A., Bastos, M. M., Lopes, C. C. and Lopes, C. (2014). Ptaquiloside-induced early-stage urothelial lesions show increased cell proliferation and intact B-Catenin and E-Cadherin expression. *Environmental Toxicology*, 29, 763-769.
- Goulart, M., Batoreu, M. C., Rodrigues, A. S., Laires, A. and Rueff, J. (2005). Lipoperoxidation products and thiol antioxidants in chromium exposed workers. *Mutagenesis*, 20, 311-315.
- Gören, A. C. (2002). *Bazı Sideritis (Sideritis argyrea, Sideritis dichotoma, Sideritis trojana) türlerinin diterpenik bileşenlerinin izolasyonu ve yapılarının tayini*. Doktora Tezi, Balıkesir

- Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Graf, U., Abraham, S. K., Guzmán-Rincón, J. and Würzler, F. E. (1998). Antigenotoxicity studies in *Drosophila melanogaster*. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 402(1-2), 203-209.
- Guzman-Rincon, J. and Graf, U. (1995). *Drosophila melanogaster* somatic mutation and recombination test as a biomonitor. *Environmental Science Research*, 50, 169-182.
- Güneş, E. and Danacıoğlu, D.A. (2018). The effect of olive (*Olea europaea* L.) phenolics and sugar on *Drosophila melanogaster*'s development. *Animal Biology*, 68(4), 367-385.
- Hammer, K. A., Carson, C. F. and Riley, T. V. (1999). Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. *Journal of Applied Microbiology*, 86, 985-990.
- Huangfu, J., Liu, J., Sun, Z., Wang, M., Jiang, Y., Chen, Z. Y. and Chen, F. (2013). Antiaging effects of astaxanthin-rich alga *Haematococcus pluvialis* on fruit flies under oxidative stress. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(32), 7800-7804.
- Hussein, G., Goto, H., Oda, S., Sankawa, U., Matsumoto, K. and Watanabe, H. (2006). Antihypertensive potential and mechanism of action of astaxanthin: III. antioxidant and histopathological effects in spontaneously hypertensive rats. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 29(4), 684-688.
- İpek, E., Zeytinoglu, H., Okay, S., Tuylu, B. A., Kurkcuoglu, M. and Baser, K. H. C. (2005). Genotoxicity and antigenotoxicity of *Origanum* oil and carvacrol evaluated by ames *Salmonella*/Microsomal test. *Food and Chemistry*, 93, 551-556.
- Kamaya, Y., Tokita, N. and Suzuki, K. (2005). Effects of dehydroabietic acid and abietic acid on survival, reproduction, and growth of the crustacean *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61(1), 83-88.
- Kasımoğlu, C. ve Uysal, H. (2016). Farklı test sistemleri ile somatik hücrelerde profenofos genotoksitesine karşı kuşburnu (*Rosa canina* L.) ekstrelerinin doğal bir antigenotoksik ajan olarak kullanılması. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 37, 1.
- Kırbağ, S. ve Bağcı, E. (2000). *Piceae abies* (L.) karst. ve *Picea orientalis* (L.) link uçucu yağlarının antimikrobiyal aktivitesi üzerine bir araştırma. *Journal of Quafqaz Universty*, 3(1), 183-1882.
- Kırca, A., Özkan, M. and Cemeroğlu, B. (2006). Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chemistry*, 97, 598-605.
- Koh, T., Machino, M., Murakami, Y., Umemura, N. and Sakagami, H. (2013). Cytotoxicity of dental compounds towards human oral squamous cell carcinoma and normal oral cells. *In Vivo*, 27, 85-95.
- Kounatidis, I., Papoti, V.T., Nenadis, N., Franzios, G., Oikonomou, M., Partheniou, F., Tsimidou, M. and Mavragani-Tsipidou, P. (2009). Evaluation of potential genotoxicity of virgin olive oil (VOO) using the *Drosophila* wing-spot test. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(17), 7785-7789.
- Lashmanova, E., Proshkina, E., Zhikrivetskaya, S., Shevchenko, O., Marusich, E., Leonov, S., Melerzanov, A., Zhavoronkov, A. and Moskalev, A. (2015). Fucoxanthin increases lifespan of *Drosophila melanogaster* and *Caenorhabditis elegans*. *Pharmacological Research*, 100, 228-241.
- Lewis, F. M., Shah, M. and Gawkrödger, D. J. (1995). Contact sensitivity to food additives can cause oral and perioral symptoms. *Contact Dermatitis*, 33(6), 429-430.
- Llana-Ruiz-Cabello, M., Gutiérrez-Praena, D., Puerto, M., Pichardo, S., Jos, Á. and Kamer, A. M. (2015). *In vitro* pro-oxidant/antioxidant role of carvacrol, thymol and their mixture in the intestinal Caco-2 cell line. *Toxicology In Vitro*, 29(4), 647-656.
- Marnett, L. J. (2002). Oxy radicals, lipid peroxidation and DNA damage. *Toxicology*, 181, 219-222.
- Missirlis, F., Rahlfs, S., Dimopoulos, N., Bauer, H., Becker, K., Hilliker, A. and Phillips, J. P. (2003). A putative glutathione peroxidase of *Drosophila* encodes thioredoxin peroxidase that provides resistance against oxidative stress but fails to complement a lack of catalase activity. *The Journal of Biological Chemistry*, 384(3), 463-472.
- Moon, H. I., Cho, S. B., Lee, J. H., Paik, H. D. and Kim, S. K. (2011). Immunotoxicity activity of sesquiterpenoids from black galingale (*Kaempferia parviflora* wall. ex. baker) against *Aedes aegypti* L. *Immunopharmacology and Immunotoxicology*, 33, 380-383.
- Morton, C. A., Garioch, J., Todd, P., Lamey, P. J. and Forsyth, A. (1995). Contact sensitivity to menthol and peppermint in patients with intra-oral symptoms. *Contact Dermatitis*, 32(5), 281-284.

- Moskovitz, J., Berlett, B. S., Poston, J. M. and Stadtman, E. R. (1997). The yeast peptidomethionine sulfoxide reductase functions as an antioxidant *in vivo*. *Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America*, 94, 9585-9589.
- Mouhssen, L. (2004). Methods to study the phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytotherapy Research*, 18, 435-448.
- Naguib, Y. M. (2000). Antioxidant activities of astaxanthin and related carotenoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(4), 1150-1154.
- National Toxicology Program (2010). Toxicology and carcinogenesis studies of isoeugenol. NTP Technical Report. National Toxicology Program: Research Triangle Park, NC.
- Ni, Y., Wu, T., Yang, L., Xu, Y., Ota, T. and Fu, Z. (2018). Protective effects of astaxanthin on a combination of D-galactose and jet lag-induced aging model in mice. *Endocrine Journal*, EJ17-0500.
- Oruç, L. ve Uysal, H. (2018). Bir çeşit sekonder metabolit olan stigmasterol ömür uzunluğu üzerine ketvurucu olabilir mi? *Eurasianbiochem*, Ankara, Türkiye.
- Schaik, V. N. and Graf, U. (1991). Genotoxicity evaluation of five tricyclic antidepressant in the wing somatic mutation and recombination test in *D. melanogaster*. *Mutation Research*, 260, 99-104.
- Shah, M., Lewis, F. M. and Gawkrödger, D. J. (1996). Contact allergy in patients with oral symptoms: A study of 47 patients. *American Journal of Contact Dermatitis*, 7(3), 146-151.
- Shahin, M., Smith, B. L., Worrn, S., Moore, M.R., Seawright, A. A. and Prakash, A. S. (1998). Bracken fern carcinogenesis: multiple intravenous doses of activated ptaquiloside induce DNA adducts, monocytosis, increased Tnf α levels and mammary gland carcinoma in rats. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 244, 192-197.
- Shin, M., Liu, Q. F., Choi, B., Shin, C., Lee, B., Yuan, C. and Cho, K. S. (2020). Neuroprotective effects of limonene (+) against A β 42-induced neurotoxicity in a *Drosophila* model of alzheimer's disease. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 43(3), 409-417.
- Slijepcevic, P. (2006). The role of DNA damage response proteins at telomeres an "integrative" model. *DNA Repair*, 5(11), 1299-1306.
- Sorrenti, V., Davinelli, S., Scapagnini, G., Willcox, B. J., Allsopp, R. C. and Willcox, D. C. (2020). Astaxanthin as a putative geroprotector: molecular basis and focus on brain aging. *Marine Drugs*, 18(7), 351.
- Stammati, A., Bonsi, P., Zucco, F., Moezelaar, R., Alakomi, H. L. and Wright, A. (1999). Toxicity of selected plant volatiles in microbial and mammalian short-term assays. *Food and Chemical Toxicology*, 37, 813-823.
- Stara, A., Kristan, J., Zuskova, E. and Velisek, J. (2013). Effect of chronic exposure to prometryne on oxidative stress and antioxidant response in common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 105(1), 18-23.
- Sumner, J. (2000). *The natural history of medicinal plants*. Timber Press.
- Uysal, H., Şişman, T. and Aşkın, H. (2006). *Drosophila biyolojisi ve çaprazlama yöntemleri*. Erzurum: Atatürk Üniversitesi Yayınları.
- Uysal, H. and Oruç H. (2018). Retinol-induced aging in female and male populations of *Drosophila melanogaster* Oregon R (wild-type). *International Symposium Ecology*, Kastamonu.
- Valerio, L. G. and Gonzales, G. F. (2005). Toxicological aspects of the south american herbs cat's claw (*Uncaria tomentosa*) and maca (*Lepidium meyenii*). *Toxicological Reviews*, 24(1), 11-35.
- Yu, B. P. (1999). Approaches to anti-aging intervention: The promises and the uncertainties. *Mechanisms of Ageing and Development*, 111(2-3), 73-87.
- Zhou, Y., Baker, J. S., Chen, X., Wang, Y., Chen, H., Davison, G. W. and Yan, X. (2019). High-dose astaxanthin supplementation suppresses antioxidant enzyme activity during moderate-intensity swimming training in mice. *Nutrients*, 11(6), 1244.

P-nitrofenol'ün elektrokimyasal yöntemle belirlenmesi için esnek ve müstakil PtCu ile modifiye edilmiş grafen esaslı kağıt

A flexible and self-standing PtCu modified graphene-based paper for detection of p-nitrophenol with electrochemical method

Kader DAĞCI KIRANŞAN*^{1,a}, Ezgi TOPÇU^{1,b},

¹Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 25240 Erzurum

• Geliş tarihi / Received: 24.05.2020

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 11.11.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 10.12.2020

Öz

Bu çalışmada; esnek, müstakil ve dayanıklı PtCu/indirgenmiş grafen oksit (iGrO) hibrit kağıt sentezlenmiş ve p-nitrofenolün (PNP) elektrokimyasal olarak tespiti için kullanılmıştır. PtCu/iGrO hibrit kağıt, PtCu alaşım nanokompozit yapısının iGrO kağıt elektrot üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmasıyla üretilmiştir. Elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt, taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınım spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterize edildi. PtCu/iGrO hibrit kağıdının morfolojik analizi, iGrO elektrot yüzeyinde oluşan çiçek benzeri nano yapıların çok sayıda keskin kenarlı PtCu nanotabakalarından oluştuğunu göstermiştir. PNP'nin elektrokimyasal belirlenmesinde kullanılan, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrotun, iGrO kağıda kıyasla yüksek elektrokatalitik performans, geniş doğrusal aralık (0.08-760 μ M) ve düşük algılama limiti (0.022 μ M) sergilediği belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör ayrıca musluk suyunda PNP tespiti için yüksek geri kazanım değerleri göstermiştir. Pratik ve uygulanması kolay bir yöntem ile hazırlanan hibrit kağıt sensörü mekanik olarak esnek ve dayanıklı özellik sergilemiştir. Ayrıca, PtCu/iGrO kağıdın stabilite testleri, bu hibrit elektrotun yüksek performanslı esnek sensör uygulamaları için önemli bir aday olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal sensör, Esnek materyal, Grafen esaslı kağıt, P-nitrofenol, PtCu alaşım nanokompozit

Abstract

In this study; a flexible, self-contained and durable PtCu/reduced graphene oxide (iGrO) hybrid paper was synthesized and used for the electrochemical detection of p-nitrophenol (PNP). PtCu/iGrO hybrid paper was fabricated through electrodeposition of PtCu composite structure on iGrO paper electrode. The obtained PtCu/iGrO hybrid paper was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy. The morphological analysis of PtCu/iGrO hybrid paper showed that flower-like nanostructures formed on the iGrO electrode surface consist of numerous sharp-edged nano layer of PtCu. PtCu/iGrO hybrid paper electrode demonstrated high electrocatalytic performance compared to iGrO paper and exhibited a wide linear range (0.08-760 μ M) and a low detection limit (0.022 μ M) for the determination of PNP. The PtCu/iGrO hybrid paper sensor also showed high recovery values for PNP detection in tap water. The hybrid paper sensor prepared with a practical and easy-to-apply method exhibited mechanically flexible and durable properties. Moreover, stability tests of PtCu/iGrO paper displayed that this hybrid electrode is an important candidate for high-performance flexible sensor applications.

Keywords: Electrochemical sensor, Flexible material, Graphene-based paper, P-nitrophenol, PtCu alloy nanocomposite

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

^b orcid.org/0000-0003-1506-9089

1. Giriş

Nitrofenoller, boya, ilaç ve pestisit üretiminde yaygın olarak kullanılan bir toksik, antropojenik, refrakter ve inhibitör organik bileşik sınıfıdır (Umamaheswari ve Venkateswarlu, 2004; Schummer vd., 2009). P-nitrofenol (PNP), bu ailenin ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından öncelikli toksik kirleticiler listesinde belirtilen üyelerinden biridir (Yu vd., 2010). PNP, tatlı su ve deniz ortamlarının yanı sıra endüstriyel atık sularda da bulunabilen bir bileşiktir. Bu nedenle, sulu çözeltilerde PNP'nin eser analizi için basit ve güvenilir bir yöntem geliştirmek büyük önem taşımaktadır (Zhang vd., 2007; Liu vd., 2008). PNP'nin tespitinde, gaz ve sıvı kromatografisi (Puig vd., 1997), UV-vis spektrofotometrisi (Norwitz vd., 1986) ve floresans (Nistor vd., 2001) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler karmaşık enstrümental analizler ve test süreçleri veya uzun süreli analizler gerektirdiğinden pratik kullanım için uygun değildir. Elektrokimyasal yöntemler, uygulama kolaylığı, hızlı cevap süresi ve yerinde tespit olanağı gibi büyük avantajları nedeniyle PNP'nin belirlenmesinde büyük ilgi görmektedir.

PNP'nin elektrokimyasal yöntemle belirlenmesi ile ilgili pek çok çalışma olmasına karşılık, genel olarak katı bir destek materyali üzerine farklı özelliklere sahip yapılar immobilize edilerek hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılmaktadır. Günümüzde minyatürize edilebilen ve teknolojik uygulamalara kolay adapte olabilecek elektrotların hazırlanması oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu sebepten dolayı son yıllarda başta teknolojik uygulamalar olmak üzere pek çok alanda esnek yapıya sahip, eğilebilir, bükülebilir, kesilebilir ve katlanabilir materyallerin hazırlanması ve kullanımını üzerine yapılan araştırmalar ivme kazanmıştır (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2020). Bu şekilde hazırlanabilen materyallerin başında grafen gelmektedir.

Son yıllarda, grafen esaslı kağıt elektrotlar elektrokimyasal çalışmalarda büyük ilgi görmüştür. Bunun nedeni; bu esnek malzemelerin daha fazla akım yoğunluğu sağlaması ve büyük elektroaktif yüzeyi nedeniyle geleneksel elektrotlara göre daha avantajlı olmasıdır (Topçu vd., 2016; Dağcı Kıranşan vd., 2017; Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2018). Ayrıca, grafen esaslı kağıtların kesilebilir ve şekillendirilebilir özellikleri birçok uygulamada kullanılmalarını kolaylaştırmaktadır (Ge vd., 2015; Dağcı Kıranşan vd., 2018; Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2019). Bunların yanı sıra, grafen esaslı kağıtlar;

polimerler, metal oksitler, metal sülfidler, karbon bazlı veya nanoyapılı malzemelerle entegre olduklarında kolektif ve sinerjik özellik gösterirler (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2019, 2020). Bu bağlamda, grafenin farklı inorganik ve organik yapılar ile kombinasyonu yüksek elektronik, optik ve mekanik özellikler sergilemesinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Topçu, 2020). Grafen esaslı kağıtlar mükemmel stabiliteye sahiptir ve kataliz (Yan vd., 2019; Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018), enerji depolama (Chi vd., 2014), süperkapasitör (Wang vd., 2009) ve sensör (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016; Dağcı Kıranşan, 2019) gibi uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

Grafen esaslı kağıt materyallerin katalitik performanslarının artırılması için, yüzeyleri farklı kompozisyona sahip yapılar ile kaplanarak kompozit ve hibrit materyaller elde edilmektedir. Bu amaçla grafen esaslı kağıtlar farklı materyaller ile modifiye edilerek kompozit yapılar hazırlanmıştır. Grafen kağıtların modifikasyonlarında kullanılan materyallerden birisi de alaşım oluşturan metal nanokompozitlerdir (Zhong vd., 2019; Loudhaief vd., 2020). Alaşım nanokompozitler çoğunlukla kataliz çalışmalarında kullanılmak üzere tasarlanmaktadır. Elektrokataliz çalışmalarında en fazla tercih edilen metal Pt'dir. Pt'nin farklı metaller ile alaşımı yapılarak hem maliyetin azalması hem de hazırlanan nanokompozit yapının elektrokimyasal performansının yüksek olması sağlanmaktadır. PtCu alaşım nanokompozit yapısı, özellikle anodik bölgede yüksek elektrokimyasal performansına sahip olduğu için, son yıllarda bu alandaki uygulamalarda sıklıkla karşımıza çıkmaktadır (Zhao vd., 2016).

Bu çalışmada esnek, iki boyutlu (2D) ve müstakil PtCu/iGrO hibrit kağıt, iGrO kağıt yüzeyinin PtCu alaşım nanoyapısı ile elektrokimyasal olarak kaplanmasıyla sentezlenmiştir. Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt materyalin yapısal ve morfolojik özellikleri karakterize edilerek, önerilen kompozisyonda başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot, PNP'nin amperometrik tayininde kullanılmış ve bu müstakil elektrokimyasal sensör, destekli sensör materyaller ile kıyaslandığında yüksek hassasiyet, düşük tespit limiti ve geniş doğrusal aralık sergilemiştir. Ayrıca, PtCu/iGrO kağıt sensörün dayanıklılık ve esneklik açısından yüksek performansına sahip olması, modüler yaklaşımlarda uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

2. Materyal ve metot

2.1. Kullanılan kimyasallar

Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır ve analitik reaktif derecede saftır. Bütün deneylerde distile su kullanılmıştır. Farklı pH değerlerinde hazırlanan ve kullanılan fosfat tampon çözeltilerini hazırlamak için Na_2HPO_4 ve NaH_2PO_4 tuzları kullanılmıştır. Tüm standart PNP çözeltileri fosfat tampon çözeltisi içinde hazırlanmıştır (pH 7.5).

2.2. iGrO kağıdın hazırlanması

GO sentezlemek için modifiye Hummers yöntemi kullanılmıştır (Sreepasad vd., 2009). 100 mL iGrO (1.0 mg mL^{-1}) süspansiyonu, ultrafiltrasyon vakum hücresi kullanılarak bir polikarbonat membran filtreden süzülmuştür. iGrO kağıt, yıkama ve kurutmadan sonra membrandan ayrılarak elde edilmiştir. iGrO kağıt 1 saat boyunca %57'lik (a/a) hidrojen iyodür (HI) çözeltisine daldırılarak kimyasal bir indirgeme sağlanmış ve böylece iGrO kağıt elde edilmiştir. iGrO kağıt damıtılmış su ve etanol ile yıkandıktan sonra havada kurutulmuştür. Her seferinde yaklaşık 47 mm'lik bir yarıçapla hazırlanan bu iletken iGrO kağıt, şerit şeklinde (20 mm x 5 mm) kesilerek elektrokimyasal çalışmalarda doğrudan elektrot olarak kullanılmıştır.

2.3. PtCu kristallerinin sentezi

PtCu alaşım nanokompozitini hazırlamak için, 0.1 mM amonyum tuzu 0.1 M HCl içerisinde çözülerek hazırlanan çözelti içerisine 1.3 mg susuz CuSO_4 ve 0.05 mg H_2PtCl_6 ilave edilerek, yaklaşık yarım saat ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen çözelti teflon otoklav içerisinde alınarak 180°C 'de 6 saat hidrotermal işlem gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlemin ardından elde edilen ürün süzülmuş, yıkanmış ve 60°C 'de kurutulmuştür (Zhong vd., 2019).

2.4. PtCu/iGrO hibrit kağıdın elektrokimyasal sentezi

20 mL dimetilformamid (DMF: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) içerisinde 0.05 M NaOH olacak şekilde hazırlanan çözeltiye 10 mg PtCu alaşım nanokompozit yapısı ilave edilmiş ve hazırlanan karışım yaklaşık 1 saat ultrasonik işleme tabi tutulmuştür. Hazırlanan dispersiyon elektrokimyasal hücreye alınmış ve iGrO kağıt yüzeyine PtCu alaşım nanoyapısının kaplanması için 0 ila -1300 mV potansiyelleri arasında dönüşümlü voltametri (CV) tekniği

uygulanmıştır (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2019). Elde edilen kağıt materyal PtCu/iGrO hibrit kağıt olarak adlandırılmıştır.

2.5. Kullanılan cihazlar ve elektrokimyasal yöntemler

PtCu/iGrO hibrit kağıdın morfolojik yapısı ZEISS SIGMA 300 marka FESEM-EDS cihazı ile incelenmiştir. XRD spektrumları, monokromatize Cu K α radyasyonuna ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) sahip bir Rigaku TTR III X ışını difraktometresi ile elde edilmiştir. XPS ölçümleri, standart Al X ışın kaynağına sahip bir Spect-Flex spektrometresi ile ve Raman spektrumları, oda sıcaklığında WITech alpha 300R marka mikro-Raman spektrometresi ile elde edilmiştir.

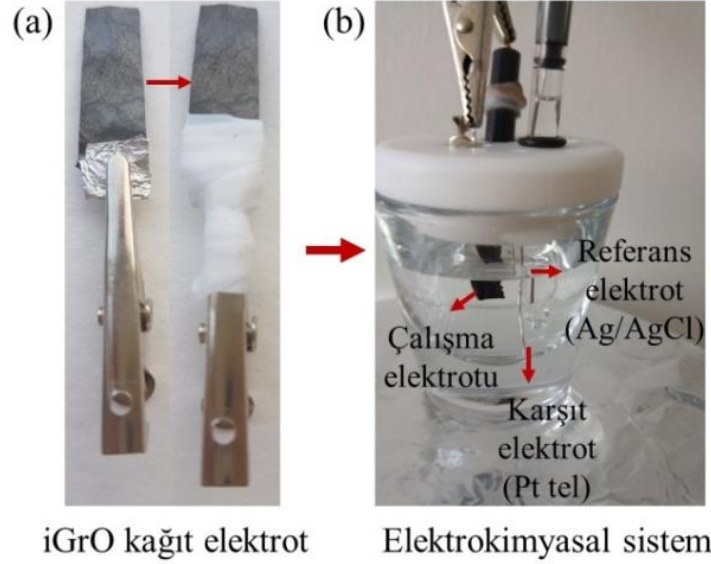
CV, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri deneyleri için üç elektrotlu bir hücreye bağlı Epsilon (BASi) ve Gamry (600+) potansiyostat sistemleri kullanılmıştır. Çalışma elektrodu için: 20 mm x 5 mm (uzunluk x genişlik) boyutlarında kesilmiş iGrO kağıt, bir Pt levha arasına yerleştirilmiş ve bir timsah klipsi ile tutturulmuştür. Kağıt elektrotun yaklaşık üçte biri, Pt ve klipsin çözelti ile temasını önlemek için Teflon bant (iletken olmayan) ile sarılmıştır (Şekil 1a). Bahsedilen elektrokimyasal hücrede, bir Pt tel, karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır (Şekil 1b). CV ve EIS testleri Gamry (600 +) potansiyostat sistemi ile yapılmış ve EIS, 5 mV AC voltaj açık devre potansiyelinde 0.1 ila 1×10^5 Hz frekans aralığında çalışılmıştır. iGrO kağıt elektrot, direk elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu olarak kullanılarak yüzeyinin elektrokimyasal olarak PtCu nanokompozit yapısı ile kaplanması sağlanmıştır. PNP'nin elektrokimyasal tayinide kullanılan PtCu/iGrO hibrit elektrotun etkin yüzey alanı, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak, 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 0.1 M KCl içeren bir çözeltide $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox sisteminin elektrokimyasal davranışı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Etkin elektrot yüzey alanının hesaplamaları için Randles-Sevcik denklemi kullanılmıştır.

$$ip = 268.600 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

Randles-Sevcik denklemi ip pik akımı (A); n redoks reaksiyonunda transfer edilen elektron sayısı; A elektrot yüzey alanı (cm^2); F Faraday sabiti (96485 C.mol^{-1}); D ferrisiyanür iyonları için difüzyon katsayısı ($7.60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$); C Konsantrasyon (mol/cm^3); v tarama hızı (V/s)'dir.

Bu denklem incelendiğinde, n, D, F, C ve v aynı elektrokimyasal sistemde sabit olan değişkenler oldukları için akım oluşumuna etki eden temel parametrenin A yani etkin elektrot yüzey alanı olduğu görülmektedir. Böylece hazırlanan PtCu/iGrO hibrit elektrotlar PNP'nin elektrokimyasal tayininde kullanıldıktan sonra,

etkin yüzey alanları yukarıda anlatıldığı şekilde belirlenmiş, akım değerleri elde edilen yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu (Akım/etkin yüzey alanı) olarak sunulmuştur. Böylece her elektrokimyasal analiz sonucu akım yoğunluğu olarak sunulurken, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiş ve oluşabilecek hatalar azaltılmıştır.



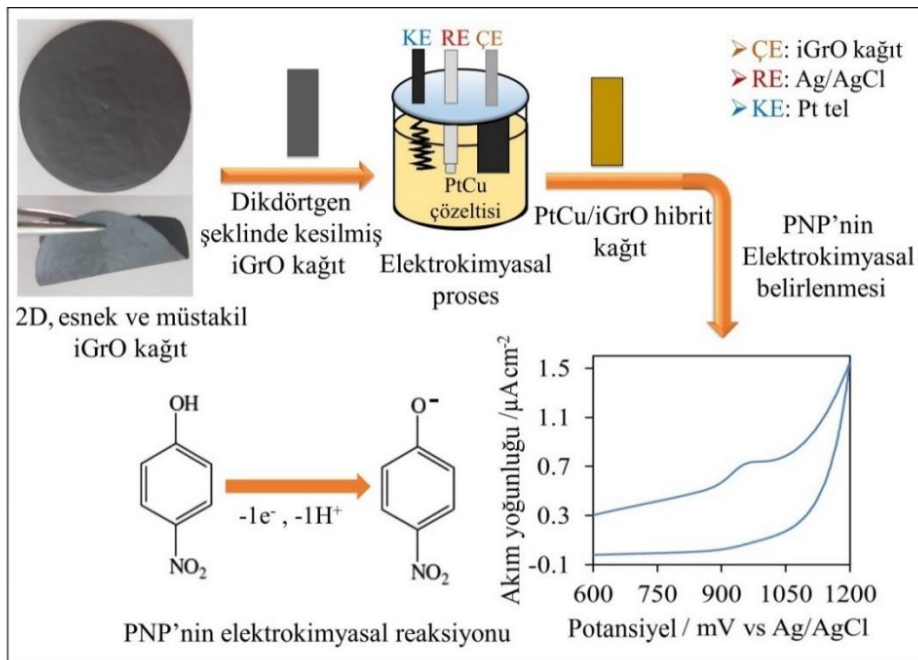
Şekil 1. (a) Çalışma elektrodu olarak hazırlanan iGrO kağıt elektrodun, (b) elektrokimyasal sistemin fotoğrafları

3. Bulgular ve tartışma

3. 1. PtCu/iGrO hibrit kağıdın karakterizasyonu

PtCu/iGrO kağıdın hazırlanmasına ait temsili gösterim Şekil 2'de sunulmuştur. Şekil 2'de iGrO

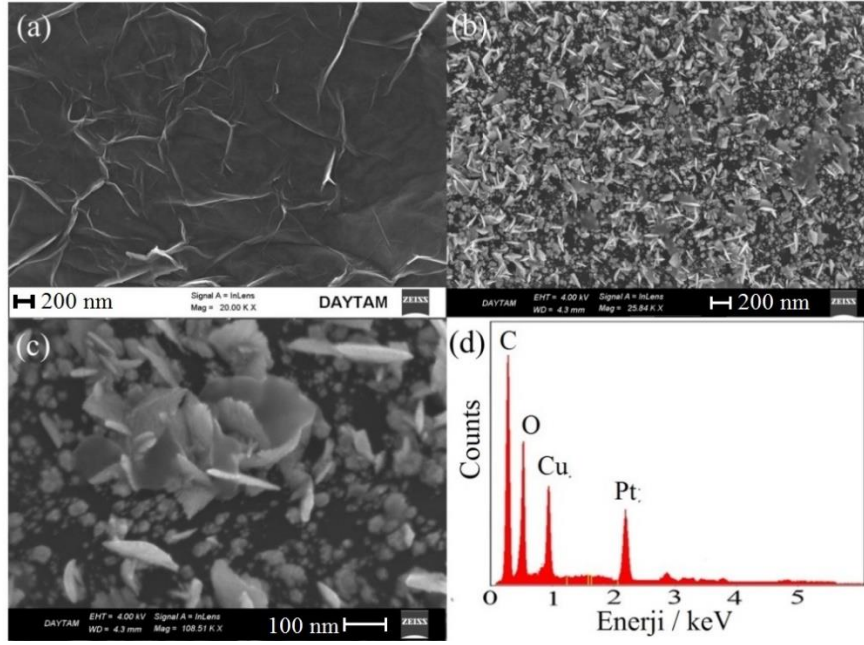
kağıdın oldukça esnek ve dayanıklı bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Dikdörtgen şeklinde kesilerek hazırlanan iGrO kağıdın yüzeyi elektrokimyasal sistemde PtCu alaşım nanoyapısı ile kaplanmıştır.



Şekil 2. PtCu/iGrO hibrit kağıdın hazırlanmasına ait temsili gösterimi ve PNP'nin elektrokimyasal oksidasyonu (ÇE: Çalışma elektrodu, RE: Referans elektrot, KE: Karşit elektrot)

Karakteristik buruşuk iGrO kağıt yüzeyinin (Şekil 3a) PtCu yapıları ile kaplanmasıyla hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıdın FESEM görüntüsü Şekil 3b ve c'de sunulmuştur. iGrO kağıda ait yüzey FESEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyini karakteristik kırışık çarşaf benzeri grafen yapısından oluştuğu görülmektedir (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016) PtCu/iGrO hibrit kağıda ait FESEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde keskin kenarlı, düzlem tabaka şeklinde Pt nanopartikülleri ile beraber nanotop benzeri Cu

yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Böylece yüzeyde homojen bir şekilde ve oldukça pürüzlü bir yapıda PtCu alaşım nanoyapısının oluştuğu belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıdın yüzeyinde bulunan, pürüzlü ve keskin kenarlı düzlemsel yapılardan dolayı oldukça yüksek aktif yüzey alanı sağlayacağı öngörülmüştür. Şekil 3d'de sunulan EDX spektrumunda ise PtCu/iGrO hibrit kağıdın C, O, Pt ve Cu atomlarını içerdiği belirlenmiştir.

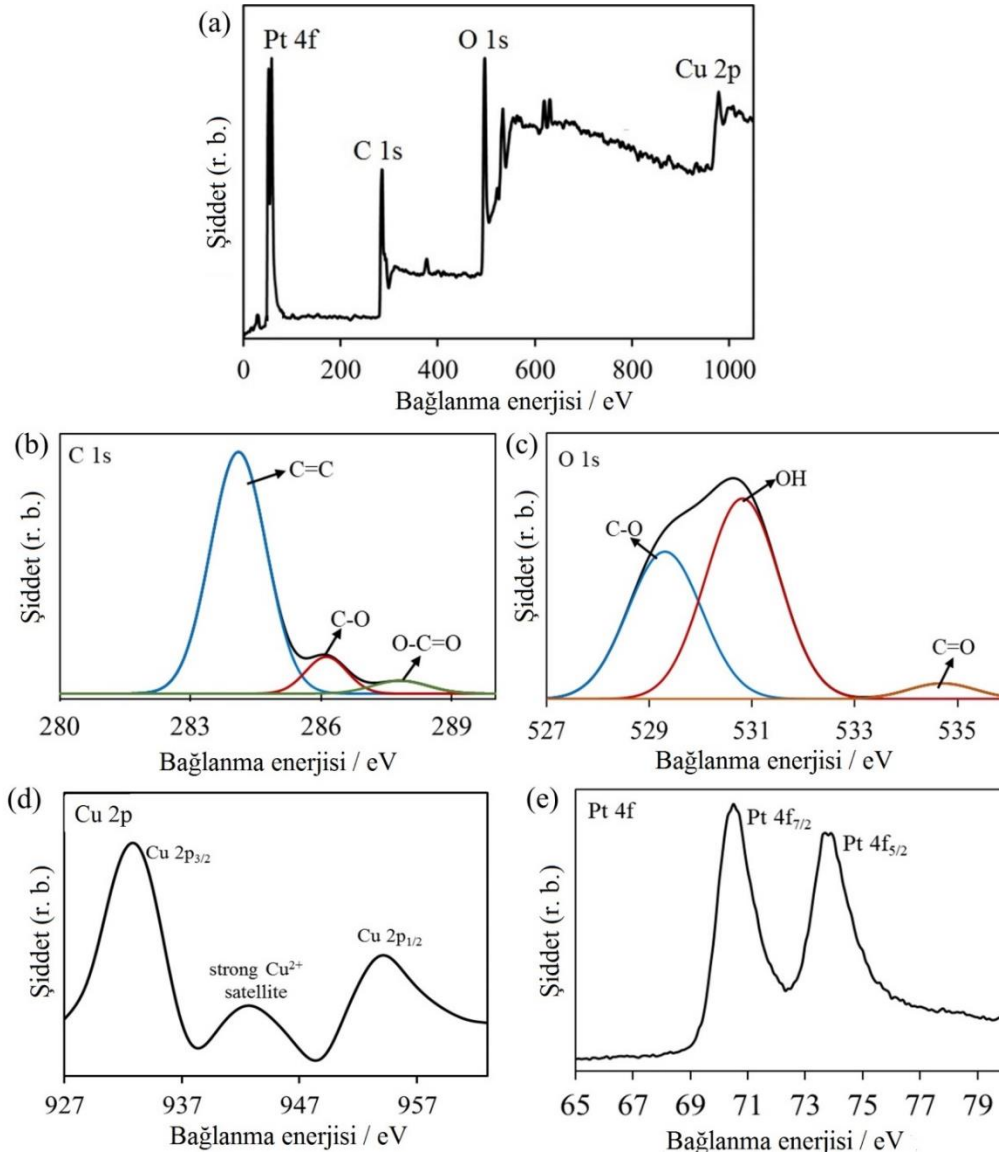


Şekil 3. (a) iGrO kağıda, (b, c) PtCu/iGrO hibrit kağıda ait FESEM görüntüleri. (d) PtCu/iGrO hibrit kağıda ait EDX spektrumu

Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun yapısal karakterizasyonu için elde edilmiş XPS spektrumları Şekil 4'de sunulmuştur. Elde edilen genel XPS spektrumunda kimyasal yapıda C, O, Pt ve Cu atomlarının varlığı gözlenmiştir (Şekil 4a). Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrotun %57.03 C, %22.65 O, %11.45 Pt ve %8.87 Cu atomlarını içerdiği belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıda ait spektrumdaki, maksimum pik pozisyonu 283.7 eV olan C1s piki fit edildiğinde, 284, 286 ve 288 eV değerlerinde sırasıyla C=C, C-O ve O-C=O kimyasal bağ yapılarına karşılık gelen piklerin, maksimum pik pozisyonu 531.9 eV olan O1s piki fit edildiğinde ise 529.4, 531 ve 534.7 eV değerlerinde sırasıyla C-O, O-H ve C=O bağlanmalarına sahip piklerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4b,c). PtCu/iGrO hibrit kağıt yapısında bulunan Pt ve Cu atomlarına ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4d, e'de sunulmuştur. 932 ve 950 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} kimyasal yapılarına karşılık gelen piklerin, Pt (4f_{5/2}) ve Pt

(4f_{7/2}) kimyasal çevrelerine karşılık gelen piklerin ise sırasıyla 74.9 ve 71.4 eV değerlerinde oluştuğu gözlenmiştir. Böylece hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt materyalin önerilen kimyasal bileşimde başarılı bir şekilde hazırlandığı belirlenmiştir.

iGrO ve PtCu/iGrO kağıtların kristal yapılarını belirleyebilmek için XRD tekniği kullanılmıştır (Şekil 5a). iGrO kağıda ait XRD spektrumu incelendiğinde 25.4°'de grafen yapılarının karakteristik (002) kristal kırınımına karşılık gelen pikin oluştuğu belirlenmiştir (JCPDS kart numarası: 4-0783). PtCu/iGrO hibrit kağıdına ait XRD spektrumu incelendiğinde ise iGrO'ya ait kırınım pikine ilave olarak yaklaşık 40.2°, 47.3°, ve 70.2° 2θ değerlerinde PtCu alaşım nanoyapısının sırasıyla 111, 200 ve 220 kırınımına karşılık gelen piklerin oluştuğu belirlenmiştir (Pt JCPDS kart numarası: 04-0802, Cu JCPDS kart numarası: 85-1326) (Kang vd., 2015). Bu analizler, PtCu/iGrO hibrit kağıdın başarılı bir şekilde hazırlandığını desteklemektedir.



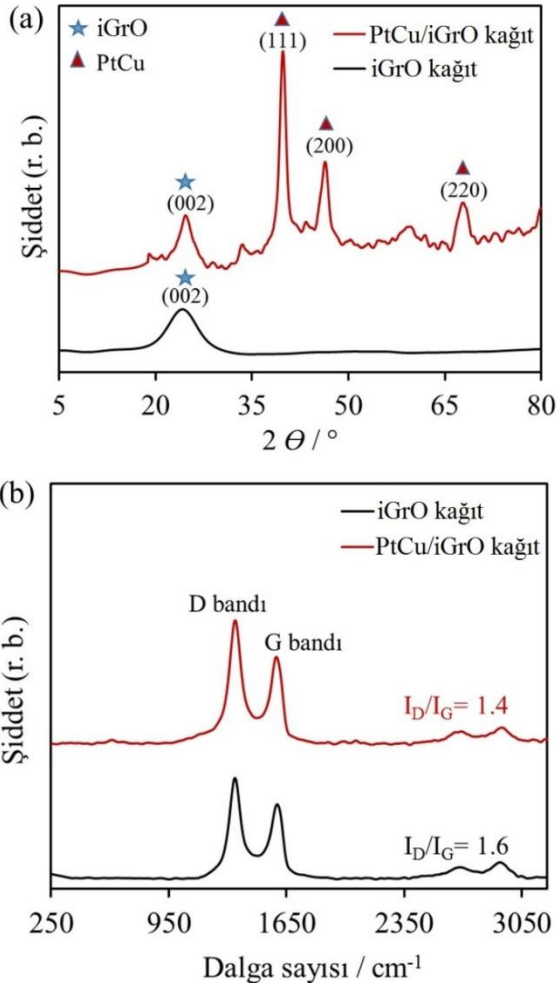
Şekil 4. PtCu/iGrO hibrit kağıdın: (a) genel, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Cu 2p ve (e) Pt 4f atomlarına ait XPS spektrumları

iGrO kağıda ve PtCu/iGrO hibrit kağıda ait Raman spektrumları Şekil 5b'de gösterilmiştir. rGO kağıda ait Raman spektrumu incelendiğinde 1610 cm^{-1} (D bandı) dalga sayısında E2g geometrisine grafenin iki boyutlu hegzagonal sp^2 yapısına karşılık gelen pikin, buna ilave olarak yaklaşık 1365 cm^{-1} (G bandı) dalga sayısında grafen tabakalarının indirgenmelerinden kaynaklı kusurlu yapılar karşılık gelen pikin olduğu gözlenmiştir. Grafen esaslı materyallerde yüzey kusurlarını belirlemek için D ve G bantlarının şiddet oranları kullanılmaktadır (Aksu ve Alanyalıoğlu, 2017). rGO kağıda ve PtCu/iGrO hibrit kağıda ait Raman spektrumlarında I_D/I_G oranları sırasıyla 1.62 ve 1.34 olarak belirlenmiştir. Bu durumda, iGrO kağıt elektrot yüzeyinin PtCu kompozit yapısı ile kaplanması sonucunda, kusurlu bölgelerin kısmen de olsa PtCu yapıları ile kapatıldığı, yani hibrit

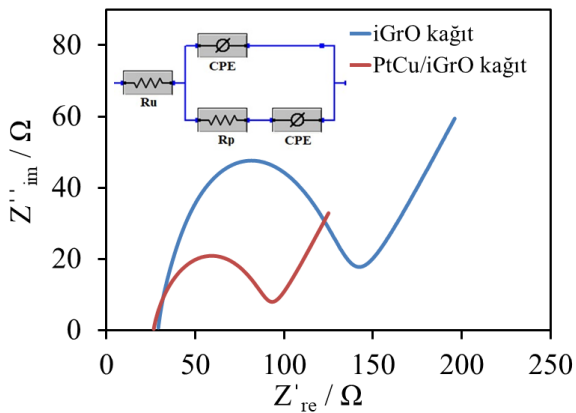
kağıt elektrotun başarıyla hazırlandığı belirlenmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrodun ara yüzey özellikleri hakkında bilgi almak için kullanılan en iyi yöntemlerden birisi EIS'dir. Eşit molarda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde, iGrO ve PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrotlar için elde edilmiş Nyquist grafikleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Nyquist grafikleri iç şekilde verilen elektriksel devreye göre fit edilmiştir. Burada faradayik yük transfer direnci (R_p), oluşan yarım dairenin çapına karşılık gelmektedir. Çözelti direnci (R_u) ise grafiğin Real Z' eksenini kesim noktasıdır. Sabit faz elemanı (CPE) ise çift tabakanın kapasitansıdır. iGrO ve PtCu/iGrO hibrit kağıtlar için elektron transfer dirençleri sırasıyla 126 ve 68 Ω olarak belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıdın elektron transfer direncinin iGrO'ya göre oldukça düşük

olması, kağıt elektrot yüzeyde bulunan PtCu alaşım nanokompozit yapısındaki boş d orbitallerinde elektron kolay hareket edebildiği için elektron transferinin daha kolay gerçekleşebilmesine atfedilmiştir (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018).



Şekil 5. iGrO kağıda ve PtCu/iGrO hibrit kağıda ait; (a) XRD ve (b) Raman spektrumları



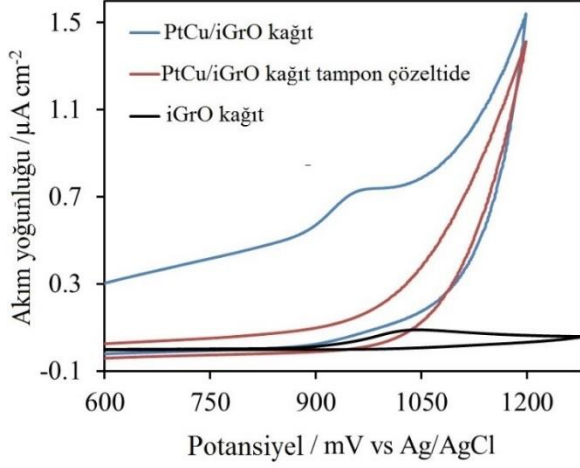
Şekil 6. 0.1 M KCl, 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1.0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren çözeltide iGrO kağıt ve NiS/rGO kompozit kağıt elektroda ait Nyquist eğrileri. İç şekil: Kullanılan eşdeğer devre modeli. Frekans değişim: $0.1-10^5$ Hz.

3.2. PtCu/iGrO Hibrit Kağıt Kullanılarak PNP'nin Elektrokimyasal Tespiti

Elektrokimyasal tespit çalışmalarında önemli olan kullanılan elektrotların analit için iyi bir katalitik performans sergilemesidir. Katalitik performans, analitin elektrokimyasal reaksiyonunun gerçekleştiği andaki; pik akım yoğunluğunun artması ve potansiyelin düşük potansiyel değerine kaymasıdır. Elektrokimyasal sensör çalışmalarında hazırlanan elektrotların modifiye edilmemiş elektrotlardan daha iyi katalitik performans göstermesi beklenir (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2013, 2016). Hazırlanan kağıt elektrotlar üzerinde PNP'nin elektrokimyasal davranışını araştırmak için CV tekniği kullanılmıştır. 500 μ M PNP içeren 0.1 M pH 7.5 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde 600 ila 1200 mV arasındaki potansiyel pencerede gerçekleştirilen CV'ler Şekil 7'de sunulmuştur. PNP'nin elektrokimyasal oksidasyonu iGrO elektrot kullanılarak 0.13 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ve 1020 mV oksidasyon potansiyelinde, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde ise 0.75 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ve 950 mV oksidasyon potansiyelinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Buna göre PNP'nin elektrooksidasyonu için, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun iGrO elektroda göre daha yüksek katalitik performansa (yüksek akım yoğunluğu ve düşük oksidasyon potansiyeline) sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7). CV grafiklerinde gözlenen pik, $1e^-$ ve $1H^+$ kaybeden PNP'nin geri dönüşümsüz oksidasyonuna karşılık gelmektedir (Saadati vd., 2018) ve meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon Şekil 2'de sunulmuştur. Ayrıca, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot PNP içermeyen çözeltide herhangi bir akım cevabı göstermemiştir. Bu sonuçlar, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot yüzeyinde bulunan PtCu alaşım nanokompozit yapıların, sahip oldukları keskin kenarlı düzlemsel şekillerinden dolayı, elektroaktif yüzey alanını artırarak PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun PNP için daha yüksek elektrokatalitik davranış sergilemesini sağlamış ve böylece PNP'nin, esnek PtCu/iGrO hibrit elektrot üzerinde yüksek duyarlılıkla belirlenebileceği tespit edilmiştir.

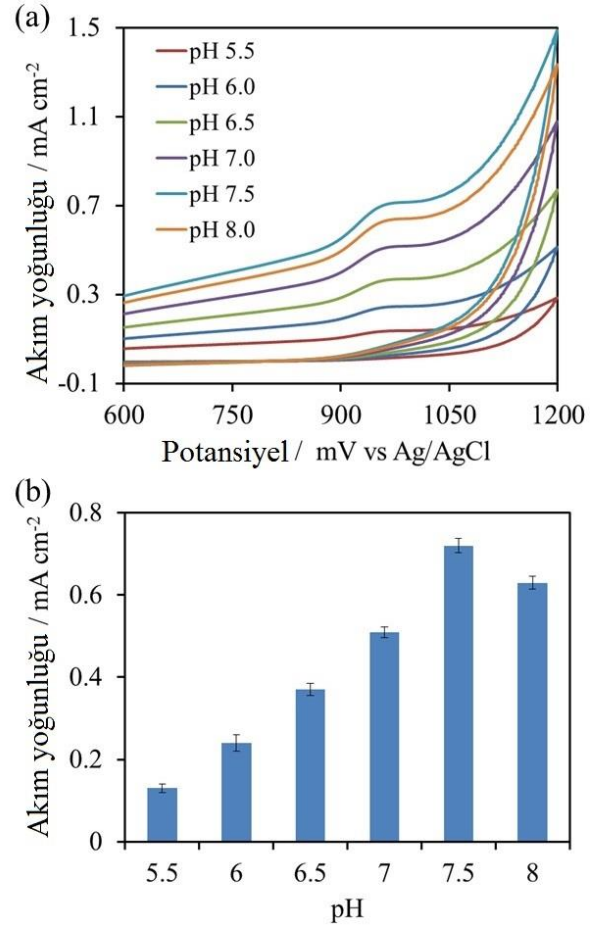
Analit çözeltisinin pH değeri, katalitik davranışı etkileyen ana faktörlerden biridir. Bu nedenle PNP'nin PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerindeki elektrokatalitik performansı farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde test edilmiş ve ilgili CV'ler Şekil 8a,b'de sunulmuştur. Analit çözeltisinin pH değerinin artmasıyla, çözeltideki H^+ iyonlarının azalmasından dolayı elektrokimyasal etkinliğin arttığı, ancak bazik pH değerlerinde ise PNP'nin elektrokimyasal aktivitesini kaybetmeye

başlayacağı için katalitik aktivitenin azaldığı gözlenmiştir. PtCu/iGrO elektrodu, PNP için 0.72 mA cm^{-2} pik akım yoğunluğu ile 7.5 pH değerinde en yüksek performansı göstermiştir. Buna göre, yapılan elektrokimyasal deneylerde analit çözeltisinin pH değeri 7,5 olarak hazırlanmıştır.



Şekil 7. 500 μM PNP içeren 0.1 M PBS (pH 7.5) içinde iGrO (siyah) ve PtCu/iGrO (mavi) hibrit kağıt elektrodun CV grafikleri ve PNP içermeyen 0.1 M PBS (pH 7.5) içinde PtCu/iGrO (kırmızı) hibrit kağıt elektrodun CV grafiği. Tarama hızı: 50 mV s^{-1}

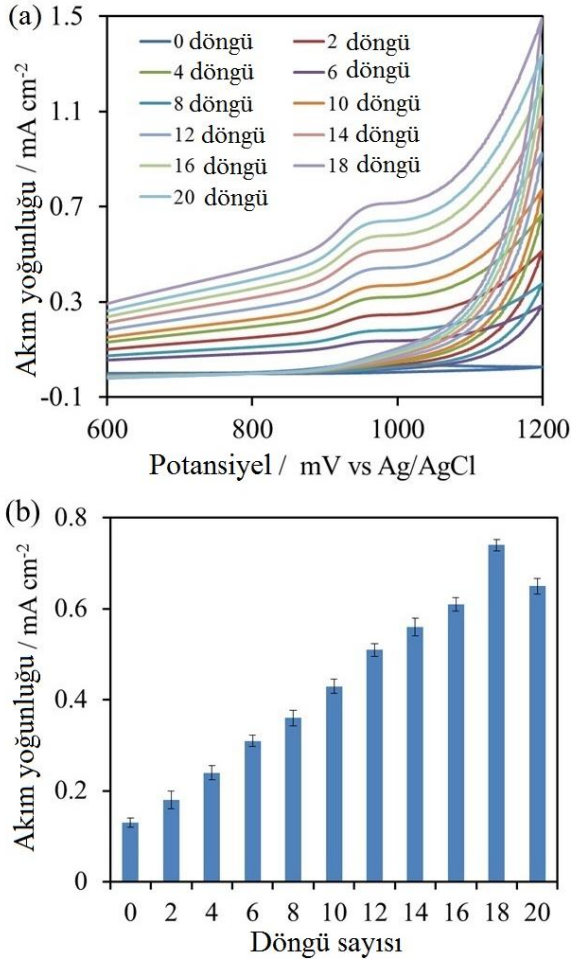
iGrO kağıt yüzeyinde biriktirilen PtCu alaşım nanokompozit yapısının kalınlığı, elektrodun elektrokatalitik aktivitesini etkileyen bir başka parametredir. iGrO kağıt yüzeyi üzerinde farklı çevrim sayılarında elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörlerin PNP için elektrokatalitik performansı araştırılmıştır (Şekil 8a,b). iGrO kağıt elektrot üzerinde, 0 ila -1200 mV potansiyel penceresinde 18 döngü ile hazırlanan PtCu filminin PNP'nin tayini için en yüksek katalitik aktivite sergilediği gözlenmiştir. (Şekil 9). Yüze kaplanan keskin kenarlı, düzlemsel tabakalı yapılardan dolayı elektrotun yüzey alanının artması nedeniyle döngü sayısı arttıkça elektrokatalitik aktivite de artmıştır. Bununla birlikte, döngü sayısı 18'in üzerine çıktığında, PtCu alaşım nanoyapısı elektrot yüzeyinde düzensiz olarak büyümeye başlayacağı ve fazla metal birikiminden dolayı aktivitesinin düşeceği ve böylece elektrokimyasal cevabın da azalacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenle 18 döngü, PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör üzerinde PNP'nin en iyi elektrokatalitik performansı için optimize edilmiştir.



Şekil 8. (a) 200 μM PNP içeren farklı pH'ya sahip PBS içindeki PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun CV'leri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1} . (b) PtCu/iGrO hibrit kağıt üzerinde PNP'nin elektrokimyasal tespiti için farklı tampon çözeltilerindeki akım yoğunluk değerleri.

Amperometrik deneyler, 18 döngü ile hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde, karıştırılan 0.1 M PBS (pH: 7.5) çözeltisi içinde 950 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Art arda PNP ilavesiyle elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun amperometrik yanıtı Şekil 10a'da sunulmuştur. PNP'nin 0.1 M PBS'ye (pH: 7.5) ilave edilmesinden sonra, anodik akım yoğunluğunun kararlı bir değere ulaşmak için dik bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Elektrot, neredeyse 5 saniyeden daha az bir sürede sabit bir akım yoğunluğu sergilemiş ve bu durum elektrokatalitik yanıtın çok kısa bir sürede gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 10a'dan elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 10b'de sunulmuştur. PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun PNP'nin katalitik oksidasyonu için $0.08\text{-}760 \mu\text{M}$ aralığında doğrusal bir yanıtı sahip olduğu belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için denklem, 0.9995 korelasyon katsayısı ile $j(\text{mA cm}^{-2}) = 0.0016C_{\text{PNP}} (\mu\text{M}) + 0.00008$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden dedeksiyon limiti $0.022 \mu\text{M}$ ve

duyarlılık $0.0016 \text{ mA } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ($S/N= 3$) olarak tespit edilmiştir.

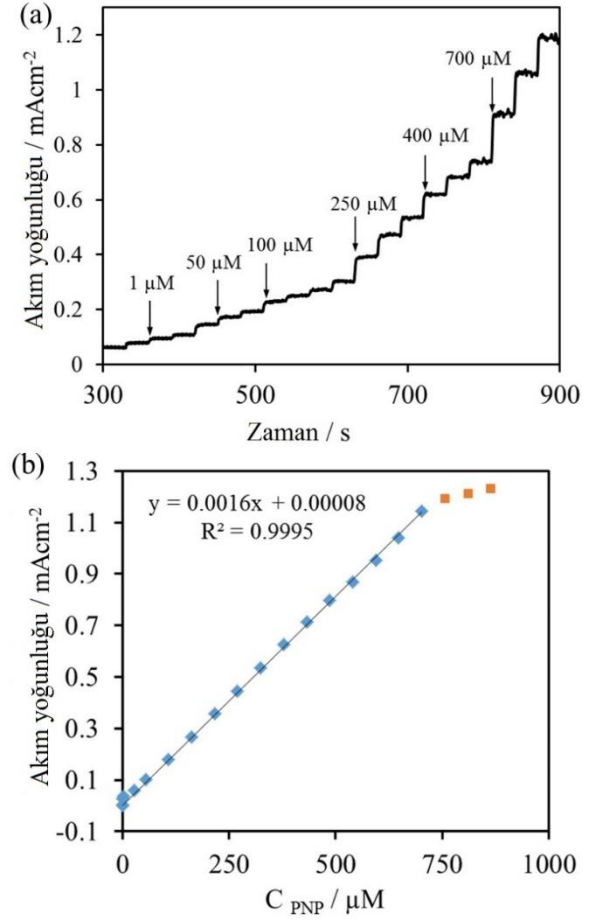


Şekil 9. (a) 0, 2, 4, 8, 10, 12, 14, 16, 18 ve 20 döngü sayılarında hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde $200 \mu\text{M}$ PNP CV'leri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1} . (b) Farklı döngü sayılarında hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodunda PNP'nin elektrokimyasal tespiti için akım yoğunluk değerleri

Elektrokimyasal sensör çalışmalarında, hazırlanan sensörün; iyi bir katalitik etkiye sahip olmasının yanı sıra, mekanik olarak dayanıklı olması, ardışık olarak kullanılabilmesi, atmosferik koşullarında uzun süre bozulmadan kalabilmesi ve aynı yöntemle farklı zamanlarda hazırlanan sensörlerin analit için benzer akım cevabı vermesi beklenmektedir.

PNP'nin elektrokimyasal tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün fiziksel ve mekanik dayanıklılığı araştırılmıştır (Dağcı Kıranşan, 2019; Dağcı Kıranşan and Topçu, 2019). Bu kapsamda esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör aynı gün içerisinde art arda PNP'nin elektrokatalitik tayini için kullanılmış ve akım yoğunluğu değerlerinde meydana gelen değişim değerlendirilmiştir.

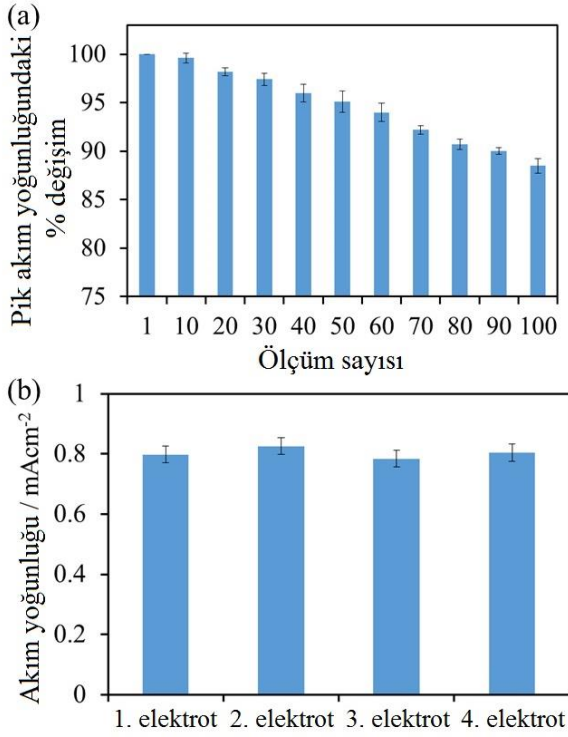
PNP'nin elektrokatalitik tayini için 20, 40 ve 90 kez kullanımlar sonucunda bile, ilk akım yoğunluğu değerinin sırasıyla %98, %95 ve %88 oranlarında elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 11a). Böylece PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün elektroaktif yüzey yapısının, arda ardına gerçekleştiren elektrokimyasal işlemler sırasında bozulmadan kalabildiği ve oldukça stabil olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün PNP'nin elektrokatalitik tayini için yüksek tekrar-tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 10. (a) 1000 rpm 'de karıştırılan 10 mL 0.1 M PBS'ye (pH 7.5) 950 mV 'de ardarda PNP ilavesi sonucu PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun amperometrik yanıtı. (b) PNP'nin PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot kullanılarak elektrokimyasal belirlenmesi için kalibrasyon eğrisi

PNP'nin elektrokatalitik tayini için esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün yeniden üretilebilirliğini test etmek için, aynı deney koşulları altında ve aynı yöntem kullanılarak 4 farklı kağıt sensör hazırlanmıştır. Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörler PNP'nin elektrokatalitik tayini için kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 11b'de sunulmuştur. 4 farklı PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör kullanılarak elde

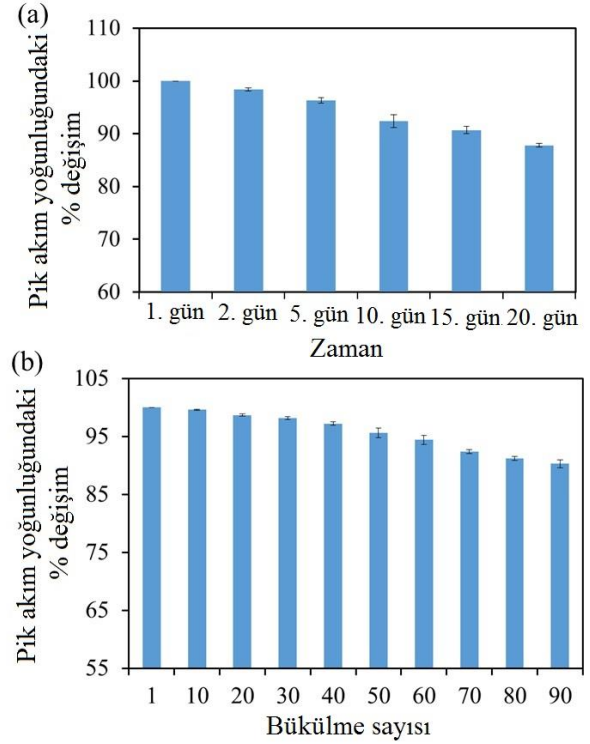
edilen akım yoğunluğu değerleri değerlendirildiğinde, standart sapmanın 0.05 olduğu belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörlerin PNP'nin elektrokatalitik tayini oldukça yakın akım cevapları verdikleri gözlenmiş ve böylece önerilen kağıt hibrit sensörün yeniden üretilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 11. PNP'nin amperometrik tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün (a) tekrar kullanılabilirliği ve (b) üretilebilirliği

PNP tayininde kullanılan PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün depolanma stabilitesini test etmek için, kağıt sensör 2, 15 ve 20 gün atmosfer koşullarında (0.96 atm basınç, 20 °C sıcaklık, ve güneş ışığı ile aydınlatılan ortam) bekletildikten sonra, elektrokimyasal cevabı incelenmiş ve başlangıç akım değerleri sırasıyla %98, %94 ve %89 olarak tespit edilmiştir (Şekil 12a). Başlangıç akım yoğunluğu değerinin 20 gün sonunda %11 değiştiği gözlenmiş ve böylece hazırlanan hibrit kağıt sensörün yüksek bir depolanma stabilitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün esnekliği, hibrit kağıt sensörün ardından bükülüp açılması sonucu, elektrokimyasal cevabında meydana gelen değişim ile test edilmiş. PNP'nin bükülmüş elektrot üzerindeki elektrokimyasal aktivitesi Şekil 12b'de gösterilmiştir. Kağıt elektrotun başlangıç akım yanıtının, 40 ve 90 kez 180° içe katlanmasından sonra sırasıyla %4 ve %8 azaldığı belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün 180° içe doğru 90 kez büküldükten sonra bile fiziksel yapısını

değiştirmedeği gözlenmiştir. Bu sonuçlar, müstakil PtCu/iGrO hibrit kağıdın esnek sensör uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir.

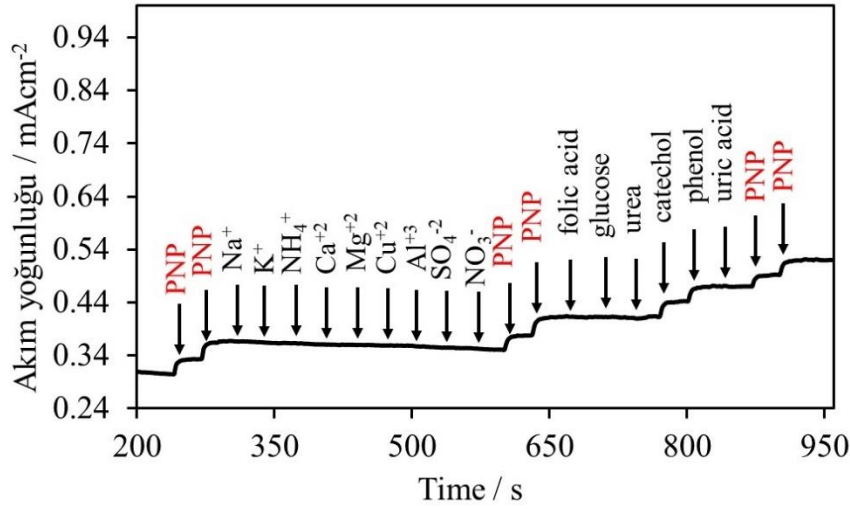


Şekil 12. PNP'nin amperometrik tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün (a) zamana bağlı kararlılığı ve (b) esnekliği

Elektrokimyasal sensör çalışmalarında, analit türleri ile aynı ortamda bulunabilecek diğer iyonların veya bileşiklerin girişim yapabilmesi mümkündür. Hazırlanan sensörün, diğer girişim yapan türler içerisinde, analite seçici olarak yanıt vermesi beklenmektedir (Song vd., 2015). Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün PNP tayini için girişim yapan türlere göre seçiciliğini araştırmak için amperometrik çalışma gerçekleştirilmiştir. PNP ve girişim yapan türlerin 0.1 M PBS'ye (pH 7.5) art arda eklenmesi ile elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün amperometrik yanıtı Şekil 13'de sunulmuştur. Çözeltiye PNP'nin konsantrasyonundan 20 kat daha fazla konsantrasyonda olan iyonlar ve PNP ile aynı konsantrasyonda folik asit, glikoz ve üre eklendiğinde hiçbir akım cevabı gözlenmemiştir (Dağcı Kıranşan, 2019). Buna karşılık, elde edilen amperometrik sonuçlar, PNP'nin elektrokimyasal oksidasyonuna katekol, ürik asit ve fenolün girişim yaptığını göstermiştir. Bu üç maddenin de elektrokimyasal oksidasyon potansiyelleri PNP'den daha düşük olduğu için, PNP'nin elektrokimyasal oksidasyona uğradığı potansiyelde girişim yapmaları beklenen bir durumdur (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2018). Bu sonuçlar doğrultusunda, esnek

PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün, girişim yapan türler içeren çözeltide bile PNP'nin belirlenmesi

için kısmen de olsa iyi bir seçiciliğe ve hassasiyete sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 13. 0.1 M PBS'ye (pH 7.5) düzenli aralıklarla (50 s) Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2} , Al^{+3} , SO_4^{-2} , NO_3^- , folik asit, glukoz, üre, katekol, fenol, ürik asit ve PNP'nin ard arda eklenmesiyle PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörde elde edilen amperometrik i – t eğrisi . Uygulanan potansiyel 950 mV.

PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörü ile PNP'nin amperometrik tayini için gerçek örnek olarak musluk suyu kullanılmıştır. Standart ekleme yöntemi kullanılarak analiz edilen tüm numunelerin sonuçları Tablo 1'de sunulmuştur (Her bir numunenin analizi dört kere tekrar edilmiş ve bu dört tekrarın ortalaması sunulmuştur). Oldukça

düşük standart sapma aralığında (0.19 – 0.33) ve oldukça yüksek geri kazanımlar (% 93.1 – 99.6) ile PNP'nin tayin edildiği belirlenmiştir. Elde edilen yüksek geri kazanımlar, müstakil ve esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün ticari numunelerde PNP'nin amperometrik tayininde etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Tablo 1. Gerçek musluk suyu örneklerinde PNP tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün performansı

Örnek	İlave edilen (μM) ^a	Tayin edilen (μM) ^a	Geri kazanım (%)
Tap water 1	10	9.3±0.33	93.1
2	30	28.3±0.24	94.3
3	50	48.6±0.25	97.2
4	70	69.7±0.29	99.6
5	150	149.3±0.19	99.5

^a Dört analiz sonucunun ortalaması.

Esnek ve müstakil PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot kullanılarak PNP'nin tayini şu ana kadar incelenmemiştir. Tablo 2'de PNP'nin amperometrik tayini için önerilen sensörün performansı, daha önce yayınlanan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Buna göre, PNP'nin amperometrik tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör geniş bir doğrusal aralık göstermiştir. Bununla birlikte, hazırlanan hibrit kağıt elektrot iGrO'dan oluştuğu için, diğer metal destekli elektrotlara (çamsı karbon elektrot (GCE), yüzey baskılı elektrot (SPE), indiyum kalay oksit kaplı cam elektrot (ITO) gibi), kıyasla elektrik iletkenliğinin daha düşük olduğu açıktır. Bu nedenle, yüzeyi PtCu yapısı ile modifiye edilmiş ve elektrokimyasal aktivitesi artırılmış olmasına

rağmen, dedeksiyon limit değeri çok düşük bulunmamıştır. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörü esneklik, kararlılık ve çift taraflı ve müstakil olması gibi özelliklerinden dolayı diğer elektrotlardan ayrılır ve bu özelliklerinden dolayı birçok potansiyel uygulamalarda kullanılabilir. Tablo 2'de sunulan modifiye edilmiş sensörler, GCE gibi katı destek malzemeleri kullanılarak tasarlanmıştır. Bu çalışmanın en önemli farkı, kimyasal olarak kararlı, müstakil ve çift taraflı bir elektrot olan esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde PNP tespitinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olmasıdır. Elektrot yüzeyindeki keskin kenarlı, düzlemsel tabakalı yapıya sahip PtCu alaşım nanoyapıları, PNP'nin tayininde PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun elektrokatalitik aktivitesini

artırmıştır. Sonuç olarak PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün, yüksek kararlılık ve esneklik gibi mükemmel özellikleri ile PNP'nin kantitatif tayini

için in vivo uygulamalarda kullanılabileceği belirlenmiştir.

Tablo 2. PNP tayini için esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Sensör	Doğrusal çalışma aralığı (μM)	Tayin limiti (μM)	pH	Kaynaklar
MIP-CP ^a	60-140	20	5.0	(Saadati vd., 2018)
İGRO-CD-CS/GCE ^b	5-40	0.016	5.0	(Li vd., 2017)
ZnO-MWNTs-CTS/ITO ^c	0.01-200	0.001	7.0	(Hu vd., 2012)
AgNWs@PANI/GCE ^d	0.6-32	0.052	7.0	(Zhang vd., 2017)
lamellar ridge-Au ^e	1-300	0.020	6.0	(Guo vd., 2015)
PtCu/iGrO paper	0.08-760	0.022	7.5	This work

^a molecularly imprinted polyaniline-carbon paste electrode
^b reduced graphene oxide-cyclodextrin-chitosan-glassy carbon electrode
^c ZnO nanoparticles/multiwall carbon nanotubes-chitosan/indium tin oxide electrode
^d silver nanowire-polyaniline/glassy carbon electrode
^e lamellar-ridge architected gold

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, iGrO kağıt yüzeyinin PtCu alaşım nanoyapıları ile basit bir elektrokimyasal teknik kullanılarak kaplanması suretiyle esnek, müstakil ve 2D PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot hazırlanmıştır. iGrO kağıt yüzeyi üzerinde sentezlenen PtCu alaşım nanoyapıları, sahip olduğu keskin kenarlı düzlemsel tabaka şeklindeki yüzey morfolojisinden dolayı, kağıt elektrodun aktif yüzey alanını artırarak PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun yüksek elektrokatalitik aktivite göstermesini sağlamıştır. Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot, PNP'nin elektrokimyasal tayini için kullanılmış ve nispeten yüksek hassasiyet ($0.0016 \text{ mAcm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$), geniş doğrusal aralık ($0.08-760 \mu\text{M}$) ve düşük tespit limiti ($0.022 \mu\text{M}$) göstermiştir. Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörü, PNP analizi için gerçek su örneklerinde yüksek hassasiyet göstermiştir. Bu müstakil sensörün, yüksek esneklik ve dayanıklılığa sahip olması nedeniyle PNP'nin belirlenmesi için esnek algılama uygulamalarında iyi bir aday olacağı belirlenmiştir.

Kaynaklar

Aksu, Z. and Alanyalıoğlu, M. (2017). Fabrication of free-standing reduced graphene oxide composite papers doped with different dyes and comparison of their electrochemical performance for electrocatalytic oxidation of nitrite. *Electrochimica Acta*, 258, 1376-1386. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.197>.

Chi, K., Zhang, Z., Xi, J., Huang, Y., Xiao, F., Wang, S. and Liu, Y., (2014). freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor. *ACS Applied Material Interfaces*,

6, 16312-16319. <https://doi.org/10.1021/am504539k>

Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M. (2013). Electrochemical preparation of polymeric films of pyronin y and its electrocatalytic properties for amperometric detection of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 711, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.10.016>

Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M. (2016). Preparation of free-standing and flexible graphene/Ag nanoparticles/poly(pyronin y) hybrid paper electrode for amperometric determination of nitrite. *ACS Applied Material Interfaces*, 8, 2713-2722. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10973>

Dağcı Kıranşan, K., Topçu, E. and Alanyalıoğlu, M. (2017). Surface-confined electropolymerization of pyronin y in the graphene composite paper structure for the amperometric determination of dopamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 45139 (1-10). <https://doi.org/10.1002/app.45139>

Dağcı Kıranşan, K., Aksoy, M. and Topçu, E. (2018). Flexible and freestanding catalase-Fe₃O₄/reduced graphene oxide paper: enzymatic hydrogen peroxide sensor applications. *Materials Research Bulletin*, 106, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.032>

Dağcı Kıranşan, K. and Topçu, E. (2018). Free-standing and flexible MoS₂/GrO paper electrode for amperometric detection of folic acid. *Electroanalysis*, 30, 810-818. <https://doi.org/10.1002/elan.201700778>

Dağcı Kıranşan, K. (2019). Preparation and characterization of highly flexible, free-standing, three-dimensional and rough NiMOF/rGO

- composite paper electrode for determination of catechol. *ChemistrySelect*, 4, 6488-6495. <https://doi.org/10.1002/slct.201900974>
- Dağcı Kıranşan, K. and Topçu, E. (2019). Graphene paper with sharp-edged nanorods of Fe-CuMOF as an excellent electrode for the simultaneous detection of catechol and resorcinol. *Electroanalysis*, 31, 2518-2529. <https://doi.org/10.1002/elan.201900352>
- Dağcı Kıranşan, K. and Topçu, E. (2020). Conducting polymer-reduced graphene oxide sponge electrode for electrochemical detection based on DNA hybridization. *ACS Applied Nano Materials*, 3, 5449-5462. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00782>
- Ge, C., Li, H., Li, M., Li, C., Wu, X. and Yang, B. (2015). Synthesis of a ZnO nanorod/CVD graphene composite for simultaneous sensing of dihydroxybenzene isomers. *Carbon*, 95, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.006>
- Guo, X., Zhou, H., Fan, T. and Zhang, D. (2015). electrochemical detection of p-nitrophenol on surface imprinted gold with lamellar-ridge architecture. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.042>
- Hu, Y.F., Zhang, Z.H., Bin Zhang, H., Luo, L.J. and Yao, S.Z. (2012). sensitive and selective imprinted electrochemical sensor for p-nitrophenol based on ZnO nanoparticles/carbon nanotubes doped chitosan film. *Thin Solid Films*, 520, 5314-5321. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.11.083>
- Kang, W., Li, R., Wei, D., Xu, S., Wei, S. and Li, H. (2015). CTAB-reduced synthesis of urchin-like Pt-Cu alloy nanostructures and catalysis study towards the methanol oxidation reaction. *RSC Advances*, 5, 94210-94215. <https://doi.org/10.1039/C5RA20464J>
- Li, C., Wu, Z., Yang, H., Deng, L. and Chen, X. (2017). reduced graphene oxide-cyclodextrin-chitosan electrochemical sensor: Effective and simultaneous determination of o- and p-nitrophenols. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251, 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.059>
- Liu, N., Cai, X., Zhang, Q., Lei, Y. and Chan-Park, M.B. (2008). Real-time nitrophenol detection using single-walled carbon nanotube based devices. *Electroanalysis*, 20, 558-562. <https://doi.org/10.1002/elan.200704080>
- Loudhaief, N., Ben Salem, M., Labiadh, H. and Zouaoui, M. (2020). electrical properties and fluctuation induced conductivity studies of bi-based superconductors added by PtCu nanoparticles synthesized through the aqueous route. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122464. <https://doi.org/10.1155/2013/898607>
- Norwitz, G., Nataro, N. and Keliher, P.N., (1986). Study of the steam distillation of phenolic compounds using ultraviolet spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58, 639-641. <https://doi.org/10.1021/ac00294a034>
- Nistor, C., Oubiña, A., Marco, M.P., Barceló, D. and Emnéus, J. (2001). Competitive flow immunoassay with fluorescence detection for determination of 4-nitrophenol. *Analytica Chimica Acta*, 426, 185-195. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00825-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00825-4)
- Puig, D., Silgoner, I., Grasserbauer, M. and Barceló, D. (1997). Part-per-trillion level determination of priority methyl-, nitro-, and chlorophenols in river water samples by automated on-line liquid/solid extraction followed by liquid chromatography/mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization and ion spray interfaces. *Analytical Chemistry*, 69, 2756-2761. <https://doi.org/10.1021/ac961256j>
- Saadati, F., Ghahramani, F., Shayani-jam, H., Piri, F. and Yaftian, M.R. (2018). synthesis and characterization of nanostructure molecularly imprinted polyaniline/graphene oxide composite as highly selective electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.02.019>
- Schummer, C., Groff, C., Al Chami, J., Jaber, F. and Millet, M. (2009). analysis of phenols and nitrophenols in rainwater collected simultaneously on an urban and rural site in east of france. *Science of the Total Environment*, 407, 5637-5643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.051>
- Song, D., Xia, J., Zhang, F., Bi, S., Xiang, W., Wang, Z., Xia, L., Xia, Y., Li, Y. and Xia, L. (2015). Multiwall carbon nanotubes-poly(diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.084>
- Sreeprasad, T.S., Samal, A.K. and Pradeep, T. (2009). Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 1727-1737. <https://doi.org/10.1021/jp8084777>
- Topçu, E., Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M. (2016). Free-standing graphene/poly(methylene blue)/AgNPs composite paper for electrochemical sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 2058-2069. <https://doi.org/10.1002/elan.201600108>

- Topçu, E. and Dağcı Kıranşan, K. (2018). Flexible and free-standing PtNLS-MoS₂/reduced graphene oxide composite paper: A high-performance rolled paper catalyst for hydrogen evolution reaction. *ChemistrySelect*, 3, 5941-5949. <https://doi.org/10.1002/slct.201800500>
- Topçu, E. and Dağcı Kıranşan, K. (2019). Flexible gold nanoparticles/rGO and thin film/rGO papers: Novel electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94, 3895-3904. <https://doi.org/10.1002/jctb.6187>
- Topçu, E. (2020). Three-dimensional, free-standing, and flexible cobalt-based metal-organic frameworks/graphene composite paper: A novel electrochemical sensor for determination of resorcinol. *Materials Research Bulletin*, 121, 110629. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110629>
- Topçu, E. and Dağcı Kıranşan, K. (2020). Electrochemical simultaneous sensing of melatonin and ascorbic acid at a novel flexible B-RGO composite paper electrode. *Diamond and Related Materials*, 105, 107811. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107811>
- Umamaheswari, A. and Venkateswarlu, K. (2004). Impact of nitrophenols on the photosynthetic electron transport chain and ATP content in nostoc muscorum and chlorella vulgaris. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58, 256-259. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.11.002>
- Wang, D.W., Li, F., Zhao, J., Ren, W., Chen, Z.G., Tan, J., Wu, Z.S., Gentle, I., Lu, G.Q. and Cheng, H.M. (2009). Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in-situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode. *ACS Nano*, 3, 1745-1752. <https://doi.org/10.1021/nn900297m>
- Yan, J. X., Leng, Y., Guo, Y., Wang, G. Q., Gong, H., Guo, P. Z., Tan, P. H., Long, Y. Z., Liu, X. L. and Han, W. P. (2019). Highly conductive graphene paper with vertically aligned reduced graphene oxide sheets fabricated by improved electrospray deposition technique. *ACS Applied Material Interfaces*, 11, 10810-10817. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19811>
- Yu, S., Hu, J. and Wang, J. (2010). Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) in aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, 177, 1061-1067. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.028>
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D. and Tang, F. (2007). Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method. *Journal of Hazardous Material*, 145, 227-232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.016>
- Zhang, C., Govindaraju, S., Giribabu, K., Huh, Y.S. and Yun, K. (2017). AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252, 616-623. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.039>
- Zhao, A., Zhang, Z., Zhang, P., Xiao, S., Wang, L., Dong, Y., Yuan, H., Li, P., Sun, Y., Jiang, X. and Xiao, F. (2016). 3D nanoporous gold scaffold supported on graphene paper: freestanding and flexible electrode with high loading of ultrafine PtCo alloy nanoparticles for electrochemical glucose sensing. *Analytica Chimica Acta*, 938, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.08.013>
- Zhong, J., Li, L., Waqas, M., Wang, X., Fan, Y., Qi, J., Yang, B., Rong, C., Chen, W. and Sun, S. (2019). Deep eutectic solvent-assisted synthesis of highly efficient ptcu alloy nanoclusters on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 322, 134677. <https://doi.org/10.1016/j.electroacta.2019.134677>

Farklı gölgeleme durumlarının fotovoltaik panel karakteristiği üzerine etkisi

Effect of different shading situations on photovoltaic panel characteristics

Eda Feyza AKYÜREK^{1,a}, Kadir GELİŞ^{*2,b}, Mehmet YOLADI^{1,c}

¹Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25050, Erzurum

²Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 14030, Bolu

• Geliş tarihi / Received: 07.07.2020

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 01.12.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 10.12.2020

Öz

Birçok gelişmiş ülkenin üzerinde çalışmalar yaptığı konulardan biri olan fotovoltaik sistemler, güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek için kullanılır. Fotovoltaik sistemler enerji ihtiyacını karşılamak için en güvenilir ve en hesaplı alternatiflerden biri olarak ortaya çıkmıştır. Bu enerji ihtiyacı karşılama durumunda zamana bağlı olarak kısmi gölgeleme gibi durumların incelenmesi, enerjiyi karşılama açısından hayati önem taşımaktadır. Gölgeleme durumu, elde edilen gücün önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır. Gölgeleme oranı arttıkça verim azalmaktadır. Dolayısıyla farklı şartlar için, gölgeleme durumunun elde edilen güç üzerindeki etkisinin araştırılması gerekmektedir. Bu çalışma laboratuvar ortamında solar simülatör kullanılarak yapılmıştır. Yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki uzaklık 0.8 m ve 1.4 m, açı ise 0°, 20° ve 40° olacak şekilde ayarlanmıştır. Hücrelerde gölgeleme olmaması durumu ile 1/36 ve 2/36 gölgeleme durumu, panel karakteristiği ve maksimum gücün değişimi açısından karşılaştırılmıştır. Sonuçlar yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafe ve açı arttıkça elde edilen maksimum gücün azaldığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Fotovoltaik panel, Fotovoltaik sistem, Kısmi gölgeleme, Maksimum güç

Abstract

Photovoltaic systems, which is one of the subjects that many developed countries are working on, are used to obtain electrical energy from solar energy. Photovoltaic systems have emerged as one of the most reliable and affordable alternatives to meet energy needs. In case of meeting this energy need, examining the conditions such as partial shading depending on the time is vital for meeting the energy. The shading situation causes the power obtained to decrease significantly. As the shading rate increases, the efficiency decreases. Therefore, for different conditions, the effect of the shading situation on the power obtained must be investigated. This study was done in a laboratory environment by using solar simulator. The distance between the artificial light source and the panel is set at 0.8 m and 1.4 m, and the angle is 0°, 20° and 40°. In case of shading to the all cells and shading to 1/36, 2/36 cells, in terms of panel characteristic and change of maximum power are compared. The results showed that the maximum power obtained decreases as the distance and angle between the artificial light source and the panel increases.

Keywords: Photovoltaic panel, Photovoltaic system, Partial shading, Maximum power

*^b Kadir GELİŞ; kadirgelis@ibu.edu.tr, Tel: (0374) 254 10 00/4938, orcid.org/0000-0001-8612-2233

^a orcid.org/0000-0003-4007-6846

^c orcid.org/0000-0002-4729-0768

1. Giriş

Enerji, ekonomik kalkınma ve günlük yaşam için en önemli kaynaklardan biridir. Ancak enerjimizin çoğunluğu, tükenbilir fosil enerji kaynakları olan; kömür, petrol, doğalgaz gibi yakıtlar kullanılarak karşılanmaktadır. Gelecekte bu kaynakların tükenebileceği ve kullanılabilir kaynakların azalması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca fosil kökenli yakıtlar karbondioksit üretimi ve sera gazı etkisi gibi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Bu yüzden güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeli ve bu kaynakların kullanılabilirliğini artırmaya yönelik çalışmalar yapılması gerekmektedir. Güneş enerjisi uygulamaları en tercih edilen yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir. Tüm yenilenebilir enerji kaynakları arasında en bol, tükenmez, temiz ve çevre dostu kaynaktır. Güneşten gelen enerji, hidrojen çekirdeklerinin birleşerek helyuma dönüşmesi sırasında kütle kaybının karşılığı olarak ortaya çıkmaktadır. Güneşten elde edilen enerjinin maksimum değere ulaşabilmesi çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar arasında en önemli olanlardan birisi gökyüzü açıklığıdır. Gölge durumunda fotovoltaik sistemlerden elde edilen güç önemli miktarda azalmaktadır. Fotovoltaik sistemler, güneş enerjisinden elektrik üretmek için kullanılan sistemlerdir. Fotovoltaik sistemler sayesinde güneş enerjisi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Farklı sebeplerle fotovoltaik paneller üzerine gölgeleme durumu söz konusu olabilir, gökyüzünün kapalı olduğu zamanlarda gölgeleme durumunda ışık geçişi gerçekleşmez ve bu yüzden az miktarda enerji üretimi gerçekleşmektedir. Literatürde gölgeleme konusunu esas alan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Araştırmacılar (Pareek vd., 2017), fotovoltaik sistemlerde gölgeleme durumunda elde edilen gücün ara bağlantıların farklı yapılması durumlarını incelemişlerdir. Önerilen ara bağlantılar, modüller arasındaki ara bağlantı sayısının ve kayıpların optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bağlantıların gölgeleme konumuna bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Araştırmacılar (Kaced vd., 2017), kısmi gölgelemede PV sistem üzerine BAT algoritmasıyla global optimizasyon uygulanarak MATLAB-Simulink programı kullanılmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen algoritma ile deneysel veriler arasında büyük bir uyum sağlanmıştır. Araştırmacılar (Zhang vd., 2018), gölgeleme üzerine yapılan çalışmaların %20 si Çin, %10'u

Yunanistan ve %10'u İsviçre gerçekleştiğini iddia etmiş ve araştırmaların çoğunluğunun panel konumu değiştirilerek uygulanan çalışmalar olduğuna vurgu yapılmıştır. Araştırmacılar (Sai Krishna ve Moger, 2019), tarafından kısmi gölgeleme koşulları altında maksimum gücü artırmaya yönelik çalışılmıştır. Dinamik ve statik yeniden yapılandırma stratejileri belirlenmiştir. Dinamik yapılandırma sistemlerinin maliyetli olduğu belirtilmiştir. Statik çalışmanın stabil çalışma için en iyi alternatif olduğu belirtilmektedir. PV konfigürasyonu yeniden tasarlanması pazarlama hedefi ve gerekli diğer maliyet açısından zorluklar içerdiği gösterilmiştir. Araştırmacılar (Yin ve Babu, 2018), tarafından MATLAB-Simulink programı kullanılarak tek ve iki diyotlu PV hücresi üzerinde kısmi ve normal gölgeleme etkisi incelenmiştir. PV modül performansı çevresel değişkenlerden, özellikle sıcaklık ve ışıınımdan etkilenmektedir. Kısmi gölgeleme ışıını azaltarak sisteme verilen güç birçok pik noktadan oluştuğu belirtilmektedir. Oluşturulan matematiksel model sonucunda her modelin avantajları ve dezavantajları, bilinmeyen parametrelerin sayısı, doğruluğu ve hesaplama süresi karşılaştırılmıştır. Her iki modelin sonuçları teorik öngörü ile eşleşmiştir. Araştırmacılar (Zhu vd., 2018), tarafından bir bina üzerine entegre edilen PV sistemin güç çıktısını tahmin eden bir matematiksel model oluşturulmuştur. Gölgeleme oranının fotoakım ve serilerin direnci incelenmiştir. Gölgeleme PV sistemin elektrik performansı simüle edilmiştir. Yapılan matematiksel modeller deneylerle doğrulanmıştır. Gölge modülün kısa kenarına paralel ve uzun kenarına paralel olarak iki şekilde uygulanmıştır. Kısa kenara paralel uygulamak daha fazla olumsuz etki ortaya çıkarmıştır. Araştırmacılar (Ashouri-Zadeh vd., 2018), kısmi gölgeleme koşulları altında PV sistemden maksimum güç elde etmek için yeni bir teknik geliştirmiştir. PV hücrelerinin seri ve paralel konfigürasyonunun sağlandığı maksimum güç noktasını belirlemek için oluşturulan yeni teknik ek ölçüm veya donanım değişikliği içermemektedir. Yazılım olarak yapılan değişiklik algoritmanın dinamik tepkisi simülasyonlar ile incelenmiştir. Kısmi, normal ve tam gölgeleme durumlarında gösterdiği performans eskisine göre oldukça etkili olduğu gösterilmiştir. Araştırmacılar (Chaibi vd., 2019), tarafından PV sistemlerde elektriksel arıza ve kısmi gölgelemeleri teşhis etmek için basit ve etkili bir yaklaşım gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntem üç göstergenin analizine dayanmaktadır. Bu yaklaşım deneysel olarak doğrulanmıştır. Bu üç gösterge voltaj, akım ve güç göstergeleridir. Ölçülen ve öngörülen maksimum güç noktasının

koordinatları; akım, voltaj ve güç göstergelerinin hesaplanmasına izin vermektedir. Bu üç gösterge elektriksel değişkenlere bağlıdır. Araştırmacılar (Sánchez Reinoso vd., 2013), tarafından fotovoltaik sistemlerin dinamik gölgeleme durum simülasyonu analiz edilmiştir. Sonuçlar çalışma koşulları altında merkezi invertör kullanarak kısmi gölgeleme ile en verimli bağlantı şeması elde edilmiştir. Optimizasyon algoritması kullanmadan, merkezi invertör ile bu sonuçlara ulaşılabilmektedir. Bu sonuçlar büyük fotovoltaik tesislerde maliyeti düşürecektir. Araştırmacılar (Bayrak vd., 2017), tarafından PV panel üzerinde kısmi gölgeleme durumunda enerji ve ekserji verimliliği üzerine etkileri deneysel olarak çalışılmıştır. Üç farklı gölgeleme pozisyonunda yatay ve dikey konumda sonuçlar gözlemlenmiştir. En yüksek güç kaybı durum-2 (yatay) tam gölgeleme durumunda elde edilmiştir. 75 W gücündeki fotovoltaik panellerin elektriksel ve termodinamik analizi incelenmiştir. Yatay gölgelemede akım 3.31A 'den 0.14A 'e düşerek maksimum güç azalması elde edilmiştir. Sıcaklık artışı durumunda güneş radyasyonu değeri maksimum olduğunda hem enerji hem de ekserji verimliliği düşmektedir. Araştırmacılar (Ramli ve Salam, 2019), tarafından PV panelde kısmi gölgeleme durumunda sistem için DC güç iyileştirici (DCPO) kullanarak sistem performansı incelenmiştir. Ayrıca DC güç iyileştiriciye sahip PV sistemdeki davranışı tahmin eden analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Bu sayede sistemin enerji kazancının %2,8'den %6,4'e yükseldiği gösterilmiştir. Araştırmacılar (Wang vd., 2017), tarafından bina üzerindeki PV modülün elektrik üretimi ve çatının ısı performansının gölgeleme durumunda nasıl etkilendiğini öğrenmek için basit fiziksel ve matematiksel modeller oluşturulmuştur. Bu modeller deneysel sistemlerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. PV panelin soğutma yükü ve ısı kazancı, ısı yüklemesiyle zayıflamıştır.

Literatürden de anlaşılacağı üzere gölgeleme konusu fotovoltaik panellerin performansını etkileyen önemli bir konudur. Uygulamada fotovoltaik hücrelerle dolu bir tarla, bu tarlanın belli bir konumunun gölgeleme etkisi altında kalması durumunun enerjinin elde edilmesini nasıl etkilediğini incelemek oldukça güçtür. Bunun yerine benzetim ve modelleme kullanılarak laboratuvar ölçekli gölgeleme yapılabilir. Bu yaklaşımla maliyet düşürülürken, büyük sistemlerin kurulumu esnasında gölgeleme konusunun farklı durumları incelenmiş ve modelleme yapmak isteyen araştırmacılara bir yaklaşım sunulmuştur. Bu çalışmada deney setinde

yer alan ve birbirine paralel olarak bağlanmış iki modül için farklı gölgeleme durumlarında performansın nasıl etkilendiği hakkında deneysel bir veri seti oluşturulmuş ve bu veri setinden elde edilen sonuçlar için çıkarımlarda bulunulmuştur.

2. Materyal ve metot

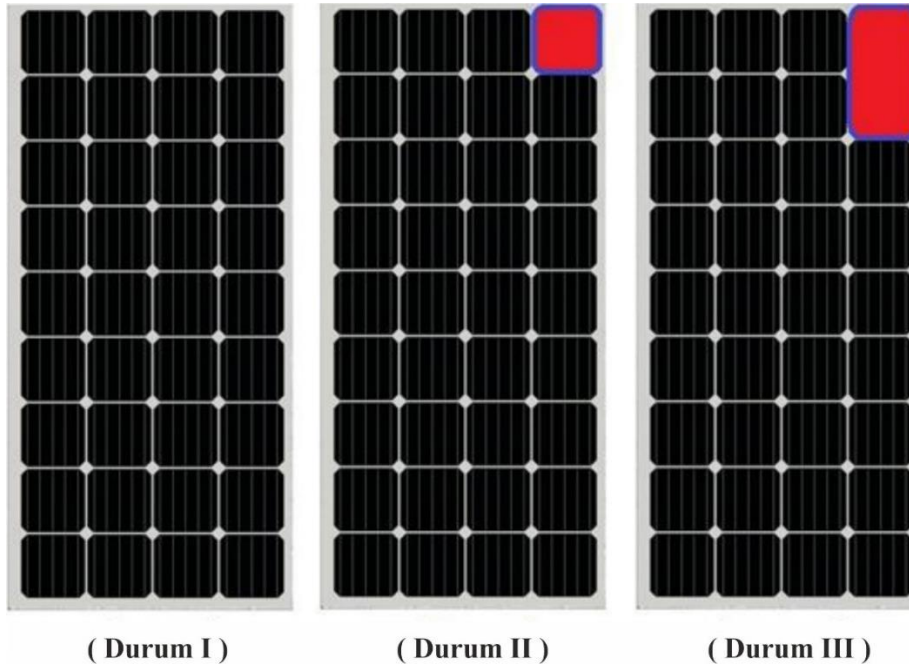
Deneyler Erzurum Teknik Üniversitesi laboratuvarında bulunan Solar Simülatör vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Solar Simülatörün fotoğrafı Şekil 1'de verilmiştir.

Deney setinde güneş modülü, ışık şiddeti sensörü, sıcaklık sensörü, tutturma bloğu, ölçme ünitesi, reosta, eğim açısı ölçer gibi elemanlar bulunmaktadır. Deney setinde fotovoltaik paneller üzerine düşen ışınım yapay bir ışık kaynağı olup, yapay ışık kaynağı ile panel arasındaki açık 0° den 90° ye kadar değiştirilebilmektedir. Işınım yoğunluğu piranometre vasıtasıyla ölçülmektedir. Panel alt yüzeyinde panel sıcaklığının ölçüldüğü bir sıcaklık sensörü bulunmaktadır. Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesi için direnci 0 Ω ile 10 Ω arasında değişebilen bir reosta kullanılmıştır. Akım, voltaj, ışınım yoğunluğu ve sıcaklık verilerinin toplandığı bir ölçüm ünitesi mevcuttur. Veriler anlık olarak ölçüm ünitesi ekranından izlenebileceği gibi bir yazılım vasıtasıyla bilgisayara da aktarılabilir. Sistemde iki adet seri ya da paralel bağlanabilen panel bulunmaktadır. Sistem çıktıları olan akım, gerilim ve ışınım yoğunluğu veri toplama ünitesi ekranından anlık olarak okunabilmektedir. Sistemde bulunan fotovoltaik panellerin bir tanesinde 4 sütun ve 9 satır olmak üzere toplamda 36 adet monokristal hücre bulunmaktadır. Fotovoltaik modül toplam yüzey alanı 1.114 m²'dir. Deneyler 3 farklı gölgeleme durumu için yapılmıştır. Farklı gölgeleme durumları Şekil 2'de, gölgeleme durumlarının açıklamaları ise Tablo 1'de verilmiştir. Deneyler esnasında öncelikli olarak yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafe 0,8 m olarak ayarlanmış, değişen 0°, 20° ve 40° için sistem direnci değiştirilerek voltaj ve akım değerleri elde edilmiştir. Her bir durum için gölgeleme durumları değiştirilerek veriler tekrar kaydedilmiştir. Aynı deneyler 1,4 m mesafe ve 0°, 20°, 40° ve farklı gölgeleme durumları için de tekrarlanmıştır. Elde edilen bütün farklı durumlar için polarizasyon eğrileri oluşturulmuş ve farklı durumlar için polarizasyon eğrilerinin maksimum güç değerleri değişmesine rağmen eğilimlerin benzer olduğu görülmüştür. Bu sebeple temel olarak seçilen 0,8 m mesafe ve 0° açı için polarizasyon eğrileri verilmiş, diğer durumlar için

ise sadece maksimum güç değerleri verilerek, bu değerler üzerinden çıkarımlarda bulunulmuştur.



Şekil 1. Deneyleerde kullanılan solar simülatörün fotoğrafı



Şekil 2. Farklı gölgeleme durumları

Tablo 1. Farklı Gölgeleme durumları için açıklama

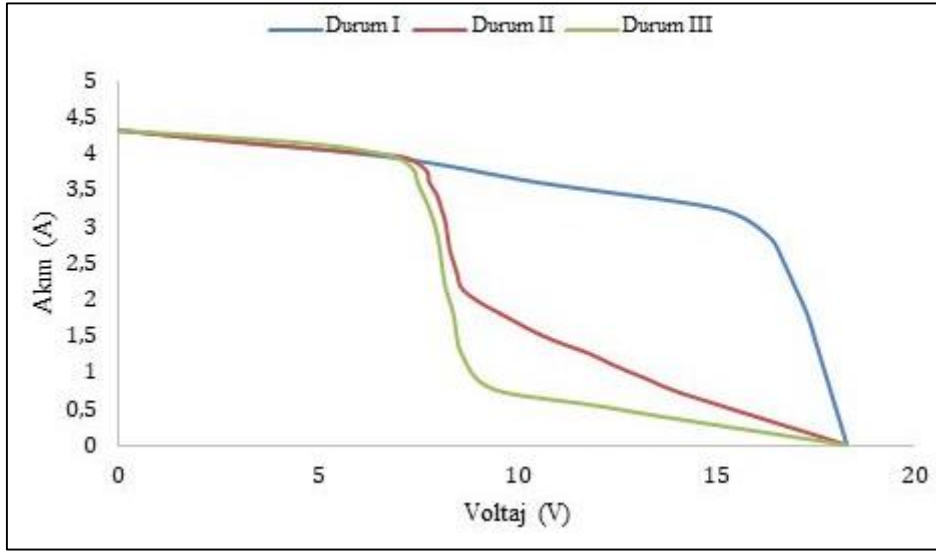
Durum	Açıklama
Durum I	36 hücrenin tamamı açık (Gölgeleme yok)
Durum II	1 hücre gölgeleme etkisi altında 35 hücre açık
Durum III	2 hücre gölgeleme etkisi altında 34 hücre açık

Birinci durumda 36 hücrenin tamamı açık, ikinci durumda 1/36 hücre açık ve üçüncü durumda 2/36 hücre kapatılarak gölgeleme durumları çalışılmıştır.

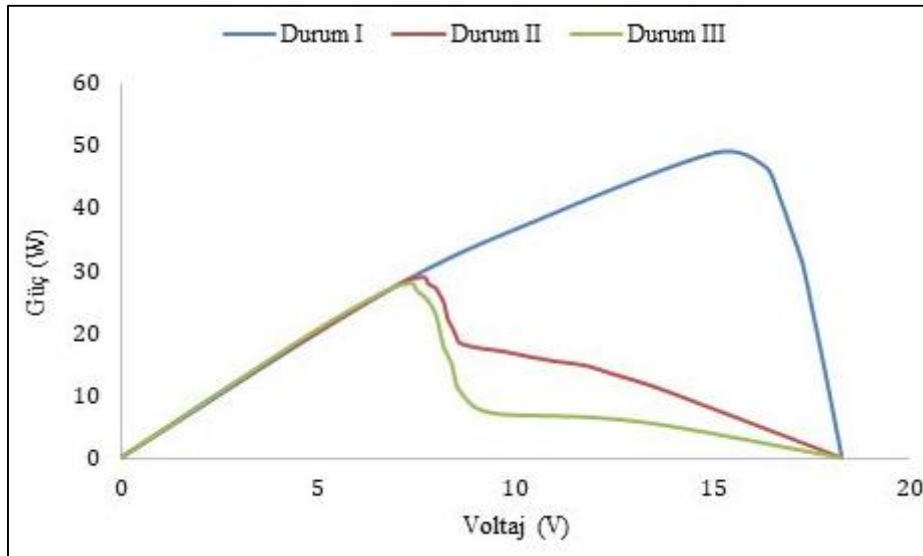
3. Bulgular

Yapılan çalışmada yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki uzaklık 0,8 m ve 1,4 m, açı ise 0° , 20° ve 40° olacak şekilde ayarlanmıştır. Hücrelerin tamamında gölgeleme olmaması durumu, 1/36 ve 2/36 gölgeleme durumunda panel karakteristiği ve maksimum gücün değişimi incelenmiştir.

Şekil 3 ve Şekil 4'te yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafenin 0,8 m, açının ise 0° olduğu durum için Akım-Gerilim, Güç-Gerilim grafikleri verilmiştir. Deneysel parametrelerin tamamında aynı grafik eğilimleri elde edildiği için; parametrelerin tamamında benzer grafiklerin türetilmesi yerine farklı durumlar için maksimum güç değerlerini veren grafikler oluşturulmuştur. Farklı parametreler için elde edilen maksimum güç değerleri Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'ten de anlaşıldığı üzere Durum II ve Durum III kısmi gölgeleme durumlarında maksimum güç çıktısı azalmıştır. Her 3 durum içinde açık devre voltajı 18.3 V'tur.



Şekil 3. Durum I için Akım-Voltaj grafiği (mesafe=0,8 m, açı= 0°)



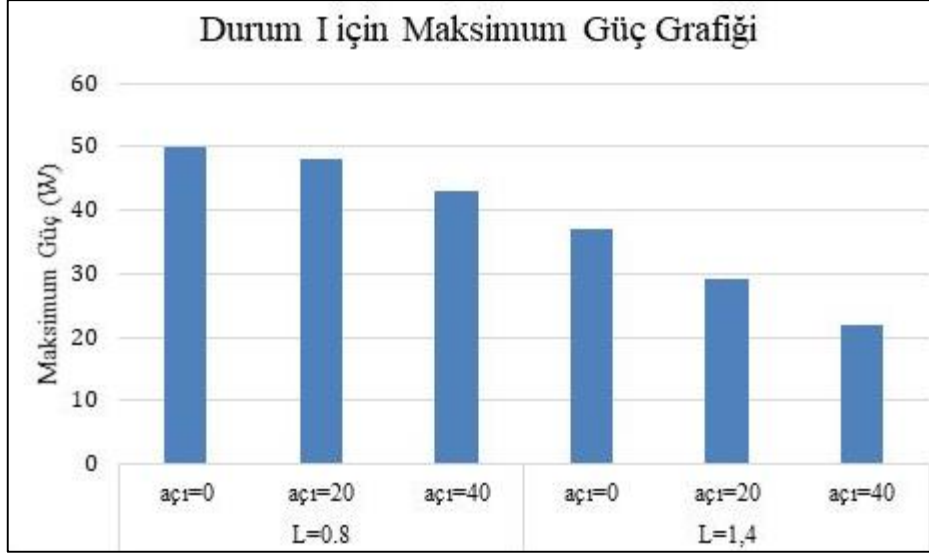
Şekil 4. Durum I için Güç-Voltaj grafiği (mesafe=0,8 m, açı= 0°)

Şekil 5'te panel üzerine hiç gölgeleme yapılmamış, yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafenin 0,8 m, 1,4 m; açının ise 0° , 20° ve 40° için

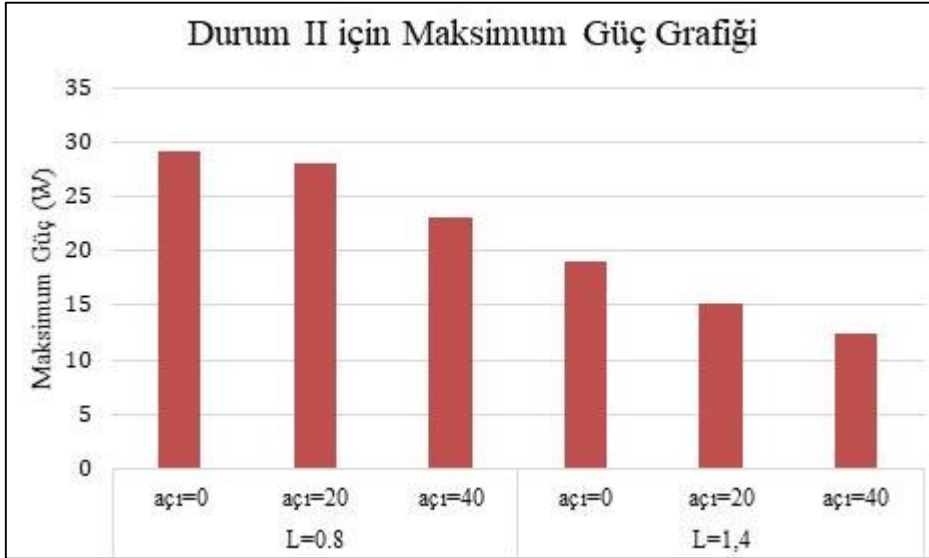
maksimum güç değerleri verilmiştir. Açının 0° olduğu, mesafenin 0,8 m'den 1,4 m'ye çıktığı durum için maksimum güç değeri 49,9W' dan

37W'a düşmüş ve %25,85 azalma göstermiştir. Açının 20° olduğu, mesafenin 0.8 m'den 1.4 m'ye çıktığı durum için maksimum güç değeri 48W'dan 29W'a düşmüş ve %39,8 azalma göstermiştir. Açının 40° olduğu, mesafenin 0.8 m'den 1.4 m'ye çıktığı durum için maksimum güç değeri 43W'dan

22W'a düşmüş ve %48,84 azalma göstermiştir. Mesafenin 0,8 m olduğu durumda açı 0° iken maksimum gücün 49.9 W, 20° iken 48 W, 40° iken 43 W olduğu gözlemlenmiştir. Açının 0° den 20° ye çıkması ile güç değeri %3,8 kadar, 0° den 40° ye çıkması %13,83 kadar, 20° den 40° ye çıkması ile %10,42 kadar azalmıştır.



Şekil 5. Durum I için maksimum güç grafiği



Şekil 6. Durum II için maksimum güç grafiği

Şekil 6'da panel üzerine 1/36 kısmi gölgeleme yapılmış, yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafenin 0.8m, 1.4m; açının ise 0° , 20° ve 40° olduğu durumlarda maksimum güç değerleri verilmiştir. Açının 0° olduğu, mesafenin 0.8m'den 1.4m'ye arttığı durum için maksimum güç değeri 29.1W'dan 19W'a düşmüş ve %34,71 azalma göstermiştir. Açının 20° olduğu, mesafenin 0.8 m'den 1.4 m'ye arttığı durum için maksimum güç değeri 28W'dan 15.2W'a düşmüş ve %45,71

azalma göstermiştir. Açının 40° olduğu, mesafenin 0.8 m'den 1.4 m'ye arttığı durum için maksimum güç değeri 23W'dan 12.5W'a düşmüş ve %45,65 azalma göstermiştir. Mesafenin 0.8m olduğu durumda açı 0° iken maksimum güç 29.1W, 20° iken maksimum güç 28W, 40° iken maksimum güç 23W olduğu gözlemlenmiştir. Açının 0° den 20° ye çıkması ile güç değeri %3,78 kadar, 0° den 40° ye çıkması %17,75 kadar, 20° den 40° ye çıkması ile %17,86 kadar azalmıştır.



Şekil 7. Durum III için maksimum güç grafiği

Şekil 7’de panel üzerine 2/36 kısmi gölgeleme yapılmış, yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafenin 0.8m, 1.4m; açının ise 0°,20° ve 40° olduğu durumlarda maksimum güç değerleri verilmiştir. Açının 0° olduğu, mesafenin 0.8 m’den 1.4m’ye arttığı durum için maksimum güç değeri 27.9W’dan 18.5W’a ye düşmüş ve %33,69 azalma göstermiştir. Açının 20° olduğu, mesafenin 0.8m’den 1.4m’ye çıktığı durum için maksimum güç değeri 27.5W’dan 15W’a düşmüş ve %45,45 azalma göstermiştir. Açının 40° olduğu, mesafenin 0.8m’den 1.4m’ye arttığı durum için maksimum güç değeri 22W’dan 12W’a düşmüş ve %45,45 azalma göstermiştir. Mesafenin 0.8m olduğu durumda açı 0° iken maksimum güç 27.9W, 20° iken maksimum güç 27.5W, 40° iken maksimum güç 22W olarak belirlenmiştir. Açının 0° den 20° ye çıkması ile güç değeri %1.43 kadar, 0° den 40° ye çıkması %21,15 kadar, 20° den 40° ye çıkması ile %20 kadar azalmıştır.

Kaynak ve PV panel arasındaki mesafenin 0.8m ‘den 1.4m’ ye çıkması ile sistemden elde edilen güç büyük oranda azalmıştır. Bu durum güneş ile fotovoltaik paneller arasındaki fiziksel ilişki ile açıklanabilir. Güneşten elde edilen enerjinin büyük miktarı; atmosferden, bulutlardan, yerden yansması ve soğurulması sonucu kaybedilmektedir. Özellikle güneş enerjisinin yoğunluğu atmosfer kalınlığına bağlı olarak azalmaktadır. Atmosferde bulunan taneciklerle etkileşimde olan güneş radyasyonu, geçişi sırasında enerjisini transfer ederek ilerlemektedir. Hava koşullarındaki değişiklik bu orantıyı daha da artırmaktadır. Ayrıca panel açısı güneş enerjisinin geliş açısı ve panel konumunun normali arasındaki açının kosinüsü ile orantılı olarak değişmektedir.

Güneş ve fotovoltaik sistem arasındaki ilişkiye benzer bir şekilde yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki açı ve mesafe değişimi kayıpların artışına neden olmakta ve maksimum güç azalmaktadır.

4. Tartışma ve sonuçlar

Deneyler Erzurum Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Laboratuvarında bulunan solar simülatör kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada uygulamada sıkça karşılaşılan güneş panellerinin kısmi gölgelenmesi durumu için deneysel bir çalışma yürütülmüştür. Fotovoltaik panellerin kısmi gölgelenmesi durumunun daha iyi anlaşılması ile güneş enerji santrallerinin projelendirilmesi konusuna katkı sağlanacağı düşünülmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafe arttığında elde edilen maksimum güç azalmaktadır.
- Yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki açı arttıkça elde edilen maksimum güç azalmaktadır.
- Yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafe 0,8 m ve açılar 0°,20°,40° derece olması durumunda panelden elde edilen maksimum güç değerleri sırasıyla 49,9, 48, 43 W iken mesafe 1,4 m ve açılar 0°,20°,40° derece olması durumunda panelden elde edilen maksimum güç değerleri sırasıyla 37, 29, 22 W’ tır.
- Mesafenin 0,8 m açının 0° olduğu durum için sistemden elde edilen maksimum güç değeri 49,9 W iken, mesafenin 1,4 m açının 40°

olduğu durum için elde edilen maksimum güç değeri 22 W olmuştur. Bu iki farklı durum neticesinde elde edilen güç değerleri birbiri ile kıyaslandığında gölgelemenin güç üretimi üzerine dikkate değer bir etki oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

- Maksimum güç çıktıları sırasıyla Durum I, Durum II ve Durum III'te oluşmuştur.
- 0,8 m mesafe için açının 0° den 20° çıkması durumunda maksimum güç %3,8, 0° den 40° çıkması durumunda %13,83, 20° den 40° ye çıkması durumunda ise %10,42 azalmıştır.
- 1,4 m mesafe için açının 0° den 20° çıkması durumunda maksimum güç %21,62, 0° den 40° çıkması durumunda %40,54, 20° den 40° ye çıkması durumunda ise %24,14 azalmıştır.
- 0° açı için yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafe 0,8 m'den 1,4 m ye çıkıldığında elde edilen maksimum güç %25,85 azalmıştır.
- 20° açı için yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafe 0,8 m'den 1,4 m ye çıkıldığında elde edilen maksimum güç %38,08 azalmıştır.
- 40° açı için yapay ışık kaynağı ve panel arasındaki mesafe 0,8 m'den 1,4 m ye çıkıldığında elde edilen maksimum güç %48,84 azalmıştır.

Elde edilen bütün veriler ışığında panel ile yapay ışık kaynağı arasındaki mesafe ve açı artışı güç oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Kısmi gölgeleme konusu güneş tarlalarının projelendirilmesinde dikkat edilmesi gereken çok önemli bir husustur.

Kaynaklar

- Ashouri-Zadeh, A., Toulabi, M., Dobakhshari, A. S., Taghipour-Broujeni, S. and Ranjbar, A. M. (2018). A Novel technique to extract the maximum power of photovoltaic array in partial shading conditions. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 101, 500–512, <https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2018.03.035>.
- Bayrak, F., Erturk, G. and Oztop, H. F. (2017). Effects of partial shading on energy and exergy efficiencies for photovoltaic panels. *Journal of Cleaner Production*, 164, 58–69, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.108>.
- Chaibi, Y., Malvoni, M., Chouder, A., Boussetta, M. and Salhi, M. (2019). Simple and efficient approach

to detect and diagnose electrical faults and partial shading in photovoltaic systems. *Energy Conversion and Management*, 196, 330–43, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.086>.

- Kaced, K., Larbes, C., Ramzan, N., Bounabi, M. and Dahmane, Z. E. (2017). Bat algorithm based maximum power point tracking for photovoltaic system under partial shading conditions. *Solar Energy*, 158, 490–503, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.09.063>.
- Pareek, S., Chaturvedi, N. and Dahiya, R. (2017). Optimal interconnections to address partial shading losses in solar photovoltaic arrays. *Solar Energy*, 155, 537–551, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.06.060>.
- Ramli, M. Z. and Salam, Z. (2019). Performance evaluation of dc power optimizer (dcpo) for photovoltaic (pv) system during partial shading. *Renewable Energy*, 139, 1336–1354, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.072>.
- Sai Krishna, G. and Tukaram M. (2019). Reconfiguration strategies for reducing partial shading effects in photovoltaic arrays: state of the art. *Solar Energy*, 182, 429–452, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.057>.
- Sánchez Reinoso, C., Milone, D. H. and Buitrago, R. H. (2013). Simulation of photovoltaic centrals with dynamic shading. *Applied Energy*, 103, 278–289, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.040>.
- Wang, Y., Wang, D. and Liu, Y. (2017). Study on comprehensive energy-saving of shading and photovoltaics of roof added pv module. *Energy Procedia*, 132, 598–603, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.672>.
- Yin, O. W. and Babu, A. C. (2018). Simple and easy approach for mathematical analysis of photovoltaic (pv) module under normal and partial shading conditions. *Optik*, 169, 48–61, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.037>.
- Zhang, X., Lau, S. K., Lau, S. S. Y. and Zhao, Y. (2018). Photovoltaic integrated shading devices (pvds): A Review. *Solar Energy*, 170, 947–968, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.067>.
- Zhu, L., Li, Q., Chen, M., Cao, K. and Sun, Y. (2019). A Simplified mathematical model for power output predicting of building integrated photovoltaic under partial shading conditions. *Energy Conversion and Management*, 180, 831–843, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.036>.

İkili parçacık sürü optimizasyonu ve destek vektör makinelerinin hibrit kullanımı ile ilaç keşfi için özellik seçimi

Feature selection for drug discovery with hybrid usage of binary particle swarm optimization and support vector machines

Nilay SUBAŞ^{1,a}, Ayça ÇAKMAK PEHLİVANLI^{*2,b}

¹İdea Teknoloji Çözümleri, Proje Yöneticisi, 34398, Maslak, İstanbul

²Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 34380, Şişli, İstanbul

• Geliş tarihi / Received: 01.08.2020

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 02.12.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 10.12.2020

Öz

Hastalıkların tedavisini ve önlenmesini sağlayan yeni bir ilacın keşif süreci oldukça maliyetli, karmaşık ve zaman alan bir süreç olduğu için ilaç endüstrisinde kritik bir konudur. Bu çalışma, ilaç keşif sürecinde klinik öncesi aşamayı in silico olarak da anılan hesaplamalı yöntemler ile kısaltmayı hedeflemektedir. Çalışma kapsamında potansiyel ilaç moleküllerini belirlemede etkin ve ilgili olan özelliklerin seçimi için destek vektör makineleri ile iki sezgisel algoritma -sürekli ve ikili parçacık sürü optimizasyonu- hibritlenmiştir. İlaç molekülleri ve ilgili 161 özellikten oluşan ayrık iki veri seti eğitim ve sınav setleri olarak kullanılmış, uygun parametreler seçilerek farklı parçacık sayıları ile hem sürekli hem de ikili olarak karşılaştırmalı özellik seçimleri gerçekleştirilmiştir. İkili parçacık sürü optimizasyonunda 30 parçacık sayısı ile 49 özellik seçilmiş ve %92,54 doğruluk oranı elde edilmiştir. Diğer taraftan, doğruluk oranı sürekli parçacık sürü optimizasyonunda 50 parçacık ve 82 özellik sayısı ile %94.03 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Destek vektör motorları, İlaç keşfi, İstatistiksel öğrenme, Özellik seçimi, Sürekli/ikili parçacık sürü optimizasyonu

Abstract

The discovery process of a new drug that provides treatment and prevention of diseases is a critical issue in the pharmaceutical industry, as it is a costly, complex and time-consuming process. This study aims to shorten the preclinical stage in the drug discovery process with computational methods, also called in silico. Within the scope of this study, support vector machines have been hybridized with two heuristic algorithms -binary and continuous particle swarm optimizations- in order to select the most relevant and informative properties for determining potential drug molecules. Two distinct datasets which consist of drug molecules with related 161 features were used as train and test sets, and both continuous and binary particle swarm optimizations were conducted with tuned parameters and different particle numbers for comparative feature selections. In binary particle swarm optimization, 49 features had been selected with 30 particles and an accuracy rate of 92.54% was obtained. On the other hand, the accuracy rate was found as 94.03% with 50 particles and 82 features by continuous particle swarm optimization.

Keywords: Support vector machines, Drug discovery, Statistical learning, Feature selection, Continuous/binary particle swarm optimizations

*^b Ayça ÇAKMAK PEHLİVANLI; ayca.pehlivanli@msgsu.edu.tr, Tel: (533) 712 63 03, orcid.org/0000-0001-9884-6538

^a orcid.org/0000-0002-3173-4942

1. Giriş

Hastalıkların tedavisini ve önlenmesinde etkin kullanıma sahip ilaçların keşif süreci oldukça maliyetli ve zaman alıcı aşamaları içermektedir. İlaç endüstrisindeki gelişmelerle, yeni ilaç keşfi aşamalarının bu denli zahmetli olması nedeni ile farmasötik çalışmalarda kullanılan deneme-yanılma gibi geleneksel yöntemlerin yerini istatistiğin ve istatistiksel düşüncenin temel alındığı, matematik ve bilgisayar bilimleri ile desteklenen “akıllı ilaç geliştirme” yöntemleri almıştır (Arciniegas vd., 2000; Rockhold, 2000). Özellikle istatistik temelli makine öğrenmesi algoritmaları ve son yıllarda sezgisel arama teknikleriyle elde edilen umut verici sonuçlar nedeni çeşitli eniyileme algoritmaları bilgisayar bilimi, tıp, finans ve mühendislik gibi birçok önemli alanda karmaşık sorunları gidermek amacı ile kullanılmıştır (Tretea, 2003). Genel olarak in-silico adı verilen bu yöntemler canlı organizma dışında yapılan in-vitro ve/ya canlı organizma üzerinde yapılan in-vivo testlere geçmeden önce aday ilaç moleküllerine yönelik öngörme, önbilgi verebilme yetkinliğindedir. Doğru bir in-silico yaklaşım, moleküle ait elde edilen bilginin laboratuvar deneylerine geçilip geçilmemesi konusunda yönlendirici olmasının yanında yapılacak testlerin tasarımında daha az deney hayvanı kullanılması, kullanılacak konsantrasyonun önceden belirlenebilmesi, zaman ve maliyetin azaltılabilmesi gibi avantajlar da sağlayabilir (Pehlivanlı ve Gümüştas, 2019).

Literatür incelendiğinde, Ajay ve vd. 1998 yılında ilaç ve ilaç olmayan molekülleri ayırabilmek için Bayes sinir ağını kullanmış, ilaç ve ilaç olmayan molekülleri %80 doğruluk oranı ile sınıflayabilmiştir (Ajay vd., 1998). 2000 yılında Wagener ve ark. ilaç ve ilaç olmayan molekülleri sınıflandırabilmek için karar ağaçlarını kullanarak bir model geliştirmiştir. Available Chemicals Directory (ACD) ve World Drug Index (WDI) veritabanlarından gelen bileşikler eğitim verisi olarak kullanmışlardır (Wagener, 2000). Benzer biçimde Byvatov ve ark. 2003 yılında destek vektör makineleri ve yapay sinir ağları sınıflandırıcılarının ilaç ve ilaç olmayan moleküllerin sınıflandırma başarılarını karşılaştırmıştır. Destek vektör makineleri ile ilaç ve ilaç olmayan molekülleri %82, yapay sinir ağları ile %80 doğruluk oranında sınıflayabilmiştir (Byvatov vd., 2003). Pehlivanlı (2008), Cherkasov ve Murcia-Soler verilerini düzenleyip ilaç ve ilaç olmayan molekülleri ayırt edebilmek için yapay sinir ağları, genel regresyon sinir ağları (General Regression Neural Network-GRNN), uyarlanmış

GRNN (Adaptive GRNN), genetik algoritma (GA), kendi kendini düzenleyen haritalar (Self Organizing Map-SOM) ve kendi kendini global olarak düzenleyen haritalar (Self Organizing Global Ranking- SOGR) yöntemlerini kullanarak ortak karar ile karşılaştırmalı bir çalışma yapmıştır. Önerilen yöntem ile ilaç ve ilaç olmayan moleküller için sırasıyla %86,54 ve %82,67 başarı oranı elde etmiştir (Pehlivanlı, 2008).

2018 yılında Majarja ve vd. tarafından yapılan ve UCI veri bankasındaki 12 bilinen verisetine uygulanan özellik seçim yaklaşımında ikili parçacık sürü optimizasyonu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar benzer algoritmalar ile karşılaştırılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir (Mafarja, 2018). Aynı yıl yapılan benzer çalışmalarda parçacık sürü optimizasyon algoritması değişken seçimi için kullanılmış ve sonuçlar lojistik regresyon, en yakın k komşuluk algoritması, naive bayes gibi yapay öğrenme algoritmaları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Qasim ve Algamal, 2018; Sakri vd., 2018) Al-Thanoon ve ark. ateş böceği ve parçacık sürü optimizasyon algoritmalarını hibritleyerek destek vektör motorları algoritmasında kullanılan parametreleri en iyilemeyi amaçlamışlardır. Önerdikleri yaklaşımı kemoinformatiğin en önemli konularından olan kantitatif yapı-aktivite ilişkisi alanında uygulayarak oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Al-Thanoon vd., 2019).

Bu çalışmada, teknolojinin çok hızlı ilerlemesi ile son yıllarda oldukça önem kazanan ilaç geliştirme çalışmalarına yönelik, özellik kümelerinin indirgenerek sınıflandırma başarısını arttırmak ve potansiyel ilaç aday moleküllerinin belirlenmesi için evrimsel algoritmalarından biri olan ikili parçacık sürü optimizasyonu (BPSO) ile makine öğrenmesi sınıflandırıcı algoritmalarından destek vektör makine yöntemleri hibritlenerek, esnek yapıya sahip bir yaklaşım sunulmuştur. Söz konusu yaklaşım ilaç ve ilaç olmayan moleküllerin sınıflandırmasında en etkili değişkenlerin seçimi için ilk defa uygulanarak bu alanda da etkin olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirebilmek adına benzer model sürekli parçacık sürü optimizasyonu (PSO) ile de uygulanmıştır.

2. Materyal ve metot

2.1. Özellik seçimi

İstatistiksel öğrenme yöntemleri sınıflama ve kümeleme olmak üzere iki ana grupta incelenir. Eğitmenli öğrenme olan sınıflama, veri setinde

bulunan her bir örneği, özellikleri tarafından açıklanan bilgilere ve sınıf bilgisine dayanarak etiketlemeyi amaçlayan bir yaklaşımdır. Birçok gerçek yaşam probleminin çözümü için kullanılan verilerin gereksiz, ilgisiz, gürültülü özellikler içermesi sınıflandırma başarısını olumsuz etkilemektedir. Özellik seçim yöntemleri ilgisiz ve gereksiz özellikleri ortadan kaldırarak ya da etkilerini azaltarak boyut indirgemesi ile algoritma hızının artmasını, veri setinin daha anlaşılabilir ve görselleştirilebilir hale gelmesini ve sınıflandırma performansının iyileşmesini sağlar (Dash ve Liu, 1997; Ünler ve Murat, 2010).

Sınıflandırmaya dayalı çalışmalarda özellik seçme algoritmaları istatistiksel bilgiye dayalı olan filtreleme (filter) yöntemleri, özellikler üzerinde arama işlemleri gerçekleştiren sarmal (wrapper) yöntemler ve en iyi bölen ölçütünü bulmaya dayalı olan gömülü (embedded) yöntemler olmak üzere üç grupta toplanırlar (Vashishtha ve Vashishtha, 2016).

Filtreleme yöntemleri ile herhangi bir sınıflandırıcı algoritma kullanmadan istatistiksel ölçütlere dayalı fonksiyonlar yardımıyla özellik seçimi yapılırken, **sarmal yöntemlerde** çeşitli öğrenme algoritmaları kullanılarak en iyi tahmin performansını gösteren özellikler seçilmektedir. **Gömülü yöntemler** ise yapısında hem sınıflandırma hem de özellik seçimi algoritması barındırır (Guyon ve Elisseeff, 2003).

2.2. Parçacık sürü optimizasyonu (PSO)

1995 yılında psikolog James Kennedy ve elektrik mühendisi Russel Eberhart tarafından geliştirilen PSO kuş, balık, arı gibi sürü halinde yaşayan hayvanların sosyal davranışlarını esas alan popülasyon tabanlı bir eniyileme algoritmasıdır (Kennedy ve Eberhart, 1995). Sürü halinde hareket eden hayvanlar aralarındaki bilgi paylaşımı sayesinde, zengin besin kaynaklarına ulaşmak için sürünün hedefe en yakın bireyini takip ederek hız ve konumlarını bu bireye göre güncellerler (Der vd., 2008).

PSO'da, parçacık (kuş) olarak isimlendirilen birden fazla çözüm adayı bulunur. Bu parçacıklardan oluşan popülasyona sürü (swarm) denir. PSO eniyi ya da en iyiye yakın çözüm bulmak için her biri çözüm adayı olan parçacıklar oluşturur. Başlangıçta bu parçacıkların konumu, belirlenen sınırlar altında rastgele seçilerek başlangıç sürüsü rastgele oluşturulur. Sürüyü oluşturan her bir parçacık, konum ve hız bilgisine sahiptir. Hız bilgisi, parçacığın mevcut

konumundan bir sonraki konuma geçişini sağlarken, konum bilgisi de çözümü temsil etmektedir.

PSO'da her bir parçacık ayrıca uygunluk fonksiyonu ile bulunan uygunluk değerlerine sahiptir. Uygunluk fonksiyonu, her bir parçacığın en iyi çözüme olan uzaklığını değerlendirir. Parçacık pozisyonunu güncelledikçe, pozisyonunun koordinatlarını bu uygunluk fonksiyonuna gönderir ve böylece parçacığın uygunluk değeri (en iyi çözüme olan uzaklık) hesaplanır (Der vd., 2008).

Her bir parçacık konumunun değişim miktarını belirleyen hız vektörünü, kendi tecrübelerinden faydalanarak yaptığı hareket (bilişsel hareket), sürü ile bilgi paylaşımından (sosyal hareket) faydalanarak yaptığı hareket ve aynı yönde sabit hızla yapılan hareket (eylemsizlik hareketi) ile Eşitlik 1'e göre hesaplar.

$$v_{ij}^{(t+1)} = wv_{ij}^{(t)} + c_1r_1(pbest_{ij}^{(t)} - x_{ij}^{(t)}) + c_2r_2(gbest_j^{(t)} - x_{ij}^{(t)}) \quad (1)$$

Eşitlik 1'de; t iterasyon sayısını, $v_{ij}^{(t+1)}$ ve $v_{ij}^{(t)}$ sırası ile i . parçacığın $(t+1)$ anındaki yeni ve t anındaki eski hız değerini, $pbest_{ij}^{(t)}$ t anında parçacığın yerel en iyi değerini, $gbest_j^{(t)}$ t anında sürünün en iyi değerini, $x_{ij}^{(t)}$ i . parçacığın t anındaki konum değerini, c_1 ve c_2 hızlandırma katsayılarını, r_1 ve r_2 $[0 - 1]$ aralığında rasgele üretilen sayıları, w ise eylemsizlik ağırlığını ifade etmektedir.

$pbest_{ij}^{(t)}$, t anında parçacığın kendi ulaştığı konumlar arasındaki en iyi uygunluk değerine sahip konum (yerel en iyi), $gbest_j^{(t)}$, t anına kadar sürü tarafından bulunan en iyi uygunluk değerini veren konum (global en iyi) olarak tanımlanır. N adet parçacıktan oluşan sürü ile çalışan bir PSO'da; her iterasyonda N adet $pbest$ mevcut iken sadece bir adet $gbest$ mevcuttur.

Hız güncellemesinden sonra her bir parçacık eski konum vektörüne (t zamanındaki x vektörü) yeni hız vektörünü ekleyerek konumunu $(t+1)$ zamanında x vektörü olarak Eşitlik 2'ye göre günceller.

$$x_{ij}^{(t+1)} = x_i^{(t)} + v_{ij}^{(t+1)} \quad (2)$$

Eşitlik 2’de; t iterasyon sayısını, $v_{ij}^{(t+1)}$ i . parçacığın yeni hız değerini, $x_{ij}^{(t+1)}$ ve $x_{ij}^{(t)}$ sırası ile i . parçacığın $(t+1)$ anındaki yeni ve t anındaki eski konumunu belirtmektedir.

Böylece yeni konum bilgisini uygunluk fonksiyonuna göndererek yeni uygunluk değerini elde eder. En küçükleme problemlerinde uygunluk değeri küçük olan parçacıklar büyük olana tercih edilirken, en büyükleme problemlerinde uygunluk değeri büyük olan parçacıklar küçük olana tercih edilir (Ortakçı ve Güloğlu, 2012).

2.3. İkili parçacık sürü optimizasyonu (BPSO)

PSO, sürekli uzayda eniyileme problemlerini çözmek için geliştirilmiştir. Bununla birlikte, birçok eniyileme problemi, özellik seçimi, zamanlama ve yönlendirme gibi ayrık alanlarda tanımlanır (Al-Thanoon vd., 2019). PSO'nun uygulanabilirliğini geliştirmek ve bu gibi ayrık problemlerin üstesinden gelmek için Kennedy ve Eberhardt tarafından 1997 yılında ikili parçacık sürü optimizasyonu (BPSO) tanımlanmıştır (Kennedy ve Eberhart, 1997).

İkili parçacık sürü optimizasyonunda yerel yani kişisel en iyi ($pbest$) ve global en iyi ($gbest$) değerleri sürekli versiyondaki gibi güncellenir. İkili PSO ile sürekli PSO arasında temel iki farklılık vardır. Birincisi, BPSO’da, her parçacığın konumu 0 ve 1 değerlerinden yani ikili değerlerden oluşmaktadır. İkinci farklılık ise hız tanımında olup hız, parçacığın 0 ya da 1 değerini alma olasılığı olarak tanımlanmaktadır (Khanesar vd., 2007). Diğer yandan BPSO’da hız güncellemesi sürekli PSO’da olduğu gibidir.

Parçacıkların konumu ikili sayı (0 ve 1) değeri alacağından, hız değerini $[0,1]$ aralığına dönüştürmek ve her x_{ij} ’nin 1 değerini alma olasılığını belirlemek amacıyla Eşitlik 3 ile verilen Sigmoid fonksiyonu kullanılır:

$$S(v_{ij}) = \frac{1}{1+e^{-v_{ij}}} \quad (3)$$

Eşitlik 3’te verilen v_{ij} hızı ifade ederken, S Sigmoid fonksiyondur. Sigmoid fonksiyonu ile hız değeri $[0, 1]$ aralığında belirlendikten sonra parçacığın konum güncellemesi (0 ya da 1 değerlerinden hangisini alacağını belirlemesi) Eşitlik 4’e göre yapılır:

$$x_{ij} = \begin{cases} 1, & rand() < S(v_{ij}) \\ 0, & diğer\ durumda \end{cases} \quad (4)$$

x_{ij} i parçacığın hız değeri olup, $rand()$ fonksiyonu ile $[0, 1]$ aralığında düzgün dağılımdan rastgele bir sayı seçilir (Cervante vd., 2012).

2.4. Destek vektör motorları (DVM)

Vapnik tarafından 1963’te ortaya atılan istatistiksel öğrenme teorisine dayanan destek vektör makineleri, çok boyutlu verilerde sınıfları birbirinden ayıran hiper düzlemi belirlemeye çalışan istatistik tabanlı bir makine öğrenmesi yöntemidir (Vapnik, 1995). Bu ayırıcı hiper düzlem, farklı sınıflardaki veriler arasındaki geometrik anlamdaki genişliği en büyükleyecek şekilde bir karar yüzeyi olarak tanımlanabilir (Pehlivanlı, 2016). Bulunan bu ayırıcı hiperdüzleme komşu olan, ait olduğu sınıfın sınırını belirleyen noktalara ise destek vektörleri adı verilir. Destek vektörleri, ayırıcı hiper düzleme en yakın olan, düzlemin konumunu ve yönünü etkileyen örnekler olarak da tanımlanabilirler.

w ağırlıklar vektörü olmak üzere, $2/\|\vec{w}\|$ olarak verilen bu genişliği en büyükleyecek hiper düzlemi bulmak ile $\|\vec{w}^2\|/2$ ‘yi en küçük yapmak eşdeğerdir. DVM, $J(w)$ tarafından verilen bir hata fonksiyonunu en aza indirecek şekilde Eşitlik 5’te ilgili kısıtlar altında verildiği gibi formüle edilmiştir.

$$J(w) = \frac{1}{2}w^T w + C \sum_i \xi_i \quad (5)$$

$$d_i[w^T \varphi(x_i) + b] \geq 1 - \xi_i \text{ ve } \xi_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, n \quad \text{kısıtı altında}$$

burada b sabit, ξ_i gevşek değişkenler olup sınıflandırma hatasına izin veren parametrelerdir. C parametresi, sınıflar arasındaki geometrik genişliğin boyutu ile ayrıştırılamaz nokta sayısı arasındaki dengeyi düzenler. x_i ’ler, eğitim veri setindeki her bir gözlemi temsil eden bağımsız değişkenlerden oluşan vektörler olup, sınıf etiketleri d_i ile temsil edilmişlerdir. $\varphi(\cdot)$ doğrusal olmayan karar sınırı oluşturmak için bir çekirdek işlevidir.

2.5. Veri seti

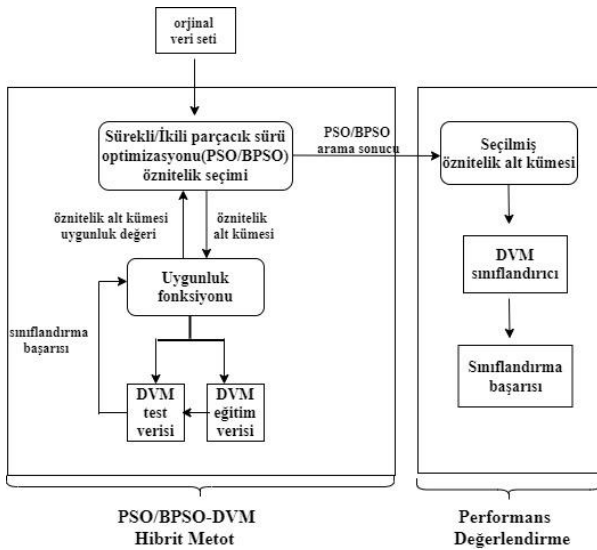
Çalışmada ilaç ve ilaç olmayan moleküllerden oluşan tamamen ayrık iki veri seti kullanılmıştır. Söz konusu moleküller Cherkasov ve Murcia-Soler’in çalışmalarından elde edilerek, her bir moleküle ait açıklayıcı özellikler Molecular Operating Environment (MOE, 2006) programı ile hesaplanmıştır (Cherkasov, 2006; Murcia-Soler vd., 2003). Murcia-Soler veri seti BPSO-DVM ve

PSO-DVM biçimindeki hibrit yaklaşım ile özellikleri seçmek için, seçilen bu özelliklerin sınıflandırma başarısına etkisini ölçmek için ise Cherkasov verisi kullanılmıştır.

Cherkasov veri seti 523 adet onaylanmış antimikrobiyal, 959 adet onaylanmış ilaç, 1202 adet ilaç benzeri moleküller olmak üzere toplam 2684 bileşik içermektedir. Murcia-Soler veri seti farmakolojik aktivitesi onaylanmış 416 bileşik ve farmakolojik aktivitesi olmayan 225 bileşik olmak üzere toplamda 641 bileşik içermekte olup her iki veri seti de MOE ile hesaplanan 161 değişkene sahiptir (Pehlivanlı, 2008; Pehlivanlı vd., 2008).

3. Hibrit model

Bu çalışmada, ilaç (aktif) ve ilaç olmaya aday (aktif olmayan) moleküllerden oluşan veri setinde ilaç olmayı belirlemede etkili özellikleri seçerek sınıflandırma başarısını arttırmak ya da daha az özellik ile sınıflama yapmak, böylece binlerce molekül arasından potansiyel ilaç aday moleküllerinin seçilmesini sağlamak amacıyla, temeli BPSO/PSO ve DVM'ye dayanan hibrit bir özellik seçim yöntemi uygulanmıştır. Hibrit yöntem ile ilaç olmayı belirlemede en etkili özellikler seçilerek, ilaç olarak etiketlenmiş molekülleri destek vektör makineleri yardımı ile sınıflayıp ilaç olma potansiyeline sahip aday moleküller belirlenmeye çalışılmıştır. Amaca yönelik hibrit yöntem Şekil 1'deki akış diyagramına göre uygulanmıştır (Subaş, 2019).



Şekil 1. PSO/BPSO-SVM Hibrit Yöntem Akış Diyagramı

Şekil 1'de gözlenen uygunluk fonksiyonu, her bir parçacığın en iyi çözüme olan uzaklığının belirlenmesini sağlar. Parçacıklar konum

değerlerini uygunluk fonksiyonuna göndererek uygunluk değeri alırlar. Bu uygunluk değeri, hız güncellemede kullanılan, sürüdeki iki en iyi değer olan ve Bölüm 2.2.de açıklanan $pbest$ ve $gbest$ 'in belirlenmesini sağlarken, parçacığın bileşeninin 0 ve 1 değerini almasını etkiler. 0 ve 1 değerleri, sırasıyla sınıflandırmada etkisiz (seçilmemiş) ve etkili (seçili) özellikleri temsil eder.

Seçilen özellik alt kümesi altında her bir parçacığın uygunluk değeri Eşitlik 6 ile hesaplanır.

$$f(x) = w_1 A(x_i) + (w_2 (d - S(x_i)) / n) \quad (6)$$

Belirlenen uygunluk fonksiyonunun iki temel amacı vardır. İlaç olmayı belirlemede etkin özellik alt kümesinin seçilmesini sağlamak ve indirgenmiş veri kümesi ile sınıflandırma başarısını arttırmaktır (Subaş, 2019).

$A(x_i)$, seçilen özellik alt kümesinin DVM tarafından sağlanan sınıflandırma doğruluğudur. Seçilen özellik alt kümelerinin sınıflandırma başarısını sınamak için k kat çapraz doğrulama yöntemi kullanılmıştır. Veri seti k alt kümeye bölünmüştür. Her defasında k alt kümeden 1 tanesi test verisi olarak $k-1$ tanesi eğitim verisi olarak kullanılmıştır ve tüm k deneme için ortalama doğruluk hesaplanmıştır.

$S(x_i)$, parçacık x_i de seçilen özellik sayısı iken (parçacıkta 1 değerini alan bitlerin sayısı), d veri setinde bulunan toplam özellik sayısıdır. Parçacığın bileşeninin 1 değerini alması ilgili özelliğin seçildiği, 0 değerini alması ilgili özelliğin seçilmediği anlamına gelmektedir.

Eşitlik 6'da verilen w_1 ve w_2 sırasıyla sınıflandırma başarısı ve seçilen özellik sayısı için ağırlıklandırma katsayılarıdır.

4. Değerlendirme ölçütleri

Çalışmada DVM sınıflandırma başarısını değerlendirmek için doğruluk oranına ek olarak, karmaşıklık matrisi kullanılarak bilinen ve yaygın olarak kullanılan doğruluk, F-ölçütü, kesinlik, hassaslık, özgüllük ölçütlerine ek olarak ROC(Receiver Operating Characteristics) eğrisi altında kalan alan hesaplanmıştır. ROC eğrisi sınıflandırıcının tüm olası değerler üzerinde performansını özetlemek için kullanılan bir grafikdir. ROC eğrisinin altında kalan alan AUC (Area Under Curve) olarak ifade edilmekte olup yüksek olması istatistiksel olarak daha anlamlı bir

sonuç elde edildiği anlamına gelir (Sokolova vd., 2006).

5. Uygulama tasarımı

5.1. Parametre seçimi:

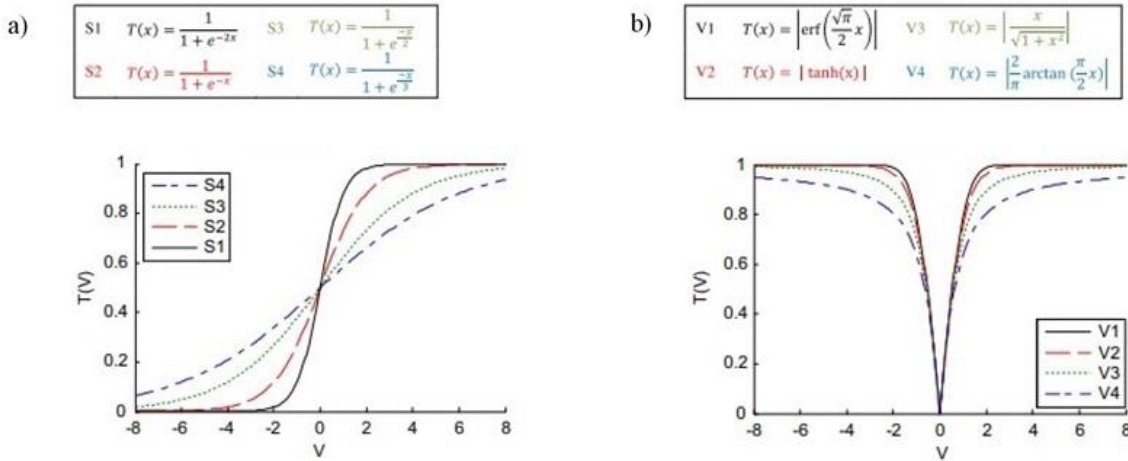
Bu çalışmada, hibrit yöntemin performansını etkileyen parametre değerleri için çekirdek fonksiyonu olarak radyal tabanlı fonksiyonlar kullanılmıştır. Değişken parametre C ve çekirdek parametresi σ 'nın optimal değeri, şebeke arama ve çapraz geçirme ile belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, C ve σ sırasıyla 1.5 ve 3 olarak seçilmiştir.

Problemin uygunluk fonksiyonu olan Eşitlik 6'da, seçilen özellikler ile elde edilen sınıflandırma doğruluğu olan $A(x_i)$ 'yi elde etmek için kullanılan k kat çapraz doğrulama yönteminde $k=10$ olarak alınmıştır. Veri seti 10 alt kümeye bölünmüştür. Her defasında 10 alt kümeden 1 tanesi test verisi olarak 9 tanesi eğitim verisi olarak kullanılmıştır ve tüm 10 deneme için ortalama doğruluk ($A(x_i)$)

hesaplanmıştır. Murcia-Soler verisinde 161 tanımlayıcı özellik bulunduğundan Eşitlik 6'da d , 161 olarak alınmıştır. Sınıflandırma doğruluğu daha ön planda tutulduğundan w_1 değeri [0.6, 0.9] aralığında seçilirken, w_2 değeri $1-w_1$ olacak şekilde seçilmiştir.

5.2. Transfer fonksiyonu seçimi:

Hız değerini [0, 1] aralığına dönüştüren ve her bir parçacığın bitlerinin 0 ya da 1 değerini alma olasılığını belirleyen sigmoid (transfer) fonksiyonu için, daha iyi sonuç alabilmek adına, geleneksel ikili parçacık sürü optimizasyonunda kullanılan sigmoid fonksiyonuna ek olarak yedi farklı sigmoid (transfer) fonksiyonu daha kullanılmıştır. Şekil 2'de ilk dört fonksiyonun eğrisi S şeklinde olduğundan S-biçimli, diğer dört fonksiyonun eğrisi V şeklinde olduğundan V-biçimli transfer fonksiyon ailesi olarak ifade edilir (Mirjalili ve Lewis, 2013). Geleneksel ikili parçacık sürü optimizasyonunda kullanılan sigmoid (transfer) fonksiyonu Şekil 2a'da S2 ile ifade edilmektedir.



Seçilen parametreler kullanılarak yapılan hesaplamalara göre sınıflandırma başarısı açısından en iyi sonuç geleneksel ikili parçacık sürü optimizasyonunda kullanılan sigmoid fonksiyonu (S2) ile elde edildiğinden çalışmada bu transfer fonksiyonu kullanılmıştır.

Parçacık sürü optimizasyonunun ana parametreleri olan parçacık sayısı (sürü büyüklüğü) ve iterasyon sayısı probleme bağlı değerler olduğundan Murcia-Soler veri setine uygulanan parçacık sürü optimizasyonu algoritmasında farklı parçacık ve iterasyon sayılarına göre denemeler yapılarak seçilen özellikler kullanılarak Cherkasov veri seti üzerinden destek vektör makineleriyle elde edilen doğruluk kesinlik, hassaslık, F-ölçütü, özgülük

ölçütlerine ilişkin sonuçlar elde edilip değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ana amacı ikili parçacık sürü optimizasyonu ve destek vektör makinesi algoritmasının hibritlenmesi ile ilaç ve ilaç olmayan molekülleri ayırmada en etkili değişken setini bulmaktır. Elde edilen indirgenmiş veri seti üzerine destek vektör makinaları uygulanarak sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçları daha net yorumlayabilmek adına ikili parçacık sürü optimizasyonuna ek olarak sürekli parçacık sürü optimizasyonu ile destek vektör makinaları hibritlenerek elde edilen değişken seti ile de sonuçlar elde edilmiş ve yaklaşımlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

6. Bulgular

6.1. İkili parçacık sürü optimizasyonu

İkili parçacık sürü optimizasyonunda 20 ile 100 arası farklı parçacık sayıları için denemeler yapılmıştır. Parçacık ve iterasyon sayısına göre

yapılan denemeler incelendiğinde seçilen özellik sayısı ve sınıflandırma başarısı açısından en iyi sonuç parçacık sayısı 30, iterasyon sayısı 400 olarak alındığında elde edilmiştir. 30 parçacık ve 400 iterasyonda seçilen 49 özellik için doğru sınıflandırma oranı %92,54 olarak saptanmıştır

Tablo 1. 30 parçacık ile seçilmiş özellikler ile destek vektör makineleri ile elde edilen sınıflandırma başarı oranları (%)

İterasyon	Doğruluk	Kesinlik	Hassaslık	F-ölçütü	Özgüllük	AUC	Özellik Sayısı
25	89.55	89.38	89.67	89.48	89.67	89.38	61
50	91.79	91.76	91.62	91.69	91.62	91.76	62
75	91.42	91.25	91.52	91.35	91.52	91.25	64
100	91.42	91.35	91.28	91.32	91.28	91.35	57
200	92.16	92.27	91.88	92.04	91.88	92.27	64
300	92.91	92.77	92.95	92.85	92.95	92.77	65
400	92.54	92.41	92.53	92.47	92.53	92.41	49
500	92.54	92.52	92.38	92.44	92.38	92.52	66

Tablo 1 incelendiğinde çok az farkla en iyi sonuç 300 iterasyon ile elde edilmesine rağmen, özellik sayısı 400 iterasyon ile elde edilen sonuçlara göre daha fazladır. Amaç çok daha az özellik ile iyi sonuçlar elde etmek olduğundan 49 özellikle elde edilen başarı oranı tercih edilmiştir. Tablo 1 ve 2’te verilen iterasyon sayılarına karşılık gelen özellik sayıları Murcia-Soler veri seti ile hibrit yaklaşım kullanılarak elde edilmiştir. Tablolarda özetlenen diğer ölçütler Murcia-Soler veri setinden tamamen ayrık olan Cherkasov veri seti üzerine hibrit

modelin seçtiği değişkenler ile elde edilen sonuçları içermektedir.

6.2. Sürekli parçacık sürü optimizasyonu

Sürekli parçacık sürü optimizasyonunda ise yine 20-100 arası parçacık sayısı için yapılan denemeler sonucunda 50 parçacık sayısı ile 300 iterasyon en iyi sonucu vermiştir. Tablo 2’te koyu renk ile gösterilen değerler iterasyon sayısı 300 ve 82 adet değişkene karşılık gelmekte olup diğerlerine oranla yaklaşık %3 düzeyinde daha iyi sonuçlar vermiştir.

Tablo 2. 50 parçacık ile seçilmiş özellikler ile destek vektör makineleri ile elde edilen sınıflandırma başarı oranları(%)

İterasyon	Doğruluk	Kesinlik	Hassaslık	F-ölçütü	Özgüllük	ROC	Özellik sayısı
25	90.67	90.52	90.69	90.59	90.69	90.52	78
50	91.04	91.01	90.87	90.93	90.87	91.01	82
75	92.54	92.45	92.45	92.45	92.45	92.45	84
100	91.79	91.63	91.86	91.72	91.86	91.63	79
200	91.04	90.88	91.1	90.97	91.1	90.88	85
300	94.03	93.88	94.28	94	94.28	93.88	82
400	90.67	90.6	90.53	90.56	90.53	90.6	88
500	90.30	90.13	90.35	90.22	90.35	90.13	89

Elde edilen tüm sonuçlar Tablo 3’te özetlenmiştir. Tabloda, ikili sürü optimizasyonu ile destek vektör makinelerinin hibritlenmesi ile elde edilen değişken sayıları ve karşılık gelen değerlendirme ölçütleri (BPSO-DVM), sürekli sürü optimizasyonu ile destek vektör makinelerinin

hibritlenmesi ile elde edilen değişken sayıları ve karşılık gelen değerlendirme ölçütleri (PSO-DVM) ile herhangi bir değişken seçimi yapılmadan (DVM) Cherkasov sınaama verisi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Tablo 3. Kullanılan yöntemlere ilişkin değerlendirme oranları

Metod	Özellik Sayısı	Doğruluk	Kesinlik	Hassaslık	F-ölçütü	Özgüllük	AUC
BPSO-DVM	49	92.54	92.41	92.53	92.47	92.53	92.41
PSO-DVM	82	94.03	93.88	94.28	94	94.28	93.88
DVM	161	91.42	91.26	91.6	91.36	91.6	91.26

BPSO-DVM: ikili sürü optimizasyonu-destek vektör makineleri hibrit modeli, PSO-DVM: sürekli sürü optimizasyonu-destek vektör makineleri hibrit modeli, DVM: destek vektör makineleri

Cherkasov veri setinde özelliklerin tamamı kullanıldığında destek vektör makineleri algoritması ile doğru sınıflandırma oranı %91,42 olarak saptanmış olup, bu oran ikili parçacık sürü optimizasyonu kullanıldığında seçilmiş 49 özellik için %92,54 olarak elde edilmiştir. BPSO-DVM ile özellik sayısı yaklaşık %70 oranında indirgenirken sınıflandırma başarısı %1,12 artmıştır. Sürekli parçacık sürü optimizasyonu ile seçilen 82 özellik için doğru sınıflandırma oranı %94,03 olarak bulunmuştur. PSO ile doğru sınıflandırma başarısında DVM'ye göre yaklaşık %3'lük artış elde edilirken özellik sayısı yaklaşık %50 oranında indirgenmiştir. Cherkasov veri setinde özelliklerin tamamının kullanıldığı duruma göre ikili ve sürekli parçacık sürü optimizasyonu ile seçilen çok daha az sayıda özellik ile daha iyi sınıflandırma başarısının elde edildiği açıkça gözlemlenmiştir. Öte yandan, veri setinde bulunan sınıf sayıları eşit olmamasına rağmen hassaslık ve özgüllük ölçütlerinin oldukça dengeli olması ve AUC değerinin yüksek olması modelin başarısını ortaya koyan önemli göstergelerdir.

Her iki yaklaşım için de tablolar incelendiğinde genel olarak iterasyon sayısı yükseldikçe başarı oranındaki artış miktarındaki değişkenlik azalmıştır. Hibrit yaklaşımda değişkenlerin seçim aşaması yüksek iterasyon sayılarında uzun süre almasına ve başarı oranında belirgin değişiklik göstermemesine rağmen değişken sayılarında düşüş sağlayabilmektedir. Bu bağlamda, değişken sayılarındaki değişimi görmek ve bütünlük sağlaması açısından yüksek iterasyon sayısı ile elde edilen sonuçlar ilgili tablolarda verilmiştir.

7. Tartışma ve sonuçlar

İlaç geliştirme süreci uzun zaman alan, karmaşık ve maliyetli bir süreçtir. Özellikle, on binlerce molekülün incelendiği in-vivo ve in-vitro aşamalarını kısaltmak, yapılacak testlerin tasarımında hayvan deneylerini en aza indirmek, kullanılacak konsantrasyonun önceden belirleyebilmek, zaman ve maliyeti azaltabilmek adına in-silico yaklaşımlar önerilmiştir. İlaç veri setlerindeki ilgisiz özelliklerin varlığı, sınıflandırma başarısını olumsuz etkilemekte ve

dolayısıyla ilaç olabilecek moleküllerin gözden kaçmasına sebep olmaktadır. Bu problemi çözmek için tek başına özellik seçimi ya da tek başına sınıflandırma algoritmaları kullanmak yerine, bu iki yaklaşımın hibrit kullanımı ile daha etkin bir özellik seçimi gerçekleştirerek ilaç geliştirme sürecini, karmaşıklığını ve maliyetini azaltmak mümkün olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ilaç geliştirmek için kullanılan veri setlerinde ilgisiz özellikleri eleyip, ilaç olmaya aday moleküllerin hangi özelliklerinin ilaç olmayı belirlemede etkili olduğunu tespit ederek, daha az sayıda özellik ile daha iyi ya da eş değer sınıflandırma başarısı elde etmektir. Bu amaç doğrultusunda bir eniyileme algoritması olan ikili parçacık sürü optimizasyonu ile sınıflama algoritması olan destek vektör makineleri hibritlenerek etkin bir özellik seçme yöntemi uygulanmıştır. Çalışmada, ilaç ve ilaç olmayan moleküllerden oluşan, Molecular Operating Environment programı ile hesaplanan 161 açıklayıcı özellik içeren Cherkasov ve Murcia-Soler olmak üzere iki veri seti kullanılmıştır. Murcia-Soler veri seti hibrit yaklaşımda ikili ve sürekli parçacık sürü optimizasyonu ile özellikleri belirlemek için kullanılmış ve 161 özellik arasından ilaç olmayı belirlemede en etkili 49 özellik BPSO-DVM ile, 82 tanesi ise PSO-DVM ile seçilmiştir. Hibrit yaklaşımın seçtiği özelliklerin sınıflandırma başarısını değerlendirmek için Cherkasov verisi kullanılmıştır. Sonuçlar, özellik sayısı ve sınıflandırma başarısı açısından birbiri ile ve tüm değişkenler kullanılarak elde edilen DVM sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda ilaç geliştirme sürecinin erken evrelerinde, etkin özellik seçimi yöntemi sonucunda daha az sayıda özellik ile sınıflandırma başarısında iyileşme elde edilebilmektedir. Bunun sonucunda potansiyel ilaç aday moleküllerin seçilmesiyle, laboratuvar ortamında incelenecek aday molekül veri seti minimize edilmekte ve böylece ilaç geliştirme süresinin, maliyetinin ve hayvan deney sayısının azaltılabileceği düşünülmektedir.

Ayrıca çalışmada gerçekte ilaç olmayıp modelimiz tarafından ilaç olarak sınıflanan yani yanlış pozitif

(False Positive) olarak sınıflanan moleküller ilaç moleküllerine benzerlik göstermeleri nedeni ile ilaç-benzeri (drug-like) olarak değerlendirilebilirler. Bu da onbinlerce ilaç olmadığı bilinen molekül yerine ilaç-benzeri bu moleküllerin daha az boyut ve molekül sayısı ile in-vitro ve in-vivo aşamalarında öncelikli olarak değerlendirilmelerinin daha etkili olabileceğini öneri olarak ortaya koymaktadır.

Uygulanan hibrit çerçevenin, kullanılan yöntem ve yaklaşımlar açısından esnek bir yapıya sahip olması nedeniyle, sınıflandırma performansını arttıracak farklı eniyileme ya da sınıflama algoritmalarının kullanımı mümkündür. Aynı zamanda farklı en iyileme algoritmalarının birden fazla sınıflama algoritmasıyla hibrit kullanımı ile birlikte öğrenme gerçekleştirilip daha etkin özellik seçme yöntemi geliştirilebilir. Eniyileme algoritmalarının gücüyle sınıflama algoritmalarını birleştiren, hibrit ve esnek yapıya sahip bu in-silico yaklaşım, yalnızca ilaç verisi ile sınırlı kalmayıp, benzer tasarım çerçevesinde farklı alanlardaki verilere de uygulanabilir.

İleride yapılacak çalışmalarda, önerilen hibrit yaklaşım, farklı algoritmalar ile farklı veri setleri üzerine uygulanarak başarı değerlendirmesi yapılacaktır. Ancak çalışmada ortaya çıkan en önemli dezavantaj hesaplama süresinin fazla olmasıdır. Ayrıca kullanılan yöntemdeki parametre sayısının çokluğu ve eniyileme aşaması da önemli bir etkidir. Tüm bunlara karşın model tarafından önerilen çok daha düşük sayıdaki değişken seti özellikle in-vitro ve in-vivo çalışmaları azaltmak yönünde olumlu bir adımdır.

Teşekkür

Bu çalışma, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı'nda, Nilay Subaş tarafından, Doç. Dr. Ayça Çakmak Pehlivanlı danışmanlığında tamamlanan "Sürekli/ikili parçacık sürü optimizasyonu ve destek vektör makinelere hibrit kullanımı ile özellik seçimi" başlıklı Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Tezin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı jüri üyelerine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Ajay, W., Walters, P. and Murcko, M. A. (1998). Can we learn to distinguish between "drug-like" and "nondrug-like" molecules? *Journal of Medicinal Chemistry*, 41, 3314-3324. <https://doi.org/10.1021/jm970666c>

Al-Thanoon, N. A., Qasim, O. S. and Algamal, Z. Y. (2019). A new hybrid firefly algorithm and particle swarm optimization for tuning parameter estimation in penalized support vector machine with application in chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 184, 142-152. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2018.12.003>

Arciniegas, F., Bennett, K., Breneman, C. and Embrechts, M.J. (2000). Molecular database mining using self-organizing maps for the design of novel pharmaceuticals. *Intelligent Engineering Systems through Artificial Neural Networks: Smart Engineering System Design*, 10, 477-481. St. Louis, MO.

Byvatov, E., Fechner, U., Sadowski, J. and Schneider, G. (2003). Comparison of support vector machine and artificial neural networks systems for drug/nondrug classification. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 43(6), 1882-1889. <https://doi.org/10.1021/ci0341161>

Cervante, L., Xue, B. and Zhang, M. (2012). Binary particle swarm optimization for feature selection: a filter-based approach. *IEEE Congress on Evolutionary Computation*, 1-8. Brisbane, QLD. <https://doi.org/10.1109/CEC.2012.6256452>

Cherkasov, A. (2006). Can bacterial-metabolite-likeness model improve odds of in-silico antibiotic discovery? *Journal of Chemical Information and Modeling*, 46(3), 1214-1222. <https://doi.org/10.1021/ci050480j>

Dash, M. and Liu, H. (1997). Feature selection for classification. *Intelligent Data Analysis*, 1(1-4), 131-150. [https://doi.org/10.1016/S1088-467X\(97\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S1088-467X(97)00008-5)

Der, O., Vural, A. ve Yıldırım, T. (2008). Parçacık sürü optimizasyonu tabanlı evirici tasarımı. *Elektrik-Elektronik ve Biyomedikal Mühendisliği Konferansı*, 1-4. Bursa.

Guyon, I. and Elisseeff, A., (2003). An introduction to variable and feature selection. *Journal of Machine Learning Research*, 3(7-8), 1157-1162. <https://doi.org/10.1162/153244303322753616>.

Kennedy, J. and Eberhart, R. C. (1995). Particle swarm optimization. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks* 4, 1942-1948. Piscataway, NJ. <https://doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968>

Kennedy, J. and Eberhart, R. C. (1997). A discrete binary version of the particle swarm algorithm. *IEEE International Conference on Systems, Man, and Cybernetics. Computational Cybernetics and Simulation*, 5, 4104-4108. Orlando, FL. <http://doi.org/10.1109/ICSMC.1997.637339>

- Khanesar, M. A., Tavakoli, H., Teshnehlab, M. and Shoorehdeli, A., M. (2007). A novel binary particle swarm optimization. *Mediterranean Conference on Control & Automation*, 1-6. Athens.
https://doi.org/10.1109/MED.2007.4433821
- Mafarja, M., Jarrar, R., Ahmad, S. and Abusnaina, A. A. (2018). Feature selection using binary particle swarm optimization with time varying inertia weight strategies. *Proceedings of the 2nd International Conference on Future Networks and Distributed Systems Association for Computing Machinery*, 18, 1–9. New York, NY.
https://doi.org/10.1145/3231053.3231071
- Mirjalili, S. and Lewis, A. (2013). S-shaped versus V-shaped transfer functions for binary particle swarm optimization. *Swarm and Evolutionary Computation*, 9, 1–14.
https://doi.org/10.1016/j.swevo.2012.09.002
- MOE, Molecular Operational Environment, (2006). Chemical Computing Group Inc., Montreal, Canada.
- Murcia-Soler, M., Pe´Rez-Gimenez, F., Garcia-M., J., Salabert-Salvador, M. T., Diaz-Villanueva, W. and Castro-Bleda, M. J. (2003). Drugs and nondrugs: an effective discrimination with topological methods and artificial neural networks. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 43(5), 1688-1702.
https://doi.org/10.1021/ci0302862
- Ortakçı, Y. ve Güloğlu, C., (2012). Parçacık sürü optimizasyonu ile küme sayısının belirlenmesi. *Akademik Bilişim Konferansı*, 335-342. Uşak.
- Pehlivanlı, A.Ç. and Gümüştas, E. (2019). *Mutajenisite tahmininde in-silico istatistiksel öğrenme modeli*. Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi. Bilimsel Araştırma Projesi, BAP 2018-30.
- Pehlivanlı, A.Ç., (2008). *Consensual classification of drug/nondrug compounds for drug design*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Pehlivanlı, A.Ç., Ersoy, O.K. and Ibrikci, T. (2008). Drug/nondrug classification with consensual Self-Organising Map and Self-Organising Global Ranking algorithms. *International Journal of Computational Biology and Drug Design*, 1(4), 436.
https://doi.org/10.1504/ijcbdd.2008.022212
- Pehlivanlı, A.Ç. (2016). A novel feature selection scheme for high-dimensional data sets: four-Stage Feature Selection. *Journal of Applied Statistics*, 43(6), 1140-1154.
https://doi.org/10.1080/02664763.2015.1092112
- Qasim, O.S. and Algamal, Z.Y. (2018). Feature selection using particle swarm optimization-based logistic regression model. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 182, 41-46.
https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2018.08.016
- Rockhold, F. W. (2000). Strategic use of statistical thinking in drug development. *Statistics in Medicine*, 19, 3211–3217.
https://doi.org/10.1002/1097-0258(20001215)19:23<3211::aid-sim622>3.0.co;2-f
- Sakri, S. B., Abdul Rashid, N. B. and Zain, Z. M. (2018). Particle swarm optimization feature selection for breast cancer recurrence prediction. *IEEE Access*, 6, 29637-29647.
https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2843443
- Sokolova, M., Japkowicz, N. and Szpakowicz, S. (2006). Beyond accuracy, F-score and ROC: a family of discriminant measures for performance evaluation. *Australasian Joint Conference on Artificial Intelligence*, Springer. 1015-1021. Berlin Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/11941439_114
- Subaş, N. (2019). *Sürekli/İkili parçacık sürü optimizasyonu ve destek vektör makinelerinin hibrit kullanımı ile özellik seçimi*. Yüksek Lisans Tezi, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tretea, I.C. (2003). The Particle swarm optimization algorithms: Convergence analysis and parameter selection. *Information Processing Letters*, 85, 317-325. [https://doi.org/10.1016/S0020-0190\(02\)00447-7](https://doi.org/10.1016/S0020-0190(02)00447-7)
- Ünler, A. and Murat, A. (2010). A discrete particle swarm optimization method for feature selection in binary classification problems. *European Journal of Operational Research*, 206(3), 528–534. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2010.02.032>
- Vapnik, V. (1995). *The nature of statistical learning theory*. New York, Inc. Springer-Verlag
- Vashishtha, N. and Vashishtha, J. (2016). Particle swarm optimization-based feature selection. *International Journal of Computer Applications*, 146(6), 11-17.
https://doi.org/10.5120/ijca2016910789
- Wagener, M. and Van Geerestein, V. J. (2000). Potential drug and non-drugs: prediction and identification of important structural features. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 40(2), 280-292.
https://doi.org/10.1021/ci990266t

Kısıtlamasız k – Fibonacci ve k – Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları

Unrestricted k – Fibonacci and k – Lucas generalized quaternions

Göksal BİLGİCİ*^{1,a}

¹Kastamonu Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik Eğitimi Anabilim Dalı, 37200, Kastamonu

• Geliş tarihi / Received: 23.04.2020 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 14.12.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 23.12.2020

Öz

Literatürde Fibonacci ve Lucas sayılarının birçok genelleştirilmesi bulunmaktadır. Bu genelleştirmelere bir örnek olarak k – Fibonacci ve k – Lucas sayıları verilebilir. Bu çalışmada kısıtlamasız k – Fibonacci ve k – Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları tanımlanmıştır. Kısıtlamasız kelimesinden, kuaterniyonların sıralı tabanındaki versörlerin katsayılarının keyfi k – Fibonacci ve k – Lucas sayısı olarak atanabilmesi kastedilmektedir. Bu doğrultuda, kısıtlamasız k – Fibonacci ve k – Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonlarının üreteç fonksiyonları ve Binet formülleri elde edildikten sonra, bilinen bazı özdeşliklerin genelleştirmeleri verilmiştir.

Anahtar kelimeler: Genelleştirilmiş kuaterniyonlar, k – Fibonacci sayıları, k – Lucas sayıları

Abstract

There are many generalizations of Fibonacci and Lucas numbers. One of them is k – Fibonacci and k – Lucas numbers. In this study, we introduce unrestricted k – Fibonacci and k – Lucas generalized quaternions. The word “unrestricted” means that we can determine the coefficients of the versors of the basis of the quaternions arbitrarily. In this manner, we give generating functions and Binet formulas for the unrestricted k – Fibonacci and k – Lucas generalized quaternions and obtain generalizations of some well – known identities.

Keywords: Generalized quaternions, k – Fibonacci numbers, k – Lucas numbers

*^a Göksal BİLGİCİ; gbilgici@kastamonu.edu.tr, Tel: (0366) 280 33 38, orcid.org/0000-0001-9964-5578

1. Giriş

Fibonacci ve Lucas dizilerinin tamsayı dizileri arasında en şöhretli diziler oldukları söylenebilir. Fibonacci ve Lucas sayıları sırasıyla;

$$F_0 = 0, F_1 = 1, F_n = F_{n-1} + F_{n-2} \quad (n \geq 0) \text{ ve } L_0 = 2, L_1 = 1, L_n = L_{n-1} + L_{n-2} \quad (n \geq 0)$$

bağıntıları ile tanımlanırlar. Fibonacci sayılarına, bu sayılar Leonardo Fibonacci'nin "Liber Abaci" isimli kitabının sonunda bırakmış olduğu tavşan probleminin çözümü olması nedeniyle bu isim verilmiştir. Bu sayılar günlük hayatımızın birçok yerinde karşımıza çıkabilirler. Örnek olarak doğa, müzik ve finansal piyasalar verilebilir (Koshy, 2001).

Fibonacci ve Lucas dizilerine benzer olarak Pell ve Pell – Lucas sayıları sırasıyla;

$$P_0 = 0, P_1 = 1, P_n = 2P_{n-1} + P_{n-2} \quad (n \geq 0) \text{ ve } Q_0 = 1, Q_1 = 1, Q_n = 2Q_{n-1} + Q_{n-2} \quad (n \geq 0)$$

bağıntıları vasıtasıyla tanımlanırlar. Pell sayıları ilk olarak bazı Diophantine denklemlerinin çözümü olarak karşımıza çıkar (Koshy, 2014). $\{F_n\}, \{L_n\}, \{P_n\}$ ve $\{Q_n\}$ dizileri için üreteç fonksiyonları sırasıyla

$$\sum_{n=0}^{\infty} F_n x^n = \frac{x}{1-x-x^2}, \sum_{n=0}^{\infty} L_n x^n = \frac{2-x}{1-x-x^2}, \sum_{n=0}^{\infty} P_n x^n = \frac{x}{1-2x-x^2} \text{ ve } \sum_{n=0}^{\infty} Q_n x^n = \frac{2-x}{1-2x-x^2}$$

şekindedir. Fibonacci ve Lucas sayıları için Binet formülleri

$$F_n = \frac{\alpha^n - \beta^n}{\alpha - \beta} \text{ ve } L_n = \alpha^n + \beta^n$$

dir. Burada $\alpha = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ ve $\beta = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$ sayıları $x^2 - x - 1 = 0$ karakteristik denkleminin kökleridir. Pozitif kök α altın oran olarak bilinir ve Fibonacci sayıları teorisinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Pell ve Pell – Lucas sayılarının Binet formülleri ise sırasıyla;

$$P_n = \frac{\gamma^n - \delta^n}{\gamma - \delta} \text{ ve } Q_n = \frac{\gamma^n + \delta^n}{2}$$

şekindedir. Burada $\gamma = 1 + \sqrt{2}$ ve $\delta = 1 - \sqrt{2}$ sayıları $x^2 - 2x - 1 = 0$ karakteristik denkleminin kökleridir. Pozitif kök γ , metalik oranlar arasında gümüş oran olarak bilinir ve altın orana benzer bir rolü vardır. Fibonacci ve Lucas dizilerinin birçok ilginç özelliği bulunmaktadır. Bu özellikleri başka dizilere genişletmek amacıyla birçok genelleştirmenin yapıldığı görülmektedir. Bu genelleştirmeler için iki temel yöntem göze çarpmaktadır. Birinci yöntem başlangıç koşullarını koruyup rekürsif bağıntıyı değiştirmek iken ikinci yöntem ise rekürsif bağıntıyı koruyup başlangıç koşullarını değiştirmektir.

Birinci yönteme bir örnek Falcon ve Plaza (Falcon ve Plaza, 2007) tarafından tanımlanan k – Fibonacci sayılarıdır. k bir pozitif reel sayı olmak üzere k – Fibonacci sayıları

$$F_{k,n} = kF_{k,n-1} + F_{k,n-2}$$

rekürsif formülü ile tanımlanırken başlangıç koşulları $F_{k,0} = 0$ ve $F_{k,1} = 1$ şeklindedir. k – Lucas sayıları ise Falcon (Falcon, 2011) tarafından aşağıdaki rekürsif formül ile tanımlanmıştır

$$L_{k,n} = kL_{k,n-1} + L_{k,n-2} .$$

Başlangıç koşulları $L_{k,0} = 2$ ve $L_{k,1} = k$ şeklindedir. $k=1$ için k – Fibonacci ve k – Lucas sayıları sırasıyla Fibonacci ve Lucas sayılarını verirken, $k = 2$ için ise Pell ve Pell – Lucas sayılarını verirler. $\{F_{k,n}\}$ ve $\{L_{k,n}\}$ dizileri için üreteç fonksiyonları sırasıyla;

$$\sum_{n=0}^{\infty} F_{k,n}x^n = \frac{x}{1-kx-x^2} \text{ ve } \sum_{n=0}^{\infty} L_{k,n}x^n = \frac{2-x}{1-kx-x^2}$$

iken k – Fibonacci ve k – Lucas sayıları için Binet formülleri sırasıyla;

$$F_{k,n} = \frac{\chi^n - \mu^n}{\chi - \mu} \text{ ve } L_{k,n} = \chi^n + \mu^n \tag{1}$$

şeklindedir. Burada $\chi = \frac{k + \sqrt{k^2 + 4}}{2}$ ve $\mu = \frac{k - \sqrt{k^2 + 4}}{2}$ sayıları $x^2 - kx - 1 = 0$ karakteristik denkleminin kökleridir.

Kuaterniyonlar, Sir W.R. Hamilton tarafından 1843 yılında keşfedilmiştir (Hamilton, 1853). Sonrasında ise başka kuaterniyonların tanımlandığı görülmektedir. Bu çalışmada iki parametrelili genelleştirilmiş kuaterniyonlar çalışılacaktır. σ ve ζ reel sayılar olmak üzere genelleştirilmiş kuaterniyonların kümesi

$$K = \{a + be_1 + ce_2 + de_3 : a, b, c, d \in \mathbb{R}\}$$

olarak tanımlanır. $\{1, e_1, e_2, e_3\}$ taban elemanlarının çarpımı aşağıdaki tablodaki gibidir:

Tablo 1. $\{1, e_1, e_2, e_3\}$ taban elemanlarının çarpımı

.	1	e_1	e_2	e_3
1	1	e_1	e_2	e_3
e_1	e_1	$-\sigma$	e_3	$-\sigma e_2$
e_2	e_2	$-e_3$	$-\zeta$	ζe_1
e_3	e_3	σe_2	$-\zeta e_1$	$-\sigma \zeta$

$(\sigma, \zeta) = (1, 1)$ için K , Hamilton kuaterniyonlarını verirken, $(\sigma, \zeta) = (1, -1)$ için ise split – kuaterniyonları verir. Buna göre, $i = 0, 1, 2, 3$ için a_i ve $b_i \in \mathbb{R}$ olmak üzere $q_1 = a_0 + a_1e_1 + a_2e_2 + a_3e_3$ ve $q_2 = b_0 + b_1e_1 + b_2e_2 + b_3e_3$ iki genelleştirilmiş kuaterniyon ise toplama işlemi

$$q_1 + q_2 = (a_0 + b_0) + (a_1 + b_1)e_1 + (a_2 + b_2)e_2 + (a_3 + b_3)e_3,$$

çarpma işlemi ise

$$q_1q_2 = a_0b_0 - \sigma a_1b_1 - \zeta a_2b_2 - \sigma\zeta a_3b_3 + (a_0b_1 + a_1b_0 + \zeta a_2b_3 - \zeta a_3b_2)e_1 + (a_0b_2 - \sigma a_1b_3 + a_2b_0 + \sigma a_3b_1)e_2 + (a_0b_3 + a_1b_2 - a_2b_1 + a_3b_0)e_3$$

şeklinde tanımlanır. q_1 katerniyonunun eşleniği

$$\bar{q}_1 = a_0 - a_1e_1 - a_2e_2 - a_3e_3$$

iken normu ise

$$N(\bar{q}_1) = a_0^2 + a_1^2\sigma + a_2^2\zeta + a_3^2\sigma\zeta \tag{2}$$

şeklindedir.

Fibonacci kuaterniyonları Horadam (1963) ve Lucas kuaterniyonları ise Iyer (1969) tarafından

$$Q_n = F_n + F_{n+1}e_1 + F_{n+2}e_2 + F_{n+3}e_3 \text{ ve } K_n = L_n + L_{n+1}e_1 + L_{n+2}e_2 + L_{n+3}e_3 \tag{3}$$

olarak tanımlanmıştır. Halıcı (2012) Fibonacci ve Lucas kuaterniyonları için Binet formüllerini

$$Q_n = \frac{\alpha\alpha^n - \beta\beta^n}{\alpha - \beta} \text{ ve } K_n = \alpha\alpha^n + \beta\beta^n$$

şeklinde vermiş ve bu formülleri kullanarak bazı özdeşlikler hesaplamıştır. Akyiğit vd. (2013), split Fibonacci kuaterniyonlarını incelemişlerdir. Sonrasında Akyiğit vd. (2014), genelleştirilmiş Fibonacci ve Lucas kuaterniyonlarını çalışmışlardır. Ramirez (2015), $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas kuaterniyonlarını tanımladıktan sonra Polatlı vd. (2016), split $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas kuaterniyonlarını incelemişlerdir. Bilgici vd. (2017) ise $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonlarını tanımlayarak bu sayılar için birçok özdeşlik vermişlerdir.

Ek olarak Pell ve Pell – Lucas kuaterniyonları hakkında benzer birçok çalışma göze çarpmaktadır (Çimen ve İpek, 2016; Catarino, 2016; Tokeşer vd., 2017).

Yukarıda bahsedilen çalışmaların tamamında $\{1, e_1, e_2, e_3\}$ tabanının katsayıları, (3) eşitliğine benzer şekilde ardışık Fibonacci, Lucas, Pell veya Pell – Lucas sayıları olarak seçilmiştir. Benzer durum Bilgici vd. (2017)'nin $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları tanımında da görülmektedir. Bu çalışmanın yukarıda zikredilenlerden farkı, $\{1, e_1, e_2, e_3\}$ tabanının katsayılarının rasgele $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas sayısı olarak atanabilmesidir. Buna göre kısıtlamasız $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları aşağıdaki gibi tanımlanır.

Tanım 1.1:

k bir reel sayı, n negatif olmayan bir tamsayı, a, b ve c tamsayılar olmak üzere, kısıtlamasız $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları sırasıyla;

$$Y_{k,n}^{(a,b,c)} = F_{k,n} + F_{k,n+a}e_1 + F_{k,n+b}e_2 + F_{k,n+c}e_3 \tag{4}$$

ve

$$Z_{k,n}^{(a,b,c)} = L_{k,n} + L_{k,n+a}e_1 + L_{k,n+b}e_2 + L_{k,n+c}e_3 \tag{5}$$

şeklinde tanımlanır.

$F_{k,-n} = (-1)^{n+1}F_{k,n}$ ve $L_{k,-n} = (-1)^nL_{k,n}$ bağıntıları ile (4) ve (5) eşitlikleri vasıtasıyla

$$Y_{k,-n}^{(a,b,c)} = (-1)^{n+1} [F_{k,n} + (-1)^{a+1}F_{n-a} + (-1)^{b+1}F_{n-b} + (-1)^{c+1}F_{n-c}]$$

ve

$$Z_{k,-n}^{(a,b,c)} = (-1)^n [L_{k,n} + (-1)^aL_{n-a} + (-1)^bL_{n-b} + (-1)^cL_{n-c}]$$

bulunur. Ayrıca $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas sayılarının tanımından kolayca

$$Y_{k,n}^{(a,b,c)} = kY_{k,n-1}^{(a,b,c)} + Y_{k,n-2}^{(a,b,c)} \text{ ve } Z_{k,n}^{(a,b,c)} = kZ_{k,n-1}^{(a,b,c)} + Z_{k,n-2}^{(a,b,c)} \quad (6)$$

eşitliği elde edilir.

2. Üreteç fonksiyonları ve binet formülleri

Kısıtlamasız $k -$ Fibonacci $\{Y_{k,n}^{(a,b,c)}\}$ ve $k -$ Lucas $\{Z_{k,n}^{(a,b,c)}\}$ genelleştirilmiş kuaterniyon dizileri için üreteç fonksiyonları aşağıdaki teoremden verilmiştir.

Teorem 2.1:

k bir reel sayı, a, b ve c tamsayılar olmak üzere $\{Y_{k,n}^{(a,b,c)}\}$ ve $\{Z_{k,n}^{(a,b,c)}\}$ dizilerinin üreteç fonksiyonları

$$\sum_{n=0}^{\infty} Y_{k,n}^{(a,b,c)} x^n = \frac{Y_{k,0}^{(a,b,c)} + x(Y_{k,1}^{(a,b,c)} - kY_{k,0}^{(a,b,c)})}{1 - kx - x^2} \quad (7)$$

ve

$$\sum_{n=0}^{\infty} Z_{k,n}^{(a,b,c)} x^n = \frac{Z_{k,0}^{(a,b,c)} + x(Z_{k,1}^{(a,b,c)} - kZ_{k,0}^{(a,b,c)})}{1 - kx - x^2} \quad (8)$$

şeklindedir.

İspat: $F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} Y_{k,n}^{(a,b,c)} x^n$ olsun. $F(x)$, sırasıyla $1, -kx$ ve x^2 ile çarpılırsa

$$F(x) = Y_{k,0}^{(a,b,c)} + Y_{k,1}^{(a,b,c)} x + \sum_{n=2}^{\infty} Y_{k,n}^{(a,b,c)} x^n, \quad (9)$$

$$-kxF(x) = -kY_{k,0}^{(a,b,c)} x + \sum_{n=2}^{\infty} Y_{k,n-1}^{(a,b,c)} x^n \quad (10)$$

ve

$$-x^2F(x) = -\sum_{n=2}^{\infty} Y_{k,n-2}^{(a,b,c)} x^n \quad (11)$$

elde edilir. (9), (10) ve (11) eşitlikleri taraf tarafa toplanıp (6) denklemini kullanılırsa

$$(1 - kx - x^2)F(x) = Y_{k,0}^{(a,b,c)} + x(Y_{k,1}^{(a,b,c)} - kY_{k,0}^{(a,b,c)})$$

bulunur ki, bu ise (7) eşitliğini verir. (8) eşitliğinin ispatı benzer şekilde yapılır. \square

Kısıtlamasız $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları için Binet formülleri aşağıdaki teoremden verilmiştir.

Teorem 2.2:

k bir reel sayı, n, a, b ve c tamsayılar olmak üzere $n -$ yinci kısıtlamasız $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonları sırasıyla

$$Y_{k,n}^{(a,b,c)} = \frac{\chi\chi^n - \mu\mu^n}{\chi - \mu} \quad (12)$$

ve

$$Z_{k,n}^{(a,b,c)} = \chi\chi^n + \mu\mu^n \quad (13)$$

şeklindedir. Burada

$$\chi = 1 + \chi^a e_1 + \chi^b e_2 + \chi^c e_3 \tag{14}$$

ve

$$\mu = 1 + \mu^a e_1 + \mu^b e_2 + \mu^c e_3 \tag{15}$$

dır.

İspat: (1) Binet formülü ve (4) eşitliği kullanarak

$$\begin{aligned} Y_{k,n}^{(a,b,c)} &= F_{k,n} + F_{k,n+a} e_1 + F_{k,n+b} e_2 + F_{k,n+c} e_3 \\ &= \frac{1}{\chi - \mu} \left[(\chi^n - \mu^n) + (\chi^{n+a} - \mu^{n+a}) e_1 + (\chi^{n+b} - \mu^{n+b}) e_2 + (\chi^{n+c} - \mu^{n+c}) e_3 \right] \\ &= \frac{1}{\chi - \mu} \left[(\chi^n + \chi^{n+a} e_1 + \chi^{n+b} e_2 + \chi^{n+c} e_3) - (\mu^n + \mu^{n+a} e_1 + \mu^{n+b} e_2 + \mu^{n+c} e_3) \right] \\ &= \frac{1}{\chi - \mu} \left[(1 + \chi^a e_1 + \chi^b e_2 + \chi^c e_3) \chi^n - (1 + \mu^a e_1 + \mu^b e_2 + \mu^c e_3) \mu^n \right] \end{aligned}$$

bulunur. Son eşitlik denklem (12)'yi ispatlarken, denklem (13)'ün ispatı benzer şekilde yapılır. □

Aşağıdaki sonuç ileride elde edilecek olan özdeşliklerin ispatlarında kullanılacaktır.

Lemma 2.3:

k bir reel sayı, a, b ve c tamsayılar olmak üzere

$$\chi \mu = A + \sqrt{k^2 + 4B} \tag{16}$$

ve

$$\mu \chi = A - \sqrt{k^2 + 4B} \tag{17}$$

dir. Burada

$$A = Z_{k,0}^{(a,b,c)} - 1 - \sigma(-1)^a - \zeta(-1)^b - \sigma\zeta(-1)^c$$

ve

$$B = \zeta(-1)^c F_{k,b-c} e_1 + \sigma(-1)^a F_{k,c-a} e_2 + (-1)^b F_{k,a-b} e_3$$

şeklindedir.

İspat: (14) ve (15) eşitlikleri çarpılırsa

$$\begin{aligned} \chi \mu &= (1 + \chi^a e_1 + \chi^b e_2 + \chi^c e_3) (1 + \mu^a e_1 + \mu^b e_2 + \mu^c e_3) \\ &= 1 - \sigma(-1)^a - \zeta(-1)^b - \sigma\zeta(-1)^c + (\chi^a + \mu^a + \zeta\chi^b \mu^c - \zeta\chi^c \mu^b) e_1 \\ &\quad + (\chi^b + \mu^b + \sigma\chi^c \mu^a - \sigma\chi^a \mu^c) e_2 + (\chi^c + \mu^c + \chi^a \mu^b - \chi^b \mu^a) e_3 \\ &= 1 - \sigma(-1)^a - \zeta(-1)^b - \sigma\zeta(-1)^c + [L_{k,a} + \zeta(-1)^c (\chi^{b-c} - \mu^{b-c})] e_1 \\ &\quad + [L_{k,b} + \sigma(-1)^a (\chi^{c-a} - \mu^{c-a})] e_2 + [L_{k,c} + (-1)^b (\chi^{a-b} - \mu^{a-b})] e_3 \\ &= Z_{k,0}^{(a,b,c)} - 1 - \sigma(-1)^a - \zeta(-1)^b - \sigma\zeta(-1)^c \end{aligned}$$

$$+\sqrt{k^2+4}\left[\zeta(-1)^c F_{k,b-c}e_1 + \sigma(-1)^a F_{k,c-a}e_2 + (-1)^b F_{k,a-b}e_3\right]$$

elde edilir. Son eşitlik denklem (16)'yı verir. Denklem (17) benzer şekilde elde edilir. □

3. Sonuçlar

Bu bölümde yukarıdaki bilgilerin ışığı altında kısıtlamasız $k -$ Fibonacci ve $k -$ Lucas genelleştirilmiş kuaterniyonlarının bazı özellikleri elde edilecektir. İlk olarak en genel özdeşliklerden birisi olan Vajda özdeşliği aşağıdaki teoremden verilmiştir.

Teorem 3.1:

Her k reel sayısı, r, s, t, a, b ve c tamsayıları için

$$Y_{k,r+s}^{(a,b,c)} Y_{k,r+t}^{(a,b,c)} - Y_{k,r}^{(a,b,c)} Y_{k,r+s+t}^{(a,b,c)} = (-1)^r F_{k,s} (AF_{k,t} - BL_{k,t}) \tag{18}$$

ve

$$Z_{k,r+s}^{(a,b,c)} Z_{k,r+t}^{(a,b,c)} - Z_{k,r}^{(a,b,c)} Z_{k,r+s+t}^{(a,b,c)} = (-1)^{r+1} (k^2 + 4) F_{k,s} (AF_{k,t} - BL_{k,t}) \tag{19}$$

dır.

İspat: Kısıtlamasız $k -$ Fibonacci genelleştirilmiş kuaterniyonlarının Binet formülünden

$$\begin{aligned} & Y_{k,r+s}^{(a,b,c)} Y_{k,r+t}^{(a,b,c)} - Y_{k,r}^{(a,b,c)} Y_{k,r+s+t}^{(a,b,c)} \\ &= \frac{1}{k^2+4} \left[(\chi\chi^{r+s} - \mu\mu^{r+s})(\chi\chi^{r+t} - \mu\mu^{r+t}) - (\chi\chi^r - \mu\mu^r)(\chi\chi^{r+s+t} - \mu\mu^{r+s+t}) \right] \\ &= \frac{1}{k^2+4} \left(-\chi\mu\chi^{r+s}\mu^{r+t} + \chi\mu\chi^r\mu^{r+s+t} - \mu\chi\chi^{r+t}\mu^{r+s} + \mu\chi\chi^{r+s+t}\mu^r \right) \\ &= \frac{(-1)^r}{k^2+4} \left(-\chi\mu\chi^s\mu^t + \chi\mu\mu^{s+t} - \mu\chi\chi^t\mu^s + \mu\chi\chi^{s+t} \right) \\ &= \frac{(-1)^r}{k^2+4} \left[-\chi\mu\mu^t(\chi^s - \mu^s) + \mu\chi\chi^t(\chi^s - \mu^s) \right] \\ &= \frac{(-1)^{r+1} F_{k,s}}{\sqrt{k^2+4}} \left[\chi\mu\mu^t - \mu\chi\chi^t \right] \\ &= \frac{(-1)^{r+1} F_{k,s}}{\sqrt{k^2+4}} \left[\left(A + \sqrt{k^2+4} B \right) \mu^t - \left(A - \sqrt{k^2+4} B \right) \chi^t \right] \\ &= (-1)^r F_{k,s} (AF_{k,t} - BL_{k,t}) \end{aligned}$$

elde edilir. Son eşitlik denklem (18)'i ispatlar. Denklem (19) benzer şekilde elde edilir. □

Vajda özdeşliğini kullanarak Catalan ve Cassini özdeşlikleri elde edilebilir. Vajda özdeşliğinde $t \rightarrow -s$ alınır aşağıdaki teoremden verilen Catalan özdeşliği elde edilir.

Teorem 3.2.

Her k reel sayısı, r, s, a, b ve c tamsayıları için

$$Y_{k,r+s}^{(a,b,c)} Y_{k,r-s}^{(a,b,c)} - \left[Y_{k,r}^{(a,b,c)} \right]^2 = (-1)^{r+s+1} (AF_{k,s}^2 + BF_{k,s} L_{k,s}) \tag{20}$$

ve

$$Z_{k,r+s}^{(a,b,c)} Z_{k,r-s}^{(a,b,c)} - \left[Z_{k,r}^{(a,b,c)} \right]^2 = (-1)^{r+s} (k^2 + 4) (AF_{k,s}^2 + BF_{k,s} L_{k,s}) \tag{21}$$

dır.

Catalan özdeşliğinde $s \rightarrow 1$ alınırsa Cassini özdeşliği aşağıdaki gibi bulunur.

Teorem 3.3.

Her k bir reel sayısı, r, a, b ve c tamsayıları için

$$Y_{k,r+1}^{(a,b,c)} Y_{k,r-1}^{(a,b,c)} - [Y_{k,r}^{(a,b,c)}]^2 = (-1)^r (A + kB) \tag{22}$$

ve

$$Z_{k,r+1}^{(a,b,c)} Z_{k,r-1}^{(a,b,c)} - [Z_{k,r}^{(a,b,c)}]^2 = (-1)^{r+1} (k^2 (A + kB)) \tag{23}$$

dır.

Bir başka önemli özdeşlik aşağıdaki teoremden verilen d’Ocagne özdeşliğidir.

Teorem 3.4.

Her k reel sayısı, r, s, a, b ve c tamsayıları için

$$Y_{k,r}^{(a,b,c)} Y_{k,s+1}^{(a,b,c)} - Y_{k,r+1}^{(a,b,c)} Y_{k,s}^{(a,b,c)} = (-1)^s [AF_{k,r-s} + BL_{r-s}] \tag{24}$$

ve

$$Z_{k,r}^{(a,b,c)} Z_{k,s+1}^{(a,b,c)} - Z_{k,r+1}^{(a,b,c)} Z_{k,s}^{(a,b,c)} = (-1)^{s+1} (k^2 + 4) [AF_{k,r-s} + BL_{r-s}] \tag{25}$$

dir.

İspat: Kısıtlamasız k – Lucas genelleştirilmiş kuarterniyonların Binet formülünden

$$\begin{aligned} & Z_{k,r}^{(a,b,c)} Z_{k,s+1}^{(a,b,c)} - Z_{k,r+1}^{(a,b,c)} Z_{k,s}^{(a,b,c)} \\ &= (\chi\chi^r + \mu\mu^r)(\chi\chi^{s+1} + \mu\mu^{s+1}) - (\chi\chi^{r+1} + \mu\mu^{r+1})(\chi\chi^s + \mu\mu^s) \\ &= \chi\mu\chi^r \mu^{s+1} - \chi\mu\chi^{r+1} \mu^s + \mu\chi\chi^{s+1} \mu^r - \mu\chi\chi^s \mu^{r+1} \\ &= (-1)^s [-\chi\mu\chi^{r-s} (\chi - \mu) + \mu\chi\mu^{r-s} (\chi - \mu)] \\ &= (-1)^{s+1} (\sqrt{k^2 + 4}) [\chi\mu\chi^{r-s} - \mu\chi\mu^{r-s}] \\ &= (-1)^{s+1} (\sqrt{k^2 + 4}) \left[(A + \sqrt{k^2 + 4} B) \chi^{r-s} - (A - \sqrt{k^2 + 4} B) \mu^{r-s} \right] \\ &= (-1)^{s+1} (\sqrt{k^2 + 4}) \left[A(\chi^{r-s} - \mu^{r-s}) + \sqrt{k^2 + 4} B(\chi^{r-s} + \mu^{r-s}) \right] \end{aligned}$$

bulunur ki, son eşitlik denklem (25)’i verir. Denklem (24) benzer şekilde elde edilir. □
 Son olarak aşağıdaki özdeşlikler verilecektir.

Teorem 3.5.

Her k bir reel sayısı, r, s, a, b ve c tamsayıları için

$$Z_{k,r}^{(a,b,c)} = Y_{k,r-1}^{(a,b,c)} + Y_{k,r+1}^{(a,b,c)}, \tag{26}$$

$$Z_{k,r}^{(a,b,c)} Y_{k,r-1}^{(a,b,c)} = Y_{k,2r}^{(a,b,c)} - F_{k,2r} - \sigma F_{k,2r+2a} - \zeta F_{k,2r+2b} - \sigma\zeta F_{k,2r+2c} + B(-1)^r, \tag{27}$$

$$\sum_{r=1}^s Y_{k,r}^{(a,b,c)} = \frac{1}{k} [Y_{k,r+1}^{(a,b,c)} + Y_{k,r}^{(a,b,c)} - (1 + e_1 + e_2 + e_3)], \tag{28}$$

$$\sum_{r=1}^s Z_{k,r}^{(a,b,c)} = \frac{1}{k} [Z_{k,r+1}^{(a,b,c)} + Z_{k,r}^{(a,b,c)}] + \left(1 - \frac{2}{k}\right) (1 + e_1 + e_2 + e_3). \tag{29}$$

dir.

İspat: Her r tamsayısı için, k – Fibonacci ve k – Lucas sayıları arasında

$$L_{k,r} = F_{k,r-1} + F_{k,r+1}$$

özdeşliği bulunmaktadır (Falcon, 2011). Dolayısıyla her r, a, b ve c tamsayıları için

$$\begin{aligned} Y_{k,r-1}^{(a,b,c)} + Y_{k,r+1}^{(a,b,c)} &= (F_{k,r-1} + F_{k,r+a-1}e_1 + F_{k,r+b-1}e_2 + F_{k,r+c-1}e_3) + (F_{k,r+1} + F_{k,r+a+1}e_1 + F_{k,r+b+1}e_2 + F_{k,r+c+1}e_3) \\ &= (F_{k,r-1} + F_{k,r+1}) + (F_{k,r+a-1} + F_{k,r+a+1})e_1 + (F_{k,r+b-1} + F_{k,r+b+1})e_2 + (F_{k,r+c-1} + F_{k,r+c+1})e_3 \\ &= L_{k,r} + L_{k,r+a}e_1 + L_{k,r+b}e_2 + L_{k,r+c}e_3 \\ &= Z_{k,r}^{(a,b,c)} \end{aligned}$$

elde edilir ki, bu ise denklem (26)’yı ispatlar. Falcon ve Plaza (2007), k – Fibonacci sayılarının ilk s teriminin toplamı için

$$\sum_{r=1}^s F_{k,r} = \frac{1}{k} (F_{k,s+1} + F_{k,s} - 1)$$

özdeşliğini vermişlerdir. Bu doğrultuda

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^s Y_{k,r}^{(a,b,c)} &= \sum_{r=1}^s (F_{k,r} + F_{k,r+a}e_1 + F_{k,r+b}e_2 + F_{k,r+c}e_3) \\ &= \sum_{r=1}^s F_{k,r} + e_1 \sum_{r=1}^s F_{k,r+a} + e_2 \sum_{r=1}^s F_{k,r+b} + e_3 \sum_{r=1}^s F_{k,r+c} \\ &= \frac{1}{k} [F_{k,r+1} + F_{k,r} - 1 + e_1 (F_{k,r+a+1} + F_{k,r+a} - 1) \\ &\quad + e_2 (F_{k,r+b+1} + F_{k,r+b} - 1) + e_3 (F_{k,r+c+1} + F_{k,r+c} - 1)] \\ &= \frac{1}{k} [(F_{k,r+1} + F_{k,r+1+a}e_1 + F_{k,r+1+b}e_2 + F_{k,r+1+c}e_3) \\ &\quad + (F_{k,r} + F_{k,r+a}e_1 + F_{k,r+b}e_2 + F_{k,r+c}e_3) - (1 + e_1 + e_2 + e_3)] \\ &= \frac{1}{k} [Y_{k,r+1}^{(a,b,c)} + Y_{k,r}^{(a,b,c)} - (1 + e_1 + e_2 + e_3)] \end{aligned}$$

elde edilir ki, denklem (28) ispatlanmış olur. Benzer şekilde Falcon (2011)’un vermiş olduğu

$$\sum_{r=1}^s L_{k,r} = 1 + \frac{1}{k} (L_{k,s+1} + L_{k,s} - 2)$$

özdeşliği kullanılarak denklem (29) ispatlanabilir.

Kaynaklar

- Akyigit, M., Kosal, H.H. and Tosun, M. (2013). Split Fibonacci quaternions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 23(3), 535-545, <https://doi.org/10.1007/s00006-013-0401-9>
- Akyigit, M., Kosal, H.H. and Tosun, M. (2014). Fibonacci generalized quaternions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 24(3), 631-641, <https://doi.org/10.1007/s00006-014-0458-0>
- Bilgici, G., Tokeser, U. and Unal, Z. (2017). k-Fibonacci and k-Lucas generalized quaternions. *Konuralp Journal of Mathematics*, 5(2), 102 – 113.
- Catarino, P. (2016). The modified Pell and the modified k-Pell quaternions and octonions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 26(2), 577-590, <https://doi.org/10.1007/s00006-015-0611-4>
- Çimen, C.B. and İpek, A. (2016). On Pell quaternions and Pell-Lucas quaternions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 26(1), 39-51, <https://doi.org/10.1007/s00006-015-0571-8>
- Falcon, S. and Plaza, A. (2007). The k-Fibonacci sequence and the Pascal 2-triangle. *Chaos Solitons Fractals*, 33(1), 38-49, <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2006.10.022>
- Falcon, S. (2011). On the k-Lucas numbers. *International Journal of Contemporary Mathematical Sciences*, 21, 1039-1050.
- Halıcı, S. (2012). On Fibonacci quaternions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 22(2), 321-327, <https://doi.org/10.1007/s00006-011-0317-1>
- Hamilton, W.R. (1853). *Lectures on quaternions*. Dublin: Hodges and Smith.
- Horadam, A. F. (1963). Complex Fibonacci numbers and Fibonacci quaternions. *The American Mathematical Monthly*, 70, 289-291.
- Iyer, M. R. (1969). Some result on Fibonacci quaternions. *Fibonacci Quarterly*, 7(2), 201-210.
- Koshy, T. (2001). *Fibonacci and Lucas numbers with applications*. Canada: A Wiley-Interscience Publication.
- Koshy, T. (2014). *Pell and Pell-Lucas numbers with applications*. New York: Springer-Verlag.
- Polatlı, E. and Kesim, S. (2015). A Note on Catalan's identity for the k- Fibonacci quaternions. *Journal of Integer Sequence*, 18, 1-4.
- Ramirez, J. L. (2015). Some combinatorial properties of the k-Fibonacci and the k-Lucas quaternions. *Analele Stiintifice ale Universitatii Ovidius Constanta Seria Matematica*, 23(2), 201-212, <https://doi.org/10.1515/auom-2015-0037>
- Tokeser, U., Unal, Z. and Bilgici, G. (2017). Split Pell and split Pell-Lucas quaternions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, 27(2), 1881-1893, <https://doi.org/10.1007/s00006-016-0747-x>

Yeni periferel tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi) substitüe metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu

Synthesis and characterization of novel peripherally tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acryloyl)phenoxy) substituted metal-free and metallophthalocyanines

Volkan ÇAKIR*1,a

¹Giresun Üniversitesi, Espiye Meslek Yüksek Okulu

Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Acil Durum ve Afet Yönetimi Programı, 28200, Espiye/Giresun

• Geliş tarihi / Received: 09.04.2020

• Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 26.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 28.12.2020

Öz

Bu çalışma kapsamında, yeni hidroksil bileşiği **1**, ftalonitril bileşiği **3**, periferel tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi) substitüe metallsiz (H₂Pc **4**) ve metalli ftalosiyeninlerin (Co(II)Pc **5**, Cu(II)Pc **6**, Ni(II)Pc **7**, Zn(II)Pc **8**) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. **3** Bileşiğinin siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu yeni periferel tetra substitüe metallsiz ftalosiyenin (**4**) elde edilmiştir. Yeni periferel tetra substitüe metalli ftalosiyeninler (Co(II)Pc **5**, Cu(II)Pc **6**, Ni(II)Pc **7**, Zn(II)Pc **8**) ise **3** bileşiğinin *n*-pentanol ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) karışımı içerisinde sırası ile susuz CoCl₂, CuCl₂, NiCl₂ ve Zn(CH₃COO)₂ tuzları ile kaynatılması sonucu sentezlenmiştir. Elde edilen yeni ftalosiyenin kompleksleri kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit ve dimetilformamid gibi yaygın organik çözücüler içerisinde iyi çözünürlük göstermiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşikler (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle, UV-Vis spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, Karakterizasyon, Periferel, Sentez, Siklotetramerizasyon

Abstract

*In this study, a new hydroxyl derivate **1**, phthalonitrile derivate **3** and peripherally tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acryloyl)phenoxy) substituted new metal-free **4**, Co(II) **5**, Cu(II) **6**, Ni(II) **7** and Zn(II) **8** phthalocyanine derivatives were synthesized and characterized. Metal-free Pc **4** was prepared by cyclotetramerization of phthalonitrile derivate **3** and MPcs **5–8** were synthesized by heating **3** with CoCl₂, CuCl₂, NiCl₂ and Zn(CH₃COO)₂ in *n*-pentanol in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), respectively. These phthalocyanines were good soluble in organic solvents such as chloroform, dichloromethane, tetrahydrofuran, dimethylsulfoxide and dimethylformamide. The new compounds (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** and **8**) were characterized by a combination of IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, mass, UV-Vis spectroscopy and elemental analysis techniques.*

Keywords: Phthalocyanine, Characterization, Peripheral, Synthesis, Cyclotetramerization

*a Volkan ÇAKIR; volkan.cakir@giresun.edu.tr, Tel: (0554) 348 83 14, orcid.org/0000-0002-5817-0817

1. Giriş

Ftalosiyanimler (Pc) 18- π elektron sistemine sahip sekiz karbon ve sekiz azot atomu içeren onaltı üyeli düzlemsel aromatik bir makro halkadan oluşur. Yapısal olarak porfirinlere benzemelerine karşın onlar gibi doğal olarak oluşmazlar ve tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyanimler siklotetramerizasyon reaksiyonu ile elde edilebilir. Bu reaksiyon çap olarak ftalosiyanimin halka içi boşluğuna uygun metal iyonlarının varlığında daha yüksek verimle gerçekleşir (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺... gibi) (Mutlu vd; 2020).

Metalsiz ve metalli ftalosiyanimler günümüzde oldukça fazla uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazılarına örnek vermek gerekirse; günümüzde bakır ftalosiyanimler boyar madde olarak kullanılabilir (Yongde vd; 2006). Özellikle kobalt, demir ve rutenyum ftalosiyanimler çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir (Dini vd; 2003). Fotodinamik terapi (PDT) kanser tedavisinde kullanılmaya başlanılan ve klasik yöntemlere göre çok daha zararsız olan bir alternatiftir. Seçici olarak, tümörlü dokuyu yok eden ve fotosensitizer olarak adlandırılan bir ilaç ile ışığın kombinasyonunu kullanır. Metalli ftalosiyanimler genellikle, 650-700 nm civarında maksimum absorpsiyon yapmakta ve Ga, Al ve Zn ftalosiyanimler PDT'de fotosensitizer olarak kullanılmaktadır. Metalli ftalosiyanimlerden çinko ftalosiyanimler PDT için en uygun fotosensitizerlerden biridir (Kluson vd; 2008). Ftalosiyanimlerin UV spektrumları, elektron veren veya çeken gazlara maruz bırakıldıklarında değişkenlik gösterdiği için ftalosiyanimlerin kullanıldığı elektrokimyasal ve optik gaz sensörleri geliştirilmiştir (Sarkı vd; 2019). Yüksek kimyasal kararlılıklarından dolayı ftalosiyanimler, CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde de kullanım olanağı bulmuştur (Bekaroğlu; 1996).

Ftalosiyanimlerin yukarıda bahsedilen ve daha birçok uygulama alanında kullanımını kısıtlayan en büyük problem yaygın organik çözücülerdeki düşük çözünürlük veya çözünmeme problemidir (Ünlü vd; 2008). Ftalosiyanimlerin uygulama alanlarında kullanımını kısıtlayan veya düşük etkinlik çıkmasına neden olan bir diğer önemli etkense çözücü içerisinde ftalosiyanimlerin agregasyona (istiflenme) uğramasıdır. Ftalosiyanimin halkasında ligandların bağlanabileceği iki farklı pozisyon bulunmaktadır, bunlar periferel ve non-periferel olmak üzere adlandırılır. Ligandın bağlanması periferel konumdan gerçekleştiğinde çözücüde ftalosiyanimin molekülleri arasındaki etkileşimler daha kuvvetli olur ve

bu durum onların istiflenmesine (agregasyona) neden olur. Bu durumu engellemek için periferel pozisyonlara molekül ağırlığı büyük olan hacimli ligandlar bağlanarak ftalosiyanimin moleküllerinin çözücü içerisinde birbirlerine fazla yaklaşması engellenerek agregasyon azaltılabilir ayrıca çözünürlüğe de pozitif yönde katkı yapılmış olur (Ao vd; 1995).

Sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen hidroksil bileşiği **1**, ftalonitril bileşiği **3**, metalsiz ve metalli ftalosiyanim kompleksleri **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** orijinal bileşikler olup literatürde bulunmamaktadır. Çalışma kapsamında metalsiz, diamanyetik nikel(II) ve çinko(II) aynı zamanda paramanyetik kobalt(II) ve bakır(II) merkez metal iyonları içeren periferel tetra substitue ftalosiyanim kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm yeni bileşikler (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) Infrared, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, elektronik absorpsiyon spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen tüm kompleksler (**4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) kloroform (CHCl₃), diklorometan (CH₂Cl₂), tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamid (DMF) gibi yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmektedir. Bu çalışmada tercih edilen dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde agregasyon göstermemektedir. Bu özelliklerinden dolayı daha fazla uygulama alanı için daha farklı çalışmalarda kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

2. Materyal ve metot

2.1. Kullanılan kimyasal madde ve malzemeler

Tüm kimyasallar yüksek kalitededir ve çeşitli ticari firmalardan satın alınmıştır. Tüm çözücüler Merck firmasından satın alınmıştır ve kullanımdan önce destillenmiştir. Reaksiyonlar azot gazı atmosferinde nemsiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanimlerin sentezinde Schlenk sistemi kullanılmıştır. Proton ve karbon nükleer manyetik rezonans spektrumları (¹H NMR, ¹³C NMR), dötero-dimetilsülfoksit içerisinde Bruker Avance III 400 MHz NMR spektrometresi ile alınmıştır. Kimyasal kayma (δ) değerleri ppm, bağlanma sabiti değerleri (J) ise Hz (Hertz) cinsinden verilmiştir. Infrared spektrumları (IR) ATR tekniği kullanılarak Perkin Elmer 1600 Fourier Transform-Infrared (FT-IR-ATR) cihazı ile alınmıştır. Elektronik absorpsiyon spektrumları (UV-Vis) dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde, oda sıcaklığında, 1 cm'lik yol uzunluğuna sahip küvetler kullanılarak Perkin Elmer Lambda 25 spektrofotometresi ile alınmıştır. Kütle

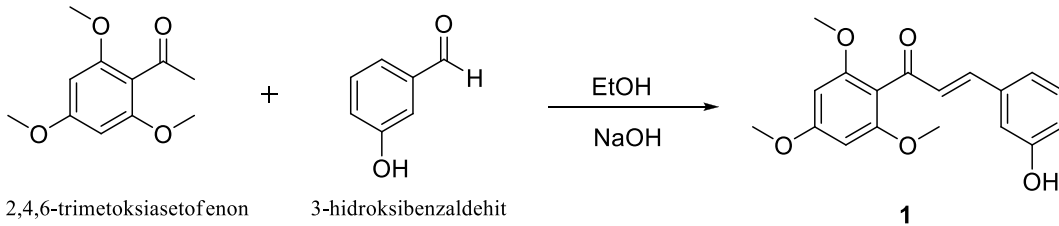
spektrumları (MS) için Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS spektrometre cihazı kullanılmıştır. Elementel analiz Costech ESC 4010 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Erime noktaları Barnstead electro thermal 9200 cihazı ile tayin edilmiştir.

Bu çalışmada kloroform (CHCl₃), diklorometan (CH₂Cl₂), tetrahidrofuran (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF), metanol (MeOH), etanol (EtOH), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum karbonat (K₂CO₃), hidroklorik asit (HCl), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kobalt(II) klorür (CoCl₂), bakır(II) klorür (CuCl₂), nikel(II) klorür (NiCl₂), çinko(II) asetat (Zn(CH₃COO)₂), azot gazı (N₂(g)) kimyasalları kullanılmıştır. Reaksiyonların kontrolü ince tabaka kromatografisi (TLC) ile yapılmıştır.

2.2. Orijinal bileşiklerin sentezi

2.2.1. (E)-3-(3-hidroksifenil)-1-(2,4,6-trimetoksifenil)prop-2-en-1-one (1) bileşiğinin sentezi

2,4,6-trimetoksiasetofenon (0.5 g, 0.0024 mol) ve 3-hidroksibenzaldehit (0.29 g, 0.0024 mol) 10 mL



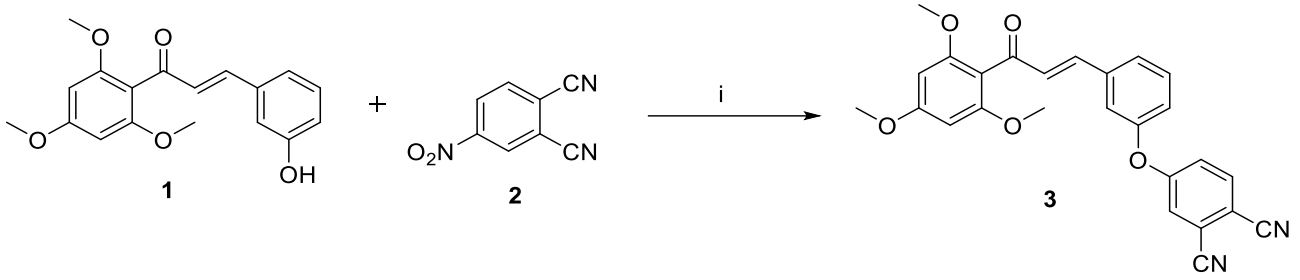
Şekil 1. 1 Numaralı bileşiğe ait sentez şeması

2.2.2. (E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin sentezi

25 mL'lik bir reaksiyon balonuna 1 nolu hidroksil bileşiği (3.00 g, 0.0095 mol), 4-nitro ftalonitril (2) (1.65 g, 0.0095 mol) ve 8 mL dimetilformamid (DMF) eklendi ve 60 °C'de yarım saat karıştırıldı. Süre sonunda çözeltiye susuz potasyum karbonat (K₂CO₃) (3.93 g, 0.029 mol) 15 dakika aralıklarla eşit kısımlar halinde ilave edildi. Oluşan karışım azot gazı (N₂(g)) atmosferi altında 60 °C'de 5 gün karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanınca karışım su-buz karışımı içerisine döküldü ve karıştırıldı, çöken ham ürün süzülerek ayrıldı ve etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı (3). Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 2'de gösterilmiştir. Verim: 3.37 g (% 80). Erime noktası = 90-92 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3078 (Ar-H), 2942-2841 (Alif. C-H), 2233

etanol (EtOH) içerisinde çözüldü. Bu karışıma oda sıcaklığında 5 mL % 40'lık sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ilave edildi. Oluşan karışım oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Süre sonunda TLC kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım, su-buz karışımı içerisine dökülerek sarı renkli katı ham ürün çökene kadar hidroklorik asit (HCl) ile asitlendirildi. Elde edilen katı ham ürün süzülerek ayrıldı, kurutuldu. Ham ürün 1:1 etanol/su karışımı kullanılarak kristallendirildi ve ürün saf halde elde edildi. Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 1'de gösterilmiştir. Verim: 0.61 g (% 83). Erime noktası = 66-69 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3219 (-OH), 3051 (Ar-H), 2937-2837 (Alif. C-H), 1680, 1616, 1577, 1410, 1227, 1126, 974, 779 ; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-DMSO-d₆) δ = 9.64 (-OH), 7.19 (m, 1H), 7.13 (d, J = 16 Hz., 1H), 7.04 (br, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.83 (m, 2H), 6.29 (br, 2H), 3.84 (s, -OCH₃, 3H), 3.72 (s, -OCH₃, 6H) ; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃-DMSO-d₆) δ = (193.6), (162.4), (158.5), (158.2), (144.2), (136.0), (130.3), (129.2), (119.9), (118.1), (115.0), (111.4), (91.5), (56.2), (55.9) ; MS (ESI), (m/z): Teorik: 340.16 ; Deneysel: 341.18 [M+H]⁺ ; Kapalı Formül: C₁₈H₁₈O₅ ; (Elementel Analiz) Teorik: (C: 68.78) (H: 5.77) (O: 25.45) ; Deneysel: (C: 68.76) (H: 5.81) (O: 25.42).

(C≡N), 1649, 1585, 1413, 1227, 1123, 976, 810, 791; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.76 (d, J = 8 Hz. 1H), 7.49 (m, 2H), 7.38 (d, J=16 Hz. 1H, AB sisteminin B parçası), 7.30 (m, 3H), 7.09 (m, 1H), 6.98 (d, J=16 Hz. 1H, AB sisteminin A parçası), 6.17 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 2.12 (s, 6H) ; ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ = (193.4), (162.7), (161.4), (159.0), (154.0), (141.5), (138.1), (135.5), (131.0), (130.5), (126.1), (121.9), (121.7), (121.6), (119.9), (117.7 (CN)), (115.2 (CN)), (114.9), (111.5), (109.2), (90.7), (56.0), (55.5) ; MALDI-TOF-MS (m/z): Teorik: 440.43; Deneysel: 441.14 [M+H]⁺ ; Kapalı Formül: C₂₆H₂₀N₂O₅ ; (Elementel Analiz) Teorik: (C: 70.90) (H: 4.58) (N: 6.36) (O: 18.16) ; Deneysel: (C: 70.93) (H: 4.57) (N: 6.39) (O: 18.12).



Şekil 2. 3 Numaralı bileşiğe ait sentez şeması (i: N₂(g), 60 °C, kuru DMF, kuru K₂CO₃)

2.2.3. Metalsiz ftalosiyanın (4) sentezi

(3) Nolu bileşik (250 mg, 0.57 mmol), DBU (4 damla) ve kuru *n*-pentanol (6 mL) karışımı Schlenk tüpü içerisine eklendi 160 °C'de N₂(g) atmosferinde 1 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım üzerine etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. Çöken ham ürün süzülerek ayrıldı ve düşük basınç altında desikatörde kurutuldu. Daha sonra ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı [kloroform:metanol (100:4)]. Gerçekleştirilen reaksiyon Şekil 3'de gösterilmiştir. Verim: 79 mg (% 31). Erime noktası = >250 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3287 (N-H), 3067, 2994, 2931, 2837, 1575, 1457, 1228, 1119, 1013, 977, 815, 751; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.80-7.48 (m, 8H, ArH), 7.40-6.81 (m, 28H, ArH), 6.31-5.97 (m, 8H, ArH), 3.71 (s, 12H, -OMe), 3.62 (s, 24H, -OMe); UV-Vis (DMSO): λ_{max}, nm: 703, 666, 388; MALDI-TOF-MS (*m/z*): Teorik: 1763.81; Deneysel: 1917.99 [M+DHB]⁺.

2.2.4. Periferel tetra süstitüe metalli ftalosiyanınların (5, 6, 7 ve 8) genel sentezi

(3) Nolu bileşik (250 mg, 0.57 mmol), ilgili susuz metal tuzları [(M= CoCl₂ (36.40 mg, 0.28 mmol); CuCl₂ (37.67 mg, 0.28 mmol); M= NiCl₂ (36.30 mg, 0.28 mmol); M= Zn(CH₃COO)₂ (51.35 mg, 0.28 mmol)], kuru *n*-pentanol (6 mL) ve DBU (4 damla), Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de N₂(g) atmosferinde 1 gün boyunca karıştırıldılar. Süre tamamlandıktan sonra karışımlara etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. Çöken ham ürünler süzülerek ayrıldılar ve desikatörde kurutuldular. Daha sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı [kloroform:metanol (100:1.5)]. Gerçekleştirilen reaksiyonlar Şekil 3'de gösterilmiştir.

2.2.4.1. Kobalt(II) ftalosiyanın (5)

Verim: 87 mg (% 33). Erime noktası = >250 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3064, 2996, 2936, 2841, 1577, 1457, 1224, 1123, 1018, 975, 810, 754; UV-Vis

(DMSO): λ_{max}, nm: 673, 621, 382; MALDI-TOF-MS (*m/z*): Teorik: 1819.74; Deneysel: 1969.23 [M+DHB-4H]⁺.

2.2.4.2. Bakır(II) ftalosiyanın (6)

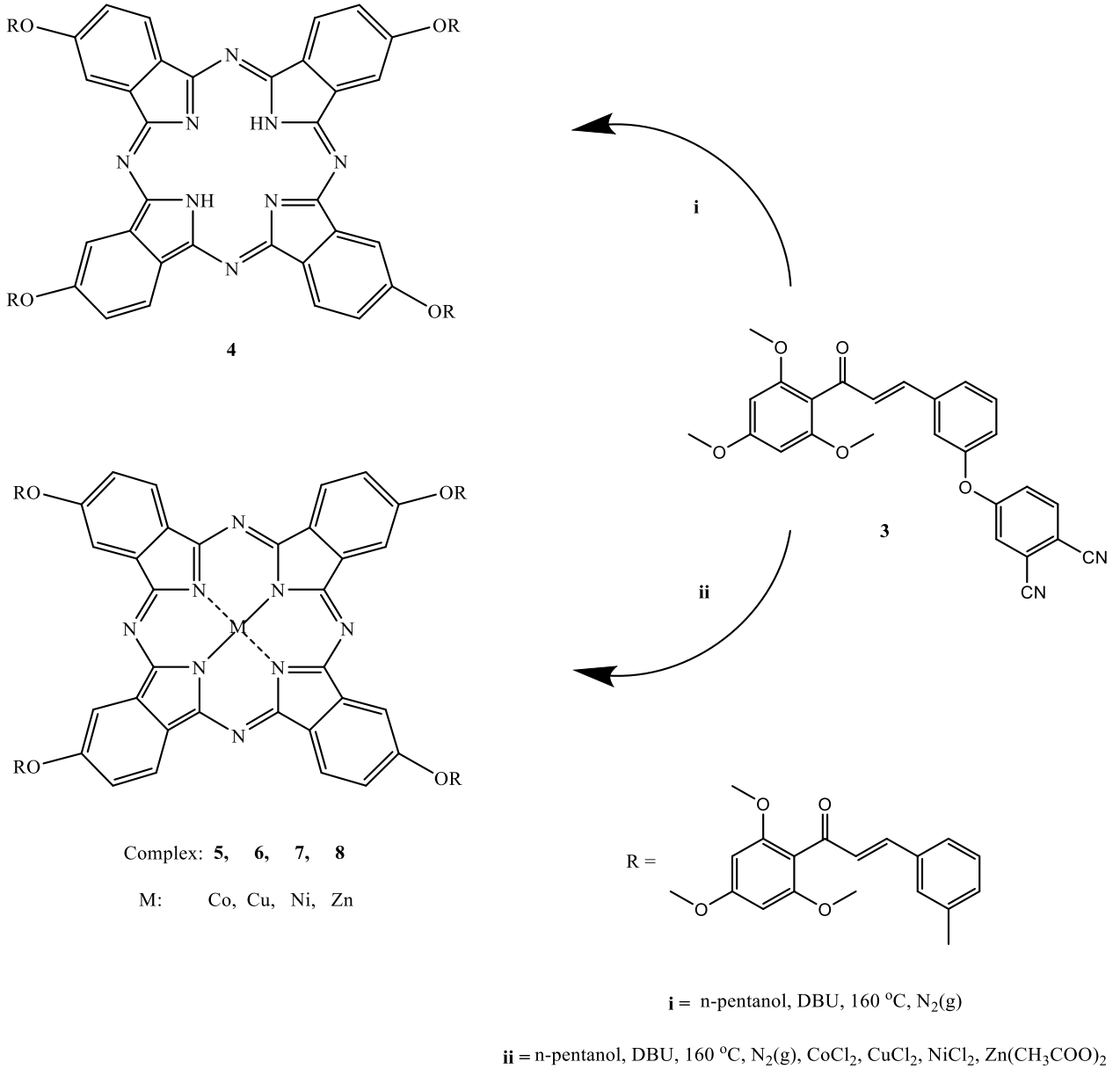
Verim: 92 mg (% 35). Erime noktası = >250 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3061, 2996, 2936, 2837, 1579, 1455, 1224, 1016, 972, 810, 746; UV-Vis (DMSO): λ_{max}, nm: 679, 619, 380; MALDI-TOF-MS (*m/z*): Teorik: 1825.31; Deneysel: 1979.82 [M+DHB]⁺.

2.2.4.3. Nikel(II) ftalosiyanın (7)

Verim: 89 mg (% 34). Erime noktası = >250 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3065, 3000, 2937, 2838, 1578, 1457, 1225, 1018, 974, 810, 751; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.85-7.46 (m, 8H, ArH), 7.38-7.03 (m, 28H, ArH), 6.21-6.05 (m, 8H, ArH), 3.76 (s, 12H, -OMe), 3.53 (s, 24H, -OMe); UV-Vis (DMSO): λ_{max}, nm: 671, 622, 379; MALDI-TOF-MS (*m/z*): Teorik: 1818.41; Deneysel: 1972.01 [M+DHB]⁺.

2.2.4.4. Çinko(II) ftalosiyanın (8)

Verim: 98 mg (% 38). Erime noktası = >250 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3007, 2938, 2839, 1579, 1455, 1226, 1019, 975, 809, 761; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.72-7.40 (m, 8H, ArH), 7.35-6.84 (m, 28H, ArH), 6.39-6.15 (m, 8H, ArH), 3.70 (s, 12H, -OMe), 3.35 (s, 24H, -OMe); UV-Vis (DMSO): λ_{max}, nm: 672, 618, 380; MALDI-TOF-MS (*m/z*): Teorik: 1828.21; Deneysel: 1982.21 [M+H+DHB]⁺.



Şekil 3. 4, 5, 6, 7 ve 8 Numaralı bileşiklere ait sentez şeması

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Sentez

Sentez çalışması özetle üç basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** orijinal bileşikleri için Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3’de sentez şeması olarak gösterilmiştir.

(-) Sentez çalışmasının ilk basamağında 2,4,6-trimetoksiasetofenon ile 3-hidroksibenzaldehit arasındaki reaksiyon sonucu hidroksil bileşiği (**1**) % 83 verimle saf olarak elde edilmiştir.

(--) İkinci basamakta hidroksil bileşiği (**1**) ile 4-nitroftalonitril (**2**) arasındaki reaksiyon sonucu (*E*)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akrilol)fenoksi)ftalonitril (**3**)

bileşiği sentezlenmiştir. **3** Bileşiği kristalizasyon yöntemi ile saflaştırılmıştır ve % 80 verimle elde edilmiştir.

(---) Sentez çalışmasının son basamağında ise **3** bileşiğinin, *n*-pentanol, DBU ve çeşitli metal tuzları (CoCl₂, CuCl₂, NiCl₂, Zn(CH₃COO)₂) ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu periferik tetra-substitue metallsiz (H₂Pc **4**) ve metalli ftalosiyanimler (Co(II)Pc **5**, Cu(II)Pc **6**, Ni(II)Pc **7**, Zn(II)Pc **8**) elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin saflaştırılması kolon kromatografisi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ftalosiyanim komplekslerinin hepsi yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmüştür ve bu çalışmada tercih edilen dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde agregasyon göstermemiştir.

3.2. Karakterizasyon

Çalışmanın karakterizasyon basamağında öncelikle elde edilen orijinal bileşiklerin (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) infrared (IR), proton nükleer manyetik rezonans (^1H NMR), karbon nükleer manyetik rezonans (^{13}C NMR), kütle (MS) ve elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektrumları alınmıştır. Elementel analiz orijinal bileşiklerin yapısal karakterizasyonunu desteklemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** Bileşikleri için spektral karakterizasyon sonuçları aşağıda sırası ile yorumlanmıştır.

(-) **1** Bileşiğinin infrared spektrumunda 3219 cm^{-1} de -OH grubuna ait gerilim titreşimi gözlemlenmiştir. **1** Bileşiği için infrared spektrumu yönünden en karakteristik pik -OH (hidroksil) gerilim titreşimi olduğundan bu gözlem bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. **1** Bileşiğinin proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda $\delta = 9.64$ (-OH), 7.19 (m, 1H), 7.13 (d, $J = 16\text{ Hz.}$, 1H), 7.04 (br, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.83 (m, 2H), 6.29 (br, 2H), 3.84 (s, $-\text{OCH}_3$, 3H), 3.72 (s, $-\text{OCH}_3$, 6H) protonları gözlemlenmiştir, bileşiğin toplam hidrojen atomu sayısı ile spektrumunun uyum içerisinde olması yapısını doğrulamaktadır. Bileşiğin karbon sayısı ile karbon nükleer manyetik rezonans spektrumu da uyum içerisinde ve bu uyum bileşiğin doğru şekilde elde edildiğini göstermektedir. **1** Nolu bileşik için alınan kütle spektrumunda $m/z = 341.18$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'de gözlemlenen moleküler iyon piki sentezlenen yeni bileşiğin teorik olarak hesaplanan mol kütlesi ile uyumludur ayrıca elde edilen ürünün elementel analiz sonuçları kütle spektrumu ile birlikte bileşiğin $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ olan kapalı formülünü doğrulamaktadır.

(--) Sentezi gerçekleştirilen **3** nolu ftalonitril bileşiğinin infrared spektrumunda 2233 cm^{-1} 'de nitril grubuna ait pik gözlemlenmiştir. **3** Bileşiği için infrared spektrumu yönünden en karakteristik pik -CN (nitril) gerilim titreşimi olduğundan bu gözlem bileşiğin başarılı şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. **3** Nolu bileşiğin proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda $\delta = 7.76$ - 6.17 ppm aralığında aromatik protonlara ait ve 3.87 - 2.12 ppm aralığında ise alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri gözlemlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin proton nükleer manyetik rezonans spektrumu bileşiğin yapısı ile uyum içerisinde. **3** Nolu bileşiğin karbon nükleer manyetik rezonans spektrumunda sırası ile 115.2 ve 117.7 ppm'de -CN (nitril) grubunun karbon atomlarına ait piklerinin gözlemlenmesi önerilen yeni dinitril bileşiğinin başarılı şekilde

sentezlendiğini göstermektedir. Son olarak **3** nolu bileşik için alınan kütle spektrumunda $m/z = 441.14$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 'de gözlemlenen moleküler iyon piki sentezlenen yeni bileşiğin teorik olarak hesaplanan mol kütlesi ile uyumludur. Kütle spektrumu sonucu ile **3** bileşiğinin elementel analiz sonuçları uyum içerisinde ve her ikisi birden bileşiğin başarılı şekilde elde edildiğinin kanıtıdır.

(---) Değerlendirmede bütünlük oluşturmak adına aşağıdaki her bir paragrafta **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** komplekslerinin sırası ile infrared (IR), kütle (MS), elektronik absorpsiyon (UV-Vis), proton ve karbon nükleer manyetik rezonans (^1H NMR ve ^{13}C NMR) spektrumları birlikte yorumlanmıştır.

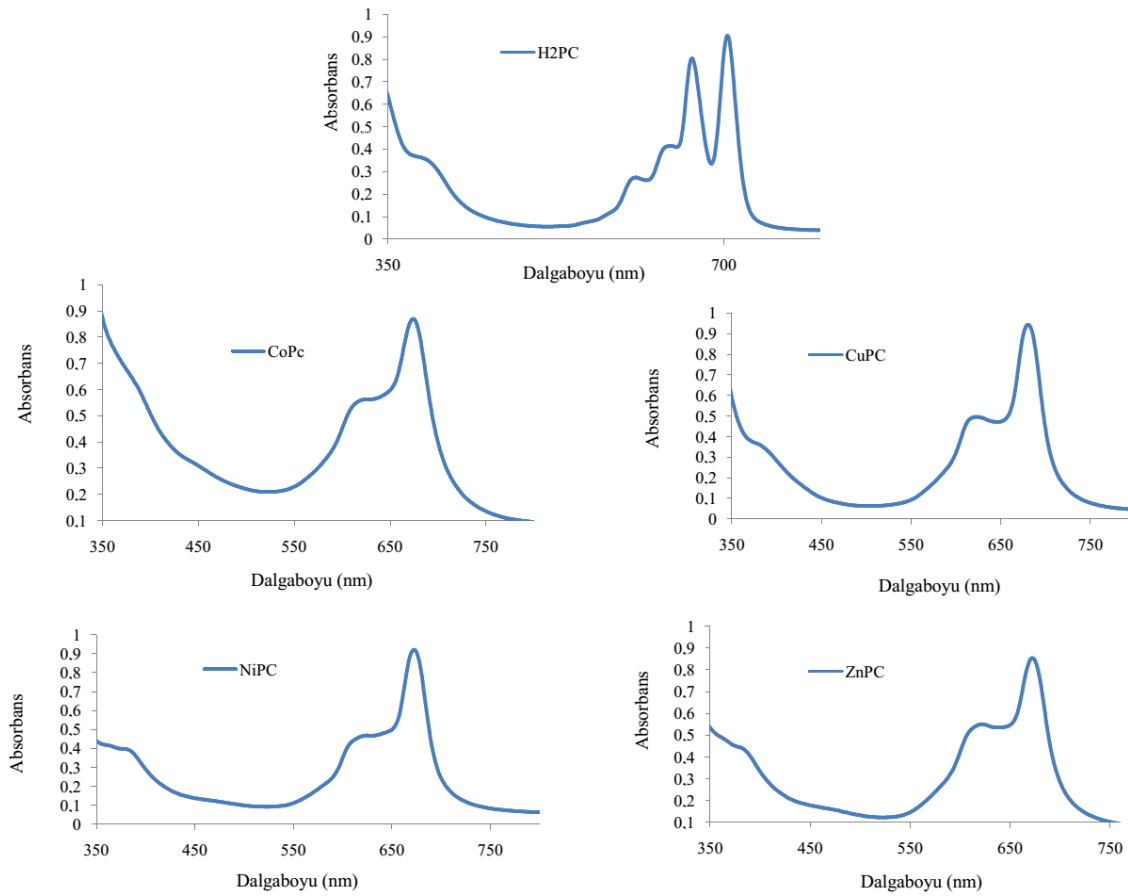
H_2Pc (**4**) Bileşiğinin infrared spektrumunda, (*E*)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akriloil)fenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin 2233 cm^{-1} 'de görülen nitril grubuna ait pik kaybolmuştur. Ayrıca H_2Pc (**4**) bileşiğinin infrared spektrumunda 3287 cm^{-1} 'de halka içi N-H grubuna ait pik ortaya çıkmıştır. Gözlemlenen bu farklılıklar (**3**) bileşiği üzerinden metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin sentezlendiğini desteklemektedir. Sentezi gerçekleştirilen kobalt(II) ftalosiyanın (**5**), bakır(II) ftalosiyanın (**6**), nikel(II) ftalosiyanın (**7**) ve çinko(II) ftalosiyanın (**8**) bileşiklerinin infrared spektrumları birbirine çok benzerdir. Her dört ftalosiyanın bileşiğinin infrared spektrumunda **3** bileşiğinin nitril grubuna ait 2233 cm^{-1} de görülen pikin kaybolması **3** bileşiği üzerinden bahsedilen metalli ftalosiyanın komplekslerinin elde edildiğini göstermektedir.

Ftalosiyanınlar oldukça büyük molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir ayrıca metanol gibi çözücülerde düşük çözünürlük göstermektedirler. Bu sebeplerden dolayı kütle spektrumları küçük molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor yorumlanmaktadır. Fragment analizi ile sonuç alınması büyük molekül ağırlıkları sebebiyle çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** bileşiklerinin MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında matriks olarak dihidroksibenzoikasit (DHB) kullanılmıştır (Göksoy vd; 2016). DHB bileşiğinin mol kütlesi 154.12 g/mol dür. Metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiği için kütle spektrumunda $m/z: 1917.99$ $[\text{M}+\text{DHB}]^+$ iyon piki gözlemlenmiştir ve bu değer (**4**) bileşiğinin teorik olarak hesaplanan mol kütlesi ile uyum içerisinde. Sentezi gerçekleştirilen kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) metaloftalosiyanınların (**5**, **6**, **7** ve **8**) teorik olarak hesaplanan mol kütleleri sırası ile 1819.74 ,

1979.82, 1818.41 ve 1982.21 g/mol dır. Bu bileşiklerin kütle spektrumları incelendiğinde kobalt(II) ftalosiyanın için m/z : 1969.23 [M+DHB-4H]⁺, bakır(II) ftalosiyanın için m/z : 1979.82 [M+DHB]⁺, nikel(II) ftalosiyanın için m/z : 1972.01 [M+DHB]⁺ ve çinko(II) ftalosiyanın için m/z : 1982.21 [M+H+DHB]⁺ moleküler iyon pikleri gözlemlenmiştir. Bu değerler sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin önerilen yapısını desteklemektedir.

Ftalosiyanın elektronik absorpsiyon spektrumları yaklaşık olarak 630-780 nm aralığında keskin bir Q bandı ve yaklaşık olarak 320-380 nm aralığında zayıf bir B (Soret) bandı olmak üzere iki kısma ayrılır. Her iki absorpsiyon

bandı $\pi-\pi^*$ geçişlerinden oluşur. Q bandı ftalosiyanın metal içerip içermediklerine dair bilgi edinmemize yardımcı olur. Metalli ftalosiyanlerde ftalosiyanın halkasında bulunan metal iyonu halka ile dört adet eşdeğer bağ yapar ve simetri D_{4h} olarak belirlenir ve bu simetriden dolayı Q bandı keskin bir pik olarak gözlemlenir (Mack vd; 2001). Metalsiz ftalosiyanlerde simetri D_{2h} olarak belirlenir ve simetrisinin düşmesi, Q bandının yarılarak iki eşit pik olarak gözlemlenmesine neden olur (Kobayashi vd; 2000). 4, 5, 6, 7 ve 8 Bileşiklerinin 25 °C’de DMSO içinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda kaydedilen elektronik absorpsiyon spektrumları Şekil 4’te görülmektedir.



Şekil 4. H2Pc (4), Co(II)Pc (5), Cu(II)Pc (6), Ni(II)Pc (7) ve Zn(II)Pc (8) Bileşiklerinin oda sıcaklığında DMSO içinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda kaydedilen UV-Vis spektrumları

Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin elektronik absorpsiyon spektrumunda Q band absorpsiyonları λ_{max} : 703 ve 666 nm’de ve B bandabsorpsiyonu ise λ_{max} : 388nm’de gözlemlenmiştir. Bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumunda 703 ve 666 nm civarında görülen yarılmış Q bandına sahip olması kavitesine herhangi bir metal iyonu bağlamadığını göstermektedir. Kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II)

metaloftalosiyanın (5, 6, 7 ve 8) elektronik absorpsiyon spektrumlarında sırasıyla 673, 679, 671 ve 672 nm’de gözlenen pikler ikiye yarılmamış keskin Q bandına aittir. B bandları kobalt(II) ftalosiyanın (5) için 382 nm’de, bakır(II) ftalosiyanın (6) için 380 nm’de, nikel(II) ftalosiyanın (7) için 379 nm’de ve çinko(II) ftalosiyanın (8) için 380 nm’de gözlemlenmiştir. 5, 6, 7 ve 8 Komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında tek ve keskin bir Q bandına sahip olması, metalli

ftalosyaninlerin D_{4h} simetrisi ve genel UV-Vis spektrumları ile uyumludur.

Paramanyetik kobalt(II) ve bakır(II) iyonlarını bulundurmaları sebebiyle **5** ve **6** numaralı ftalosyanin komplekslerinin proton ve karbon nükleer manyetik rezonans spektrumları alınamamaktadır (Değirmencioğlu vd; 2012). **(3)** Nolu bileşik üzerinden sentezlenen H_2Pc bileşiğinin **(4)** proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda metalsiz ftalosyaninin **(4)** halka içinde bulunan protonlarına ait sinyal, ölçümler esnasında hazırlanan çözeltilerin yüksek konsantrasyonlu olması ve bu konsantrasyonda molekülün muhtemel agregasyonu sebebiyle gözlenmemiştir (Değirmencioğlu vd; 2011). Bileşiğin 1H NMR spektrumunda beklediği gibi başlangıç **(3)** bileşiğinin 1H NMR spektrumundan çok farklı olmamakla birlikte aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.80-5.97 ppm aralığında, alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 3.71 ve 3.62 ppm'de gözlemlenmiştir. Nikel(II) ftalosyanin **(7)** bileşiğinin dötoro DMSO'da alınan proton nükleer manyetik rezonans spektrumunda kimyasal kayma değerleri aromatik protonlar için 7.85-6.05 ppm aralığı olarak, alifatik protonlar içinse 3.76 ppm ve 3.53 ppm olarak belirlenmiştir. Bu değerler aynı proton sayısına sahip çinko(II) ftalosyanin **(8)** için 7.72-6.15 ppm aralığı (ArH), 3.70 ppm (-OMe) ve 3.35 ppm (-OMe) olarak değişiklik göstermiştir. Proton nükleer manyetik rezonans spektrum sonuçları **4**, **7** ve **8** bileşiklerinin belirlenen yapıları ile uyum içerisindedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen hidroksil bileşiği **1**, ftalonitril bileşiği **3**, metalsiz ve metalli ftalosyanin kompleksleri **4**, **5**, **6**, **7** ve **8** orijinal bileşikler olup literatürde bulunmamaktadır. Ftalonitril bileşiği **3** üzerinden metalsiz, diamanyetik nikel(II) ve çinko(II) aynı zamanda paramanyetik kobalt(II) ve bakır(II) merkez metal iyonları içeren periferik tetra substitüe ftalosyanin kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm yeni bileşikler (**1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) Infrared, 1H NMR, ^{13}C NMR, MS, elektronik absorpsiyon spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen tüm kompleksler (**4**, **5**, **6**, **7** ve **8**) kloroform ($CHCl_3$), diklorometan (CH_2Cl_2), tetrahidrofur (THF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamid (DMF) gibi yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmektedir ve bu çalışmada tercih edilen dimetilsülfoksit (DMSO)

çözücüsü içerisinde agregasyon göstermemektedir. Bu durum sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen ftalosyanin komplekslerini farklı uygulama alanları için çalışılabilir kılmaktadır. Bu çalışma alanları için bir değerlendirme yapıldığında; hem kobalt(II) ftalosyanin (**5**) hem de bakır(II) ftalosyanin (**6**) bileşikleri için daha ileriki aşamalarda katalizör özellikleri incelenebilir ve ayrı bir çalışma olarak literatüre kazandırılabilir. Substitüe metalli ftalosyaninlerden çinko ftalosyaninler PDT için en uygun fotosensitizerlerden biridir. Ayrıca literatür incelendiğinde tetra substitüe metalsiz ftalosyaninlerin de fotodinamik terapi için fotosensitizer özelliklerinin incelendiği görülmektedir. Dolayısıyla metalsizftalosyanin (**4**) ve çinko(II) ftalosyanin (**8**) bileşikleri için daha ileriki aşamalarda fotosensitizer özelliklerinin incelenmesi üzerine farklı bir çalışma gerçekleştirilebilir ve sonuçların olumlu olması durumunda bu çalışma da literatüre kazandırılabilir.

Kaynaklar

- Ao, R., Kümmerl, L. and Haarer, D. (1995). Present limits of data storage using dye molecules in solid matrices. *Advanced Materials*, 7, 495-499, <https://doi.org/10.1002/adma.19950070522>
- Bekaroğlu, Ö. (1996). Phthalocyanines containing macrocycles applied. *Organometallic Chemistry*, 10, 605-622, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199610\)10:8<605::AID-AOC527>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199610)10:8<605::AID-AOC527>3.0.CO;2-U)
- Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., Akcay, H. T., Pişkin, M. and Durmuş, M. (2012). Azine-bridged binuclear metallophthalocyanines functioning photophysical and photochemical-responsive. *Dyes and Pigments*, 95, 330-337, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.05.010>
- Değirmencioğlu, İ., Bayrak, R., Er, M. and Serbest, K. (2011). New olefinic centred binuclear clamshell type phthalocyanines: design, synthesis, structural characterization, the stability and the change in the electron cloud at olefine-based symmetrical diphthalonitrile fragment by the combined application of UV-Vis electronic structure and theoretical methods. *Polyhedron*, 30, 1628-1636, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.03.039>
- Dini, D., Barthel, M., Schneider, T., Ottmar, M., Verma, S. and Hanack, M. (2003). Phthalocyanines and related compounds as switchable materials upon strong irradiation: the molecular engineering behind the optical limiting effect. *Solid State*

- Ionics*, 165, 289–303, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.046>
- Göksoy, B., Orman, E. B., Kuruca, H., Bulut, M., Durmuş, M. and Özkaya A. R. (2016). Mono and double decker lutetium phthalocyanines bearing iodine groups electrochemical and electrochromic properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 163, 927-936, <https://doi.org/10.1149/2.0421610jes>
- Kluson, P., Drobek, M., Kalaji, A., Zarubova, S., Krysa, J. and Rakusan, J. (2008). Singlet oxygen photogeneration efficiencies of a series of phthalocyanines in well-define d spectral regions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 267–273, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.06.003>
- Kobayashi, N., Muranaka, A. and Ishii, K. (2000). Symmetry-lowering of the phthalocyanine chromophore by a C₂ type axial ligand. *Inorganic Chemistry*, 39, 2256-2257, <https://doi.org/10.1021/ic9914950>
- Mack, J. and Stillman, M. J. (2001). Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and zindo calculations. *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, 993-1032, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00394-0)
- Mutlu, F., Pişkin, M., Canpolat, E. and Öztürk, Ö. F. (2020). The new zinc(II) phthalocyanine directly conjugated with 4-butylmorpholine units: synthesis, characterization, thermal, spectroscopic and photophysical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1201, 127169, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127169>
- Sarkı, G., Kantekin, H., Yalazan, H., Kahrıman, N., Bıyıklıoğlu, Z. and Serdaroğlu, V. (2019). Synthesis, characterization and electrochemical studies of metal-free and metallophthalocyanines containing two different chalcone units substituted on peripherally positions. *Journal of Molecular Structure*, 1196, 592-603. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.123>
- Ünlü, S., Yaraşır, M. N., Kandaz, M., Koca, A. and Salih, B. (2008). Synthesis, spectroscopy and electrochemical properties of highly soluble fluoro containing phthalocyanines. *Polyhedron*, 27, 2805-2810, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.05.036>
- Yongde, Y. and Zhenguo, J. (2006). Improved photoreceptor decay characteristics of vanadyl-phthalocyanine films annealed under magnetic field. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179, 348–350, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.09.005>

Nanopartikül kolemanit mineralinin ısı özellikleri ve uygulamada sağlayacağı kazanımlar

Thermal properties of nanoparticle colemanite mineral and its advantages in application

Sezai KUTUK*^{1,a}, Tuba KUTUK SERT^{2,b}

¹ Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Turgut Kıran Denizcilik Fakültesi, Gemi Makineleri İşletme Mühendisliği Bölümü, 53900, Rize

²Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 53100, Rize

• Geliş tarihi / Received: 19.11.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 15.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 30.12.2020

Öz

Kolemanit minerali (C-3 mm) ve öğütülmüş kolemanit mineralleri (C-75 µm ile C-45 µm tozları) Eti Maden Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğünden tedarik edildi. C-3 mm başlangıç malzemesi yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme işlemine tabi tutuldu. Akabinde bu malzeme mikronaltı boyutlu/nano boyutlu partiküller üretebilmek amacıyla ASTM standardındaki boyutu 25 µm olan bir elekten geçirildi (C-25 µm). C-3 mm mineralinin, C-75 µm tozunun, C-45 µm tozunun ve C-25 µm tozunun ısı özellikleri TermoGravimetri (TG)/Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı ile belirlendi. DTA ölçümünde, ilk ayrışma sıcaklığı C-3 mm minerali için 406°C'de yüksek şiddete sahip endotermik bir pik ile gözükürken, C-25 µm tozu için 388°C'de endotermik bir pik ile ortaya çıktı. Diferansiyel TG ölçümünde, ilk ayrışma sıcaklığı C-3 mm minerali için 403°C'de yüksek şiddete sahip dar endotermik bir pik ile belirdi ve C-25 µm tozu için de 388°C'de endotermik bir pik ile ortaya çıktı. Önceki bir çalışmada, C-75 µm, C-45 µm ile C-25 µm tozları Portland çimentolu betona farklı oranlarda ilave edilmiştir. Çalışma sonunda betonun basınç dayanımında belirgin bir artış gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bu bulguların nano boyutlu bor mineralleri ile alakalı mühendislik araştırmalarına ışık tutacağı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Bilyalı öğütme, Bor, Isıl özellik, Kolemanit minerali, Nanopartikül, TG/DTA

Abstract

Colemanite mineral (C-3 mm) and milled colemanite minerals (C-75 µm and C-45 µm powders) were obtained from Eti Maden Bigadic Boron Operation Directorate. The C-3 mm initial material was milled in a high-energy ball mill. This material was then sifted using a sieve with a size of 25 µm according to the ASTM standard (C-25 µm) for the purpose of producing submicron-sized/nano-sized particles. Thermal properties of the C-3 mm mineral, C-75 µm powder, C-45 µm powder and C-25 µm powder were examined using ThermoGravimetry (TG)/Differential Thermal Analysis (DTA) device. In DTA measurement, first decomposition temperature appeared with a high intensity endothermic peak at 406°C for the C-3 mm mineral and existed with an endothermic peak at 388°C for the C-25 µm powder. In Differential TG measurement, the first decomposition temperature seemed with a high intensity-narrow endothermic peak at 403°C for the C-3 mm mineral and occurred with an endothermic peak at 388°C for the C-25 µm powder. In a previous study, the C-75 µm, C-45 µm and C-25 µm powders have been added to Portland cement concrete at varying ratios. Based on the results obtained, it was noted that the compressive strength of concrete increases significantly. Such findings are thought to shed light on engineering research related to nano-sized boron minerals.

Keywords: Ball milling, Boron, Thermal property, Colemanite mineral, Nanoparticle, TG/DTA

*a Sezai KUTUK; sezai_kutuk@hotmail.com, sezai.kutuk@erdogan.edu.tr, Tel: (0464) 311 1071 (2647), orcid.org/ 0000-0002-0159-5953

^b orcid.org/ 0000-0003-1747-9946

1. Giriş

Bor elementi periyodik cetvelde IIIA grubunda yer almaktadır. Ancak genelde bir ametal elementi olarak kabul edilmesine rağmen, bazı metal özellikler de sergilemektedir. Bor doğada eser miktarda bulunur, fakat onun büyük bir çoğunluğu bor okso bileşiklerini (B-O bağları) ihtiva eden kolemanit, üleksit, tinkal ve benzeri gibi minerallerden elde edilmektedir. Türkiye rezerv açısından %73.2'lik bir pay ile dünya çapında zengin bor minerali yataklarına sahiptir (EtiMaden, 2013; Yunlu, 2016). Konuya ilişki olarak yalnızca Türkiye'de değil, dünyada da giderek Ar-Ge çalışmaları artmaktadır. Endüstrinin talep ettiği ürünler bakımından, araştırmacılar doğal boratlardan kolemanit minerali (dikalsiyum hegzaborat pentahidrat, $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü bu mineral, toz/sıvı deterjanlar, dezenfektan, kozmetik ürünleri, gübre, tarım ilacı, fotoğrafçılık kimyasalları, cam, tekstil tipi cam elyafı, sır ve emaye kaplamaları, naylon, metalürjik cüruflar, yağlayıcılar, nükleer santraller, miknatıs, süperiletken malzeme, aşırı yüksek sıcaklık seramiği, radyasyondan koruyucu malzeme, alev geciktirici malzeme, cam elyaf bazlı yalıtım malzemesi, ahşap koruma malzemesi, asfalt beton, borlu çimento, çimento betonu vb. gibi pek çok endüstriyel kullanım alanlarına sahiptir ve sahip olacaktır (Kutuk, 2017).

Son zamanlarda farklı ülkelerden bilim adamları, nano boyutlu malzemelerin mekanik, ısıl, elektriksel ve manyetik özelliklerinin daha iyi sonuçlar sergilediğini ifade etmektedir (Han vd., 2017; Shariatmadar ve Pakdehi, 2017). Bir malzemeyi iri taneli boyuttan küçük taneli boyuta indirgemek için pek çok yöntem vardır. Elbette maliyet hesabı dikkate alındığında, en cazip yöntemlerden birisi de yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme işlemidir (Alizadeh vd., 2015). Bu tip değirmende malzeme tekrar eden deformasyon-kırılma-soğuk kaynak mekanizması olan katıhal tepkime sürecine maruz bırakılmaktadır (Canakci vd., 2014).

Hem öğütülmüş hem de elenmiş kolemanit minerallerinin (C-75 μm , C-45 μm ve C-25 μm tozları) katkı malzemesi olarak beton yollara ilave edildiği bir çalışma (Kutuk-Sert, 2016) rapor edildi. Multidisipliner çalışmanın ilk aşamasında bu minerallerin partikül boyut dağılımı (PSD) ölçümleri, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri alındı. Sonuçta, en iyi ortalama partikül boyutuna sahip olan tozun C-25 μm olduğu ve onun değerinin (d_{50}) ise 8.111 μm olduğu belirlendi. Ayrıca, en küçük partikül

boyutuna sahip tozun C-25 μm olduğu ve onun değerinin (d_{min}) ise 316 nm (mikronaltı) olduğu tespit edildi. Çalışmanın son aşamasında, bu mineraller ağırlıkça %0 ila 5 oranlarda yol betonuna ilave edildi. Neticesinde, betonun basınç dayanımının %11 oranı ile önemli bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu artışın nedeni, C-25 μm tozunun mikronaltı partiküllere sahip olduğu için agrega-çimento hamuru ara yüzeyi arasındaki boşlukları daha iyi doldurarak daha kuvvetli bir aderans sağlandığı düşüncesine dayandırıldı.

C-75 μm , C-45 μm , C-25 μm tozlarının elementel ve kristal yapı özellikleri ile alakalı bir araştırma (Kutuk, 2017) yayımlandı. Araştırmada, Eti Maden Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğünden temin edilen iri taneli kolemanit minerali (C-3 mm), önce yüksek enerjili bilyalı bir değirmende öğütme işlemine tabi tutuldu ve daha sonra titreşimli elek sarma cihazında elendi (C-25 μm tozu). Tozda herhangi bir kirlenmenin olmadığı ve içindeki oksitli bileşen miktarının hemen hemen değişmediği saptandı. Ek olarak, C-25 μm tozunun ortalama kristalit boyutu 63.6 nm değeri ile nano boyuta (nanokristal) başarılı bir biçimde indirildi.

Kolemanit mineralinin ısıl özelliklerini bilmek, endüstri açısından önem arz eder. Çünkü malzemelere kolemanit katkısı yapılması ile onların ergime noktası, viskozitesi ve ısıl genişmesi azalır. Dolayısıyla onların ısıl direnci, mekanik dayanımı ve kimyasal stabilitesi artar (Akpınar vd., 2017). Malzemelerin ısıl direncinin yüksek olması, ısıl şoklara karşı malzemeyi kullanabilir hale getirmektedir. İşte bu yüzden, birçok endüstride özellikle %52'lik bir dilime sahip olan cam endüstrisinde bu tür malzemeler hummalı bir şekilde çalışılmaktadır (Yunlu, 2016).

Karayolu iklimsel değişikliklerden en çok etkilenen yapılardandır. Beton yollar açısından bakıldığında sıcak iklimlerde hidrasyon problemleri; ılıman ve yağmurlu iklimlerde ıslanma-kuruma döngüsüne bağlı olarak ortaya çıkan su hassasiyeti; soğuk iklimlerde ise donma-çözülme döngüsünün beraberinde getirdiği çatlama oluşumları en sık karşılaşılan problemlerdir. Bu bağlamda, farklı ısıl şartlara maruz bırakılmış betonların ısıl ve mekanik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada (Rios vd., 2018) yüksek sıcaklığın betonlar üzerinde önemli etkileri olduğu ortaya konulmuştur. Yine başka bir çalışmada (Barluenga vd., 2018) kendinden yerleşen betonlarda (SCC) sıcak-kuru iklim şartlarının ilk evre çimento hidrasyonunu hızlandırdığı ve poroziteyi artırdığı rapor edilmektedir.

Betonun sıcaklık etkisinin en fazla gözleendiği alan karayolu beton kaplama uygulamalarıdır. Diğer mühendislik yapılarında beton yüzeyi dış cephe kaplaması, sıva ve boya gibi uygulamalarla dış ortam etkenlerinden izole edilmektedir. Ancak yol yapısında durum tamamen farklıdır. Beton yüzeyi dış ortam etkilerine (sıcaklık değişimleri, yağış ve suya temas, don ve buzlanma etkileri ile tekerleğin yüzeye uyguladığı mekanik etkiler ve basınç değişimleri gibi) açıktır ve bu tür etkilerle doğrudan temas halindedir. Bundan dolayı beton yol uygulamaları önem teşkil eder. Beton yol plakları bunlar içerisinde en çok sıcaklık değişimlerinden etkilenmektedir. Beton yol gündüz ve gece sıcaklık değişimlerinde farklı davranışlar göstermektedir. Gündüz saatlerinde plağın üst yüzey sıcaklığı alt sıcaklığından daha yüksektir ve konkav davranış gösterir. Yani üst kısım genişlerken alt kısım büzülür. Gece saatlerinde ise plağın üst yüzey sıcaklığının alt yüzeyden daha düşük olması tam aksi bir durum ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Başka bir ifadeyle, üst kısmın büzülmesine karşılık alt kısım genişleyecek yani konveks şekil alacaktır. Bu durumun gündüz-gece döngüsü boyunca sürekli oluşması gerilmelerin artmasına ve dolayısıyla betonun deformasyonuna sebep olacaktır. Beton plağı köşelerinin de orta kısımla aynı zamanda ağır trafik yüklerine maruz kalması, beton plağın tamamını etkileyen yanal çatlaklar meydana gelmesine sebebiyet verecektir (Pancar ve Akpınar, 2016). Yapılmış olan bir araştırmada (Pancar, 2016) zeolit minerali değişik oranlarda beton yol numunelerine ikame edilerek plaka yüzey sıcaklığı belirlenmiştir. Zeolit ikamesiyle hem betonun basınç dayanımının %8 arttığı hem de yüzey sıcaklığının 50°C'den 38°C'ye düştüğü tespit edilmiştir.

Kolemanit minerali, nötron radyasyonundan koruyucu malzeme olması için betonda agrega olarak kullanımı ile ilgili bir makale yayımlandı (Lotti vd., 2019). Doğal borat halde ve B₂O₃ miktarı ağırlıkça %50.8 değerinde olan kolemanit minerali havanda öğütülerek homojen toz haline getirilmiştir. Agrega olarak kullanılan bileşiklerin içsel anizotropisinin ve hacimsel ısıl genişlemesinin, betonun yüksek sıcaklık davranışını kontrol etmede uygun olduğu ifade edilmiştir. Bu sebep ile kolemanit mineralinin ısıl elastik davranışı araştırılmış ve 25-325°C aralığındaki sıcaklığın fonksiyonu olarak çevre koşullarında hacimsel ısıl genişleme katsayısı (α) 4.5.10⁻⁵ K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık kaynaklı yapısal dönüşümler en az 250°C ve üzerinde imalat endüstrisinde ekonomik istikrarını etkileyebileceği için, kolemanit mineralinin (kristal

yapıda) kullanımında ısıl özelliğinin dikkate alınması tavsiye edilmiştir.

Beton yüksek sıcaklığı maruz kaldığı zaman, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel yapısı oldukça değişmektedir. Mikroyapısal değişikliklere sebep olan yüksek sıcaklık etkisinin sonucu olarak, beton dayanımını ve durabilitesini kaybeder. Beton dayanımındaki bozulma 200°C'nin altında oluşur, ancak 400°C'nin üzerinde çok daha önemlidir. Bu yüzden, yangına dayanıklı malzemeleri üretebilmek için yüksek sıcaklıklarda yüksek performans gösteren betona uygun agrega seçimine dikkat edilmelidir. Pomza agrega kaplanmış kolemanit minerali ile hazırlanan hafif betonlar üzerindeki yüksek sıcaklık (20-1000°C) etkisiyle alakalı bir araştırma rapor edildi (Salı Bideci, 2016). Kolemanit minerali katkılı numunelerin basınç dayanımında pozitif sonuçlar bulunmuş ve ayrıca maksimum basınç dayanımı 31.4 MPa değeri ile 200°C'deki %12.5 katkılı numunede gözlenmesine karşın, en düşük basınç dayanımı ise 11.2 MPa değeri ile 600°C'deki kontrol numunesinde elde edilmiştir.

Oranları %5 ve %10 olan mikron partikül boyutlu (C+53 μ m) ve nanopartikül boyutlu kolemanit mineralleri (C-25 μ m) katkısı yapılmış ılık karışım asfalt (WMA) kaplamaların düşük sıcaklık performansı, sünme rijitliği ölçümünden değerlendirilmiştir (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2020). %5C+53 μ m, %10C+53 μ m, %5C-25 μ m ve %10C-25 μ m katkılı karışımların sünme rijitlik değerleri 108 MPa, 106 MPa, 239 MPa ve 225 MPa'dır ve tüm değerler 300 MPa sınırının altında kaldığı için uygulama koşulunu sağlamaktadır. Bununla birlikte 113 MPa (Ref_adv) ve 150 MPa (Ref_b) değerlerine sahip kontrol karışımlarına göre mikron partikül boyutlu karışımların rijitlik değerleri daha azdır. Yani, ısıl çatlaklara karşı asfalt direncinin mikron boyutlu partikül ilavesi ile arttığı ve dolayısıyla uygulamada mikron partikül boyutlu kolemanit mineralinin kullanımının daha uygun olacağı belirtilmiştir.

Literatürde ısıl özellik açısından kolemanit minerali hakkında yeteri kadar bilgi olmasına rağmen, nanopartikül boyutlu ve nanokristal boyutlu kolemanit minerali hakkında benzeri sonuçlara rastlanmadı. Bu çalışmanın amacı, nano boyuta öğütülen kolemanit mineralinin ısıl özellikler üzerindeki etkisini araştırmaktır. Dahası ve önemlisi, elde edilen ölçümlerin mühendislik açısından bir değerlendirmesini yapmak ve irdelemektir.

2. Materyal ve metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan doğal/ham kolemanit mineralleri, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğünden tedarik edilmiştir. Bu mineraller, detayı daha önceki bir çalışmada (Kutuk, 2017) verilen C-3 mm, C-75 μm , C-45 μm boyutunda minerallerdir.

2.2. Metot

Toz teknolojisi açısından yapılan öğütme ile eleme işlemleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Ulaştırma Anabilim Dalı NanoBor ve Yol Üstyapı Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

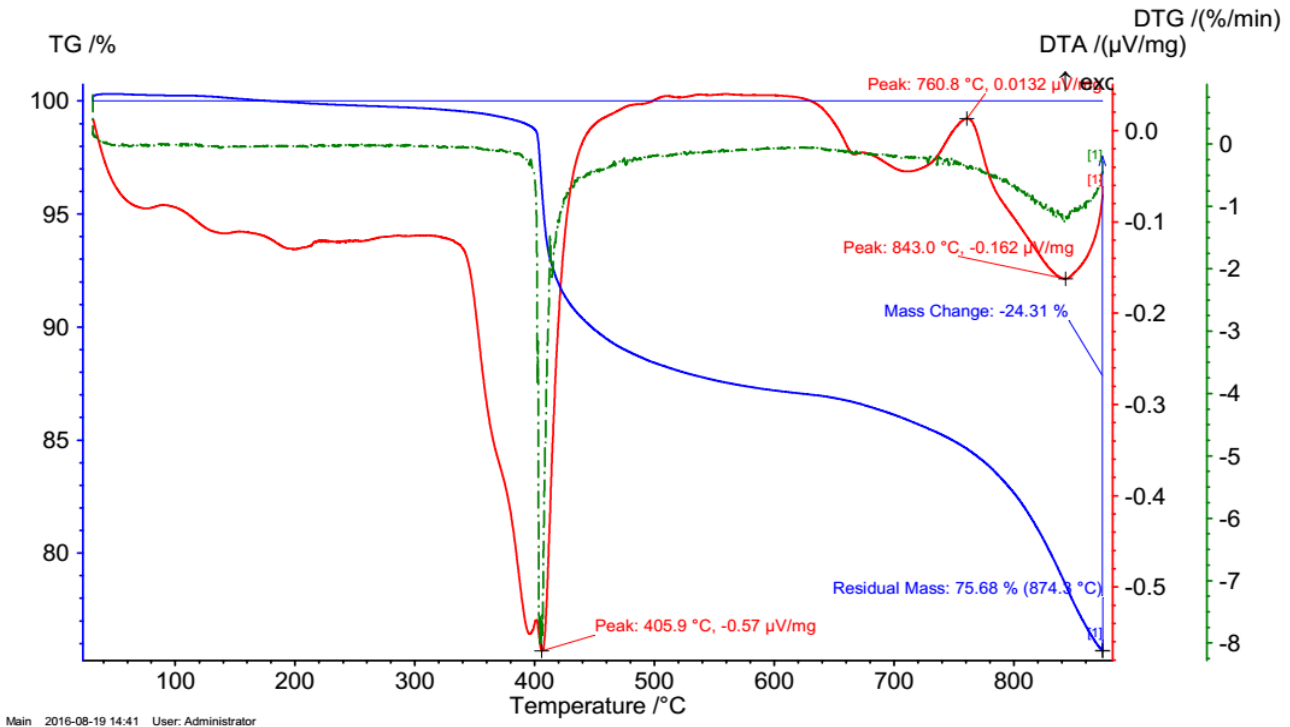
Nano boyutlu kolemanit üretebilmek amacıyla, iri taneli halde olan C-3 mm malzemesi düzlemsel yüksek enerjili bilyalı bir değirmende öğütme işlemine tabi tutuldu. Öğütme yöntemi ile ilgili ayrıntılı bilgi başka çalışmalarda (Kutuk, 2016; Kutuk ve Kutuk-Sert, 2017) mevcuttur.

Ultra ince taneli yani toz halde olan öğütülmüş malzeme, titreşimli sarsma cihazı kullanılarak 25 μm göz açıklıklı elekten elendi ve kolaylık açısından C-25 μm olarak etiketlendi. Eleme yöntemi ile alakalı detaylı bilgi başka bir araştırmada (Kutuk, 2017) mevcuttur.

Başlangıç malzemeleri ile öğütülmüş toza ait TermoGravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ölçümleri, simültane ısıl analiz cihazı (Netszch, model 'STA 449 F3 jüpiter') ile Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı Laboratuvarından sağlanmıştır. Bu laboratuvar TS EN ISO/IEC 17025 standardına ve AB 0403-T akreditasyon sertifikasına sahiptir. TG/DTA ölçümleri 25-1000°C sıcaklığında, 10°C/dk ısıtma hızı ve azot atmosferi şartlarında gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

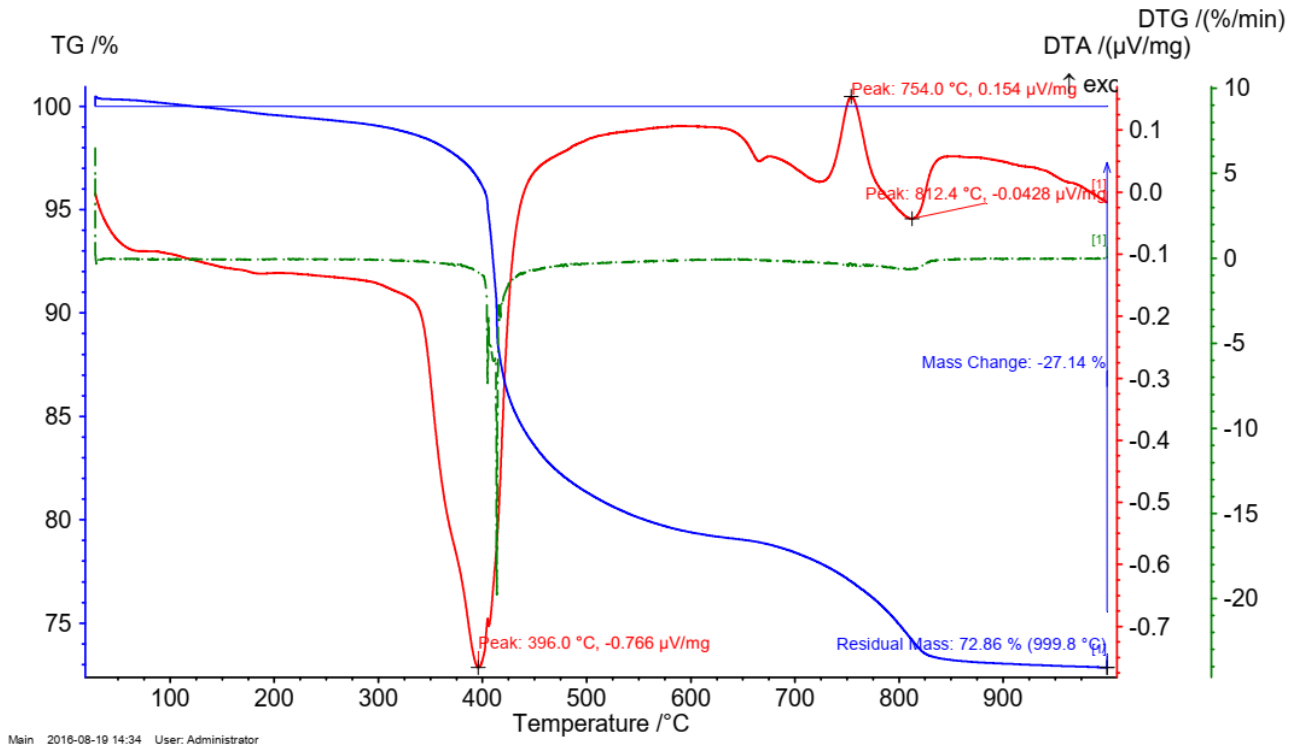
Başlangıç C-3 mm malzemesine ait TG/DTA eğrileri Şekil 1'de verilmektedir. C-3 mm malzemesinin TG (kütle değişimi) değeri 25-400°C'de %99'a, 400-500°C'de %89'a, 500-700°C'de %86'ya ve 700-900°C'de %75'e düştüğü görülmektedir. C-3 mm malzemesinin DTG (kütle değişimindeki fark) eğrisinde 403°C'de yüksek şiddete sahip dar bir pike rastlanmıştır. C-3 mm malzemesinin DTA eğrisinde 406°C'de yüksek bir tane endotermik pik ve 843°C küçük bir tane endotermik pik tespit edilmiştir. Burada 406°C'deki pik, kolemanitin karakteristik pik değeridir (Waclawska, 1997a). Bu verilere göre, 400°C civarında büyük bir ayrışmanın meydana geldiği anlaşılmıştır. Bunun nedeni, kristal yapıdan (saf kolemanit: $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) OH bağlarının kopmasıdır, yani H_2O kristalize suyun belli bir mol değerinin yapıdan uzaklaşmasıdır (Waclawska, 1997a, b).



Şekil 1. Başlangıç C-3 mm malzemeye ait TG/DTA eğrileri

Şekil 2, başlangıç C-75 μm tozun TG/DTA eğrilerini göstermektedir. TG, DTG ve DTA eğrileri analiz edildiğinde, C-75 μm tozun küçük bir farkla C-3 mm malzemesine ait eğriler ile aynı olduğu görülmektedir. Lotti vd. (2019) yapmış olduğu havanda öğütülmüş kolemanit mineralinin 25-500°C aralığındaki TG eğrileri, C-75 μm tozun TG eğrileri ile benzer davranış sergilemektedir. Birincisi, 50°C'nin üzerinde dehidrasyon sürecinin başlamasıdır. İkincisi, 275°C'de ağırlıkça yaklaşık %1 kaybın olmasıdır ve bunun nedeni x-ışını difraktometresi (XRD) ölçüm sonucuna göre H₂O-oksijen O_w yerinin artırılmış doluluğunun 1.0'den az olmasıdır, yani nem veya yüzeysel suya

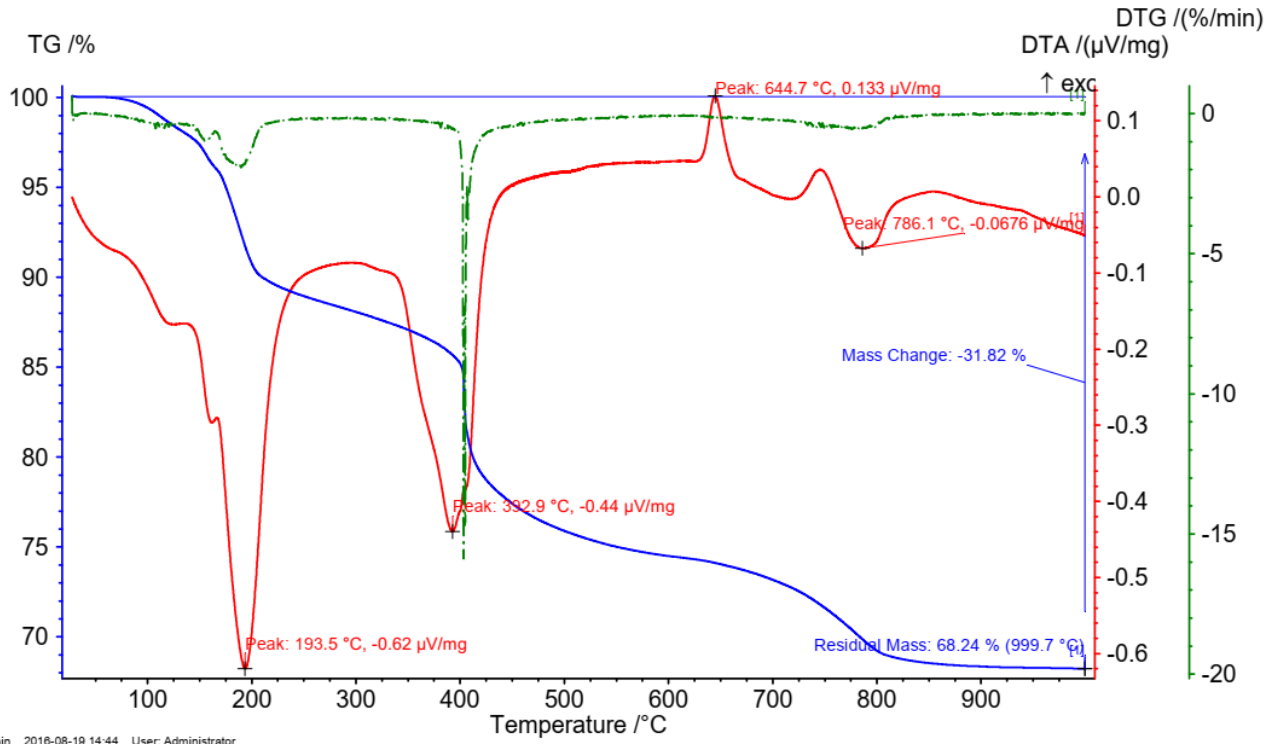
atfedilmektedir. Üçüncüsü, 325°C'de ağırlıkça yaklaşık %2 kaybın olmasıdır ve dehidrasyon olayı kolemanit mineralinin kristal örgü parametrelerini (*a* ve *c* azalırken, *b* arttı) ciddi derecede etkilemiştir. Bu durum oksitli bileşen analizinde verilen ağırlıkça %21.8 (5 mol) olan kristalize suyun (bu değer içeriği büyük olasılıkla 16.0 hidroksil gruplarından ve 5.8 H₂O moleküllerinden ibarettir) %2'lik miktarının kristal yapıdan ayrıştığı anlamına gelmektedir. Son olarak, 500°C'de ağırlıkça yaklaşık %23 kaybın olmasıdır ve bu durum kristalize suyun tamamının yapıdan ayrıştığını (anhidrit kolemanit) belirtmektedir.



Şekil 2. Başlangıç C-75 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri

Başlangıç C-45 μm tozun TG/DTA eğrileri Şekil 3'de verilmektedir. TG, DTG ve DTA eğrileri incelendiğinde, C-45 μm tozun büyük bir farkla C-3 mm malzemeye ait eğrilerinden oldukça farklı olduğu saptandı. Bu durumun tozun üretim

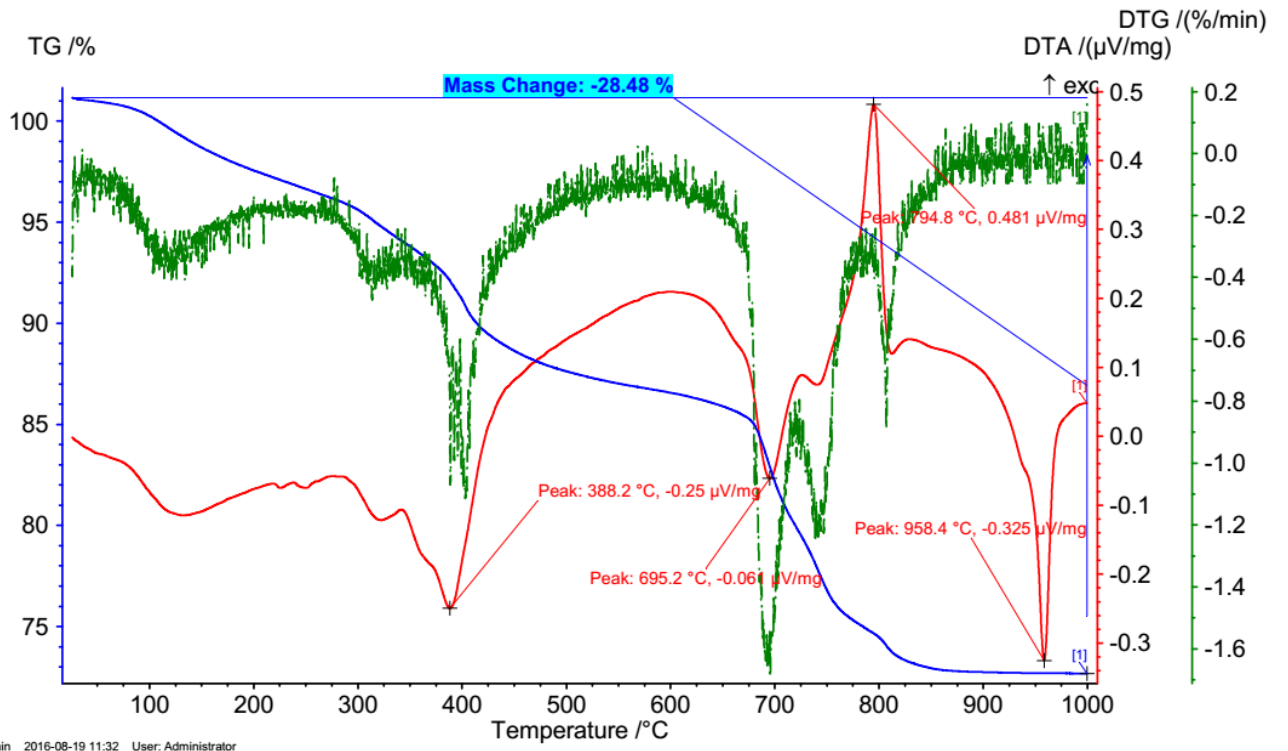
yöntemi ile alakalı olduğu ve ayrıca aşağıda açıklandığı gibi öğütülmüş C-25 μm tozunun durumu ile aynı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. Başlangıç C-45 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri

Şekil 4, öğütülmüş C-25 μm tozuna ait TG/DTA eğrilerini göstermektedir. Öğütülmüş C-25 μm tozuna ait TG değeri, 25-400°C'de %92'ye, 400-500°C'de %88'e, 500-700°C'de %82'ye ve 700-900°C'de %73'e düştüğü görülmektedir. C-3 mm malzemesi ile karşılaştırıldığı zaman, C-25 μm

tozuna ait TG değerleri daha küçüktür. Bu durum ilk başlarda daha etkindir. Başka bir deyişle, C-25 μm tozuna ilişkin kütle kaybı orta sıcaklıklarda daha fazla iken yüksek sıcaklıklarda azalış sergilemektedir.



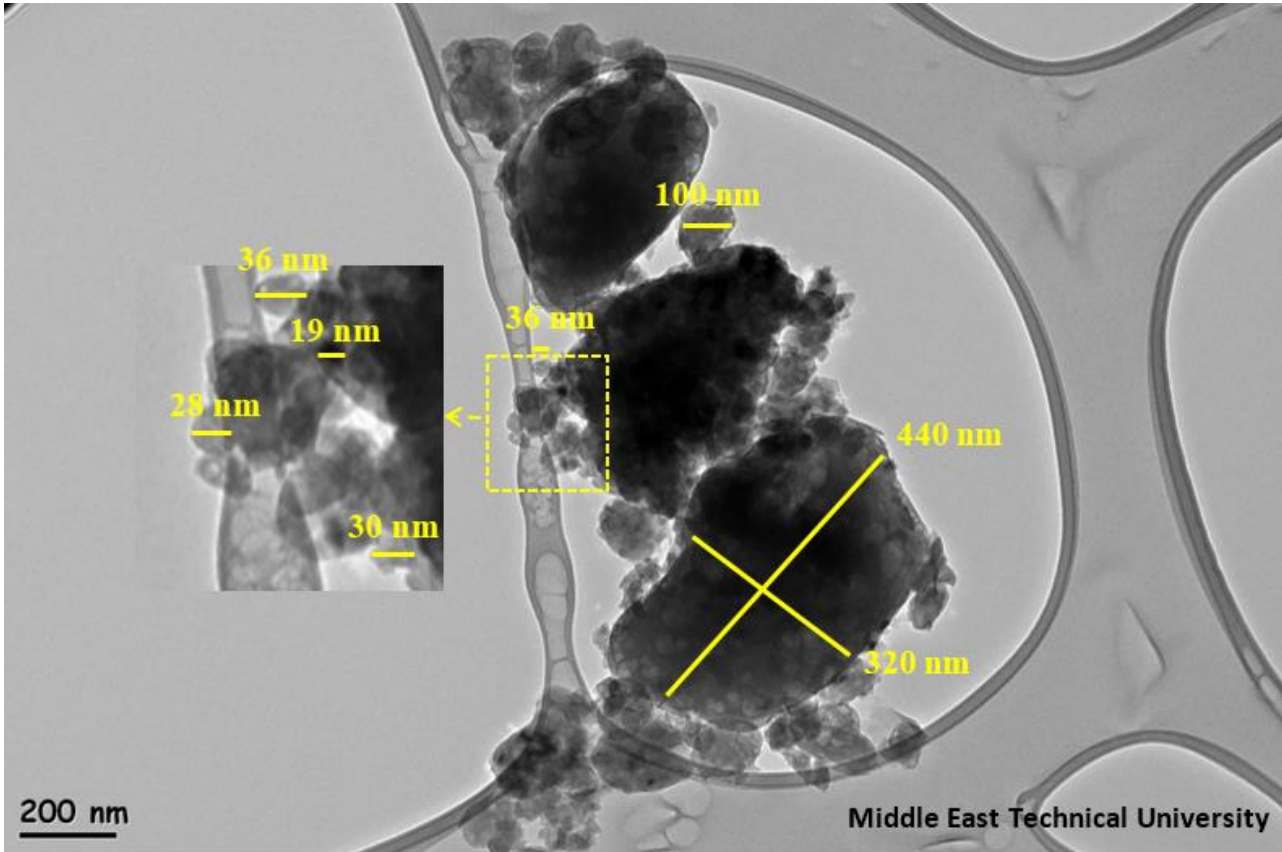
Şekil 4. Öğütülmüş C-25 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri

C-25 μm tozuna ait DTG eğrisinde 388°C 'de, 690°C 'de, 740°C 'de ve 810°C 'de dört tane pik vardır. C-3 mm malzeme ile mukayese edildiğinde, C-25 μm tozuna ait DTG eğrisindeki pik sayısının artmış olduğu görülmektedir. Ayrıca, C-3 mm malzemeye ait 403°C 'deki pik öğütme işlemi neticesinde 15°C azalarak 388°C 'ye düşmüştür. Böyle bir düşüş, başka bir çalışmanın (Uysal vd., 2016) neticesi ile uyumludur.

C-25 μm tozuna ait DTA eğrisinde 388°C 'de ve 695°C 'de endotermik pikler ve ayrıca 795°C 'de ekzotermik bir pik gözlemlenmiştir. C-3 mm malzemesi ile kıyaslandığında, C-25 μm tozuna ait DTA eğrisinde pik sayısının artmış olduğu saptandı. Ek olarak, C-3 mm malzemeye ait 406°C 'deki pikin öğütme işlemi neticesinde 18°C azalarak 388°C 'ye düştüğü belirlendi. Bu bulgu literatürdeki (Ma vd., 2013) mevcut bulgu ile örtüşmektedir. Borlu bir bileşik (MgB_2) yüksek enerjili bilyalı bir değirmende sentezlendiğinde öğütme zamanının artmasına bağlı olarak DTA eğrisindeki ana pikin hem sıcaklık değerinin

azaldığı hem de pik şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir.

PSD ve SEM analizlerine göre kolemanit mineralinin partikül boyutunda mikronaltı ölçeğe indirildiği (Kutuk-Sert, 2016) ve üstelik XRD analizine göre onun kristalit boyutunda nano ölçeğe indirildiği (Kutuk, 2017) daha önce yayınlanmıştır. Sunumu yapılan bir çalışmada (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2019) ise, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop (HR-TEM) görüntüsüne göre kolemanit mineralinin partikül boyutunda nano ölçek Şekil 5'te gösterildiği gibi gözlemlenebilmiştir. Böylece C-25 μm tozu ile 36 nm, 30 nm, 28 nm, 19 nm gibi 100 nm'nin altındaki partiküller (nanopartikül) elde edilmiş oldu. Son olarak bu çalışmada, TG/DTA verilerine göre kolemanit mineraline ait kristalize suyun sadece ayrışma sıcaklığının düştüğü değil, aynı zamanda miktarının da azaldığı belirlenmiştir. Kolemanit mineralinin sıcaklık parametresiyle alakalı mühendislik uygulamalarında bu durumun dikkate değer olduğu düşünülmektedir.



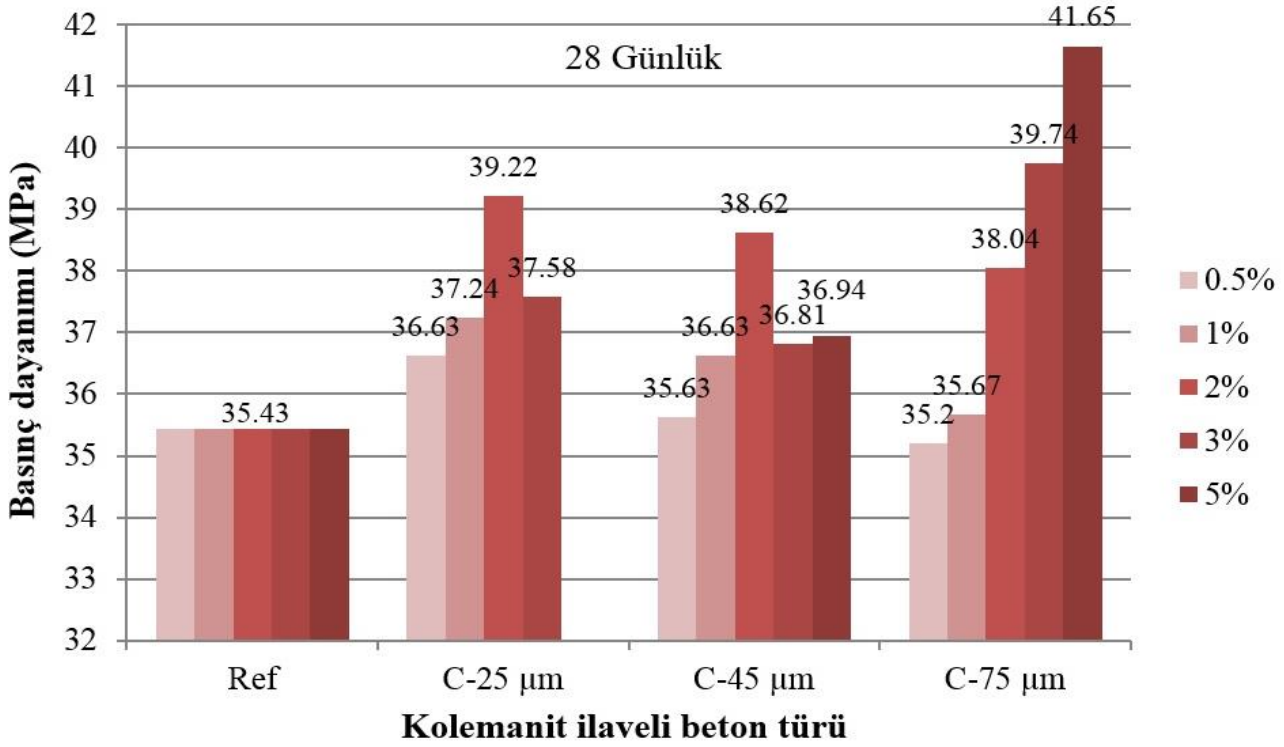
Şekil 5. Öğütülmüş C-25 μm tozuna ait HR-TEM görüntüsü

C-75 μm , C-45 μm ve C-25 μm tozları mineral katkı malzemesi olarak beton yol numunelerine ilave edilmiş ve böylece numuneler üretilerek basınç dayanımları değerlendirilmiştir. Detaylı bilgi başka bir çalışmada (Kutuk-Sert, 2016) rapor

edilmektedir. Şekil 6'da görüldüğü üzere, 28 günlük basınç dayanımları tüm kolemanit ilaveli numunelerde referans numuneye göre yüksektir. Bu sonuç uygulama açısından oldukça değerlidir. C-25 μm tozu ilaveli numunelerin basınç dayanımı

düşük yüzde oranları için daha büyük iken, yüksek yüzde oranları için ise daha küçüktür. Bunun sebebi önceki çalışmalarda C-25 μm tozunun mikronaltı partikül boyutuna (Kutuk-Sert, 2016), nanokristal yapısına (Kutuk, 2017) ve nanopartikül boyutuna (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2019) atfedilmektedir. Bu çalışmada ise, TG/DTA eğrileri sonucunda tespit edilen C-25 μm tozunun

bünyesindeki kristalize su miktarının daha az olmasına ve ayrıca onun ayrışma sıcaklığının daha düşük olmasına yorumlanabilir. Başka bir ifadeyle, öğütme işlemi neticesinde farklı ısıl özelliklere sahip olabileceğinden dolayı beton numunelere ilave veya ikame edilmeden önce, mineral katkı malzemesinin ısıl özelliklerinin incelenmesi faydalı olacaktır.



Şekil 6. Kolemanit ilaveli yol betonu numunelerinin 28 günlük basınç dayanımları (Kutuk-Sert, 2016).

Bu çalışmadan elde edilen bulgular ışığında, kolemanit minerali ilaveli beton yollarda soğuk ve sıcak iklim şartları hesaba katıldığı zaman, uzun periyotta sıcaklık değişiminden kaynaklı çatlak, su kaybı ve basınç, eğilme, yarmada çekme dayanım kayıpları gibi sorunların azalacağı düşünülmektedir. Kolemanit mineralinin α değerinin betonunun α değerinden daha küçük olmasından dolayı, bu fikre varıldı. Beton yollarda nanofiber mineral katkıların ısıl özellikleri 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarında doğrusal α ile ilişkisi bir araştırmada değerlendirilmiştir (Liu vd., 2018). Nanofiber mineral katkılı beton için α değeri regresyon analizinden $8.7.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($R^2=0.97$) olarak hesaplanmıştır. Bu değer yaklaşık %13.9 normal fiber katkılı betondan ve %28.7 donatısız betondan daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Başka bir deyişle, nanofiber mineral katkılı beton ısı deformasyonuna karşı direnmek için daha güçlü kapasiteye sahiptir. Ek olarak 50 donma-çözülme çevriminden sonra, nanofiber minerali katkılı beton numunelerinin basınç ve eğilme dayanımlarındaki

kayıplar sırasıyla %3.2 ve %1.9 normal fiber katkılı betondan daha az olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, nano katkılı minerallerin betonda donma-çözülme direncinin daha iyi olduğunu ortaya koymuş ve ayrıca bu çalışmadaki nanopartiküllere sahip C-25 μm tozunun benzer etki göstereceğini işaret etmektedir.

Zeolit minerali çeşitli oranlarda beton yol numunelerine ikame edilmiş ve numunelerin plaka yüzey sıcaklığı ölçülerek bir çalışmada tartışılmıştır (Pancar, 2016). Zeolit minerali ikamesiyle sadece betonun basınç dayanımının %8 arttığı değil aynı zamanda yüzey sıcaklığının 12°C düştüğü tespit edilmiştir. Mineral katkı kullanılması betonun ısı iletkenlik katsayısını düşürdüğü ve bu yüzden de beton yüzeyinde ısıl çatlakların azaldığı anlaşılmıştır. Pancar (2016)'ın basınç dayanımında bulmuş olduğu olumlu sonuç, bu çalışmanın basınç dayanımındaki olumlu sonuç ile örtüşmektedir. Buradan yola çıkarak kolemanit minerali katkısının beton yol numunelerindeki yüzey sıcaklığını düşüreceği ve dolayısıyla Şekil

6'da verilen C-25 μm ilaveli beton numunedeki %11'lik artışın ve C-75 μm ilaveli beton numunedeki %18'lik artışın ısı problemleri daha da azaltacağı beklenmektedir. Üstelik daha sıcak bölgelerde daha yüksek beton yüzey sıcaklığının olacağından dolayı, kolemanit minerali katkısı kullanımının daha da önem arz edeceği tahmin edilmektedir.

Öğütülmüş kolemanit minerali farklı oranlarda hafif beton numunelerine ikame edilmiş ve numunelerin 20°C, 200°C, 400°C ve 600°C'deki 28 günlük basınç dayanımları bir araştırmada incelenmiştir (Sallı Bideci, 2016). Tüm sıcaklıklarda basınç dayanımının kolemanit katkısı ile yükseldiği bulunmuştur. Basınç dayanımının sıcaklığın 200°C'ye kadar artışı ile iyileştiği, ancak 600°C'ye kadar artışı ile kötüleştiği belirlenmiştir. Beton numunelerin 20-1000°C aralığındaki TG/DTA eğrilerine göre, kolemanit katkılı numunelerde kütle kaybının daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu durum, kolemanit mineralinin ortamdaki su miktarını arttırmasına atfedilmiştir. Bu çalışmadaki öğütülmemiş C-3 mm malzemesinin ve öğütülmüş C-75 μm , C-45 μm , C-25 μm tozlarının TG/DTA eğrilerden ortama salınan su miktarının öğütme işlemi neticesinde değiştiğinin tespit edilmesi, beton numunelerin için seçilecek olan kolemanit mineraline dikkat edilmesi gerekliliğini açıkça göstermiştir. Örneğin, kütle kaybı C-3 mm malzemesi ve C-75 μm , C-45 μm , C-25 μm tozları için sırasıyla 200°C'de %0.2, %0.5, %10, %2.5 iken, 600°C'de ise %13, %21, %25, %13'tür.

Mikron ve nano boyutlu kolemanit mineralleri WMA karışımlara ilave edilmiş ve karışımların düşük sıcaklık performansı bir çalışmada irdelenmiştir (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2020). Düşük sıcaklık performansında ısı çatlaklara karşı asfalt direncinin mikron partikül boyutlu kolemanit minerali katkılı karışımlarda daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun olası nedenlerin birisi de büyük partikül boyutuna sahip mineralin yüksek ayrışma sıcaklığına sahip olmasına dayandırılmıştır. Yapılan yorum bu çalışmada tespit edilen partikül boyutu-ayrışma sıcaklığı ilişkisi ile şu şekilde doğrulanmaktadır: Kolemanit mineralin daha küçük boyuta indirgenmesiyle, ayrışma sıcaklığı DTG eğrisine göre 15°C ve aynı zamanda DTA eğrisine göre ise 18°C düşmüştür.

4. Sonuçlar

Bor mineralleri arasında en çok rağbet görenlerden birisi olan kolemanit, yeryüzünde bol miktarda bulunmaktadır. Bu yüzden kolemanit minerali pek

çok endüstri tarafından tercih edilmektedir. Bu çalışma sayesinde toz teknolojisi açısından farklı partikül boyutuna sahip kolemanit minerallerinin TG/DTA eğrileri incelenmiş ve aşağıda verilen bulgular elde edilmiştir.

- ✓ C-3 mm malzeme ile C-75 μm tozuna ait TG/DTA eğrilerinin davranışı yaklaşık aynıdır, yani ısı özellikleri benzerdir.
- ✓ C-3 mm malzemeye ait TG/DTA eğrileri, C-45 μm ve C-25 μm tozlarına ait TG/DTA eğrilerine göre oldukça farklıdır. Bu sonuç, nano boyut için yapılan öğütme ve eleme işlemleri ile ısı özelliğinin değiştiğini göstermiştir.
- ✓ C-25 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri ile diğerleri kıyaslandığında, eğrinin davranışı üzerine fark C-25 μm tozu için daha fazladır. Nedeni, üretim yöntemi esnasındaki mekaniksel işlemler neticesinde C-25 μm tozunun nanopartikül boyuta indirgenmesine dayandırılabilir.
- ✓ Öğütülmüş C-25 μm tozu ile ayrışma sıcaklığı düşmüştür ve kristalize su miktarı azalmıştır. Daha önce yayımlanan bir çalışmada tespit edilmiş olan düşük yüzde oranında yüksek basınç dayanımı elde edilmesinin bir sebebi, bu netice ile izah edilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 2014.109.03.01 numaralı proje ile maddi olarak desteklenmiştir. Başlangıç malzemelerini temin eden Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne teşekkürlerimizi sunarız. Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakemlere teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Akpınar, S., Evcin, A. and Ozdemir, Y. (2017). Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body. *Ceramics International*, 43(11), 8364–8371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.178>
- Alizadeh, M., Sharifianjazi, F., Haghshenasjazi, E., Aghakhani, M. and Rajabi, L. (2015). Production of nanosized boron oxide powder by high-energy ball milling. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45(1), 11–14. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.797438>
- Barluenga, G., Giménez, M., Sepulcre, A. and Palomar, I. (2018). Effect of full scale pumping at early age and on hardened microstructure and properties of SCC with fly ash in hot-dry curing conditions. *Construction and Building Materials*,

- 191, 1128–1138. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.110>
- Canakci, A., Varol, T., Cuvalci, H., Erdemir, F., Ozkaya, S. and Yalcin, E. D. (2014). Synthesis of novel CuSn10-graphite nanocomposite powders by mechanical alloying. *Micro and Nano Letters*, 9(2), 109–112. <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0715>
- Eti Maden İşlemleri Genel Müdürlüğü (2013). *Faaliyet Raporu: Bor kullanım alanları*. Erişim adresi http://www.sp.gov.tr/upload/xSPRapor/files/DnB8S+Eti_Maden_13_FR.pdf
- Han, W., Ma, Z., Liu, S., Ge, C., Wang, L. and Zhang, X. (2017). Highly-dispersible boron nitride nanoparticles by spray drying and pyrolysis. *Ceramics International*, 43(13), 10192–10200. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.045>
- Kutuk-Sert, T. (2016). Stability analyses of submicron-boron mineral prepared by mechanical milling process in concrete roads. *Construction and Building Materials*, 121, 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.156>
- Kutuk, S. (2016). Influence of milling parameters on particle size of ulexite material. *Powder Technology*, 301, 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.020>
- Kutuk, S. (2017). Öğütülmüş nano boyutlu kolemanit mineralinin elementel ve kristal yapı özellikleri. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 303–313. <https://dergipark.org.tr/pub/erzifbed/issue/32383/334656>
- Kutuk, S. and Kutuk-Sert, T. (2017). Effect of PCA on nanosized ulexite material prepared by mechanical milling. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(11), 4801–4809. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2643-7>
- Kutuk, S. and Kutuk-Sert, T. (2019). TEM analysis of submicron colemanite mineral prepared with mechanical milling process. *4th International Conference on Civil Environmental Geology and Mining Engineering* (pp.714–720). Trabzon.
- Kutuk, S. and Kutuk-Sert, T. (2020). An examination of nanoparticle colemanite mineral added warm mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 243, 118252. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118252>
- Liu, J., Chen, H., Guan, B., Liu, K., Wen, J. and Sun, Z. (2018). Influence of mineral nano-fibers on the physical properties of road cement concrete material. *Construction and Building Materials*, 190, 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.025>
- Lotti, P., Comboni, D., Gigli, L., Carlucci, L., Mossini, E., Macerata, E., Mariani, M. and Gatta, G. D. (2019). Thermal stability and high-temperature behavior of the natural borate colemanite: An aggregate in radiation-shielding concretes. *Construction and Building Materials*, 203, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.123>
- Ma, Z., Liu, Y., Cai, Q., Jiang, H. and Yu, L. (2013). Excellent Jc in the low-temperature sintered MgB2 superconductors consisted of uncompleted MgB2 phase and residual Mg. *Materials Chemistry and Physics*, 141(1), 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.027>
- Pancar, E. B. (2016). Beton yol kaplamalarının yüzey sıcaklıklarının düşürülmesi için çözümler. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 4(4), 285-291. <https://dergipark.org.tr/pub/gujsc/issue/45198/565995>
- Pancar, E. B. and Akpınar, M. V. (2016). Temperature reduction of concrete pavement using glass bead materials. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 10(1), 39–46. <https://doi.org/10.1007/s40069-016-0130-2>
- Ríos, J. D., Cifuentes, H., Leiva, C., García, C. and Alba, M. D. (2018). Behavior of High-Strength Polypropylene Fiber-Reinforced Self-Compacting Concrete Exposed to High Temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(11), 04018271. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002491](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002491)
- Sallı Bideci, Ö. (2016). The effect of high temperature on lightweight concretes produced with colemanite coated pumice aggregates. *Construction and Building Materials*, 113, 631–640. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.113>
- Shariatmadar, F. S. and Pakdehi, S. G. (2017). Synthesis and characterization of aviation turbine kerosene nanofuel containing boron nanoparticles. *Applied Thermal Engineering*, 112, 1195–1204. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.015>
- Uysal, T., Mutlu, H. S. and Erdemoğlu, M. (2016). Effects of mechanical activation of colemanite (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O) on its thermal transformations. *International Journal of*

Mineral Processing, 151, 51–58.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.04.006>

Waclawska, I. (1997a). Thermal behaviour of mechanically amorphized colemanite: I. Thermal decomposition of ground colemanite. *Journal of Thermal Analysis*, 48(1), 145–154.
<https://doi.org/10.1007/BF01978974>

Waclawska, I. (1997b). Thermal behaviour of mechanically amorphized colemanite: II. Internal structure reconstitution processes of ground colemanite. *Journal of Thermal Analysis*, 48(1), 155–161.
<https://doi.org/10.1007/BF01978975>

Yunlu, K. (2016). *Bor Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları* (First ed.). Ankara: BOREN.

Polipropilen esaslı meltblown nonwoven kumaşların üretim koşullarının değiştirilmesi ile bazı özelliklerinin incelenmesi

Investigation of some properties of polypropylene based meltblown nonwoven fabrics by changing the production conditions

Utkay DÖNMEZ^{*1,a}, Murathan SEVİM^{1,b}, Hacer NOZOĞLU^{1,c}, Cuma Yaşar NACAR^{1,d}, Doğan AKGÜL^{1,e}, Abdulkadir ERSOY^{1,f}

¹ Teknomelt Teknik Mensucat San. ve Tic. A.Ş. OSB 1. Cad No:12 Onikişubat,46100, K.Maraş

• Geliş tarihi / Received: 12.02.2020

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 25.11.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 30.12.2020

Öz

Polipropilen meltblown kumaşlar, sahip oldukları özellikleri sayesinde sorbent, filtrasyon, hijyen ve diğer sektörlerdeki kullanımları her geçen gün artmaktadır. Meltblown üretimdeki proses çeşitliliğinin getirdiği avantajlar sayesinde gramaj, kalınlık, mukavemet, hava geçirgenliği, yağ emicilik gibi fiziksel özelliklerde farklı değerler elde edilebilmektedir. Aynı gramajdaki meltblown kumaşlar, farklı kalınlık veya farklı mukavemet değerlerinde üretilebilmektedir. Bu durum, meltblown kumaşlara büyük bir kullanım avantajı sağlamaktadır. Bu çalışmada, 29 m/dk belt hızı ve 29 rpm pompa devrinde üretilen meltblown kumaşların fiziksel özelliklerinin, blower sıcak hava devri, belt-kalıp mesafesi, blower sıcaklığı, polimer erime sıcaklığı ve belt hava emiş devri gibi meltblown üretim parametrelerine bağlı olarak nasıl değiştiği izlenmiştir. Meltblown kumaşların mukavemet, hava geçirgenliği, yağ absorplama ve filtrasyon verimliliği testleri uygulanmış ve sonuçları analiz edilmiştir. Üretim parametrelerinde gerçekleştirilen değişimler, meltblown kumaşların performanslarını etkilemiştir. Yağ emilim değeri %115-1451 aralığında, hava geçirgenlik değeri 417-668 l/m²/sa aralığında ve filtrasyon verimliliği değeri ise %20.11-%30.63 aralığında tespit edilmiştir. Test sonuçlarına göre en iyi performans gösteren kumaşların üretim parametreleri, ilgili kullanım alanları için referans olarak önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Meltblown, Performans testleri, Üretim parametreleri

Abstract

Polypropylene meltblown fabrics, thanks to their properties, their use in sorbent, filtration, hygiene and other sectors are increasing day by day. Thanks to the advantages of the process variety in meltblown production, different values can be obtained in physical properties such as weight, thickness, strength, air permeability and oil absorption. Meltblown fabrics of the same weight can be produced with different thickness or different strength values. This gives a great advantage to meltblown fabrics. In this study, it was observed how the physical properties of meltblown fabric produced at 29 m / min belt speed and 29 rpm pump speed change depending on meltblown production parameters such as blower hot air, belt-mold distance, blower temperature, polymer melting temperature and belt air suction. Strength, air permeability, oil absorption and filtration efficiency tests were applied to the Meltblown fabrics and the results were analyzed. Changes in production parameters affected the performance of meltblown fabrics. Oil absorption value was determined between 115-1451%, air permeability between 417-668 l / m² / hr, and filtration efficiency value between 20.11% -30.63%. The production parameters of the best performing fabrics according to the test results are proposed as reference for their respective usage areas.

Keywords: Meltblown, Performance tests, Production parameters

*a Utkay DÖNMEZ; utilers@gmail.com, Tel: (0344) 257 91 19, orcid.org/0000-0003-3847-4773

^b orcid.org/0000-0002-8269-4039

^c orcid.org/0000-0001-7731-0366

^d orcid.org/0000-0002-6899-3665

^e orcid.org/0000-0003-1747-2509

^f orcid.org/0000-0003-2471-2240

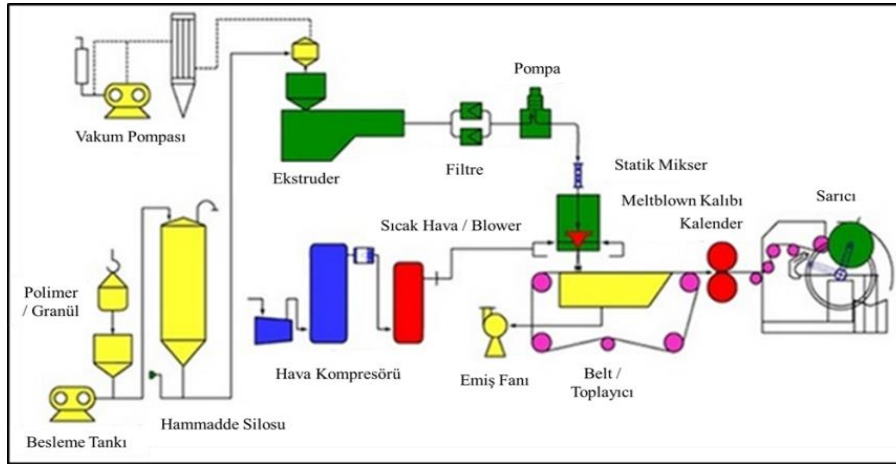
1. Giriş

Polipropilen (PP), termoplastik polimerlerin kullanımının uygun olduğu üretim yöntemlerinde kullanılan en yaygın polimerdir. Düşük maliyetli olmasının yanı sıra bertaraf edilebilmesi (termik santrallerde yakılabilmesi) veya tekrar kullanılabilir olması PP polimerini, nonwoven sektöründe tercih edilen ve en yaygın kullanılan polimer haline getirmiştir (Zhang vd., 2002; Dutton, 2008; Duran ve Perinçek, 2010; Dönmez vd., 2019a).

Meltblown (eriyik üfleme) yöntemi, eriyik haldeki polimerin, sıcak ve yüksek hava basıncına maruz bırakılması ile oluşan liflerin bir araya getirilmesi ile elde edilen bir nonwoven üretim yöntemidir. Kumaş üretiminin çok kısa sürmesi, masterbatch veya sıvı kimyasallar ile kumaş özelliklerinin geliştirilebilmesi gibi avantajları sebebiyle meltblown kumaş üretim yöntemi tercih edilen bir yöntem olmuştur (Subbiah vd., 2005; Dönmez vd., 2019a). Günümüzde meltblown yöntemi mikrolif üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Meltblown kumaşlar, geniş yüzey alanı, yumuşaklık, gözenekli ve mikro yapılarından kaynaklanan özellikleri nedeniyle benzersiz malzemelerdir (Mukhopadhyay, 2002; Russell, 2007; Hegde ve Bhat, 2010). Bu kumaşlar filtrasyon, akustik yalıtım, hijyen, sorbent ve

kompozit ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Demiröz Gün vd., 2011; Duran ve Duran, 2013). Üretilen liflerin mukavemetleri düşüktür. Lif çapları, lif boyunca ve lifler arasında büyük değişiklikler göstermektedir (Hassan vd., 2013; Lalagiri vd., 2013; Duran vd., 2013; Dönmez vd., 2019a).

Meltblown üretim yönteminde öncelikle polimer ekstruderde eritilmekte, filtrasyon adımlarından geçmekte ve sonra bir pompa ile lif çekim başlıklarına gelmektedir. Burada düzeden püskürtülen erimiş polimer direkt olarak düze ağzında yüksek hızdaki sıcak havaya maruz kalmaktadır (Horrocks ve Anand, 2000). Bu şekilde lif hava karışımı oluşmaktadır. Erime şartlarına, lif şekline ve sıcaklığa bağlı olarak lif çekimi 6000-30000 m/dk hızda hava ile gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıkta lifleri çekmek için hava sıcaklığı liflerin erime sıcaklığına göre ayarlanır (Albrecht vd., 2003). Daha sonraki aşamada soğuk hava uygulanır. Soğuk hava sıcak hava ile karışır ve polimer katılaşır. İncelen lifler en son aşama olarak alt tarafta bulunan toplayıcı üzerine düşerek nonwoven oluştururlar (Albrecht vd., 2003; Mukhopadhyay ve Ramakrishnan, 2008). Meltblown yönteminin şematik olarak görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir (Srinivas vd., 2005).



Şekil 1. Meltblown Kumaş Üretim Makinesi Şematik Gösterimi (Srinivas vd., 2005)

Eriyik üfleme yöntemi ile üretilen meltblown kumaşların performansına blower ısı ve blower hava hızı, kalıp fiziksel özellikleri ve kalıp sıcaklığı, polimer erime sıcaklığı, besleme pompa devri, belt- kalıp arası mesafe parametreleri etki etmektedir (Dutton 2008; Bin vd., 2016; Xiao vd., 2019; Dönmez vd., 2019b).

Kalıptan çıkan polimer eriyiği, toplayıcıya ulaşana kadar blower havasının etkisiyle çekime uğrar ve en zayıf anında koparak lif oluşumunu gerçekleştirir. Burada life uygulanan kuvvet, blower tarafından oluşturulan havanın hızı ve havanın sıcaklık değeridir. Polimere uygulanan kuvvet için birim alana uygulanan kuvvet ifadesi ile alanda biriken polimer miktarı önem kazanmaktadır (Ward, 2001; Albrecht vd., 2003;

Bhat vd., 2009) Polimer miktarı az ise polimere uygulanı kuvvet ters orantılı şekilde artacaktır, polimer miktarı çok ise birim polimere uygulanacak kuvvet miktarı azalacaktır (Ward, 2001; Bhat vd., 2009; Han vd., 2013; Wei, 2018).

Blower havasının sıcaklığı ise polimer eriyiğine uygulanan kuvvete doğrudan etkilidir. Eriyik polimere açılmal bir kuvvet uygulayarak akışkan haldeki polimeri daha soğuk ortama sürükleyen blower havası, polimer eriyiğine çekim uygulayarak kalıptan uzaklaştırmaktadır. Bu aşamada lif oluşumu gerçekleşmektedir. Kalıptan sonraki süreçte blower havası ile liflere çekim işlemi uygulanarak elde edilen lifin ve kumaşın fiziksel özelliklerinde değişiklikler oluşturulabilmektedir (Ellison vd., 2007; Dutton, 2008; Uppal vd., 2013, Han vd., 2013).

Meltblown kumaşlar, hava filtreleme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membranlı yapılarda destek malzemesi olarak da meltblown kumaşlar kullanılabilir. Bahsedilen fonksiyonların yanı sıra, düşük maliyetleri onları birçok uygulama için cazip kılmaktadır (Doğan, 2006). Tek kullanımlık ürünlerin tüketimindeki artış, nüfustaki artış, daha yüksek performans / maliyet oranı gibi sebepler, dokuma olmayan filtreleri, cazip hale getirmiştir (Kaynak ve Değirmenci, 2010). Bir filtrenin

performansını etkileyen yapısal parametreler lif çapı ve geometrisi, yüzey alanı, gözeneklilik, yüzey yapısı, kumaş kalınlığı ve yoğunluğu, birim alan başına hacim ve kütleler (Duran vd., 2013).

Bu çalışmada meltblown üretim tekniğinde kumaş yapısı üzerine etkili olan kalıp-belt mesafe, blower devri, blower hava sıcaklığı, polimer erime sıcaklığı, belt (suction) hava emiş devri parametreleri incelenmiştir. Diğer üretim parametreleri sabit tutulmuştur.

2. Materyal ve metod

2.1. Materyal

Meltblown kumaş üretimi için MFI değeri 1200 g/10 dk olan polipropilen (PP) kullanılmıştır.

2.2. Metod

2.2.1. Polipropilen meltblown nonwoven üretimi

Meltblown nonwoven kumaş üretimleri, Teknomelt Teknik Mensucat San. Ve Tic. A.Ş. firmasında gerçekleştirilmiştir. Meltblown kumaşlar 160 cm eninde ve 30 g/m² olarak üretilmiştir. PP esaslı meltblown nonwoven üretimleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Meltblown nonwoven üretim parametreleri

Numuneler	Belt-Kalıp Mesafe (cm)	Blower Sıcak Hava Devri (rpm)	Blower Hava Sıcaklığı (°C)	Polimer Erime Sıcaklığı (°C)	Belt Hava Emiş Devri (rpm)	Kalıp Sıcaklığı (°C)	Polimer Besleme Pompa Devri (rpm)	Belt Hızı (m/dk)			
MBTAS-1	40	1750	275	260	300	265	23	29			
MBTAS-2	45										
MBTAS-3	50										
MBTAS-4	40	1800									
MBTAS-5	45										
MBTAS-6	50										
MBTAS-7	40	1850									
MBTAS-8	45										
MBTAS-9	50										
MBTAS-10	40	1750									
MBTAS-11	45										
MBTAS-12	50										
MBTAS-13	40	1800							285	265	400
MBTAS-14	45										
MBTAS-15	50										
MBTAS-16	40	1850									
MBTAS-17	45										
MBTAS-18	50										

2.2.2. Meltblown nonwoven kumaşların değerlendirme yöntemleri

Hazırlanan meltblown kumaş numuneleri 20 ± 2 °C sıcaklıkta ve %65 ± 2 nem oranında 24 saat süresince kondisyonlanmıştır. Bu süre sonunda meltblown kumaş performans parametreleri incelenmiştir.

2.2.2.1. Gramaj dağılım analizi

Üretimi gerçekleştirilen meltblown kumaşların, EDANA-NWSP 130.1.R0 (15)-Birim Alan Başına Kütle yöntemine göre gramajları hesaplanmış ve standart sapmaları incelenmiştir.

2.2.2.2. Mukavemet analizi

Nonwoven kumaşlar, makine (MD) yönü ve makine eni (CD) yönündeki kopma dayanımı ve %-uzama değerleri Dokusuz Yüzeylerin Kopma Dayanımı ve Uzaması (Strip Metodu) (EDANA-NWSP 110.4.R0 (15)) yöntemine göre test edilmiştir. Testler, Teknomelt Arge Merkezinde bulunan ZwickRoell 0.5 kN cihazı ile yapılmıştır.

2.2.2.3. Yağ ve yağ sıvılarının emiliminin analizi

Üretimi gerçekleştirilen meltblown kumaşların EDANA-NWSP 130.1.R0 (15)-Birim Alan Başına Kütle yöntemine göre gramajları ve standart sapmaları değerleri belirlenmiştir. İlk tartımı ve yağ emdirildikten sonraki son tartımı alınan numuneler, EDANA-NWSP 010.4.R0 (15)- Yağ ve Yağ Sıvılarının Emiliminin Değerlendirilmesi yöntemine göre içlerine hapsedtikleri yağ miktarları ve standart sapma değerleri denklem-1'e göre belirlenmiştir. Kullanılan yağ ise 10*40 olarak bilinen motor yağıdır.

$$\% \text{ Yağ Emicilik Oranı} = \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) * 100 \quad (1)$$

2.2.2.4. Hava geçirgenlik analizi

Meltblown nonwoven kumaşların hava geçirgenlik değeri EDANA- NWSP 070.1.R0 (15) Hava Geçirgenliği test standardına göre belirlenecektir. Standartta göre, 20 cm² numune tutucu ve 196 Pa basınç altındaki hava geçiş miktarını tespit edilmektedir. Her numuneden 10 adet ölçüm yapılmış ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir. Ölçümler Pro-White Air Test-II marka hava geçirgenliği cihazında gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.5. Filtrasyon verimliliği analizi

Meltblown kumaşlar filtre sektöründe özellikle ön filtre, toz torbası, yüz maskesi gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Sektörde farklı kullanım alanları için farklı standartlar uygulanmaktadır. Bu çalışmada, TSI 8130a marka test cihazında ve EN 149 +A1- Solunumla İlgili Koruyucu Cihazlar -Parçacıklara Karşı Koruma Amaçlı Filtreli Yarım Maskeler- Özellikler, Deneyler Ve İşaretleme standardına göre 0.3 µm NaCl aerosol partikül, 32 l/dk hava akış hızında tek kat formunda test edilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Gramaj dağılımı test sonuçları

Meltblown nonwoven kumaşlar için belirtilen üretim parametrelerinden belt hızı ile pompa devri arasındaki korelasyon meltblown kumaşın gramajı ayarlanmasında en etkin role sahiptir. Meltblown nonwoven kumaşlar gramaj ölçümleri, 160 cm kumaş eni boyunca 10'ar adet numune alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Tablo 2'de numunelere ait gramaj ölçümleri ve standart sapmalarına ait veriler sunulmuştur.

Tablo 2. 30 g/m² olarak çalışan kumaşların gramaj ölçümlerine ait test sonuçları

Numuneler	Gramaj (g/m ²)		
	Ortalama	Standart Sapma	%CV
MBTAS-1	32.5	1.84	5.66
MBTAS-2	32.6	2.37	7.26
MBTAS-3	32.1	2.02	6.31
MBTAS-4	31.9	2.47	7.74
MBTAS-5	31.4	2.95	9.40
MBTAS-6	31.3	2.95	9.41
MBTAS-7	32.5	2.27	6.99
MBTAS-8	31.1	2.69	8.63
MBTAS-9	31.6	2.22	7.03
MBTAS-10	31.9	2.42	7.60
MBTAS-11	32.2	2.9	9.00
MBTAS-12	34.1	1.2	3.51
MBTAS-13	31.7	2.31	7.29
MBTAS-14	32.3	1.77	5.47
MBTAS-15	31.0	2.21	7.13
MBTAS-16	32.2	3.19	9.91
MBTAS-17	31.8	1.99	6.25
MBTAS-18	32.1	3.0	9.34

Meltblown kumaş üretimi 30 ± 2 g/m² olarak ayarlanmıştır. Ancak bazı numunelerin limitler dışına çıktığı görülmektedir. Bu durumda çalışılan parametrelerde gramaj dağılımını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Söz konusu numunelerde, kumaşın tam en boyunca aynı performansı gösteremeyeceğini anlaşılmaktadır.

3.2. Mukavemet (kopma-%uzama dayanımı) test sonuçları

Meltblown nonwoven kumaşların MD ve CD yönünde, kopma dayanımı (M) ve %uzama (U) değerleri incelenmiştir. Numuneler, 5 cm * 20 cm ebatlarında hazırlanmış ve 3'er tekrarlı olmak üzere kumaşların 4 farklı bölgesinden alınarak ölçülmüş ve ortalamaları değerlendirilmiştir. Meltblown numunelerin mukavemet değerlerine ait veriler Tablo 3'te verilmiştir.

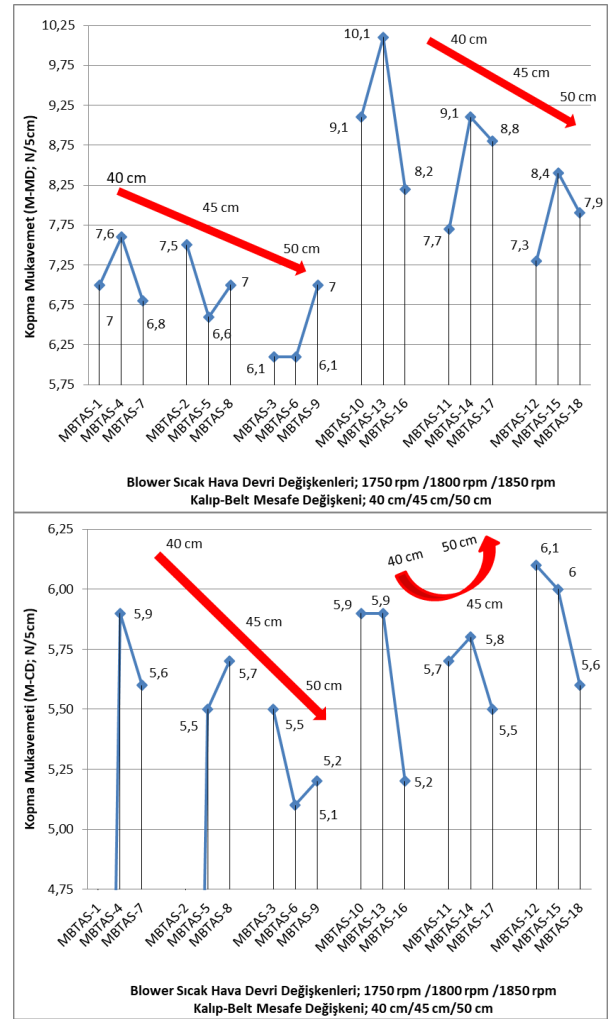
Tablo 3. Meltblown nonwoven kumaşlara ait kopma-% uzama değerleri

Numuneler	Kopma-% Uzama Değerleri (MD-CD)			
	M-MD _{ort} (N/5 cm)	M-CD _{ort} (N/5 cm)	U-MD _{ort} (%)	U-CD _{ort} (%)
MBTAS-1	7.0	0	2.0	0
MBTAS-2	7.5	0	1.5	0
MBTAS-3	6.1	5.5	1.0	4.5
MBTAS-4	7.6	5.9	3.0	7.0
MBTAS-5	6.6	5.5	4.5	2.5
MBTAS-6	6.1	5.1	3.0	0.5
MBTAS-7	6.8	5.6	2.0	3.0
MBTAS-8	7.0	5.7	2.5	5.0
MBTAS-9	7.0	5.2	3.0	1.0
MBTAS-10	9.1	5.9	3.0	4.5
MBTAS-11	7.7	5.7	4.0	4.5
MBTAS-12	7.3	6.1	3.5	7.0
MBTAS-13	10.1	5.9	3.0	3.5
MBTAS-14	9.1	5.8	3.0	4.5
MBTAS-15	8.4	6	6.0	7.5
MBTAS-16	8.2	5.2	2.5	1.7
MBTAS-17	8.8	5.5	4.0	3.0
MBTAS-18	7.9	5.6	2.0	2.5

Ölçümlerin yapılması sırasında bazı numunelerin ölçümlerinin yapılamadığı görülmüştür. Bu meltblown kumaşların, mukavemet testlerinin gerçekleştirilmesi sırasında uygulanan tansiyona dayanamarak koptuğu gözlemlenmiştir. Bu numunelerin mukavemet değerleri sıfır olarak kayıtlara geçmiştir.

Meltblown nonwoven kumaş üretiminde önemli parametrelerden olan blower sıcak hava devri parametresi ve kalıp-belt mesafesine ait değişkenlerin kopma dayanımı değerleri üzerindeki etkisi Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2 incelendiğinde, MD yönündeki en iyi değeri MBTAS-13 numunesi, en kötü değeri ise MBTAS-3/MBTAS-6 kodlu numuneler vermiştir. CD yönünde ise en iyi değeri MBTAS-12, en kötü değeri ise MBTAS-6 kodlu numuneler vermiştir.



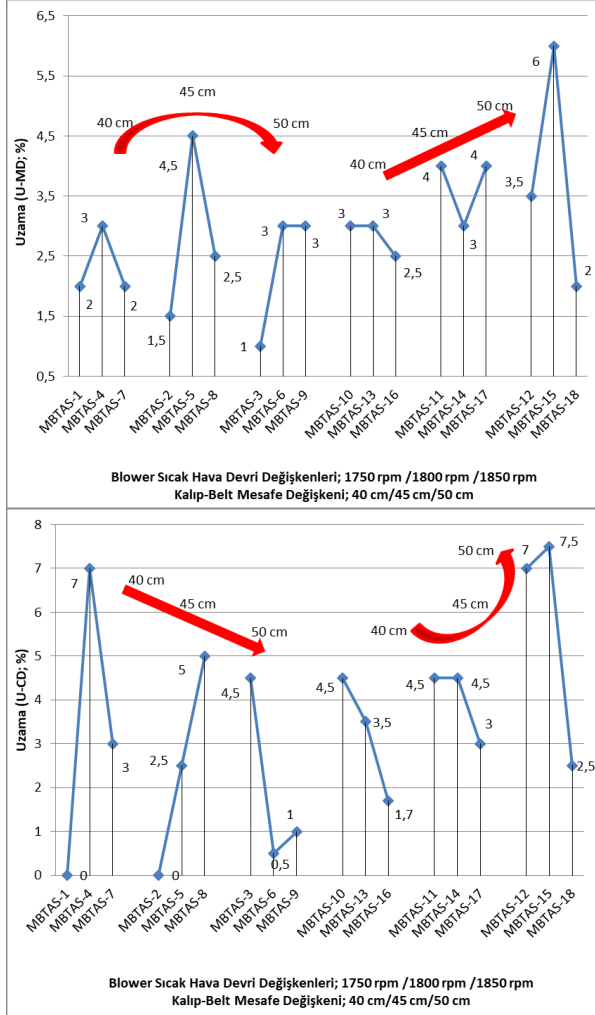
Şekil 2. Meltblown kumaşların MD/CD yönü kopma dayanımları. Değişkenler; blower sıcak hava devri ve belt-kalıp mesafesi.

Blower hava sıcaklığı, polimer erime sıcaklığı, belt hava emiş devri ve belt-kalıp mesafesi parametrelerinin sabit tutulduğu numune gruplarında (örneğin MBTAS-1, MBTAS-4, MBTAS-7 ya da MBTAS-10, MBTAS-13, MBTAS-16 gibi), blower sıcak hava devri arttıkça, MD yönü kopma dayanımı düzenli bir şekilde hareket etmediği, istatistiki bir veri elde edilemediği görülmüştür. İlk grubunda, mukavemet değeri öncelikle artış göstermiş, daha sonra tekrar düşüş sergilemiştir. Diğer gruplarda ise daha farklı tepkiler göstermiştir. Blower sıcak hava devri arttırıldığında CD yönü kopma dayanımı değerlerinde de benzer bir durum tespit edilmiştir.

Blower hava sıcaklığı 275 °C, polimer erime sıcaklığı 260 °C ve belt hava emiş devri 300 rpm olan MBTAS 1-9 numune grubunda, belt-kalıp mesafesi arttıkça CD yönü kopma dayanımı düşerken MBTAS 10-18 numune grubunda ise kopma dayanımı değerleri önce düşmüş sonra artış

göstermiştir. Belt-kalıp mesafesi değeri artırıldığında ise, MD yönü kopma dayanımı değerlerinde düşüş tespit edilmiştir.

Blower sıcak hava parametresi ve kalıp-belt mesafesine ait değişkenlerin %-uzama değerleri üzerindeki etkisi Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Meltblown kumaşların MD/CD yönü %-Uzama değerleri. Değişkenler; blower sıcak hava devri ve belt-kalıp mesafesi.

MD yönü en iyi %-uzama değerini MBTAS-15, en kötü %-uzama değeri MBTAS-3 numunesi, CD yönü en iyi %-uzama değeri MBTAS-15 kodlu numunelerde görülmüştür. Blower sıcak hava devri artışının %-uzama değerleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Numune gruplarında artış-azalış, azalış-artış ve diğer varyasyonlar tespit edilmiş ve bu durumda istatistiki bir veri okunamamıştır. Bu durum hem MD yönü hem CD yönünde benzerlik göstermiştir.

Belt-kalıp mesafesi arttıkça MBTAS 1-9 numune grubunda MD yönü %-uzama değerleri öncelikle artış göstermiş sonrasında yine düşüş göstermiştir.

MBTAS 10-18 numune grubunda ise %-uzama değerlerinde artış olduğu görülmüştür. CD yönü %-uzama değerleri ise MBTAS 1-9 numune grubunda düşüş göstermiştir. MBTAS 10-18 numune grubunda ise %-uzama değeri öncelikle düşmüş daha sonra artış göstermiştir.

3.3. Yağ ve yağ sıvılarının emilimi test sonuçları

PP meltblown nonwoven kumaşlar, yağ emici özelliği sayesinde sorbent sektöründe aktif olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple yağ emicilik testi, meltblown kumaşlarda yağ sıvılarının emilimi testi önem arz etmektedir. Yağ sıvılarının emilimi testi, kumaş 160 cm eni boyunca, toplamda 10 kez tekrar ile test edilmiş ve ortalama yağ emilim (%) değerleri Tablo 4’te verilmiştir.

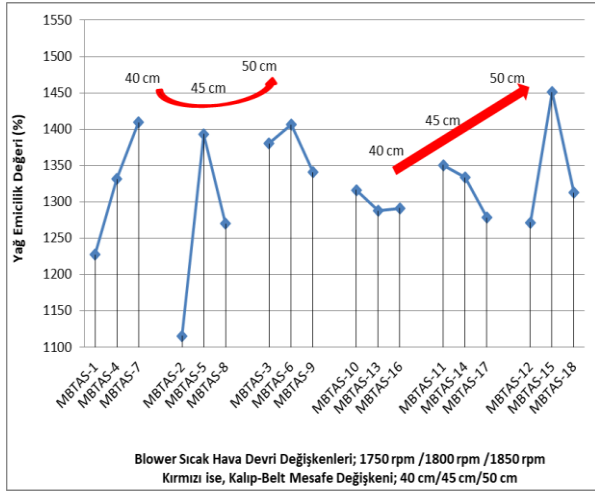
Tablo 4. Meltblown nonwoven kumaşların yağ emilim oranı (%) verileri

Numuneler	Yağ Emilim Oranı (%)		
	Ortalama	Standart Sapma	%CV
MBTAS-1	1227.04	233.36	19.02
MBTAS-2	1115.03	130.81	11.73
MBTAS-3	1380.22	95.19	6.90
MBTAS-4	1331.03	75.89	5.70
MBTAS-5	1392.85	101.31	7.27
MBTAS-6	1406.32	126.06	8.96
MBTAS-7	1409.27	63.59	4.51
MBTAS-8	1269.53	92.83	7.31
MBTAS-9	1340.59	109.22	8.15
MBTAS-10	1316.01	154.16	11.71
MBTAS-11	1350.36	126.02	9.33
MBTAS-12	1271.32	50.94	4.01
MBTAS-13	1287.67	59.28	4.60
MBTAS-14	1333.32	62.78	4.71
MBTAS-15	1451.06	144.98	9.99
MBTAS-16	1291.22	117.42	9.09
MBTAS-17	1278.15	73.31	5.74
MBTAS-18	1312.55	146.25	11.14

Üretim parametrelerinde gerçekleştirilen değişimler ile meltblown kumaşın yağ emilim özellikleri de değişmiştir. Numuneler kendi ağırlıklarının 11-14,5 katı arası yağ emilimi göstermiştir. Standart sapma ile %CV değeri (en iyi %CV değeri 1’dir) en düşük olan numunelerde kumaşın her yerinde birbirine yakın performans gösterdiği söylenebilir.

PP meltblown kumaşlar yağ emicilik özelliklerine sahiptir. Üretim parametrelerindeki değişimler ile kumaşın fiziksel yapısı değişmekte ve bu sebeple, yağ emiş oranı da değişmektedir. Özellikle sorbent sektörü için yapılan üretimler için en uygun numune MBTAS-15 olarak tespit edilmiştir. Meltblown kumaşların değişken parametreler

altında yağ emicilik yeteneklerine ait grafik Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Meltblown kumaşların yağ emicilik oranları

Meltblown kumaşların yağ emicilik oranı kumaşın gözenek boyutu ile yakından ilgilidir. Belt-kalıp mesafesi 40 cm olan deneme grubunda blower sıcak hava devri artışı ile birlikte yağ emicilik oranı artmıştır. Ancak tüm deneme grubunda aynı sonuçlar tespit edilememiştir. Örneğin, diğer üç deneme grubunda yağ emicilik oranı önce artış daha sonra düşüş göstermiştir. Diğer iki deneme grubunda ise blower sıcak hava devrinin artışı ile yağ emicilik oranı azalış göstermiştir.

Blower hava sıcaklığı 275 °C, polimer erime sıcaklığı 260 °C ve belt hava emiş devri 300 rpm olan MBTAS 1-9 numune grubunda, belt-kalıp mesafesi arttıkça, yağ emicilik oranlarında öncelikle düşüş göstermiş daha sonra tekrar artış göstermiştir. MBTAS 10-18 numune grubunda ise mesafe arttıkça, yağ emicilik oranlarında artış görülmüştür.

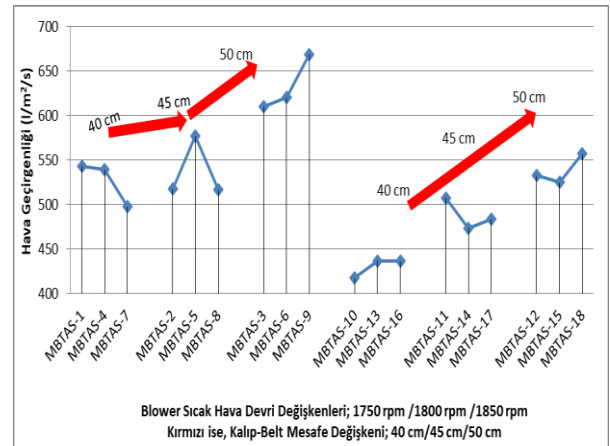
3.4. Hava geçirgenliği test sonuçları

Meltblown kumaşlar, sahip olduğu mikron (ve nadiren de olsa nano) boyuttaki lifler sayesinde hava geçirgenliği bakımından tercih edilmektedir. Özellikle de filtre ve medikal sektöründe söz konusu hava geçirgenliği değeri oldukça önem arz etmektedir. Bu deneysel çalışmada meltblown kumaş numuneleri tam en boyunca 10'ar adet ölçüm gerçekleştirilmiş ve ortalama değerleri Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Meltblown numunelerin hava geçirgenliği değerleri

Numuneler	Hava Geçirgenliği (l/m ² /sa)		
	Ortalama	Standart Sapma	%CV
MBTAS-1	543.03	129.95	23.93
MBTAS-2	517.06	84.67	16.38
MBTAS-3	609.41	117.92	19.35
MBTAS-4	538.68	87.62	16.26
MBTAS-5	576.82	99.21	17.20
MBTAS-6	619.86	123.58	19.94
MBTAS-7	497.50	102.89	20.68
MBTAS-8	516.36	118.24	22.90
MBTAS-9	668.21	134.92	20.19
MBTAS-10	417.16	90.99	21.81
MBTAS-11	507.10	108.81	21.46
MBTAS-12	532.47	118.07	22.17
MBTAS-13	436.25	53.04	12.16
MBTAS-14	473.07	58.28	12.32
MBTAS-15	524.84	128.66	24.51
MBTAS-16	435.99	64.31	14.75
MBTAS-17	483.20	73.38	15.19
MBTAS-18	556.70	110.33	19.82

Numunelerin hava geçirgenlik değerleri 417-668 l/m²/sa aralığında tespit edilmiştir. Parametre değişikliği ile hava geçirgenliği değerlerinin de değiştiği görülmüştür. Sektörlere göre hava geçirgenliği yüksek ya da düşük istenebilmektedir. Meltblown kumaşların gözenek boyutu ve sayısındaki farklılıklar kumaşların hava geçirgenliği değerlerini de etkilemektedir. Meltblown kumaş numunelere ait hava geçirgenliği değerlerine ait grafik Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Meltblown kumaşların hava geçirgenlik değerleri

En yüksek hava geçirgenliği MBTAS-9 numunesinde, en düşük hava geçirgenliği ise MBTAS-10 kodlu numunede tespit edilmiştir. Blower sıcak hava devri değerleri arttıkça hava geçirgenlik değerleri düzenli bir değişim

göstermemiştir. MBTAS 1-4-7 ve MBTAS 10-13-16 deneme gruplarında blower sıcak hava devri arttıkça hava geçirgenliği azalmıştır. MBTAS 2-5-8 deneme grubunda ise hava geçirgenliği önce artmış daha sonra azalmıştır. Görüldüğü gibi blower sıcak hava devri arttıkça tüm gruplarda farklı sonuçlar tespit edilmiştir.

Meltblown numunelerinde belt-kalıp mesafesi arttıkça, hava geçirgenlik değerinin genel manada artış içerisinde olduğu görülmektedir. Bu durum bazı sektörler de kullanım avantajı sağlarken, bazı sektörlerde dezavantaj taşımaktadır. Hava geçirgenliği ile ilintili olabilecek bir özellik de filtrasyon verimliliğidir.

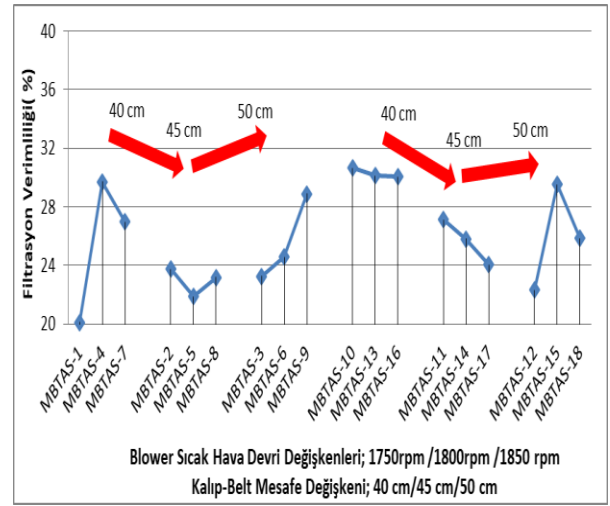
3.5. Filtre verimliliği test sonuçları

Meltblown kumaşlar filtre amaçlı oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Filtre testleri 0.3 mikron boyutundaki NaCl aerosol partikül kullanılarak 32 l/dk hava hızında tek kat halinde gerçekleştirilmiştir. Meltblown kumaşların filtre testine ait veriler Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Filtrasyon verimliliği test sonuçları

Numuneler	Filtrasyon Verimliliği (%)
MBTAS-1	20.11
MBTAS-4	29.72
MBTAS-7	26.98
MBTAS-2	23.73
MBTAS-5	21.88
MBTAS-8	23.16
MBTAS-3	23.25
MBTAS-6	24.54
MBTAS-9	28.88
MBTAS-10	30.63
MBTAS-13	30.11
MBTAS-16	30.06
MBTAS-11	27.13
MBTAS-14	25.78
MBTAS-17	24.06
MBTAS-12	22.32
MBTAS-15	29.53
MBTAS-18	25.85

Meltblown numunelere ait 0.3 µm NaCl aerosol partikülleri, 32 l/dk hava geçiş miktarı ve 5.3 cm/sn hava hızında yapılan testlere ait veriler Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Meltblown kumaşların filtre verimlilik değerleri

En yüksek filtre performansını MBTAS-10 numunesi, MBTAS-10 numunesinde en düşük filtre sonucu ise MBTAS-1 numunesinde tespit edilmiştir. Blower sıcak hava devri değerleri arttıkça filtre verimliliğine etkisi düzenli bir değişim göstermemiştir. MBTAS 1-3-7 ve MBTAS 12-15-18 deneme gruplarında blower sıcak hava devri arttıkça filtre verimliliği önce artış daha sonra düşüş göstermiştir. MBTAS 2-5-8 numune grubunda filtre performansı önce düşüş daha sonra artış göstermiştir. MBTAS 10-13-16 ve MBTAS 11-14-17 deneme gruplarında ise azalış görülmüştür. MBTAS 3-6-9 grubunda ise sürekli bir artış görülmüştür.

Belt-kalıp mesafesi 40 cm'den 50 cm'e yükseltildiğinde, filtre verimliliği değerleri öncelikle düşüş göstermiş daha sonrasında bir miktar iyileşme görülmüştür. Ancak en verimli belt-kalıp mesafesi değeri 40 cm olduğu Şekil 6'da verilen grafikten anlaşılmaktadır.

4. Sonuç ve öneriler

Meltblown kumaşlar, sorbent sektöründe emicilik özelliği ile filtre sektöründe toz tutuculuk yeteneği ve hava geçirgenliği ile kompozit ve diğer sektörlerde mukavemet, gramaj ve kalınlık gibi fiziksel özellikleri ön plana çıkmaktadır. Çalışmada meltblown kumaşların, fiziksel özellikleri üzerinde blower sıcak hava devri (1750 rpm, 1800 rpm ve 1850 rpm) ve belt-kalıp mesafesi (40 cm, 45 cm ve 50 cm) değişkenlerinin etkileri incelenmeye çalışılmıştır. Sadece bir değişkenin tek başına meltblown kumaş fiziksel özelliklerine etkisinin kısıtlı bir iyileşme sağladığı görülmüştür. Örneğin kalıp-belt mesafesi değişkeni için MBTAS 1/2/3 numune grubunda filtre yeteneği

yükseliş gösterirken, MBTAS 10/11/12 numune grubunda düşüş göstermiştir. Her iki grup arasında blower hava sıcaklığı farkının 10 °C, polimer ergime sıcaklığının 5 °C ve belt emiş fanının 100 rpm olmasıdır. Bu sebeple iyileştirilmeye çalışılan özellik için tek değişkende elde edilen başarı değişkenlerin sayısı arttıkça, negatif yönde sonuçlar doğurabilir. Bu sebeple meltblown kumaştan beklenti hangi fiziksel özelliğin iyileştirilmesine yönelik ise sadece bir veya ilişkili olduğu parametreyi iyileştirme çalışmaları yapılmalıdır. Aksi halde beklenmedik sonuçlar ile karşılaşmaktadır. Yukarıdaki test sonuçlarına göre mukavemet, filtre ve yağ emiciliği ihtiyaç olan sektörlerde farklı kumaşlar yüksek performans göstermiştir. Bu değerler, ilgili sektörler için referans kabul edilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma Teknomelt Arge Merkezi bünyesinde yürütülen çalışmanın çıktılarında faydalandığı için Teknomelt Teknik Mensucat San ve Tic. A.Ş. Arge Merkezine ve emek harcayan tüm Teknomelt çalışanlarına teşekkürü bir borç biliriz.

Kaynaklar

Albrecht, W., Fuchs, H. and Kittelmann, W. (2003). *Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Process*. Weinheim, Almanya: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA.

Aslan, S. ve Kaplan, S. (2010). Filtrasyon tekstilleri: kullanılan hammaddeler, üretim yöntemleri ve kullanım alanları. *Tekstil ve Mühendis*, 17(79), 24-37.

Bhat, G., Uppal, R. and Eash, C. (2009). Structure and properties of meltblown nanofiber webs [C]. *The Fiber Society 2009 Fall Meeting and Technical Conference* (p. 71). The Georgia Center Athens, Georgia, USA.

Bin, Y., Xuyang, Z., Jinjin, K. Feichao, Z., Bhat, G., Jian, H. and Peng, W., 2016. Influence of dieto-collector distance on structure and property of the PLA meltblowing web. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45, 345-349.

Demiröz Gün, A., Demircan, B. ve Şevkan, A. (2011). Mikroliflerin üretim yöntemleri, özellikleri ve kullanım alanları. *Tekstil ve Mühendis*, 18(83), 38-46.

Doğan, G. (2006). *Kuru hava filtrasyonunda kullanılan dokusuz yüzeylerin performansları üzerine bir çalışma*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

Dönmez, U., Sütsatar, A., Sevim, M. ve Akgül, D. (2019a). Meltblown üretim tekniğinde blower sıcaklık ve pompa devri değişkenlerinin kumaş mukavemetine etkisi. *3rd International Zeugma Conference on Scientific Researches* (pp. 642 – 656). Gaziantep.

Dönmez, U., Fişne, M., Hayta Başkan, Z. ve Arpasatan, Z. (2019b). Blower sıcaklık ve pompa devri parametrelerinin eriyik üfleme tekniği ile elde edilen dokusuz yüzey kumaşlarda yağ emicilik miktarına etkisi. *3rd International Zeugma Conference on Scientific Researches*, (pp. 631 – 641). Gaziantep.

Duran, D. (2012). Investigation of the physical characteristics of polypropylene meltblown nonwovens under varying production parameters. *Elastomeric Polymers*, 12, 243-264.

Duran, D. and Duran, K. (2013). Meltblown nonwovens: effect of production parameters on physical properties. *14th National & 1st International Textile Technology and Chemistry Symposium*, Bursa, 8-10 May 2013.

Duran K., Duran D., Oymak G., Kılıç K., Öncü E. and Kara M. (2013). Investigation of the physical properties of meltblown nonwovens for air filtration. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 23(2), 136-142.

Duran, D. and Perincek, S. (2010). The Effect of various production parameters on the physical properties of polypropylene meltblown nonwovens. *Industria Textila*, 61(3), 117-123.

Dutton, K.C. (2008). Overview and analysis of the meltblown process and parameters. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management (JTATM)*. 6(1), 1-24.

Ellison C. J, Phatak A, Giles D. W., Macosko C. W. and Bates F. S. (2007). Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer* 48, 3306-3316. <https://doi:10.1016/j.polymer.2007.04.005>

Hagewood, J. (2011, Mayıs 30). Spinning of submicron diameter fibers. www.hillsinc.net/spinningfiber.shtml.

Han, W., Wang, X. and Bhat, G. S. (2013). Structure and air permeability of melt blown nanofiber webs. *Journal of Nanomaterials Molecular Nanotechnology*, 2(3), 1-5.

Hassan, M. A., Yeom, B. Y., Wilkie, A., Pourdeyhimi, B. and Khan, S. A. (2013). Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties. *Journal of Membrane Science*, 427, 336-344. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.050>

- Hegde R. R. and Bhat G. S. (2010). Nanoparticle effects on structure and properties of polypropylene meltblown webs. *Journal of Applied Polymer Science* 115, 1062-1072. <https://doi.org/10.1002/app.31089>
- Horrocks, A. R. and Anand, S. C. (2000). *Handbook of Technical Textiles*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd.,
- Hutten, I. M. (2007). *Handbook of Nonwoven Filter Media*. USA: Burlington.
- Kaynak, K. H. ve Değirmenci, Z. (2010). Teknik tekstil uygulamalarında kullanılan nonwoven filtreler. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(2), 78-84.
- Lalagiri, M., Bhat, G., Singh, V., Parameswaran, S., Kendall, R.J. and Ramkumar, S. (2013). Filtration efficiency of submicrometer filters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(46), 16513-16518. <https://doi.org/10.1021/ie403093t>
- Lee, B. O., Ko, J. A. and Han, S. W. (2010). Characteristics of PP/PET bicomponent melt blown nonwovens as sound absorbing material. *In Advanced Materials Research*, 123, 935-938. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.123-125.935>
- Mukhopadhyay, S. (2002). Microfibres-an overview. *Indian Journal of Fibres & Textile Research*, 27, 307-314.
- Mukhopadhyay, S. and Ramakrishnan, G. (2008). *Microfibres, Textile Progress*, 40, 1-86. <https://doi.org/10.1080/00405160801942585>
- Russell S. J. (2007). *Handbook of Nonwovens*. (1st Edtn). Cambridge, England: CRC Press. Woodhead Publications.
- Srinivas, S., Cheng, C. Y., Dharmarajan, N. and Racine, G. (2005). *Elastic nonwoven fabrics from polyolefin elastomers*. Baytown, TX: ExxonMobil Chemical. Erişim adresi: <https://www.semanticscholar.org/paper/Elastic-Nonwoven-Fabrics-from-Polyolefin-Elastomers-Srinivas-Cheng/23e2c85a50d641ac7e56a4405e21a42e4db7092a>
- Subbiah T., Bhat G. S., Tock R. W., Parameswaran S. and Ramkumar S. S. (2005). Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science* 96, 557-569. <https://doi.org/10.1002/app.21481>
- Uppal R., Bhat G., Eash C. and Akato K. (2013). Meltblown nanofiber media for enhanced quality factor. *Fibers and Polymers* 14, 660-668. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-0660-z>
- Ward G. F. (2001). Meltblown nanofibres for nonwoven filtration applications. *Filtration & Separation*, 38(9), 42-43.
- Wei, Z. (2018). Research process of polymer nanofibers prepared by melt spinning. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 452(2), 022002.
- Xiao, Y., Sakib, N., Yue, Z., Wang, Y., You, J., Militky, J., Venkataraman, M. and Zhu, G. (2019). Study on the relationship between structure parameters and filtration performance of polypropylene meltblown nonwovens. *Autex Research Journal*, 20(4), 366-371. <https://doi.org/10.2478/aut-2019-0029>
- Zhang, D., Sun, C., Beard, J., Brown, H., Carson, I. and Hwo, C. (2002). Development and characterization of poly (trimethylene terephthalate)-based bicomponent meltblown nonwovens. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(6), 1280-1287. <https://doi.org/10.1002/app.2295>

Kırmızı hevhulma (*Lythrum salicaria* L.) bitkisinin toplam fenolik bileşik tayini ile antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerinin belirlenmesi

*Determination of total phenolic compound, antioxidant and antimicrobial activities of purple loosestrife (*Lythrum salicaria* L.) plant*

Mehmet Soner ENGİN^{1,a}, Selin KALKAN^{*1,b}, Mustafa Remzi OTAĞ^{1,c}

¹ Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun

• Geliş tarihi / Received: 18.03.2020 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 25.10.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 30.12.2020

Öz

Kırmızı (Tıbbi) hevhulma olarak bilinen *Lythrum salicaria* L. ishal, kronik bağırsak nezlesi, diş eti kanamaları, hemoroid ve egzama tedavisinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, *Lythrum salicaria* L.'nin (Lythraceae) kurutulmuş çiçek-yaprak ve sap kısımları, sırasıyla etil alkol (%80 v/v) ve asetik asit-su (1.5:98.5 v/v) gibi farklı çözücüler ile ekstrakte edilmiştir. Tüm ekstraktların toplam fenolik madde miktarları tespit edilerek antimikrobiyel ve antioksidan aktiviteleri *in vitro* yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Sonuç olarak, toplam fenolik madde miktarını belirlemede uygulanan Folin-Ciocalteu yöntemi sonucunda, en yüksek toplam fenolik bileşik miktarı kırmızı hevhulmanın çiçek-yaprak kısmının asetik asit-su ekstraksiyonunda olduğu saptanmış ve 5.916 ± 0.335 mg Gallik Asit Eşdeğeri (GAE)/g olduğu tespit edilmiştir. Serbest radikal süpürücü aktivite (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil, DPPH•) analizi sonucunda, bitkinin çiçek-yaprak kısmının asetik asit-su ekstraksiyonunda, en yüksek radikal süpürme değeri olarak 10.697 ± 0.155 mM Troloks eşdeğeri (TE)/g Kuru Madde (KM) bulunmuş ve ekstrakt konsantrasyonu arttıkça DPPH inhibisyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Disk difüzyon metoduyla yapılan antimikrobiyel aktivite sonuçlarına göre, tüm ekstraktlar kıyaslandığında, bitkinin çiçek-yaprak kısmının etil alkol ile elde edilmiş ekstraktı ile en yüksek antimikrobiyel etkinin 25.33 ± 0.57 mm zon çapı ile *Proteus vulgaris*'a karşı olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Antimikrobiyel aktivite, Biyoaktivite, *Lythrum salicaria* L., Toplam fenolik madde

Abstract

Lythrum salicaria L. known as “Kırmızı (Tıbbi) hevhulma” in Turkish is used for its several beneficial health effects against diarrhea, chronic intestinal fever, gingival bleeding, hemorrhoids and eczema. In this study, dried herbal parts of *Lythrum salicaria* L. (Lythraceae) were sequentially extracted with different solvents such as ethyl alcohol and acetic acid-water, respectively. Total amount of phenolic substances of all extracts were determined and antioxidant and antimicrobial activities of all the extracts were investigated using *in vitro* methods. Consequently, because of Folin-Ciocalteu method applied to determine the total amount of phenolic substances, the highest total amount of phenolic compounds was determined in the acetic acid-water extract of the parts of flower-leaf of plant and it was found to be 5.916 ± 0.335 mg Gallic Acid Equivalent (GAE)/g. As a result of free radical scavenging activity (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH•) analysis, 10.697 ± 0.155 mM Trolox equivalent (TE) /g Dry Matter (DM) was found in the acetic acid-water extract of the flower-leaf part of the plant and it was observed that DPPH inhibition increased as the extract concentration increased. According to the results of antimicrobial activity performed by the disk diffusion method, it was determined that the highest antimicrobial effect against the *Proteus vulgaris* with the ethanol extract of the flower-leaf part of the stem of the plant and the zone diameter was found as 25.33 ± 0.57 mm.

Keywords: Antimicrobial activity, Bioactivity, *Lythrum salicaria* L., Total phenolic compounds

*b Selin KALKAN; selin.kalkan@giresun.edu.tr, Tel: (0454) 310 17 40, orcid.org/0000-0002-4142-3152

a orcid.org/0000-0001-5954-5628

c orcid.org/0000-0001-5450-1546

1. Giriş

Kırmızı hevhulma (*Lythrum salicaria* L.), Avrupa ve Asya'ya özgü bir bitki türüdür. Ancak günümüzde Kuzey Amerika, Kuzeybatı Afrika ve Kuzeydoğu Avustralya'da da yaygın olarak yetişmektedir. Lythraceae familyası Türkiye'de yaklaşık 12 takson ile temsil edilirken, Avrupa'da bu familya 30 takson içermektedir (Davis, 1970). Bu bitki, su kenarlarında 1400 m ye kadar yetişen, 20-180 cm boyunda, dallanmış ot veya çalılar şeklindedir. Yaprakları 10-70 mm uzunluğunda, ovalden-lanseolata doğrudur; basit, karşılıklı dizilmiş, almaşlı veya dairesel ve tüylüdür. Çiçekler tek veya bazen birleşik terminal başak durumlu ve trimorfiktir. Dik gövdesinin uç kısımlarında yer alan gül rengindeki çiçekleri Haziran-Eylül ayları arasında açar. Epikaliks genellikle bulunur. Petaller 4-6 adet ve serbesttir. Stamenler 2-12 arasındadır. Ovaryum üst durumlu, meyve kapsüldür. Tohum sayıları oldukça fazladır, fakat tohumlar endosperm içermezler. Doğal yayılış alanı olan ülkemizde bu bitki dengeli bir gelişim göstermektedir (Türe vd, 2004). Şekil 1'de çalışmamızda kullanılan Kırmızı hevhulma (*Lythrum salicaria* L.) bitkileri gösterilmiştir.



Şekil 1. Kırmızı hevhulma (*Lythrum salicaria* L.) bitkisinin çiçek, yaprak ve gövde kısımları

Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) eski zamanlardan beri bilinen ve sık kullanılan bir tıbbi bitkidir. Bu bitkinin kurutulmuş parçalarından elde edilen ekstraktları, geleneksel olarak ishal, kronik bağırsak nezlesi, mide ağrıları, hemoroidler, egzama, varisli damarlar ve diş eti kanamalarının tedavisinde kullanılmıştır. Günümüzde, bu bitkinin çiçekli kısmı olan Lythri herba, Ph. Hg. VIII. (Hungarian Pharmacopoeia) içerisinde yer alan resmi bir ilaçtır. Son yıllarda, etnoparmakolojik gözlemler (örn., antidiyareik veya hemostiptik etkiler) ve yeni terapötik amaçlar (örn. hiperkolesterolemi veya ateroskleroz) için bitki ekstraktlarının *in vitro* ve *in vivo* farmakolojik araştırmalarda kullanımı üzerinde durulmaktadır (Timea, 2014). *L. salicaria* L. hakkında yapılan çalışmalarda, ekstraktlarının ana gruplarına, yani tanenlere ve flavonoidlere atfedilen kanamayı durdurucu, antidiyareik, hipoglisemik, antioksidan, antienflamatuar, antinosiseptif, antifungal, antibakteriyel ve kalsiyum antagonistik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Torres ve Suarez, 1980; Lamela vd., 1985, 1986; Brun vd., 1998; Rauha vd., 1999; Kahkönen, 1999; Rauha vd., 2000; Rauha vd., 2001; Becker vd., 2005; Tunaher vd., 2007; Tokar, 2007; Humadi ve Istudor, 2009; Møller vd., 2009; Pawlaczyk vd., 2010; Piwowarski ve Kiss, 2011).

Büyük polifenol grubuna ait olan flavonoidler tıbbi öneme sahiptir; düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) oksidasyonunu engellediği, koroner kalp hastalığı riskini azalttığı, antitümör, antispazmolitik, antibakteriyel, antifungal, antienflamatuar, hepatoprotektif, östrojenik veya analjezik aktivitelere sahip oldukları bulunmuştur. Flavonoidler, bitkisel gıdalarda bulunduğu gündelik diyetimizde büyük miktarda tüketilir (Harborne ve Williams 2000; Havsteen, 2002). *L. salicaria*'nın flavonoid bileşikleri, orientin, izorientin, vitexin ve izovitksin, flavon-C-glikozitlerdir. Bitkide bulunan bu bileşikler, UV-B korumasından sorumludur ve diğer polifenollerle birlikte, bitkilerin hem mikrobiyal istilaya hem de böcek ve memeli otçullara karşı korunmasında tartışmasız rolleri vardır. Ayrıca, gallik asit, metilgallat, klorojenik asit, ellagik asit, vanoleik asit dilakton, izoklorojenik asit ve kafeik asit *L. salicaria*'nın tanımlanmış olan önemli fenolik bileşikleridir (Timea, 2014). *L. salicaria* L.'nin sahip olduğu aktif bileşenler dolayısıyla antioksidan aktivite gösterdiği bilinmektedir (Lamela vd., 1986; Kahkönen vd., 1999; Mantle vd., 2000; Çoban vd., 2003). Çoban vd., (2003) yapmış oldukları çalışmada, bitkinin etil alkol ekstraktının, konsantrasyona bağlı olarak süperoksit anyon radikal temizleme etkinliğine sahip olduğunu ve

böylelikle lipit peroksidasyonu üzerinde önleyici etki gösterdiğini tespit etmişlerdir. Diğer çalışmalarda, bitkinin sulu metil alkol ekstraktının, metilinoleatın otooksidasyonunu önlediği (Kahkönen vd., 1999) ve ABTS radikaline karşı orta derecede bir antioksidan aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Mantle vd., 2000).

Antibiyotik direncinin gelişimi, yeni antimikrobiyel maddelerin araştırılmasını gerektiren acil bir sorundur. Geleneksel olarak farklı bulaşıcı hastalıkları tedavi etmek için çok çeşitli tıbbi bitkiler kullanılmaktadır (Sibanda ve Okoh, 2007). Çok sayıda ikincil metabolitin (örn. tanenler, terpenoidler, alkaloidler ve flavonoidler) *in vitro* antimikrobiyel özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Cowan, 1999; Papp, 2004; Papp, 2005; Lewis ve Ausubel, 2006). Yapılan çalışmalarda, *L. salicaria* L. ekstraktlarının *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Micrococcus luteus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes*, *Mycobacterium smegmatis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Citrobacter freundii*, *Aspergillus niger*, *Candida albicans*, *Kluyveromyces fragilis*, *Rhodotorula rubra* ve *Saccaromyces cerevisiae*'e gibi önemli patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyel etki gösterdiği tespit edilmiştir (Rauha vd., 2000; Çitoğlu ve Altanlar, 2003; Dulger ve Gonuz, 2004

; Becker vd., 2005; Altanlar vd., 2006; Borchardt vd., 2008; Borchardt vd., 2009).

Literatürde Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin biyoaktif özellikleri üzerine araştırmalar bulunmasına rağmen, Türkiye'de yetiştirilen türlerine ait yapılmış sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, Konya/Türkiye'de yetiştiriciliği yapılan değerli bir tıbbi bitki olan *L. salicaria* L.'in çiçek-yaprak ve sap kısımlarının etil alkol ve asetik asit-su ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarlarının tespiti ile antimikrobiyel ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve metot

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisi Başhüyük Mahallesi/ Sarayönü İlçesi/Konya, Türkiye'den Eylül-Ekim aylarında toplanarak, uygun koşullar altında laboratuvara getirilmiştir. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin gövdesinden çiçek-yaprak ve sap kısımları ayrılarak, öğütücüde (Waring Blender 7011HS, Osaka Chemical Co. Ltd., Japan) toz haline getirilmiştir. Şekil 2'de Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin toplanma alanı gösterilmiştir.



Şekil 2. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin toplanma alanı

Çalışmada kullanılan Gram pozitif (*Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Bacillus cereus*, *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212)) ve Gram negatif bakteriler (*Escherichia coli* Type 1, *Vibrio parahaemolyticus* (ATCC 17802), *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028), *Yersinia pseudotuberculosis* (ATCC 911), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603), *Proteus*

vulgaris (ATCC 13315)) ile önemli küf türlerinden olan *Aspergillus niger* ve patojenik özellik gösteren maya türü olan *Candida albicans* suşları Giresun Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Kültürlerin 0.5 McFarland skalası esas alınarak mililitresinde 1.5×10^6 (KOB/mL) hücre olacak şekilde bakteri ve küf-maya stok solüsyonları hazırlanmıştır (Engin vd., 2019).

2.2. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* l.) bitkisinin ekstraksiyonu

Ekstraksiyon için öncelikle bitkinin çiçek-yaprak kısmı, ardından gövde (sap) kısmı hazırlanmıştır. 40 °C'de kurutulan bu kısımlar, çiçek-yaprak ve sap kısmı olmak üzere 2 farklı gruba ayrılarak, 2 farklı çözügen kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Bu gruplar;

K1A; *L. salicaria* L.'nin çiçek ve yaprak kısmının asetik-asit su (1.5:98.5 v/v) ekstraktı

K1E: *L. salicaria* L.'nin çiçek ve yaprak kısmının etanol (%80 v/v) ekstraktı

K2A: *L. salicaria* L.'nin sap kısımlarının asetik-asit su (1.5:98.5 v/v) ekstraktı

K2E: *L. salicaria* L.'nin sap kısımlarının etanol (%80 v/v) ekstraktı

şeklinde. Çiçek-yaprak ile sap örneklerinden 5'er gr alınıp 100 mL asetik asit-su karışımı (1.5:98.5) ve 100 mL (%80 v/v) etil alkol içinde 24 saat boyunca, oda sıcaklığında çalkalamalı karıştırıcıda iyice karıştırılarak, filtre kağıdından (Whatman filter paper No.1) geçirilmiş ve süzülmüştür. Süzme işleminden sonra geriye kalan posalara çözügenler yeniden eklenip ikinci kez 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Süzülen ekstraktlar ağız şilifli erlenlere alınıp rotary evaporatöre bağlatılıp çözügenlerin uçurulmaları sağlanmıştır. Daha sonra örnekler analizlerde kullanılmak üzere buzdolabında +4 °C'de depolanmıştır (Engin vd., 2019).

2.3. Toplam fenolik madde tayini

Bitki özütlerindeki çözünebilen toplam fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu ayırıcı kullanılarak belirlenmiştir. 0.25 mL ekstrakt içeren 100 mL' lik balon jojelerin içine 1.25 mL Folin-Ciocalteu ayırıcı ve 2.5 mL NaHCO₃ (%7.5) çözeltisi eklenerek 45°C'de 45 dakika su banyosunda inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası numuneler, alüminyum folyoya sarılıp 1 saat karanlık ortamda beklemeye bırakılmıştır. Karışımların absorbanı 720 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Standart olarak gallik asidin kullanıldığı kalibrasyon grafiğine göre, toplam fenolik içerik gram başına mg gallik asit eşdeğerleri (mg GAE/g) olarak ifade edilmiştir (Türkmen vd., 2019).

2.4. Antioksidan aktivite tayini

Ekstraktların serbest radikalleri giderme etkinliği olarak ifade edilen antioksidan aktiviteleri, DPPH (2,2-diphenyl 1-picrylhydrazyl) radikali kullanılarak belirlenmiştir. Ekstraktlar, sırayla 20 µL, 40 µL, 60 µL, 80 µL, 100 µL olarak tüplere

aktarılmış ve 3.9 mL metanol içerisinde hazırlanmış DPPH radikali (0.025 g/L) 600 µL olarak eklenmiştir. Tüpler vorteks cihazında karıştırılmış ve yaklaşık 30 dakika karanlık bir ortamda inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası, spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda tüplerin içerisindekilerin absorban değerleri okunmuştur. Kör için elde edilen absorban değeri dikkate alınarak yapılan hesaplama ile yüzde inhibisyon değerleri belirlenmiştir (Brand-Williams vd., 1995). % olarak belirlenen DPPH inhibisyonu aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{İnhibisyon} = [(A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{kontrol}}] \times 100 \quad (1)$$

2.5. Antimikrobiyel aktivite tayini

Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitki ekstraktlarının patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyel aktiviteleri, disk difüzyon yöntemi kullanılarak, *in vitro* olarak, Klinik Laboratuvar Standartları Enstitüsü standartlarına göre belirlenmiştir. Disk difüzyon testi için; Elde edilen kuru ve / veya mumsu bitki ekstraktları dimetil sülfoksit (% 10; DMSO) içerisinde 1:1 oranında çözülmüştür. 10⁶ KOB/mL bakteri hücresi 100 µL olarak Mueller Hinton Agar (Merck) besiyerlerine ekimleri gerçekleştirilmiş, 30 dk kurumaya bırakılmıştır. Steril forseps kullanılarak, 10, 20 ve 30 µL bitki ekstraktları içeren steril filtre kağıtları (6 mm çap) ve negatif kontrol (% 10 DMSO) test mikroorganizmaları ile sürme ekimleri yapılmış agarlı besiyeri yüzeyine yerleştirilmiştir. Besiyerleri, bakteriler için 24 saat 37 °C'de, maya ve küfler için 72 saat 25 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra, inhibisyon bölgesi zon çapı ölçümü yapılmıştır. Her bir deney 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş, her bakteri ve maya-küf kültürü için antimikrobiyel aktiviteye kıyasla bir ortalama değer elde edilmiştir (Engin vd., 2019).

2.6. İstatistiksel analizler

Örneklerin analiz sonuçları tesadüf blokları deneme planına göre Windows SPSS 20.0 software istatistik paket programı (SPSS Inc., Chiago, IL, USA) kullanılarak yorumlanmıştır. Araştırma sonuçları tek yönlü varyans analizi (ANOVA) kullanılarak değerlendirilmiş ve önemli bulunan ortalamalar $p < 0.05$ düzeyinde Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Toplam fenolik madde miktarı

Fenolik bileşikler, bitkinin gösterdiği antioksidan aktivitede önemli bir belirleyici grup olmalarından dolayı, örneklere ilk aşamada toplam fenolik madde analizleri yapılmıştır. Fenoller yapısal olarak, sahip oldukları fonksiyonel grupların etkinliğinden dolayı, elektron ve hidrojen verebilirler. Bu durum radikallerin ve oksitleyici grupların eliminasyonunu sağlar. Fenolik gruplar – OH (hidroksil) grubunca zengindir, bu gruplar bileşiğe polar olma özelliği kazandırır ve antioksidan özelliğini artırır (Uğuzlar, 2009). Farklı ekstraktlardan elde edilen toplam fenolik madde miktarına ait sonuçlar Tablo 1’te gösterilmiştir.

Tablo 1. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin farklı çözümlerle elde edilmiş ekstraktlarının fenolik aktiviteleri

Örnekler*	Toplam Fenolik Aktiviteleri (mg GAE/g)
K1E	4.688 ± 0.03 ^c
K1A	5.916 ± 0.33 ^d
K2E	4.019 ± 0.02 ^b
K2A	3.758 ± 0.01 ^a

*K1A: *L. salicaria*’nın çiçek ve yaprak kısmının asetik-asit su ekstraktı; * K1E: *L. salicaria*’nın çiçek ve yaprak kısmının etanol ekstraktı; K2A: *L. salicaria*’nın sap kısımlarının asetik-asit su ekstraktı; *. K2E: *L. salicaria*’nın sap kısımlarının etanol ekstraktı. Ortalama ve Std. hata; a-d: aynı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak önemli değildir ($p < 0.05$)

Tablo 1’de de görüldüğü gibi en yüksek fenolik madde miktarı 5.916 mg GAE/g olarak bitki yaprak-çiçek kısmının asetik asit ekstraktı ile elde edilmişken, en düşük fenolik madde miktarı ise bitki gövde kısmının asetik asit-su ekstraktı ile 3.758 ± 0.011 mg GAE/g olarak elde edilmiştir. Tunalier vd. (2007) tarafından yapılan benzer bir çalışmada *L. salicaria* ’dan ekstrakte edilebilir bileşenlerin miktarı 10.32 mg/g (etil asetat ekstraktı) ile 261.35 mg/g (su ekstraktı) arasında bulunmuştur. Aynı çalışmada *L. salicaria* L.’nin metil alkol ekstraktı ile sulu metil alkol ekstraktlarından elde edilen toplam fenolik madde miktarının 191.35 ± 0.45 ile 525.76 ± 0.86 mg GAE/g KM olduğu tespit edilmiştir. Humadi ve Istudor (2009) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise, *L. salicaria* L. etil alkol ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarlarının 9.2 -17.5 g GAE/ 100 g KM olarak değiştiği bildirilmiştir.

3.2. Antioksidan aktivite

Antioksidanlar, lipid peroksidasyonunu yavaşlatan veya başlamasını geciktiren kimyasal bileşiklerdir. Gıdaların raf ömrünü korumanın yanı sıra serbest radikallerin olumsuz etkilerine karşı vücudun savunma mekanizmasına yardımcı olmaları nedeniyle de sağlık açısından da büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle çalışmamızda Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin farklı çözümlerle elde edilmiş ekstraktları antioksidan aktiviteleri için test edilmiştir. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin farklı çözümlerle elde edilmiş ekstraktlarının DPPH radikali giderme aktiviteleri Troloks eşdeğeri olarak hesaplanarak Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin farklı çözümlerle elde edilmiş ekstraktlarının DPPH radikali giderme aktiviteleri

Örnekler*	DPPH (mM Troloks eşdeğeri/g KM)
K1A	10.697±0.155 ^a
K1E	8.612 ± 0.087 ^b
K2A	7.078 ± 0.097 ^d
K2E	7.383± 0.072 ^c

*K1A: *L. salicaria*’nın çiçek ve yaprak kısmının asetik-asit su ekstraktı; * K1E: *L. salicaria*’nın çiçek ve yaprak kısmının etanol ekstraktı; K2A: *L. salicaria*’nın sap kısımlarının asetik-asit su ekstraktı; *. K2E: *L. salicaria*’nın sap kısımlarının etanol ekstraktı. Ortalama ve Std. hata; a-d: aynı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak önemli değildir ($p < 0.05$)

Tablo 2’de de görüldüğü üzere DPPH radikali süpürme aktivitesi üzerinde güçlü inhibitör etkisi gösteren ekstraktlar, Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak kısımlarının etil alkol (8.612 ± 0.087) ve asetik asit-su (10.697±0.155) ile muamelesi sonucu elde edilmiş olan ekstraktlardır. Lee vd., (2009) tarafından yapılan benzer bir çalışmada, *L. salicaria* L. bitkisinin çiçek, yaprak ve sap kısımlarının metanol ekstraktlarının DPPH süpürme aktivitesi 7.7±0.1-18.3±1.1 µg/mL (IC₅₀) olarak bulunmuştur. Tunalier vd. (2007) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise *L. salicaria* L. bitkisinin etil asetat, petrol eteri, metil alkol, sulu metil alkol ve su ekstraktlarının DPPH radikal süpürme aktivitesi 0.1±0.0 - 2.7±0.1 mg/mL (IC₅₀) olarak tespit edilmiştir.

3.3 Antimikrobiyel aktivite

Çalışmada, asetik asit-su ve etanol ile ekstrakte edilen Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak ve gövde kısımlarının insan ve gıda

patojeni olduğu bilinen bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyel aktiviteleri belirlenmiştir.

Ekstraktların antimikrobiyel etkileri sonucu oluşan zon çapları Tablo 3 ve Tablo 4’de gösterilmiştir.

Tablo 3. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak kısmının farklı çözümlerle elde edilmiş ekstraktlarının antimikrobiyel aktiviteleri (mm)

Zon çapları (mm)						
Ekstraktlar						
Mikroorganizmalar	K1A* (µL)			K1E* (µL)		
	10 µL	20 µL	30 µL	10 µL	20 µL	30 µL
<i>Bacillus cereus</i>	7.33±0.57 ^a	9.33±0.57 ^b	11.33±0.57 ^c	D ^a	D ^a	D ^a
<i>Escherichia coli</i>	10.67±1.15 ^a	11.67±1.15 ^a	12.67±0.57 ^a	13.67±0.57 ^a	17.67±0.57 ^b	19.67±0.57 ^c
<i>Staphylococcus aureus</i>	10.67±0.57 ^a	14.33±0.57 ^b	17.33±0.57 ^c	12.33±0.57 ^a	15.33±0.57 ^b	24.67±1.52 ^c
<i>Staphylococcus epidermis</i>	7.67±0.57 ^a	10.00±1.00 ^b	12.33±1.52 ^c	7.33±0.57 ^a	14.67±0.57 ^b	19.67±1.52 ^c
<i>Vibrio parahemolyticus</i>	10.33±0.57 ^a	14.33±0.57 ^b	19.33±0.57 ^c	11.67±1.15 ^a	14.00±1.00 ^a	20.33±4.16 ^b
<i>Yersinia pseudotuberculosis</i>	9.33±0.57 ^a	13.67±1.52 ^b	18.33±1.52 ^c	10.67±0.57 ^a	13.33±0.57 ^b	23.00±1.00 ^c
<i>Listeria monocytogenes</i>	7.33±0.57 ^a	13.33±2.08 ^b	15.33±1.15 ^b	11.33±0.57 ^a	15.33±1.52 ^b	21.33±1.15 ^c
<i>Enterococcus faecalis</i>	D ^a	14.67±0.57 ^b	16.67±0.57 ^c	D ^a	11.67±0.57 ^b	22.67±1.15 ^c
<i>Salmonella Typhimurium</i>	8.67±0.57 ^a	10.33±0.57 ^b	15.67±0.57 ^c	7.67±0.57 ^a	11.33±0.57 ^b	17.67±0.57 ^c
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	10.33±0.57 ^a	12.67±0.57 ^b	19.33±0.57 ^c	D ^a	D ^a	20.33±1.52 ^b
<i>Proteus vulgaris</i>	7.67±0.57 ^a	10.33±0.57 ^b	14.67±0.57 ^c	14.33±0.57 ^a	20.67±1.15 ^b	25.33±0.57 ^c
<i>Candida albicans</i>	D ^a	7.67±0.57 ^b	10.33±1.52 ^c	D ^a	10.33±0.57 ^b	11.67±1.15 ^b
<i>Aspergillus niger</i>	D ^a	9.33±0.57 ^b	10.33±0.57 ^c	D ^a	7.33±0.57 ^b	13.67±1.52 ^c

*K1A: *L. salicaria* ‘nın çiçek ve yaprak kısmının asetik-asit su ekstraktı; * K1E: *L. salicaria* ‘nın çiçek ve yaprak kısmının etanol ekstraktı. Ortalama ve Std. hata; a-c: her bir ekstrakt türü için (K1A ve K1E) ekstrakt konsantrasyonları (10, 20 ve 30 µL) arasında aynı satırda aynı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak önemli değildir ($p < 0.05$); D: Dirençli

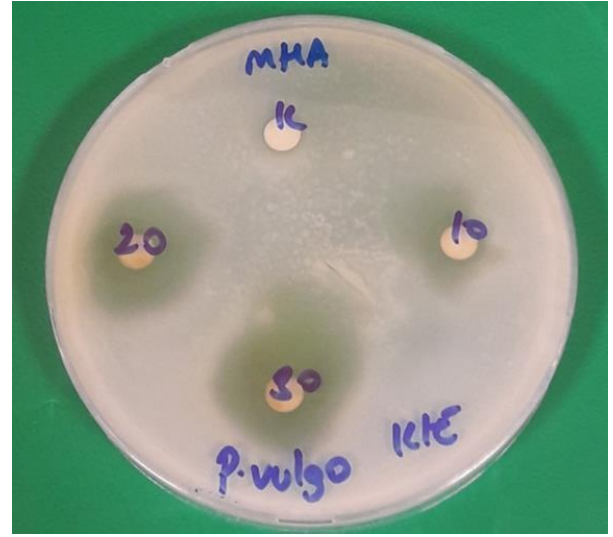
Tablo 4. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin gövde kısmının farklı çözümlerle elde edilmiş ekstraktlarının antimikrobiyel aktiviteleri (mm)

Zon çapları (mm)						
Ekstraktlar						
Mikroorganizmalar	K2A* (µL)			K2E* (µL)		
	10 µL	20 µL	30 µL	10 µL	20 µL	30 µL
<i>Bacillus cereus</i>	10.67±0.57 ^a	15.00±1.00 ^b	19.67±1.52 ^c	9.67±1.52 ^a	11.67±0.57 ^a	15.33±1.15 ^b
<i>Escherichia coli</i>	11.67±0.57 ^a	17.33±0.57 ^b	20.33±1.52 ^c	8.67±0.57 ^a	10.33±0.57 ^b	12.33±0.57 ^c
<i>Staphylococcus aureus</i>	10.33±0.57 ^a	14.33±0.57 ^b	23.00±1.00 ^c	7.67±0.57 ^a	9.33±0.57 ^b	10.67±1.15 ^b
<i>Staphylococcus epidermis</i>	10.00±1.00 ^a	16.33±0.57 ^b	20.00±1.00 ^c	12.00±2.00 ^a	18.00±2.00 ^b	23.67±1.52 ^c
<i>Vibrio parahemolyticus</i>	14.33±1.15 ^a	17.00±1.00 ^b	23.67±1.52 ^c	8.67±1.15 ^a	11.33±1.52 ^b	17.33±0.57 ^c
<i>Yersinia pseudotuberculosis</i>	12.33±0.57 ^a	19.67±1.52 ^b	24.00±2.00 ^c	10.67±0.57 ^a	12.67±0.57 ^b	17.33±1.15 ^c
<i>Listeria monocytogenes</i>	7.67±0.57 ^a	10.67±0.57 ^b	12.33±0.57 ^c	9.33±0.57 ^a	11.67±0.57 ^b	14.33±0.57 ^c
<i>Enterococcus faecalis</i>	9.33±0.57 ^a	17.67±0.57 ^b	21.33±0.57 ^c	10.33±0.57 ^a	11.67±0.57 ^b	14.67±0.57 ^c
<i>Salmonella Typhimurium</i>	9.33±0.57 ^a	11.67±0.57 ^b	15.67±0.57 ^c	8.67±0.57 ^a	9.67±0.57 ^a	11.33±0.57 ^b
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	13.33±0.57 ^a	15.67±0.57 ^b	21.33±0.57 ^c	9.33±0.57 ^a	13.67±0.57 ^b	17.33±1.15 ^c
<i>Proteus vulgaris</i>	7.33±0.57 ^a	11.33±0.57 ^b	15.67±0.57 ^c	8.67±0.57 ^a	11.33±1.15 ^b	24.33±0.57 ^c
<i>Candida albicans</i>	D ^a	7.33±0.57 ^b	10.00±1.00 ^c	D ^a	9.33±0.57 ^b	12.33±1.15 ^c
<i>Aspergillus niger</i>	D ^a	10.33±0.57 ^b	14.33±0.57 ^c	7.67±0.57 ^a	10.33±1.52 ^b	13.67±0.57 ^c

*K2A: *L. salicaria* ‘nın sap kısımlarının asetik-asit su ekstraktı; * K2E: *L. salicaria* ‘nın sap kısımlarının etanol ekstraktı. Ortalama ve Std. hata; her bir ekstrakt türü için (K2A ve K2E) ekstrakt konsantrasyonları (10, 20 ve 30 µL) arasında aynı satırda aynı harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak önemli değildir ($p < 0.05$); D: Dirençli

Disk difüzyon yöntemine göre antimikrobiyel etkinin tespitinde, 5.5-9 mm inhibisyon çapı çok düşük inhibisyon, 9-12 mm inhibisyon çapı düşük inhibisyon, 12-15 mm inhibisyon çapı ortalama inhibisyon ve 15 mm ve üzeri yüksek inhibisyon olarak değerlendirilmektedir (Engin vd., 2019). Tablo 3’de görüldüğü üzere, Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak kısımlarının asetik asit-su ekstraktlarının *Vibrio parahemolyticus* (19.33 ± 0.57 mm) ve *Klebsiella pneumoniae*’a (19.33 ± 0.57 mm) karşı en yüksek antibakteriyel aktiviteyi gösterdiği tespit edilmişken, etil alkol ekstraktlarının ise *Proteus vulgaris*’a (25.33 ± 0.57 mm) karşı en yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Tablo 4’de görüldüğü üzere, Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin gövde kısımlarının asetik asit-su ekstraktları en yüksek antibakteriyel etkiyi *Yersinia pseudotuberculosis*’e (24.00 ± 2.00 mm) karşı göstermiş iken, etil alkol ekstraktları ise yine *Proteus vulgaris*’a (24.33 ± 0.57 mm) karşı en yüksek antibakteriyel aktivite göstermiştir. Farklı bitki kısımlarının farklı çözgenlerle elde edilmiş ekstraktlarının genel olarak antimikrobiyel etkileri karşılaştırıldığında ise en yüksek antimikrobiyel etkinin Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak kısımlarının etil alkol ekstraktları ile elde edildiği gözlemlenmektedir. En düşük antimikrobiyel etkiler ise bitkinin çiçek-yaprak kısımlarının asetik asit-su ekstraktları ile elde edilmiştir. Tablolarda da görüldüğü gibi tespit edilen antimikrobiyel etki, muamele edilen ekstrakt dozu ile ilişkilidir. Artan dozlarda antimikrobiyel etkinin gözlemlendiği zon çaplarında artış gerçekleşmiştir. En yüksek antimikrobiyel etkinin tespit edildiği, etil alkol ekstraksiyonu ile elde edilen Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak kısımlarının ekstraktlarının *Proteus vulgaris*’a karşı gösterdiği antimikrobiyel etki Şekil 3’de gösterilmiştir.

Çalışmada kullanılan ekstraktların, *C. albicans* ve *Aspergillus niger*’e karşı düşük antimikrobiyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar genel olarak, bitki ekstraktlarının antifungal özelliklerinin antibakteriyel özelliklerine kıyasla daha zayıf olduğunu göstermektedir (Ali-Shtayeh vd., 1998; Ünal, 2006). Bunun durumun, ökaryotik hücre membranındaki sterollerden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Antimikrobiyel maddelerin, ökaryotik maya-küf hücrelerini inhibe etmek için hücre membranındaki sterollere bağlanması zorunlu iken, sterol taşımayan prokaryotik bakteri hücreleri için böyle bir bağlanma gerekli değildir (Zoral ve Turgay, 2014).



Şekil 3. Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak kısımlarının etanol ekstraktlarının *Proteus vulgaris* üzerinde oluşturduğu zonlar

Çalışmamız sonuçlarına benzer olarak, Becker vd. (2005) yaptıkları çalışmada Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin metil alkol ekstraktlarının *S. aureus*, *P. mirabilis* ve *M. luteus*’a karşı antimikrobiyel aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. Timea, (2014) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin sulu etil alkol ekstraktlarının *Escherichia coli*, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis* üzerinde antimikrobiyel etki gösterdiği 14.0 - 25.5 mm arasında değişen zon çaplarının ölçümü ile tespit edilmiştir.

4. Sonuçlar

Çalışmada, Kırmızı hevhulma (*L. salicaria* L.) bitkisinin çiçek-yaprak ve gövde kısmının radikal giderme aktivitesi, toplam fenolik madde içeriği ve antimikrobiyel aktiviteleri belirlenmiştir. Analizler sonucunda Kırmızı hevhulmanın çiçek-yaprak kısmının asetik asit-su çözgeniyle hazırlanan ekstraktlarının, bitkinin sap kısmından elde edilen ekstraktlarına kıyasla, antioksidan ve toplam fenolik madde etkisinin anlamlı bir şekilde kuvvetli olduğu belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarını belirlemede uygulanan Folin-Ciocalteu yöntemi sonucunda, en yüksek toplam fenolik bileşik miktarı Kırmızı hevhulmanın çiçek-yaprak ve asetik asit-su ekstraksiyonunda olduğu saptanmış ve $5.916.5 \pm 0.335$ mg GAE/g olarak tespit edilmiştir. Antioksidan aktivitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan DPPH metodu ile radikal giderme aktivitesi belirlenmiştir. Analizler sonucunda,

Kırmızı hevhulma bitkisinin çiçek-yaprak kısmının asetik asit-su ekstraksiyonu DPPH inhibisyon verileri en yüksek radikal süpürme değeri olarak (10.697 ± 0.155 mM Troloks eşdeğeri/g KM) bulunmuş ve ekstrakt konsantrasyonu arttıkça DPPH inhibisyonu artmıştır. Antimikrobiyel aktivite için yapılan disk difüzyon yöntemiyle petrilere görülen zon çapları ölçülerek 13 mikroorganizma üzerinde analizler yapılmıştır. Analizler sonucu, disklere ilave edilen ekstrakt konsantrasyonu artışı ile antimikrobiyel etkiyi gösteren zon çaplarında da artış görülmüştür. Antimikrobiyel aktivite sonuçlarına göre, Kırmızı hevhulma bitkisinin gövde kısmının çiçek-yaprak kısmının etil alkol ile elde edilmiş ekstraktı ile en yüksek antimikrobiyel etkinin 25.33 ± 0.57 mm zon çapı ile *Proteus vulgaris*'a karşı olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, Kırmızı hevhulma bitkisinin çiçek-yaprak ve sap kısımlarının asetik asit-su ve etil alkol ekstraktlarının fenolik madde miktarı, antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerinin yüksek olması sebebiyle iyi bir gıda koruyucu olarak değerlendirilebileceği ve elde edilen bulguların literatüre katkı sağlayarak gelecekteki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Ali-Shtayeh, M. S., Yaghmour, R. M. R., Faidi, Y. R., Salem, K. and Al-Nuri, M. A. (1998). Antimicrobial activity of 20 plants used in folkloric medicine in the Palestinian area. *Journal of Ethnopharmacology*, 60(3), 265-271. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(97\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(97)00153-0)
- Altanlar, N., Saltan Çitoğlu, G. and Yılmaz, B.S. (2006). Antilisterial activity of some plants used in folk medicine. *Pharmaceutical Biology*, 44(2), 91-94. <https://doi.org/10.1080/13880200600591907>
- Becker, H., Scher, J. M., Speakman, J. B. and Zapp, J. (2005). Bioactivity guided isolation of antimicrobial compounds from *Lythrum salicaria*. *Fitoterapia*, 76(6), 580-584. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2005.04.011>
- Borchardt, J. R., Wyse, D. L., Sheaffer, C. C., Kauppi, K. L., Fulcher, R. G., Ehlke, N. J., Biesboer, D. D. and Bey, R. F. (2008). Antimicrobial activity of native and naturalized plants of Minnesota and Wisconsin. *Journal of Medicinal Plant Research*, 2(5), 98-110. <https://doi.org/10.5897/JMPR.9000165>
- Borchardt, J. R., Wyse, D. L., Sheaffer, C. C., Kauppi, K. L., Fulcher, R. G., Ehlke, N. J., Biesboer, D. D. and Bey, R. F. (2009). Antioxidant and antimicrobial activity of seed from plants of the Mississippi river basin. *Journal of Medicinal Plant Research*, 3(10), 707-718. <https://doi.org/10.5897/JMPR.9000209>
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E. and Berset, C. L. W. T. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Brun, Y., Wang, X. P., Willemot, J., Sevenet, T. and Demenge, P. (1998). Experimental study of antidiarrheal activity of Salicairine®. *Fundamental and Clinical Pharmacology*, 12(1), 30-36. <https://doi.org/10.1111/j.1472-8206.1998.tb00920.x>
- Cowan, M. M. (1999). Plant products as antimicrobial agents. *Clinical Microbiology Reviews*, 12(4), 564-582. <https://doi.org/10.1128/CMR.12.4.564>
- Çitoğlu, G. S. and Altanlar, N. (2003). Antimicrobial activity of some plants used in folk medicine. *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, 32, 159-163.
- Çoban, T., Çitoğlu, G. S., Sever, B. and İşcan, M. (2003). Antioxidant activities of plants used in traditional medicine in Turkey. *Pharmaceutical Biology*, 41(8), 608-613. <https://doi.org/10.1080/13880200390501974>
- Davis, P. H. (1970). Lathyrus L. In: Davis PH (ed.) *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. (s. 328-369). Edinburgh: Edinburgh University Press.
- Dulger, B. and Gonuz, A. (2004). Antimicrobial activity of certain plants used in Turkish traditional medicine. *Asian Journal of Plant Sciences*, 3(1), 104-107.
- Engin, M. S., Kalkan, S. and Otağ, M. R. (2019). Gojiberry (*Lycium barbarum* L.) meyvesinin farklı çözgenlerden elde edilen ekstraktlarının toplam fenolik içerikleri ile antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerinin karşılaştırılması. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 4(3), 359-365. <https://doi.org/10.35229/jaes.596235>
- Harborne, J. B. and Williams, C. A. (2000). Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*, 55(6), 481-504. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)00235-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)00235-1)
- Havsteen, B. H. (2002). The biochemistry and medical significance of the flavonoids. *Pharmacology and Therapeutics*, 96(2-3), 67-202. [https://doi.org/10.1016/S0163-7258\(02\)00298-X](https://doi.org/10.1016/S0163-7258(02)00298-X)
- Humadi, S. S. and Istudor, V. (2009). *Lythrum salicaria* (purple loosestrife). Medicinal use, extraction and identification of its total phenolic compounds. *Farmacia*, 57(2), 192-200.

- Kähkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S. and Heinonen, M. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 3954-3962. <https://doi.org/10.1021/jf9901461>
- Lamela, M., Cadavid, I. and Calleja, J.M. (1986). Effects of *Lythrum salicaria* extracts on hyperglycemic rats and mice. *Journal of Ethnopharmacology*, 15(2), 153-160.
- Lamela, M., Cadavid, I., Gato, A. and Calleja, J.M. (1985). Effects of *Lythrum salicaria* in normoglycemic rats. *Journal of Ethnopharmacology*, 14(1), 83-91.
- Lee, S. E., Park, C. G., Ahn, Y. S., Son, Y. D., Cha, S. W. and Seong, N. S. (2009). Antioxidative and hepatoprotective effects of *Lythrum salicaria*. *Korean Journal of Medicinal Crop Science*, 17(1), 1-7.
- Lewis, K., and Ausubel, F. M. (2006). Prospects for plant-derived antibacterials. *Nature biotechnology*, 24(12), 1504-1507.
- Mantle, D., Eddeb, F. and Pickering, A. T. (2000). Comparison of relative antioxidant activities of British medicinal plant species *in vitro*. *Journal of Ethnopharmacology*, 72(1-2), 47-51. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(00\)00199-9](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00199-9)
- Møller, C., Hansen, S. H. and Cornett, C. (2009). Characterization of tannin-containing herbal drugs by HPLC. *Phytochemical Analysis*, 20(3), 231-239. <https://doi.org/10.1002/pca.1119>
- Papp, N. (2004). Antimicrobial activity of extracts of five Hungarian Euphorbia species and some plant metabolites. *Acta Botanica Hungarica*, 46(3-4), 363-371. <https://doi.org/10.1556/abot.46.2004.3-4.8>
- Papp, N. (2005). Antimicrobial activity of five Hungarian Euphorbia species. *Revista de Fitoterapia*, 5(2), 217.
- Pawlaczyk, I., Capek, P., Czerchawski, L., Bijak, J., Lewik-Tsirigotis, M., Pliszczak-Król, A. and Gancarz, R. (2011). An anticoagulant effect and chemical characterization of *Lythrum salicaria* L. glycoconjugates. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 277-284. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.048>
- Piwowarski, J. P., Kiss, A. K. and Kozłowska-Wojciechowska, M. (2011). Anti-hyaluronidase and anti-elastase activity screening of tannin-rich plant materials used in traditional Polish medicine for external treatment of diseases with inflammatory background. *Journal of Ethnopharmacology*, 137(1), 937-941. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.05.039>
- Rauha, J. P., Remes, S., Heinonen, M., Hopia, A., Kähkönen, M., Kujala, T., Pihlaja, K., Vuorela, H. and Vuorela, P. (2000). Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds. *International Journal of Food Microbiology*, 56(1), 3-12. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(00\)00218-X](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(00)00218-X)
- Rauha, J. P., Tammela, P., Summanen, J., Vuorela, P., Kähkönen, M., Heinonen, M., Hopia, A., Kujala, T., Pihlaja, K., Tornquist, K. and Vuorela, H. J. (1999). Actions of some plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds on calcium fluxes in clonal rat pituitary GH [sub 4] C [sub 1] cells. *Pharmaceutical and Pharmacological Letters*, 9(2), 66-69.
- Rauha, J. P., Wolfender, J. L., Salminen, J. P., Pihlaja, K., Hostettmann, K. and Vuorela, H. (2001). Characterization of the polyphenolic composition of purple loosestrife (*Lythrum salicaria*). *Zeitschrift für Naturforschung C*, 56(1-2), 13-20. <https://doi.org/10.1515/znc-2001-1-203>
- Sibanda, T. and Okoh, A. I. (2007). The challenges of overcoming antibiotic resistance: Plant extracts as potential sources of antimicrobial and resistance modifying agents. *African journal of biotechnology*, 6(25), 2886-2896
- Tímea, B. (2014). Comparative histological, phytochemical, microbiological and pharmacological characterization of some *Lythrum salicaria* L. populations. Doktora Tezi, University of Pécs, Hungary.
- Tokar, M. (2007). Phytochemical analysis of purple loosestrife-*Lythrum salicaria* L. *Herba Polonica*, 53(2). 210-212
- Torres, I. C. and Suarez, J. C. (1980). A preliminary study of hypoglycemic activity of *Lythrum salicaria*. *Journal of Natural Products*, 43(5), 559-563.
- Tunalier, Z., Koşar, M., Küpeli, E., Çalış, İ. and Başer, K. H. C. (2007). Antioxidant, anti-inflammatory, anti-nociceptive activities and composition of *Lythrum salicaria* L. extracts. *Journal of Ethnopharmacology*, 110(3), 539-547. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.10.024>
- Türe, C., Bingol, N. A. and Middleton, B. A. (2004). Characterization of the habitat of *Lythrum salicaria* L. in floodplain forests in western Turkey—Effects on stem height and seed production. *Wetlands*, 24(3), 711-716. [https://doi.org/10.1672/0277-5212\(2004\)024\[0711:COTHOL\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1672/0277-5212(2004)024[0711:COTHOL]2.0.CO;2)
- Türkmen, F. U., Takçı, H. A. M., Onalan, F. E. S. and Sağlam, H. (2019). *Arum dioscoridis*

ekstraktlarının toplam fenolik, flavonoid içerikleri ile antioksidan ve antibakteriyel aktivitelerinin araştırılması. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 4(1), 102-108.

Uğuzlar, H. (2009). *Antalya'da yetişen Areceae arum dioscorides tohumlarının antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik madde tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Ünal, E. (2006). *Türkiye florasında doğal olarak yetişen bazı bitki türlerinin antimikrobiyel ve antioksidan aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Zoral, F. B. ve Turgay, Ö. (2014). Çeşitli gıda atıklarının toplam fenolik madde içeriğinin, antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerinin araştırılması. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 17(2), 24-33. <https://doi.org/10.18016/ksujns.03907>

Analitik fonksiyonlar teorisinde Pascal tipi dağılım serileri ile uygulamaları üzerine bir çalışma

A study on the Pascal type distribution series with applications in analytic function theory

Şahsene ALTINKAYA^{*1,2a}

¹ *Beykent Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 34500, İstanbul*

² *Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 16059, Bursa*

• Geliş tarihi / Received: 28.03.2020

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 30.10.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 30.12.2020

Öz

Bu güncel çalışmada,

$$P(X = n) = \binom{n+k-1}{k-1} p^n (1-p)^k \quad (n \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}),$$

formundaki Pascal tipli dağılım serisi kullanılarak iki kuvvet serisi $P_\sigma(k, p, z)$ ve $P(k, p, z)$ tanımlanmıştır. Daha sonra bu serilerin $USTN(\beta)$ analitik fonksiyon sınıfına ait olması için gerekli şartlar geliştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Analitik fonksiyonlar, Dağılım serileri, Yıldızlı fonksiyonlar

Abstract

In this current study, by using the Pascal type distribution series of the form

$$P(X = n) = \binom{n+k-1}{k-1} p^n (1-p)^k \quad (n \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}),$$

we define two power series $P_\sigma(k, p, z)$ and $P(k, p, z)$. Afterwards, we develop sufficient conditions for these series to be in the class $USTN(\beta)$ of analytic functions.

Keywords: Analytic functions, Distribution series, Starlike functions

*a Şahsene ALTINKAYA; sahsenealtinkaya@beykent.edu.tr, Tel: 444 1997, orcid.org/0000-0002-7950-8450

1. Giriş

\mathbb{C} kompleks düzlem olmak üzere $U = \{z: z \in \mathbb{C} \text{ ve } |z| < 1\}$ açık birim disk olarak tanımlanır. D kompleks düzlemde bir bölge olmak üzere $f: D \rightarrow \mathbb{C}$ fonksiyonu birebir ise f fonksiyonuna yalınkat fonksiyon denir. $f: D \rightarrow \mathbb{C}$ sürekli dönüşümü için bir $z_0 \in D$ noktasından geçen ve aralarında α açısı bulunan herhangi iki düzgün γ_1 ve γ_2 eğrilerinin; $f(\gamma_1)$ ve $f(\gamma_2)$ resim eğrilerinin de $w_0 = f(z_0)$ noktasında aralarında yön ve büyüklük bakımından α açısı varsa, f fonksiyonuna z_0 noktasında bir konform dönüşümdür denir. Eğer f fonksiyonu her $z_0 \in D$ noktasında konform ise f fonksiyonuna D bölgesinde konformdur denir. U açık birim diskinde analitik ve $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ şartlarını sağlayan f fonksiyonuna ise normalize edilmiş analitik fonksiyon denir. U diskinde analitik normalize edilmiş fonksiyonların sınıfı \mathcal{A} ile gösterilir. Ayrıca her $f \in \mathcal{A}$ fonksiyonu

$$f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n \quad (1)$$

şeklinde Taylor seri açılımına sahiptir. U diskinde normalize edilmiş yalınkat fonksiyonların oluşturduğu sınıfa \mathcal{S} sınıfı denir. $\mathcal{S} \subset \mathcal{A}$ sınıfının en önemli özelliği bu sınıfa ait her analitik fonksiyon, kompleks düzlemde U birim diskini basit bağlantılı bir bölge üzerine konform ve birebir olarak dönüştürür.

Eğer f fonksiyonu negatif katsayılı yani

$$f(z) = z - \sum_{n=2}^{\infty} |a_n| z^n \quad (2)$$

ise T ile gösterilir. Bu sınıf negatif katsayılı fonksiyonlar sınıfı olarak adlandırılır ve \mathcal{S} sınıfının bir alt sınıfıdır (Silverman, 1975).

\mathcal{S} sınıfının bir diğer önemli alt sınıfı yıldızlı fonksiyonlar sınıfıdır. $f \in \mathcal{A}$ olmak üzere $\text{Re}(zf'(z)/f(z)) > \beta$ ($0 \leq \beta < 1, z \in U$) ise f fonksiyonuna β -mertebeli yıldızlı fonksiyon denir. Bu özellikteki fonksiyonların sınıfı $ST(\beta)$ ile gösterilir. Daha sonra yapılan çalışmalarda yıldızlı fonksiyonların kapsamı genişletilmiştir. Goodman (1991) yaptığı çalışmalarda f fonksiyonunun U açık birim diskinde bulunan

$\zeta \in U$ merkezli her dairesel yayı yıldızlı bir yay üzerine resmettiğini göstermiştir. Bu özellikteki bir $f \in \mathcal{A}$ fonksiyonunu düzgün yıldızlı fonksiyon olarak adlandırmıştır. Bu çalışmadan yola çıkarak analitik fonksiyonların birçok alt sınıfı tanımlanmıştır. Bu alt sınıflardan çalışmamızda kullanılan sınıf Tanım 1.1 ile ifade edilmiştir.

Tanım 1.1. f fonksiyonu (2) formunda tanımlı bir fonksiyon olmak üzere

$$\text{Re} \left(\frac{f(z) - f(\zeta)}{(z - \zeta)f'(z)} \right) > \beta \quad (0 \leq \beta \leq 1, (z, \zeta) \in U \times U)$$

analitik kriterini sağlıyorsa $USTN(\beta)$ sınıfındadır denir (Subramanian vd., 1995).

2. Materyal ve metod

Poisson, Pascal, Binomial ve Logaritmik gibi negatif olmayan tamsayı değerli dağılım serileri istatistiksel modeller, parametrik olmayan testler, yaşam analizleri gibi birçok alanda önemli kullanımlara sahiptir. En önemli kullanım alanları ise veri analizi olarak da bilinen çok değişkenli veri araştırmalarıdır. Bununla birlikte, günümüzde, bu dağılım serileri Analitik Fonksiyon Teoris'i'nde kısmen çalışılmaya başlanmıştır. Bu alanda literatürdeki ilk çalışma Porwal (2014) tarafından yapılmıştır. Porwal çalışmasında Poisson dağılım fonksiyonu yardımıyla Poisson tipi dağılım serilerini tanımlamıştır. Poisson dağılım fonksiyonu, aritmetik ortalamanın bir ifadesidir. Daha sonra bu serilerin analitik fonksiyonların temel alt sınıflarına ait olup olmadığını ve ait olması durumunda hangi şartlar altında ait olduğunu incelemiştir. Bir başka çalışmada ise El-Deeb vd. (2019) analitik fonksiyonların bazı alt sınıfları için Pascal tipi dağılım serilerini incelemiştir. Bu çalışmaların ardından, dağılım serileri analitik fonksiyonların diğer alt sınıfları için de araştırılmıştır (Altinkaya ve Yalçın, 2017; Bulboaca ve Murugusundaramoorthy, 2020; Frasin, 2020; Murugusundaramoorthy vd., 2016; Porwal vd., 2020).

X negatif olmayan ayrık rastgele bir değişken, k herhangi bir parametre ve $0 \leq p \leq 1$ olmak üzere Pascal dağılımı

$$P(X = n) = \binom{n+k-1}{k-1} p^k (1-p)^n \quad (n \in \{0, 1, 2, 3, \dots\})$$

şeklinde tanımlanır ve bu dağılımdan faydalanarak

$$P(X, z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} p^{n-1} (1-p)^k z^n$$

formunda kuvvet serisi elde edilir. Elde edilen kuvvet serisi (2) formundaki bir f fonksiyonu için uygulanırsa

$$P(k, p, z) = 2z - P(X, z) = z - \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} p^{n-1} (1-p)^k z^n \quad (k \geq 1, 0 \leq p \leq 1, z \in U)$$

bulunur ve $P(k, p, z)$ fonksiyonunun lineer kombinasyonu

$$P_{\sigma}(k, p, z) = (1-\sigma)P(k, p, z) + \sigma z (P(k, p, z))' = z - \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} (1-\sigma + \sigma n) p^{n-1} (1-p)^k z^n$$

kuvvet serisi elde edilir. Oran testini kullanarak, yukarıdaki kuvvet serilerinin yakınsaklık yarıçapının sonsuz olduğu söylenebilir.

Lemma 2.1’de bir fonksiyonun Tanım 1.1 ile verilen $USTN(\beta)$ sınıfına ait olması için sağlaması gereken eşitsizlik verilmiştir.

Lemma 2.1. $USTN(\beta)$ sınıfına ait (2) formunda tanımlı bir f fonksiyonu

$$\sum_{n=2}^{\infty} [n(3-\beta)-2] |a_n| \leq 1-\beta$$

eşitsizliğini sağlar (Subramanian vd., 1995).

Bu çalışmada, dağılım serilerinden Pascal tipi olanlar kullanılarak tanımlanan $P_{\sigma}(k, p, z)$ ve $P(k, p, z)$ fonksiyonlarının $USTN(\beta)$ analitik fonksiyon sınıfına ait olması için gerekli şartlar elde edilmiştir. Bu amaca ulaşmak için Lemma 2.1 kullanılmıştır.

3. Bulgular

Bu bölümde, $P_{\sigma}(k, p, z)$ ve $P(k, p, z)$ fonksiyonlarının $USTN(\beta)$ analitik fonksiyon sınıfına ait olma şartlarını içeren teoremler ve ispatlar verilmiştir.

Teorem 3.1. $0 < p < 1$ ve $k \geq 1$ olmak üzere $P_{\sigma}(k, p, z)$ fonksiyonu

$$\frac{\sigma(3-\beta)k(k+1)p^2}{(1-p)^2} + \frac{(3-\beta+4\sigma-2\sigma\beta)kp}{1-p} \leq (1-\beta)(1-p)^k$$

eşitsizliğini sağlıyorsa $USTN(\beta)$ sınıfındadır.

İspat. $P_{\sigma}(k, p, z)$ fonksiyonu için Lemma 2.1 ile verilen katsayı eşitsizliği kullanılırsa aşağıdaki eşitsizlik elde edilmelidir.

$$\sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} (1-\sigma + \sigma n) [n(3-\beta)-2] p^{n-1} (1-p)^k \leq 1-\beta. \tag{3}$$

O halde $P_{\sigma}(k, p, z)$ fonksiyonunun $USTN(\beta)$ sınıfında olduğunu göstermek için (3) eşitsizliğinin sağlandığını göstermek yeterli olacaktır. Bunun için $n = (n-1) + 1, n^2 = (n-1)(n-2) + 3(n-1) + 1$ eşitliklerinden faydalanarak

$$\sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} (1-\sigma + \sigma n) [n(3-\beta) - 2] p^{n-1} (1-p)^k$$

$$= \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} [(n-1)(n-2)\sigma(3-\beta) + (n-1)(3-\beta + 4\sigma - 2\sigma\beta) + (1-\beta)] p^{n-1} (1-p)^k$$

bulunur. Daha sonra kombinasyon özelliklerinden faydalanmak için

$$= \sigma(3-\beta) \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} (n-1)(n-2) p^{n-1} (1-p)^k$$

$$+ (3-\beta + 4\sigma - 2\sigma\beta) \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} (n-1) p^{n-1} (1-p)^k + (1-\beta) \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} p^{n-1} (1-p)^k$$

eşitliği yazılır. Kombinasyon açılımlarından

$$= \sigma(3-\beta) \sum_{n=3}^{\infty} \binom{n+k-2}{k+1} k(k+1) p^2 p^{n-3} (1-p)^k$$

$$+ (3-\beta + 4\sigma - 2\sigma\beta) \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k} k p p^{n-2} (1-p)^k + (1-\beta) \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} p^{n-1} (1-p)^k$$

$$= \sigma(3-\beta) k(k+1) p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k+1}{k+1} p^n (1-p)^k + (3-\beta + 4\sigma - 2\sigma\beta) k p \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k}{k} p^n (1-p)^k$$

$$+ (1-\beta) (1-p)^k \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k-1}{k-1} p^n - (1-\beta) (1-p)^k$$

elde edilir. Elde edilen bu son eşitlikte $\sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k-1}{k-1} p^n = \frac{1}{(1-p)^k}$ olduğu kullanılırsa

$$= \frac{\sigma(3-\beta)k(k+1)p^2}{(1-p)^2} + \frac{(3-\beta + 4\sigma - 2\sigma\beta)kp}{1-p} + (1-\beta) - (1-\beta)(1-p)^k \leq 1-\beta.$$

bulunur. Bu da ispatı tamamlar.

Teorem 3.2. $0 < p < 1$ ve $k \geq 1$ olmak üzere $P(k, p, z)$ fonksiyonu

$$\frac{(3-\beta)kp}{1-p} \leq (1-\beta)(1-p)^k$$

eşitsizliğini sağlıyorsa $USTN(\beta)$ sınıfındadır.

İspat. $P(k, p, z)$ fonksiyonu için Lemma 2.1 ile verilen katsayı eşitsizliği kullanılarak (4) eşitsizliği elde edilmelidir.

$$\sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} [n(3-\beta)-2] p^{n-1} (1-p)^k \leq 1-\beta \tag{4}$$

bulunur. Teorem 3.1’de kullanılan benzer işlemlerle

$$\begin{aligned} & \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} [n(3-\beta)-2] p^{n-1} (1-p)^k = \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} [(n-1)(3-\beta)+(1-\beta)] p^{n-1} (1-p)^k \\ & = (3-\beta) \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k} k p^{n-2} (1-p)^k + (1-\beta) \sum_{n=2}^{\infty} \binom{n+k-2}{k-1} p^{n-1} (1-p)^k \\ & = (3-\beta) k p \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k}{k} p^n (1-p)^k + (1-\beta) \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k-1}{k-1} p^n (1-p)^k - (1-\beta)(1-p)^k \\ & = \frac{(3-\beta)kp}{1-p} + (1-\beta) - (1-\beta)(1-p)^k \leq 1-\beta \end{aligned}$$

istenilen eşitsizlik elde edilir.

4. Tartışma ve sonuçlar

Bu çalışmada Pascal tipi dağılım serilerinden faydalanarak tanımlanan $P_{\sigma}(k, p, z)$ ve $P(k, p, z)$ fonksiyonlarının $USTN(\beta)$ analitik fonksiyon sınıfına ait olması için gerekli şartlar elde edilmiştir. Bu yaklaşım analitik fonksiyonların diğer sınıflarına genişletilebilir. Aynı zamanda dağılım serilerinden faydalanarak yeni fonksiyonlar tanımlanabilir ve benzer özellikleri incelenebilir.

Bilimin ve teknolojinin ilerleyen her aşamasında kendisine uygulama alanı bulabilen dağılım serileri Kompleks analizde oldukça önemli olan analitik fonksiyonlar teorisine de yenilikler getirebilir.

Kaynaklar

Altinkaya, Ş. and Yalçın, S. (2017). Poisson distribution series for certain subclasses of starlike functions with negative coefficients. *Annals of Oradea Universty Mathematics Fascicula*, 24(2), 5-8.

Bulboaca, T. and Murugusundaramoorthy, G. (2020). Univalent functions with positive coefficients involving Pascal distribution series. *Communications of the Korean Mathematical Society*, 35(3), 867-877. <https://doi.org/10.4134/CKMS.c190413>

El-Deeb, S., Bulboaca, T. and Dziok, J. (2019). Pascal distribution series connected with certain subclasses of univalent functions. *Kyungpook Mathematical Journal*, 59(2), 301-314. <https://doi.org/10.5666/KMJ.2019.59.2.301>

Frasin, B. (2020). Subclasses of analytic functions associated with Pascal distribution series. *Advances in the Theory of Nonlinear Analysis and its Applications*, 4(2), 92-99. <https://doi.org/10.31197/atnaa.692948>

Goodman, A. (1991). On uniformly starlike functions. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 155(2), 364-370.

Murugusundaramoorthy, G., Vijaya, K. and Porwal, S. (2016). Some inclusion results of certain subclass of analytic functions associated with Poisson distribution series. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 45(4), 1101-1107.

Porwal, S. (2014). An application of a Poisson distribution series on certain analytic functions. *Journal of Complex Analysis*, 2014, 1-3. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/984135>

Porwal, S., Magesh, N. and Abirami, C. (2020). Certain subclasses of analytic functions associated with Mittag-Lefflertype Poisson distribution series. *Boletín de la Sociedad Matemática Mexicana*, 26(3), 1035-104. <https://doi.org/10.1007/s40590-020-00288-x>

Silverman, H. (1975). Univalent functions with negative coefficients. *Proceedings of the American Mathematical Society*, 51(1), 109-116.

Subramanian, K., Murugusundaramoorthy, G., Balasubrahmanyam, P. and Silverman, H. (1995). Subclasses of uniformly convex and uniformly starlike functions. *Mathematica Japonicae*, 42(3), 517–522.

Grafen oksitin modifiye Hummers yöntemi ile sentezi ve film olarak Al/GO/n-InP diyot performansına etkileri

Synthesis of graphene oxide by modified Hummers method and its effects on Al/GO/n-InP diode performance as interlayer film

Fulya Esra CİMİLLİ ÇATIR*¹

¹ Erzinan Binali Yıldırım Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, 24000, Erzinan

• Geliş tarihi / Received: 15.07.2020

• Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 30.11.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 31.12.2020

Öz

Grafen oksit (GO) modifiye Hummers yöntemi ile sentezlendi. Metal-yarıiletken arayüzeyine spray pyrolysis yöntemiyle büyütülen grafen oksit filmin Al/GO/n-InP Schottky diyot karakteristikleri üzerine etkisi araştırıldı. GO filmlerin yapısal özellikleri X-Işını kırınımı ölçümleri (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ölçümleri ile belirlendi. GO filmin absorpsiyon ve transmittans spektrumları alınarak optik özellikleri araştırıldı. Al/GO/n-InP diyotunun oda sıcaklığındaki I-V karakteristiklerinden bu yapının doğrultucu özellik gösterdiği görüldü. Ayrıca, karanlık ve 100 mW/cm² ışık şiddeti altında yapılan I-V ölçümleri doğrultusunda diyotun oldukça iyi fotovoltajik özelliklere sahip olduğu belirlendi. Al/GO/n-InP Schottky diyotunun idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_{b0}), seri direnç (R_s) ve şönt direnci R_{sh} gibi karakteristik parametreleri hesaplanarak arayüzey tabakasız referans Al/n-InP diyotu ile karşılaştırıldı. Al/GO/n-InP Schottky diyot yapısının çeşitli elektronik ve optoelektronik devre uygulamaları için uygun bir malzeme olduğu görüldü.

Anahtar kelimeler: Absorpsiyon, Grafen oksit, I-V ölçümleri, n-InP, SEM, Transmittans, XRD

Abstract

Graphene oxide (GO) was synthesized by the modified Hummers method. The graphene oxide film deposited by using spray pyrolysis on metal-semiconductor interface of Al/GO/n-InP Schottky diode. The effect of GO film on Al/GO/n-InP Schottky diode characteristics was investigated. The structural properties of GO films were determined by X-Ray diffraction measurements (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) measurements. The absorbance and transmittance spectra of the GO film were measured and their optical properties were investigated. From the I-V characteristics of the Al/GO/n-InP diode at room temperature, this structure was shown to have a rectifying property. In addition, it was determined that the diode had very good photovoltaic properties from the I-V measurements under dark and 100 mW/cm² light intensity. The characteristic parameters of the Al/GO/n-InP Schottky diode such as the ideal factor (n), barrier height (Φ_{b0}), series resistance (R_s) and shunt resistance (R_{sh}) were calculated and compared with the reference Al/n-InP diode. The Al/GO/n-InP Schottky diode structure was found to be a suitable material for various electronic and optoelectronic circuit applications.

Keywords: Absorbance, Graphene oxide, I-V measurements, n-InP, Transmittance, XRD, SEM

*^a Fulya Esra CİMİLLİ ÇATIR; fcatur@erzinan.edu.tr, Tel: (0446) 226 66 00, orcid.org/0000-0002-0757-3130

1. Giriş

Grafen oksit (GO), bilim ve teknolojinin birçok dalında araştırmacıların ilgisini çeken çok yönlü bir malzemedir (Perrozzi vd., 2014). GO'in, üç boyutlu yapısı, son derece yüksek, yüzey alanı, ayarlanabilir elektriksel iletkenlik, iyi kimyasal/elektrokimyasal kararlılık, yüksek esneklik, orta derecede iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve mükemmel mekanik, optik, termal, elektrokimyasal özellikler göstermektedir. Bu nedenle GO, gaz sensörleri veya depolama, yüksek performanslı fiberler, kompozit membranlar, elektrokimyasal uygulamalar, enerji cihazları, alan etkili transistörler ve benzeri gibi çok çeşitli uygulamalarda arzu edilen bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Chen vd., 2014; Li vd., 2015).

GO homojen bir malzeme değildir ve yapısı iyi tanımlanmamıştır. Bu nedenle, iletkenlik büyük ölçüde sentez yöntemine bağlı olacaktır. Grafenle karşılaştırıldığında yapısında değişik oranlarda hidrojen, oksijen ve karbon bulunduran grafen oksit, literatürde yaygın olarak Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile elde edilmiştir. Grafen oksit (GO) yapısı, grafenin yoğun bir şekilde kuvvetli oksitleyicilerle yükseltgenmiş halidir. Grafen oksit, oksitleyici maddeler grafit ile reaksiyona girdiğinde, grafit katmanları arasındaki düzlemler arası boşluk arttığında oluşan bu oksitlenmenin bir yan ürünüdür. Tamamen oksitlenmiş bileşik daha sonra su veya uygun bir baz çözeltisi içinde dağıtılabilir ve daha sonra grafen oksit üretilir. Grafen oksit üretiminde en eski ve en yaygın kullanılan yöntemlerden biri ise Hummers metodudur. Hummers metodu ile sentezlenen GO, oda sıcaklığında yalıtıcıdır ancak, iletkenliği yapısında bulunan oksijenin azaltılması ile artmaktadır (Park ve Ruoff, 2009).

GO, yapısında karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının yanı sıra hidroksil, epoksi ve karboksil gibi fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır (Baltakesmez vd., 2019). Öte yandan, bu oksijen fonksiyonel grupları elektriksel olarak iletken olan grafeni bir yalıtıkana dönüştüren kusurlar olarak düşünülebilir. Bununla birlikte, oksijen işlevleri GO'e grafenin sahip olmadığı birçok benzersiz özellik sağlar. Bu özelliklerden biri hidrofilik olması, yani suda ve bazı düşük moleküler ağırlıklı alkollerde çözünebilir olması ve kararlı kolloid çözeltileri oluşturmasının yanında, ona benzersiz optik ve elektronik özellikler sağlayan ayarlanabilir bir bant aralığına sahip olmasıdır (Dimiev ve Eigler, 2016; Dimiev ve Tour, 2014; Sattler, 2016; Zhao vd., 2015).

C/O oranı 2/1 olan grafen oksit iletken değildir. Genellikle mikro S/m'den daha düşük bir iletkenliğe sahiptir. Aromatik grafen yapısını kısmen geri yükleyerek grafen oksiti iletken hale getirmek için grafen oksidin C/O oranının 6'nın üstüne çıkarılması gerekir.

Grafen oksit ve grafit arasında önemli farklılıklar vardır ancak her birini XRD, Raman ve FTIR ile tanımlamak mümkündür. En pratik yöntem ise XRD spektrumu ile yapılabilir; yaklaşık $2\theta=10$ olan XRD piki grafen okside karşılık gelirken, $2\theta=25-30$ civarındaki pik grafit ve grafene karşılık gelmektedir.

Grafen oksit, kontrol edilebilir bant aralığına, yüksek geçirgenliğe ve kontrol edilebilir iletkenliğe sahiptir ve bu nedenle GO temelli aygıtların teknolojik uygulamaları ve özellikleri birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Örneğin, kolay ve ekonomik spreylendirme yöntemi kullanılarak GO filminin n-InP yarı iletken üzerinde büyütülmesi ile Ti/GO/n-InP Schottky engel diyotu, Cimilli tarafından üretilmiş ve GO'in arayüzey tabakası olarak cihaz performansı üzerindeki etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır (Cimilli Çatır, 2020). Phan ve ark. GO ara katmanı ile Al/GO/n-Si/Al yapısını karanlık ve farklı ışık yoğunlukları altında araştırmışlardır. Akım-voltaj (I-V) ölçümleri, aydınlatma yoğunluğunun artmasıyla diyotun fotoakımının arttığını göstermiştir. Sonuç olarak, Al/GO/n-Si kontaklarının fotoiletkenlik özelliği gösterdiğini bir foto sensör olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Phan vd., 2012). Yine Al/GO/n-InP ile yaptığı çalışmada Gullu ve grubu, GO arayüzey katmanı sayesinde Schottky engel yüksekliğinin geliştirilebileceğini ve bu sayede diyotun elektronik özelliklerinin büyük ölçüde değiştirilebileceğini belirtmiştir (Gullu vd., 2018).

İndiyum fosfat (InP), metal/yarı iletken (MS) Schottky kontaktları, güneş pilleri ve alan etkili transistörlerin (FET'ler) üretimi için en önemli yarı iletkenlerden biridir. Ancak, düşük Schottky engel yüksekliği (SEY) (0.40-0.45 eV) gibi bir dezavantajı vardır. Bu özellik, gate elektrotu 19, 20 üzerinden büyük kaçak akıma neden olur ve doğrudan InP üzerinde FET oluşturmayı zorlaştırır. InP kontaktlarının engel yüksekliğini arttırmak için, literatürde birçok araştırmacı tarafından metal ve yarı iletken arasına çeşitli ara katmanlar yerleştirilmiş ve engelin yükseltilmesi sağlanmıştır (Çakıcı vd., 2015).

Bu çalışmada, basit ve ucuz bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemi (Çakıcı vd., 2015) kullanılarak

büyütülen GO filmlerinin yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri, soğurma ve transmittans spektrumları (UV-VIS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve X ışını kırınımı (XRD) yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın amacı, grafen oksidin Al/n-InP diyot özellikleri üzerindeki etkisini belirlemektir. Bu nedenle, hem Al/GO/n-InP MIS diyot yapısını elde etmek için hem de referans metal/n-InP kontaklarının engelinin arttırılması için, n-InP yarıiletken üzerinde spray pyrolysis yöntemi kullanılarak bir GO filmi büyütülmüştür. Engel yüksekliği ve idealite faktörü gibi temel diyot parametreleri elektriksel ölçümlerden elde edilerek değerlendirilmiştir ve daha sonra bu karakteristik parametreler Al/n-InP referans metal yarıiletken kontak sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Mevcut çalışmamızda alüminyum (Al) metali, yarı iletken n tipi InP yarıiletkenine yakın bir iş fonksiyonuna sahip olduğu için ve doğru beslem sızıntı akımlarını büyük ölçüde azalttığı için Schottky kontak metali olarak seçilmiştir (Reddy vd., 2015). Ayrıca ışık altında elektriksel ölçümler tekrarlanarak Al/GO/n-InP yapının fotovoltaiik özellik gösterip göstermediği araştırılmıştır.

2. Materyal ve metod

Al/GO/n-InP Schottky engel diyodu (SED), bu çalışmada her iki yüzü fabrikasyon olarak parlatılmış n-InP (100) yarıiletkeni üzerinde üretildi. İlk olarak, n-InP, ultrasonik banyo kullanılarak 5 dakika süreyle trikloroetilen, aseton ve metanol içinde organik kirliliklerden ve yağdan arındırıldı. Yüzeyde oluşan doğal oksit tabakasını ve olabilecek yüzey kirliliklerini gidermek için 1 dakika hidroflorik asit (% 48) ve H₂O çözeltisi (1:10) içinde aşındırıldı ve deiyonize su ile hızlı bir şekilde çalkalandı. Daha sonra azot gazı ile kurutulup, üzerine NANOVAK NVTH-350 yüksek vakum sisteminde yaklaşık 10⁻⁶ mbar basınçta 100 nm kalınlığında In (~ % 99.9) metal film oluşturuldu. Ohmik teması gerçekleştirmek için n-InP yapısı, azot gaz akışı altında 1 dakika boyunca 350°C'de tavlandı.

Grafen oksit (GO) sentezi, modifiye edilmiş Hummers yönteminin grafitten kolay ve güvenli oksidasyon işlemi ile gerçekleştirildi (Hummers ve Offeman, 1958). Bu çalışmada, GO'nun hazırlanması için 120 mL sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisine 3 g grafit tozu (% 99 karbon, Sigma Aldrich) ilave edildi. Karışım kuvvetlice karıştırıldı ve 2 saat boyunca 100°C'de tutuldu. Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı ve karışım bir buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklığı 20°C'nin altında tutuldu. 15

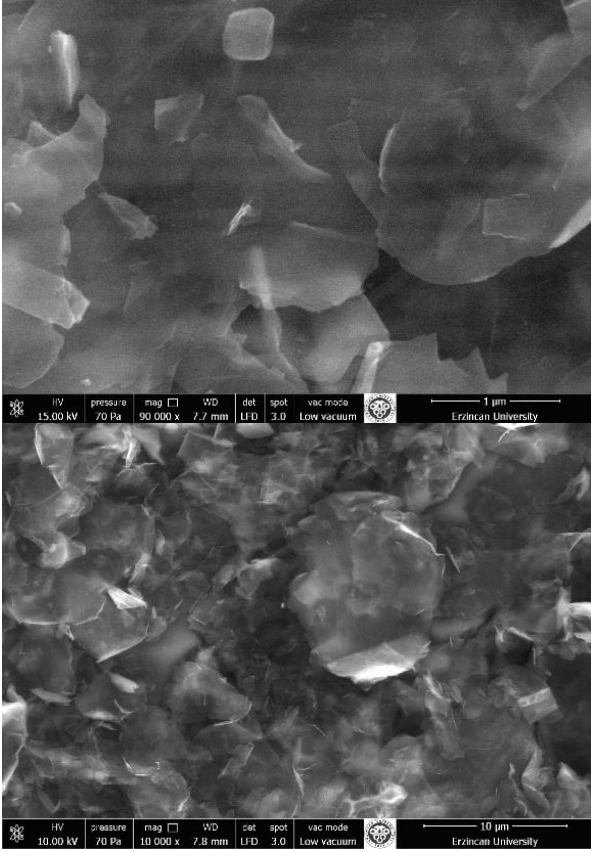
g potasyum permanganat (KMnO₄), bir saatlik bir süre zarfında yavaş yavaş ilave edildikten sonra homojen bir karışım elde etmek için bir saat daha karıştırıldı. Daha sonra buzlu su banyosundan çıkarıldı, 45°C'de tutulan bir sıcak su banyosuna konuldu ve bir saat daha karıştırıldı. Bundan sonra karışım oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Daha sonra karışıma 250 mL deiyonize su ilave edildi. Reaksiyonu durdurmak için, karışımın rengi kahverengiden siyaha yakın koyu kahverengiye dönüşüncüye kadar karışıma hidrojen peroksit (yaklaşık 20 mL) ilave edildi. Bu, grafen oksitin oluştuğunu gösterir. Elde edilen karışım gece boyunca dinlendirildi. Sonra, karışım santrifüjlendi ve seyreltik hidroklorik asit (HCl) içinde süspansiyon haline getirildi. Bundan sonra 5 kez deiyonize su ile yıkandı ve tekrar santrifüjlendi. Karışım, kalan asiti uzaklaştırmak için deiyonize suda her yıkandığında mavi turnusol kâğıdı ile asitliğinin giderildiği test edildi. Son olarak karışım süzülde, fırında kurutuldu ve toz haline getirildi.

GO filmi büyütme için, 0.5 g GO tozu, GO ile yüksek dispersiyona sahip olan 20 ml etilen glikol içine eklenerek ultrasonik olarak karıştırıldı. GO filmi Holmarc'ın HD-TH-04 spray pyrolysis sistemi ile InP yarıiletkenin omik kontak olmayan yüzüne büyütüldü. Başlık ve altlık arasındaki mesafe 20 cm ve biriktirme sıcaklığı bir dijital multimetre ile 200°C olarak belirlendi. Sıkıştırılmış ve filtrelenmiş hava taşıyıcı gaz olarak kullanıldı. Film 1x1 mm² InP yarıiletken altlık ve cam zerine aynı anda kaplandı.

GO filmin büyütülmesinden sonra, malzemeler 20 dakika boyunca 100°C'de kurutuldu. Schottky diyot yapısını oluşturmak için, GO filmin üzerine Al (% 99.9) metali 10⁻⁶ mbar basınç altında ve 100 nm kalınlığında dairesel noktalar (0.25 mm yarıçap) şeklinde yüksek vakum sistemi ile buharlaştırıldı. Yüzey morfolojisi Zeiss Supra 50 VP Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edildi. Grafen oksit filmin yapısal özellikleri ile 45 kV, 40 mA'de CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak Panalitik Empyrean X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirildi. GO filminin cam altlık üzerindeki optik absorbans ve transmittans spektrumları Perkin-Elmer Lambda 2S UV-VIS spektrofotometre ile elde edildi. Al/GO/n-InP SBD'nin akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri, $\pm 1 \text{ V}$ aralığında Keithley 2400 akım-voltaj kaynağı ve 6514 Keithley elektrometre ile alındı. Işık altındaki *I-V* ölçümleri için 100 mW/cm² ışık kaynağı kullanıldı.

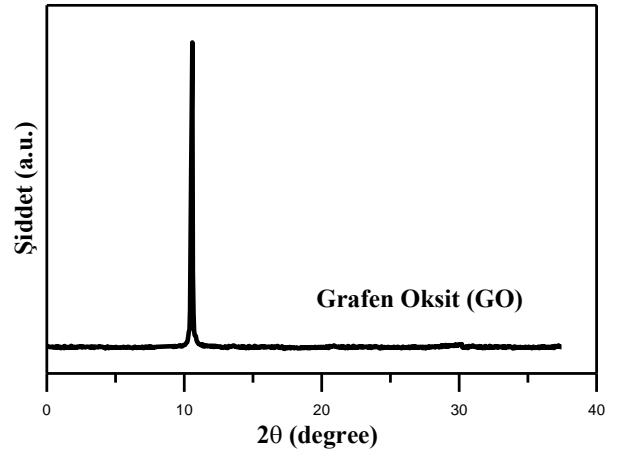
3. Bulgular

Grafen oksit yapısı Şekil 1'de görüldüğü gibi, literatürde verildiği gibi tabakalar halinde üst üste binmektedir (Olumurewa vd., 2017). Ayrıca, GO filmin yarıiletken altlık yüzeyine çok iyi yapıştığı ve yarıiletken yüzeyi tamamen kapladığı görülmektedir.



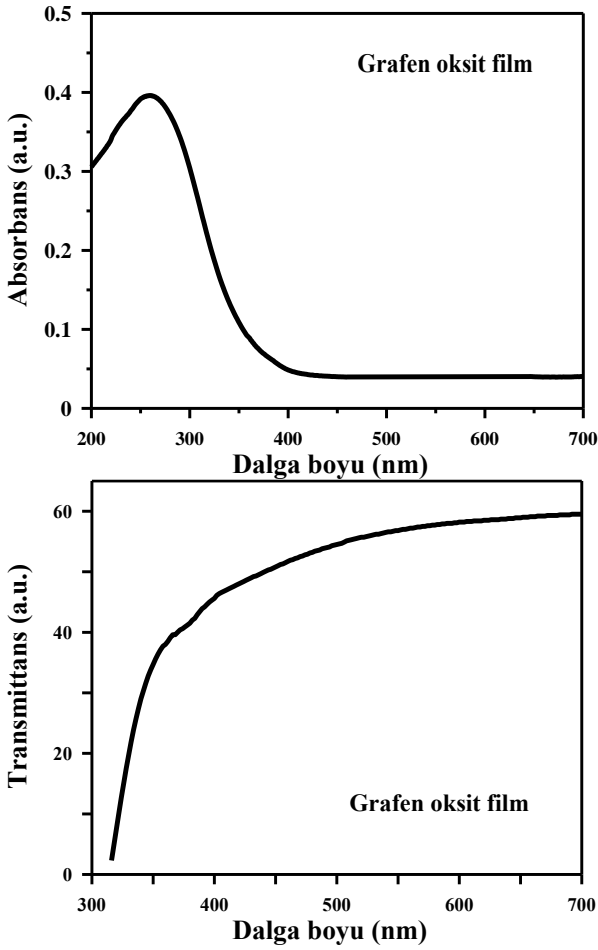
Şekil 1. GO filmin SEM görüntüleri a) 1 µm b) 10 nm µm

Şekil 2, GO'ın X-ışını kırınımı (XRD) spektrumunu göstermektedir. XRD grafiğinden grafen oksite ait karakteristik bir değer olan $2\theta=10,5^\circ$ piki gözlenmiş ve d mesafesi 0,83 nm olarak tespit edilmiştir. XRD spektrumunda görüldüğü gibi, grafen oksit filmi literatürle uygun olarak başarılı bir şekilde büyütülmüştür (Alam vd., 2017; Güllü vd., 2018). Ayrıca, XRD analizinde GO malzemenin kristalin yapısının, (002) düzleminde olduğu belirlenmiştir.



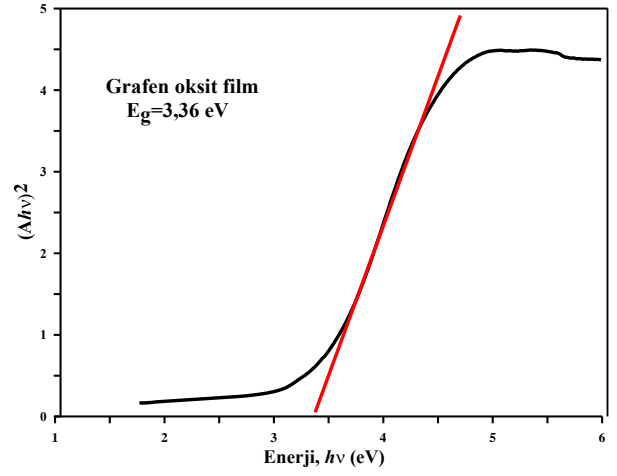
Şekil 2. GO filmin XRD spektrumu

Optik ölçümler, elektronik malzemelerin özelliklerini araştırmak için çokça tercih edilen iyi bir yöntemdir ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak absorptans ölçümü, malzemenin yasak enerji bant aralığı hakkında önemli bilgiler verir. GO filminin absorptans ve transmittans karakteristikleri Şekil 3a-b'de verilmektedir. Absorptans spektrumu incelendiğinde, kısa dalga boylarında yüksek soğurma özelliği nedeniyle filmin opak bir malzeme olarak davrandığı söylenebilir. Filmin absorptans değerleri, literatüre uyumlu olarak yaklaşık 265 nm'de keskin bir pik yaparak 250-300 nm arasında genişlemiştir (Botas vd., 2013). Bu durum, foton enerjilerinin yarıiletken malzemenin yasak enerji bant aralığına denk geldiği veya daha büyük olduğu durumlarda valans ve iletkenlik bantları arasında elektron transferinin gerçekleşmesiyle materyalin daha fazla soğurma yaptığını göstermektedir. Absorptans grafiği daha kısa dalga boylarında filmlerin soğurma özelliğindeki artış nedeniyle keskin bir şekilde artmıştır ve bu bölge, GO filmin temel soğurma bölgesidir. Ayrıca GO filminin optik transmittans spektrumunda görüldüğü üzere, optik geçirgenlik değerleri, artan dalga boyu ile artmış ve 700 nm dalga boyunda maksimum %59.5 değerine ulaşmıştır. Bununla beraber, GO filminin absorptans ve transmittans spektrumlarının mükemmel bir uyum içinde oldukları görülmektedir.



Şekil 3. GO filminin absorbans ve transmittans spektrumları

GO filmlerinin bant aralığını belirlemek için optiksel yöntem kullanılmıştır. GO filminin soğurma karakteristiklerinden yararlanarak enerjiye ($h\nu$) karşı $(A h\nu^2)$, grafiği çizilmiş ve Şekil 4'de verilmiştir. GO filminin optik bant aralığı enerjisi, $(A h\nu^2)=0$ 'daki grafiğin lineer bölgesinin enerji eksenini kestiği noktadan belirlenebilir. Absorbans spektrumlarından, GO filmin doğrudan bant boşluğuna sahip bir malzeme olduğu ve 3.36 eV bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre GO filminin güneş pili uygulamaları gibi çeşitli optoelektronik uygulamalar için uygun olduğu sonucuna varılabilir (Çatır, 2020).



Şekil 4. GO filminin UV-VIS ölçümlerinden elde edilen $(A h\nu^2)-(h\nu)$ grafiği

Bir diyotun kalitesi birimi olmayan bir parametre olan idealite faktörü (n) ile belirtilmektedir. İdealite faktörünün ideal bir diyot için değeri 1'e eşittir. Schottky diyotların idealite faktörü gibi temel parametrelerini hesaplamak için termiyonik $I-V$ ölçümleri kullanılır (Cimilli vd., 2007). Bu sebeple, Al/GO/n-InP diyotunun $I-V$ özelliklerini analiz etmek için termiyonik emisyon (TE) modeli kullanıldı. Bu modele göre Termiyonik akım denklemi (Roderick ve Williams, 1988).

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad (1)$$

burada I_0 sızıntı akımıdır ve Eşitlik 2 ifadesi ile verilir.

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{b0}}{kT}\right) \quad (2)$$

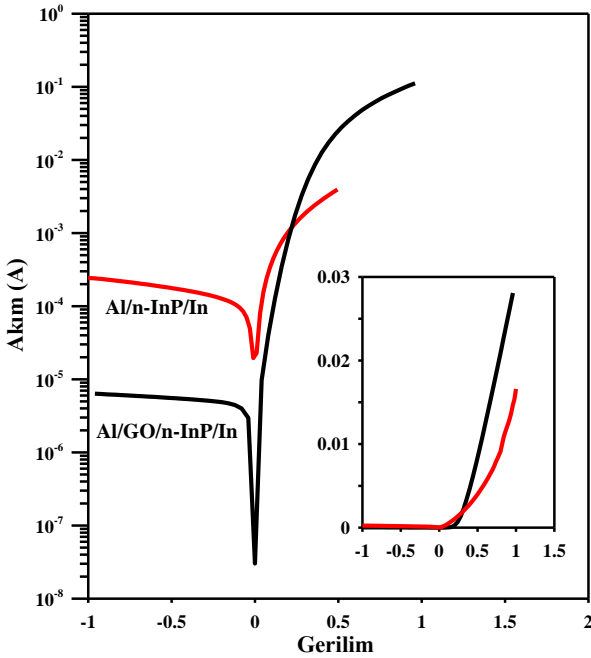
Bu ifadede A diyot alanı, Φ_{b0} sıfır beslem engel yüksekliği, q elektronun yükü, k Boltzmann sabiti ($k=8.625 \times 10^{-5}$ eV/K), T mutlak sıcaklık, A^* ise etkin Richardson sabitidir (n -tipi InP için $9.4 \text{ Acm}^2\text{K}^2$) (Cimilli vd., 2008). Φ_{b0} aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\Phi_{b0} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^* T^2}{I_0}\right) \quad (3)$$

Diyotların idealite faktörlerini (n) hesaplamak için, (1) eşitliğinin her iki tarafının doğal logaritması alınır ve V 'ye göre türevi alınır, idealite faktörü için aşağıdaki ilişki elde edilir:

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d \ln I}\right) \quad (4)$$

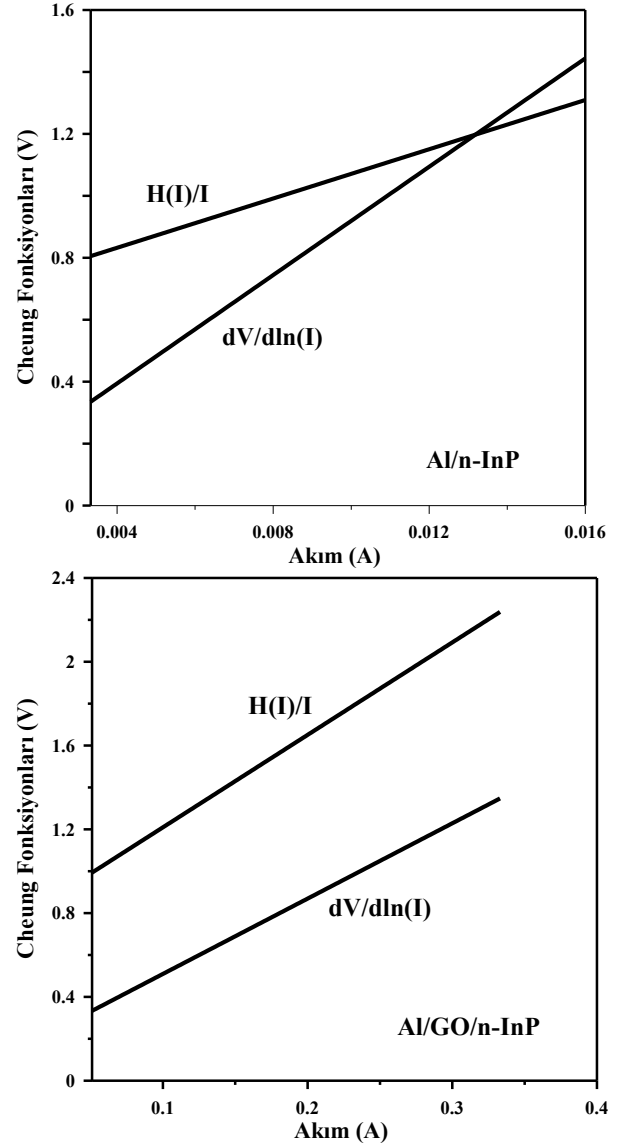
Şekil 5, Al/GO/n-InP SE diyotunun ve Al/n-InP referans diyotunun doğru ve ters beslem yarı logaritmik I - V karakteristiklerini göstermektedir. Şekil 5'de görülebileceği gibi, $\ln I$ - V karakteristikleri GO filminin oda sıcaklığında etkisini açıkça göstermektedir ve GO arayüzey tabakası sayesinde diyotun doğrultma performansı büyük ölçüde iyileştirilirken sızıntı akımı önemli ölçüde azalmıştır. Sızıntı akım değerindeki bu azalma, engel yüksekliğinin artmasına bağlanabilir (Baltakesmez vd., 2019). Ayrıca bu durum, GO sayesinde pi bağlarının sigma bağlarına dönüşmesi suretiyle mevcut pi bağlarının azaltılmış olduğuna ve bu sayede n-InP yarı iletken yüzeyinin pasifleştirilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Yine Şekil 5'den görüleceği üzere, doğru beslem $\ln I$ - V eğrileri geniş bir bölgede lineer olmasına rağmen gerilimin yüksek değerlerinde seri direnç ve diğer etkilerden dolayı lineerlikten sapmaktadır.



Şekil 5. Al/n-InP ve Al/GO/n-InP Schottky diyotlarının oda sıcaklığında ve karanlıkta ölçülen I - V karakteristikleri

Al/n-InP referans diyotu ve Al/GO/n-InP diyotu için Şekil 5'den elde edilen bariyer yükseklikleri ve idealite faktörleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de görüldüğü gibi, n idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri referans diyot için sırasıyla 1.13 ve 0.42 eV ve GO arayüzey tabakalı diyot için ise sırasıyla 1.17 ve 0.78 eV olarak hesaplanmıştır. Her iki diyot için de 1'den büyük bir idealite faktörü elde edildi. Bu sonuç engelin inhomojenliği, arayüzey durumları ve seri direncin varlığı ile açıklanabilir (Aydoğan vd., 2008). Ayrıca GO arayüzeyli numunenin referans diyota göre idealite faktörünün az da olsa arttığı ve engel

yüksekliğinin ise yaklaşık iki kat arttığı görülmektedir. Bu durum GO arayüzeyin varlığına atfedilmiştir. Literatürde InP Schottky kontaklarının engel yüksekliğini arttırmak için, birçok araştırmacı tarafından metal ve yarı iletken arasına çeşitli organik veya inorganik hatta polimer yapıları ara katmanlar yerleştirilmiştir (Çakıcı vd., 2015; Çatır, 2020; Gullu vd., 2018; Reddy vd., 2016). Metal/arayüzey/yarıiletken diyotlar oluşturulmak suretiyle InP Schottky diyotlarının yaklaşık 0.4 eV civarında olan engel yüksekliği değerinin 0,7–0,9 eV'a kadar artması sağlanmıştır.



Şekil 6. Al/n-InP ve Al/GO/n-InP Schottky diyotlarının Cheung fonksiyonlarından elde edilen $dV/d(\ln I)$ - I ve $H(I)$ - I grafikleri

Yukarıda bahsedildiği üzere, idealite faktörünün 1'den daha büyük olmasının bir nedeni de, yüksek voltajlara karşılık gelen doğru beslem akım voltaj eğrilerinin lineerlikten sapmasına neden olan seri direnç (R_s) etkisidir. Schottky diyotlarda akım-

gerilim karakteristiğini etkileyen önemli etkenlerden biri yarıiletken gövdenin nötral bölge direncidir ve seri direnç olarak adlandırılır. Seri direnç, bir metal-yarıiletken Schottky diyotunun çok önemli bir parametresidir ve yüksek gerilim değerlerinde etkilidir (Sağlam vd., 1996). Aslında Schottky diyotun direnci kontak direnci ile seri direncin kombinasyonu şeklinde düşünülebilir. Seri direnç, diyottan geçen akımı sınırlayarak akımın doyuma ulaşmasına neden olmaktadır. Böylece yüksek seri dirence sahip Schottky diyotlarda akım değeri çok küçük olmaktadır. Bu durum, üretilen metal-yarıiletken Schottky diyotların özellikle yüksek akım gerektiren uygulamalarda kullanılmasına engel olmaktadır. Doğru beslem I - V grafiklerinin doğrusal ve doğrusal olmayan kısımlarında iki parametre önemlidir. Bunlar n ve Φ_{b0} 'dır. R_s , n ve Φ_{b0} , Cheung fonksiyonları yöntemi (Cheung vd., 1986) ile hesaplanmıştır (Tablo 1). Cheung fonksiyonları aşağıdaki gibi ifade edilir (Cheung vd., 1986):

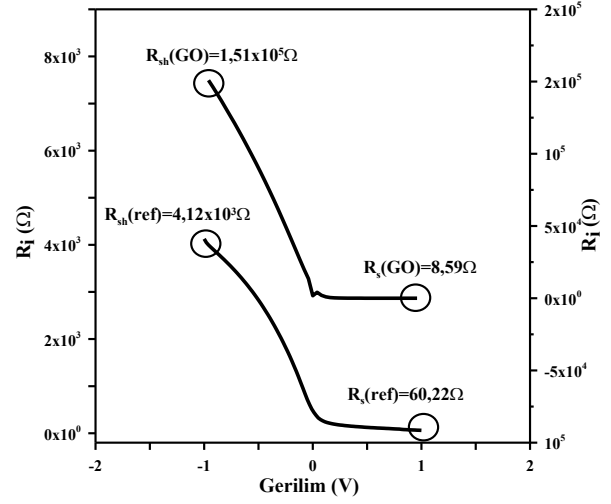
$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{e} + IR_s \quad (5)$$

ve

$$H(I) = n\Phi_b + IR_s \quad (6)$$

Al/n-InP referans diyotu ve Al/GO/n-InP diyotu için oda sıcaklığındaki $dV/d(\ln I)$ - I grafikleri ve $H(I)$ - I grafikleri, Şekil 6'da verilmiştir. Al/n-InP ve Al/GO/n-InP diyotu için $dV/d(\ln I)$ - I grafiğinden, seri direnç R_s değerleri sırasıyla 39.77 Ω ve 4.41 Ω ; $H(I)$ - I grafiklerinden seri direnci R_s değerleri 87.47 Ω ve 7.59 Ω olarak hesaplanmıştır (Tablo1). Bu sonuçlar GO arayüzeyli diyotun seri direnç değerlerinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca $dV/d(\ln I)$ - I ve $H(I)$ - I fonksiyonlarından hesaplanan bu seri direnç değerlerinin birbirine yakın olduğu bulunmuştur.

Bununla birlikte, Al/n-InP ve Al/GO/n-InP diyotu için $dV/d(\ln I)$ - I grafiğinden idealite faktörü değerleri sırasıyla 1.13 ve 1.59 ve $H(I)$ - I grafiklerinden engel yükseklikleri sırasıyla 0.44 eV ve 0.77 eV olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak Cheung fonksiyonları yardımıyla hesaplanan engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç değerlerinin geleneksel I - V karakteristikleri ile büyük uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu durum Al/n-InP ve Al/GO/n-InP diyotları için yapılan hesaplamaların doğruluğunu desteklemektedir.

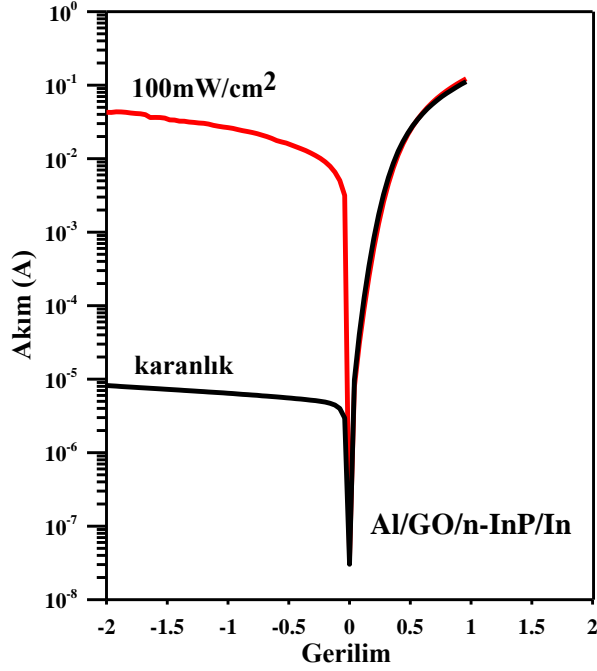


Şekil 7. Al/n-InP referans diyotu ve Al/GO/n-InP diyotlarının Ohm kanunundan elde edilen R_s ve R_{sh} değerleri

Al/n-InP referans diyotu ve Al/GO/n-InP diyotunun nötral bölgesinin direnci olan seri direnç (R_s) ve yarıiletken arayüzeyin özelliklerinden kaynaklanan şönt direnci (R_{sh}), I - V verileri kullanılarak Ohm Kanunu'ndan hesaplanmıştır. Şönt direnci ve seri direnç, diyotun akım-voltaj özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Schottky diyotlara uygulanan toplam voltaj, arayüzey tabakası, tüketim bölgesi ve dirençler arasında paylaşılır. Sonuç olarak, arayüzey tabakasının varlığına ek olarak, R_s ve R_{sh} değerleri de doğrudan cihaz kalitesini, performansını ve güvenilirliğini etkilemektedir (Çiçek vd., 2018; Çiçek vd., 2017). İdeal bir diyot için şönt direnci çok büyük olmalı ve seri direnç ise çok küçük olmalıdır (Duman vd., 2015). Al/n-InP referans diyotu ve Al/GO/n-InP diyotunun bağlantı direnci R_i 'dir ($R_i = dV/dI$). R_s ve R_{sh} değerleri R_i - V grafiklerinden oda sıcaklığında Al/n-InP referans diyotu ve Al/GO/n-InP diyotları için elde edilmiştir (Şekil 7). Her iki diyot için R_s ve R_{sh} arasında çok büyük bir fark olduğu görülmektedir (Tablo 1). Al/n-InP referans diyotu için $R_s = 60.22 \Omega$ ve $R_{sh} = 4.12 \times 10^3 \Omega$, Al/GO/n-InP diyotu için ise $R_s = 8.60 \Omega$ ve $R_{sh} = 1.51 \times 10^5 \Omega$ olarak bulunmuştur. Ayrıca referans numune ile karşılaştırıldığında Al/GO/n-InP diyotunun her iki yöntemle hesaplanan seri direnç değerlerinin azaldığı, şönt direnç değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum hem GO arayüzeyin Al/GO/n-InP diyotunun elektriksel özelliklerine olumlu katkılarının olduğunu hem de Al/GO/n-InP yapısının potansiyel elektronik uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. Al/n-InP (ref) ve Al/GO/n-InP diyotlarına ait karakteristik parametreler

Diyot	I-V Karakteristikleri							
	Ohm Kanunu				Cheung-Cheung			
	n	Φ_{b0} (eV)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	n	R_s (Ω)	Φ_{b0} (eV)	R_s (Ω)
Al/n-InP	1.13	0.42	60.22	4.12×10^3	1.13	39.77	0.44	87.47
Al/GO/n-InP	1.17	0.78	8.60	1.51×10^5	1.59	4.41	0.77	7.59

**Şekil 8.** Al/GO/n-InP Schottky diyotun karanlık ve 100mW/cm² ışık ortamında I-V karakteristikleri (300K)

Şekil 8, karanlıkta ve 100mW/cm² ışık ortamında elde edilen Al/GO/n-InP Schottky diyotunun oda sıcaklığı I-V eğrilerinin karşılaştırmasını göstermektedir. Burada, I-V grafiklerinin doğru beslem kısımları değişmeden kalmakta, ters beslem ise ışık etkisiyle artmaktadır. Bu durum, ters beslem Schottky akımının, arayüzdeki taşıyıcı yoğunluğundaki artışına atfedilen ışık etkisine oldukça bağlı olduğu anlamına gelir. Yani, akımdaki artış, ışığın etkisi nedeniyle elektron ve boşluk çiftlerindeki artıştan kaynaklanır. Sonuç olarak, Al/GO/n-InP Schottky diyotun fotovoltajik özellikler gösterdiği görülmektedir ve bu durum Al/GO/n-InP yapısını ışığa duyarlı elektronik devre sistemlerinde devre elemanı olarak kullanmak için çok elverişli yapmaktadır (Çatır, 2020).

4. Tartışma ve sonuçlar

Bu çalışmada, Modifiye Hummers metodu ile üretilen grafen oksit basit ve ucuz bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemi kullanılarak InP

yarıiletkeni üzerine kaplanmış ve daha sonra Al/GO/n-InP Schottky diyot yapısı elde edilmiştir. GO filminin SEM ve XRD analizleri grafen oksitin uygun şekilde kaplandığını göstermiştir. Absorbans spektrumunda 265 nm'de keskin bir pik gözlemlenmiş ve GO filmin yasak enerji aralığı 3.36 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca GO filminin optik transmittans spektrumu, artan dalga boyu ile artmış ve 700 nm dalga boyunda maksimum %59.5 değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar GO filminin güneş pili uygulamaları gibi çeşitli optoelektronik uygulamalar için elverişli olduğunu göstermektedir. Deneysel I-V karakteristiklerinden Al/GO/n-InP diyotunun 0.78 eV olarak hesaplanan engel yüksekliği değerinin referans numuneye göre yaklaşık iki kat arttığı görülmüştür. Cheung fonksiyonları yöntemi ile Al/GO/n-InP diyotu için seri direnç R_s değerleri sırasıyla 4.41 Ω ($dV/d(\ln I)$) ve 7.59 Ω ($H(I)-I$) olarak hesaplanmıştır. R_i -V grafiklerinden oda sıcaklığında Al/GO/n-InP diyotu için R_s ve R_{sh} değerleri $R_s=8.60 \Omega$ ve $R_{sh}=1.51 \times 10^5 \Omega$ olarak bulunmuştur. Ayrıca referans numune ile karşılaştırıldığında Al/GO/n-InP diyotunun her iki yöntemle hesaplanan seri direnç değerlerinin azaldığı, şönt direnç değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum hem GO arayüzeyin Al/GO/n-InP diyotunun elektriksel özelliklerine olumlu katkıların olduğunu hem de Al/GO/n-InP yapısının potansiyel elektronik uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, 100mW/cm² ışık ortamında elde edilen Al/GO/n-InP Schottky diyotunun I-V eğrilerinin ters beslem kısmı ışık etkisiyle çok büyük bir artış göstermiştir. Bunun sonucunda Al/GO/n-InP Schottky diyotun çok iyi fotovoltajik özelliklere sahip olduğu ve Al/GO/n-InP yapısının ışığa duyarlı elektronik devre sistemlerinde devre elemanı olarak kullanmak için çok elverişli olduğunu görülmektedir.

Kaynaklar

- Alam, S. N., Sharma, N. and Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO), *Graphene*, 06(01), 1-18, <https://doi:10.4236/graphene.2017.61001>

- Aydoğan, Ş., Sağlam, M. and Türüt, A. (2008). Some electrical properties of polyaniline/p-Si/Al structure at 300K and 77K temperatures, *Microelectronic Engineering*, 85(2), 278-283, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.06.004>
- Baltakesmez, A., Taşer, A., Kudaş, Z., Güzeldir, B., Ekinci, D. and Sağlam, M. (2019). Barrier height modification of n-InP using a silver nanoparticles loaded graphene oxide as an interlayer in a wide temperature range. *Journal of Electronic Materials*, 48(5), 3169-3182, <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07088-8>
- Botas, C., Álvarez, P., Blanco, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R. and Menéndez, R. (2013). Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon*, 65, 156-164, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>
- Chen, C., Xu, K., Ji, X., Miao, L. and Jiang, J. (2014). Enhanced adsorption of acidic gases (CO₂, NO₂ and SO₂) on light metal decorated graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22), 11031-11036.
- Cheung, S. K., Cheung, N. W. and H., N. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49(2), 85-87, <https://doi.org/10.1063/1.97359>
- Cimilli Çatır, F. E. (2020). Fabrication and characterization of Au/n-type InP Schottky barrier diode with monolayer graphene interlayer. *Semiconductor Science and Technology*, 35(3), 035023. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab6bb4>
- Cimilli Çatır, F. E. (2020). The structural, optical, and electrical characterization of Ti/n-InP Schottky diodes with graphene oxide interlayer deposited by spray pyrolysis method. *Physica Status Solidi (a)*, 217(19), 2000125. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000125>
- Cimilli, F. E., Efeoğlu, H., Sağlam, M. and Türüt, A. (2008). Temperature-dependent current-voltage and capacitance-voltage characteristics of the Ag/n-InP/In Schottky diodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(2), 105-112. <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9635-z>
- Cimilli, F. E., Sağlam, M. and Türüt, A. (2007). Determination of the lateral barrier height of inhomogeneous Au/n-type InP/In Schottky barrier diodes. *Semiconductor Science and Technology*, 22(8), 851-854. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/22/8/003>
- Çakıcı, T., Sağlam, M. and Güzeldir, B. (2015). The comparison of electrical characteristics of Au/n-InP/In and Au/In₂S₃/n-InP/In junctions at room temperature. *Materials Science and Engineering: B*, 193, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.003>
- Çiçek, O., Tan, S. O., Tecimer, H. and Altındal, Ş. (2018). Role of graphene-doped organic/polymer nanocomposites on the electronic properties of Schottky junction structures for photocell applications. *Journal of Electronic Materials*, 47(12), 7134-7142. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6644-4>
- Çiçek, O., Uslu Tecimer, H., Tan, S. O., Tecimer, H., Orak, İ. and Altındal, Ş. (2017). Synthesis and characterization of pure and graphene (Gr)-doped organic/polymer nanocomposites to investigate the electrical and photoconductivity properties of Au/n-GaAs structures. *Composites Part B: Engineering*, 113, 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.012>
- Dimiev, A. M. and Eigler, S. (2016). *Graphene oxide: fundamentals and applications*. United Kingdom: John Wiley & Sons.
- Dimiev, A. M. and Tour, J. M. (2014). Mechanism of graphene oxide formation, *ACS Nano*, 8(3), 3060-3068.
- Duman, S., Ozcelik, F. S., Gürbulak, B., Gülnahar, M. and Turut, A. (2015). Current-voltage and capacitance-conductance-voltage characteristics of Al/SiO₂/p-Si and Al/methyl green (MG)/p-Si structures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(1), 347-353. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2621-6>
- Gullu, O., Cankaya, M. and Rajagopal Reddy, V. (2018). Barrier enhancement of Al/n-InP Schottky diodes by graphene oxide thin layer. *Indian Journal of Physics*, 93(4), 467-474, <https://doi.org/10.1007/s12648-018-1311-4>
- Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339, <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Li, F., Jiang, X., Zhao, J. and Zhang, S. (2015). Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy*, 16, 488-515.
- Olumurewa, K. O., Olofinjana, B., Fasakin, O., Eleruja, M. A. and Ajayi, E. O. B. (2017). Characterization of high yield graphene oxide synthesized by simplified Hummers method. *Graphene*, 06(04), 85-98. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.64007>

- Park, S. and Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4), 217.
- Perrozzi, F., Prezioso, S. and Ottaviano, L. (2014). Graphene oxide: from fundamentals to applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(1), 013002, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/1/013002>
- Phan, D. T., Gupta, R. K., Chung, G. S., Al-Ghamdi, A. A., Al-Hartomy, O. A., El-Tantawy, F. and Yakuphanoglu, F. (2012). Photodiodes based on graphene oxide–silicon junctions. *Solar Energy*, 86(10), 2961-2966, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.07.002>
- Reddy, P. R. S., Janardhanam, V., Jyothi, I., Yuk, S. H., Reddy, V. R., Jeong, J. C. and Choi, C. J. (2016). Modification of Schottky barrier properties of Ti/p-type InP Schottky diode by polyaniline (PANI) organic interlayer. *JSTS: Journal of Semiconductor Technology and Science*, 16(5), 664-674. <https://doi.org/10.5573/jsts.2016.16.5.664>
- Reddy, V. R., Reddy, Y. M., Padmasuvarna, R. and Narasappa, T. L. (2015). Ru/Ti Schottky contacts on n-type In-P (100): temperature dependence of current-voltage (I-V) characteristics. *Procedia Materials Science*, 10, 666-672. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.060>
- Rhoderick, E. H. and Williams, R. H. (1988). *Metal-semiconductor contact*. New York: Clarendon Press; Oxford University Press.
- Sağlam, M., Ayyıldız, E., Gümüş, A., Türüt, A., Efeoğlu, H. and Tüzemen, S. (1996). Series resistance calculation for the Metal-Insulator-Semiconductor Schottky barrier diodes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 62(3), 269-273. <https://doi.org/10.1007/s003390050297>
- Sattler, K. D. (2016). *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds*. New York: CRC Press.
- Zhao, J., Liu, L. and Li, F. (2015). *Graphene oxide: physics and applications*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer.

Erzincan ili hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik biyogaz tesisi senaryoları

Biyogas plant scenarios for evaluating biogas potential from animal waste of Erzincan province

Aslıhan KURNUÇ SEYHAN^{*1,a}, Anıl BADEM^{2,b}

¹Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 24100, Erzincan

²Oltan Köleoğlu Enerji, 61290, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 28.05.2020 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 23.10.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 03.01.2021

Öz

Hayvan atıklarından biyogaz üretimi gibi atıkların enerji teknolojisine uygulanması, Türkiye de dâhil olmak üzere gelişmekte olan birçok ülkede sürdürülebilir enerji geliştirme hedeflerine ulaşmak için en iyi araçlardan biri olarak kabul edilmektedir. Türkiye, çok sayıda hayvan çiftliği ile önemli bir potansiyele sahip olsa da bugüne kadar biyogaz üretimi için potansiyel gerçekleştirilmemiştir. Bu makale, Türkiye'de alternatif bir enerji üretimi kaynağı olarak hayvan atıklarından biyogaz üretimi yoluyla atıkların enerji teknolojisine potansiyel uygulanmasının vurgulanmasını amaçlamaktadır. Hayvan atıkları gibi yenilenebilir hammaddelerin anaerobik sindirimi, biyogaz şeklinde temiz enerji üretimi için ileriye dönük bir teknoloji olarak bilinmektedir. Bu çalışmada Erzincan ilinin hayvansal atık kaynaklı enerji potansiyeli hesaplanmıştır. Bulgular, Erzincan'daki hayvan atıklarından yaklaşık 15.5 milyon m³/yıl biyogaz potansiyelinin üretilebileceğini göstermektedir. Bu doğrultuda, Erzincan ve ilçelerinin mesafeleri, atık kapasiteleri ve ekonomik verimliliği göz önüne alındığında, 0.5 MW, 1.2 MW ve 2.4 MW kurulu güce sahip 3 farklı biyogaz santrali senaryosu hazırlanmıştır. Bu tesislerin yatırım maliyetleri ve her bir tesis için gerekli olan yatırımın geri ödeme süreleri hesaplanmıştır. Araştırmaya dayanarak, Erzincan'da biyogaz üretimi ile hayvan atıklarının enerjiye dönüştürülmesi açısından birçok fırsat araştırılabilir. Bölgede, küçük boyutlarda olmak üzere, önerilen sayıdan daha fazla sayıda biyogaz tesisi kurmak da mümkündür.

Anahtar kelimeler: Biyogaz üretimi, Hayvan atıkları, Yenilenebilir enerji

Abstract

In many developing countries, including Turkey, the implementation of waste to energy technology is known as one of the most effective approaches to reach sustainable energy development targets. Although, Turkey with a large number of farm animals has a significant potential, but this potential unrealized for biogas production so far. This study aims to highlight the potential implementation of waste to energy technology via the production of biogas from animal waste as an alternative energy generation in Turkey. Anaerobic digestion of renewable feed stocks such as animal waste has been known as a promising technology for the production of clean energy in the form of biogas. In this study, the energy potential of Erzincan province animal waste was calculated. Findings show that approximately 15.5 million m³year-1 biogas potential can be produced from animal waste in Erzincan. Accordingly, considering the distances, waste capacities and economic efficiency of Erzincan and its districts, 3 different biogas power plant scenarios with 0.5 MW, 1.2 MW and 2.4 MW installed power have been prepared. Appropriate facility capacities, investment costs of these facilities and payback times of the investment required for each facility were calculated. Based on the investigation, numerous opportunities could be explored in terms of turning animal waste to energy by biogas production in Erzincan. It is also possible to establish more biogas plants in the region, in smaller sizes, than the number recommended.

Keywords: Biogas production, Animal waste, Renewable energy

*a Aslıhan KURNUÇ SEYHAN; akurnuc@erzincan.edu.tr, Tel: (0532) 7716572, orcid.org/ 0000-0002-7614-7303

^b orcid.org/0000-0002-9492-9819

1. Giriş

Sanayileşme ve nüfus artışı beraberinde artan enerji talebini ortaya çıkarmıştır. Fosil yakıtlar dünyanın enerji arzında en büyük paya sahiptir ve özellikle çevre kirliliği ve küresel ısınma olmak üzere mevcut çevre sorunlarına neden olmaktadır. Enerji üretiminde fosil yakıtların yaygın olarak kullanılması ve bu yakıt rezervlerinin ömrünün sınırlı olması ile tüm dünyada yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan eğilim artmaktadır (Abdeshahian vd., 2016).

Küresel ölçekte enerji gereksinimi, üretim giderlerinin minimize edilmesi ve çevre bilinci oluşturularak karşılanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilir, çevre dostu ve ekonomik olması enerji üretimi için son derece önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltarak alternatif bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır (Gürdil vd., 2015).

2017 yılı itibarıyla yenilenebilir enerji, dünya toplam nihai enerji tüketiminin yaklaşık %20.3' ünü oluşturmuştur. Geleneksel ve modern biyokütle enerjisi, 2017 yılında dünya toplam enerji tüketiminde %12.4'lük bir paya sahiptir. Bu payın %7.4 ile en büyük oranı geleneksel biyokütle olarak adlandırılan ve gelişmekte olan ülkelerde ısınma ve pişirme amacıyla kullanılan biyokütle oluşturmaktadır. %5 ile modern biyokütle ise, %2.2 ile endüstride biyokütleden ısı kullanımı, %1.4 ile binalarda ısı kullanımı, %1 ile ulaşım, %0.4 ile biyokütleden elektrik enerjisi eldesinden oluşmaktadır (REN21, 2019).

Biyokütle, hayvan gübresi, ormancılık ve tarımsal kalıntılar, belediye ve tarımsal-endüstriyel katı atıklar gibi çok çeşitli organik atıkları içeren sürdürülebilir bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlamasının yanında, dünya nüfusunun tamamında enerji güvenliği de sağlar. Ayrıca biyokütleden enerji elde edilmesi proseslerinde ortaya çıkan CO₂, fotosentez yoluyla organik maddelerin büyümesi ve gelişmesi sırasında atmosferden alınan CO₂' ye eşdeğer olduğundan biyokütle enerjisi karbon nötrdür böylece sera gazı emisyonlarını da azaltmış olur. Bunun yanı sıra, kullanılabilirlik ve iyi bilinen dönüşüm teknolojileri nedeniyle biyokütle, talebi karşılamak ve enerji arz güvenliğini sağlamak amacıyla çok yakın bir zamanda önemli enerji kaynaklarından biri olacaktır (Ekpeni vd., 2014; Ar, 2018). Çünkü son değerlendirmeler enerji tasarruflu ve çevre dostu bir teknoloji olan anaerobik sindirim yoluyla

üretilecek biyogazın diğer biyoenerji formlarına göre önemli avantajlar sağladığını belirtmektedir (Achinas vd., 2017).

Biyokütle kaynakları kullanılarak temelde biyoetanol, biyodizel ve biyogaz olarak üç farklı biyoyakıt formu elde edilir. Biyoetanol üretiminde, selüloz içeriği yüksek odun ve orman ürünleri atıkları veya buğday, arpa, mısır, patates gibi nişasta içeren ürünler, şeker içeren şeker pancarı, meyve gibi biyokütle kaynakları kullanılmaktadır. (Öztürk, 2012). Biyodizel üretiminde atık yemeklik yağlar, bitkisel yağlar (kanola, kolza, soya fasulyesi, ayçiçeği, hurma yağı vb.), hayvansal yağlar (büyükbaş, küçükbaş, kanatlı yağı vb.) kullanılmaktadır (Demirbaş, 2011). Biyogaz üretiminde ise hayvansal atıklar, bitkisel atıklar ve organik içerikli kentsel atıklar kullanılmaktadır (Akbulut ve Dikici, 2014). Hayvansal atıkları, uygun şekilde yönetilmedikleri takdirde çevre için tehlikeli olacak ana organik atıklardan biridir. Hayvan gübresi, yüksek konsantrasyonda azot (N) ve fosfor (P) gibi besin elementlerini içerir ki, bu da besin dengesizliğine ve çevre kirliliğine neden olur. Ayrıca, hayvan gübresi antibiyotikle ve büyüme hormonu ağır metaller gibi bazı zararlı maddelerin kalıntılarını içermektedir. Böylece hayvan gübresindeki mikroorganizmalar çevreyi kirletebilir ve bu da insan hastalıklarının ortaya çıkmasına neden olabilir. Bu bağlamda, hayvan gübresinin bertaraf edilmesinin, hava, toprak ve su kaynaklarını kirleten, çevre üzerinde kirletici etkiye neden olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, hayvan gübresi ve bulamaçların anaerobik sindirim süreciyle işlenmesi, biyogaz olarak sürdürülebilir enerji kaynağı üretimi ile kaliteli gübre üretme, kokuların ve mikrobiyal patojenlerin azaltılması gibi faydalı sonuçlara sahiptir (Hol-Nielsen vd., 2009; Gebrezgabher vd., 2010).

Abdeshahian vd. (2016) Malezya'daki çiftlik hayvanı atıklarından biyogaz üretim potansiyeli üzerine yapmış oldukları bir çalışmada hayvan atıklarının kullanılmasının sadece sürdürülebilir yeni ve yenilenebilir enerji üretimi için değil, aynı zamanda uygun atık yönetiminin uygulanması için de yararlı olduğunu belirterek yönetilmeyen hayvan atıklarının çevre üzerindeki potansiyel olumsuz kirletici etkisinin azaltılmasına yardımcı olabileceğini ifade etmişlerdir. Hayvan atıklarından yıllık 4589.49 milyon-m³/yıl biyogaz üretilebileceğini hesaplayarak, bu atıkların biyogaz enerjisi ve elektrik enerjisi üretimi için verimli bir şekilde kullanılacak umut verici düşük maliyetli ve sürdürülebilir enerji kaynağı olduğu kanaatine varmışlardır. Bu gibi teknolojik

uygulamanın değerlendirilmesinde, Tayland, Malezya ve Myanmar gibi bölgedeki birçok gelişmekte olan ülkede yaygın olarak incelendiğini ve bu ülkelerdeki biyogaz üretiminin çoğunun sadece küçük ölçekli operasyonlar olarak yapıldığını ve üretilen biyogazın şu anda pişirme ve aydınlatma için kullanıldığını belirtmişlerdir. [Scarlat vd. \(2018\)](#) de Avrupa bölgesindeki hayvan çiftlikleri için benzer bir çalışma yapmıştır. Bir başka çalışmada, Meksika'daki organik atıklardan biyogaz üretiminin potansiyelini ve enerji üretimi için kullanımını araştırılmış, biyogaz üretim tesisinin inşası için teorik, teknik ve ekonomik potansiyel kapasiteye sahip 391 farklı yer seçimi yapılmıştır ([Rios ve Kaltschmitt, 2016](#)). Bazı başka çalışmalar da organik atıklardan üretilebilecek biyogaz miktarını tahmin edilmiş ve biyogazın enerji üretimi ve ulaştırma sektörleri için enerji gereksinimlerinin sağlanmasına ne kadar katkıda bulunabileceği önerilmiştir ([Cu vd., 2015](#); [Lonnqvist vd., 2015](#); [Uddin vd., 2016](#); [Moreda, 2016](#)).

Biyogaz teknolojisinin, yerel ve kırsal alanlarda enerji ihtiyaçlarının karşılanması, patojenlerin azaltılması, atık kaynaklı koku problemine çözüm sunması, kimyasal gübrelerin yerine, toprak kalite, verim ve yapısını geliştiren işlenmiş organik gübre olarak kullanılabilmesi ve modern teknolojilerle üretilbildiği gibi, organik atıkların bulunduğu bölgelerde ilkel yöntemlerle de üretilerek kullanıma hazır hale getirilebilmesi biyogazı daha değerli hale getirmektedir ([evik, 2016](#); [zer, 2017](#)). Biyogaz, hemen hemen her türlü organik maddenin anaerobik sindiriminden kaynaklanan yenilenebilir bir enerji kaynağını temsil eder. Hayvan gübresi anaerobik sindirimde büyük bir metan üretim potansiyeline sahip olduğundan biyogaz üretiminde en yaygın kullanılan organik maddelerden biridir ([Agayev ve Ugurlu, 2011](#)). Türkiye, önemli biyogaz potansiyeline sahip ülkelerden biridir. Bununla birlikte, hayvan atıklarının biyogaz üretimi için hammadde olarak kullanımını sadece birkaç yerde uygulanmakta ve kapasite şu anda yetersiz kullanılmaktadır. Türkiye'de hayvancılık yönetimi henüz istenen seviyelere ulaşmamıştır.

Türkiye'de küçük ölçekli çiftlik hayvanlarının yaygınlığı, sağlam bir yönetim sistemi kurmak ve biyogaz üretimi için geri kazanılan hayvan gübresi miktarını artırmak için önemli engellerden biridir. Türkiye 81 ilden oluşmaktadır ve her ilin farklı sosyal ve ekonomik yapıları vardır. Tarım, lke ve Türkiye'deki birçok il için hala önemli bir sosyoekonomik faktördür ([Ersoy ve Ugurlu, 2020](#)). Türkiye, 2009 yılından sonra, büyük ölçüde artan

hayvancılık teşviklerinden dolayı hayvan sayısında artış eğilimi yaşamıştır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre, 2015 yılında büyükbaş hayvan sayısı (sığır ve manda) 14.13 milyon iken, küçükbaş hayvan sayısı (koyun ve keçi) büyük geviş getiren hayvanların eğilimine benzer bir artış eğilimi ile 41.92 milyona ulaşmıştır ([TÜİK, 2019](#)).

Türkiye, çok sayıda hayvan iftliği ile önemli bir potansiyele sahip olsa da, bugüne kadar biyogaz üretimi için potansiyel gerçekleşmemiştir. Enerji retimi Türkiye'nin en önemli kalkınma önceliklerinden biri olmakla birlikte, yerli enerji üretimi enerji talebinin%40'ını aşmamıştır ([Demirbas, 2003](#)). Türkiye'de hidroelektrik santralleri, doğal gaz, kömür, linyit, fuel oil ve jeotermal enerji ile ateşlenen termik santraller elektrik üretiminin başlıca kaynaklarıdır ([Capik et al., 2012](#)). Türkiye'deki tüm yenilenebilir enerji kaynaklarından biyoktle enerjisi potansiyeli, güneş enerjisi potansiyelinden sonra yani ikinci sırada yer almaktadır ([Acaroglu and Aydoğan, 2012](#)). Son yıllarda, hem küçük hem de büyük ölçekli biyogaz tesisleri için biyogaz teknolojilerinin olgunlaşması ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından büyük adımlar atılmaktadır. Türkiye'nin toplam kurulu gücü 2015 yılı sonunda 73.14 GW ([Kilickaplan vd., 2017](#)) ve biyoktle enerjisinin kurulu gücü 344.7 MW'tır, bu da toplam kurulu enerjinin %0.47'sine karşılık gelmektedir. 2016 yılı itibariyle, çoğunlukla belediye depolama alanları ve atık su arıtma tesislerinde bulunan ve sadece 15'inde hayvan gübresi hammadde olarak kullanılan yaklaşık 70 biyogaz enerji tesisi bulunmakta ([EA, 2016](#)) iken şu an 82 biyogaz, biyoktle, atık ısı ve pirolitik yağ enerji santrallerinin toplam kurulu gücü 467.37 MW'dır. Lisanslı biyoktle santrallerinde yine çöpten biyogaz üreten santraller ilk sırada yer almaktadır ([EA,2020](#)).

Türkiye'de hayvancılık, yüksek ekonomik değere sahip olup, biyogaz üretimi için yüksek hayvan gübresi potansiyelini göstermektedir. Türkiye'nin toplam hayvan biyogaz potansiyeli %68 sığır, %5 küçükbaş hayvan ve %27 kümes hayvanlarından gelmektedir ([Avcioglu ve Turker, 2012](#)). Türkiye'nin hayvansal atıklardan bölge, yöre ve işletme bazında elde edilebilecek biyogaz miktarı ve enerji potansiyelini belirleyen birçok çalışma yapılmıştır ([Eryılmaz vd., 2015](#); [İlgar, 2016](#); [zer, 2017](#); [Akyürek, 2019](#); [Yağlı ve Koç, 2019](#)). [zer \(2017\)](#) Ardahan ili için yaptığı çalışmada hayvansal atık ve tahıldan elde edilebilecek enerji potansiyeli belirlemiştir. 2015 yılına ait hayvan popülasyonu ve tarımsal ürünlerin ilçelere göre dağılım verilerini TÜİK'ten almıştır. Her bir gübre

türü, fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak farklı enerji potansiyeline sahip olduğundan farklı gübre türlerinin metan potansiyellerini laboratuvar analizine dayanarak belirlemiştir. Yürük ve Erdoğan (2015) Türkiye İstatistik Kurumunun 2013 yılı verilerini dikkate alarak Düzce ili ve ilçelerinde hayvansal atıklarından biyogaz potansiyelini hesaplamışlardır. Düzce ilinde bulunan 473 tesisin konum bilgilerini elde ederek bu konumlarının hepsine en yakın tesisi bulmak için kümeleme yöntemini kullanmışlardır. Bu tesisleri Matlab'da K-means kümeleme algoritması ile konumlarına göre 5, 6, 7 ve 8 küme sayısına göre kümelemiş ve daha sonra bu kümeler tek bir küme olacak şekilde kümelenecek bir biyogaz tesisinin yaklaşık en iyi konumunu belirlemiştir. Ancak bu konum kapasiteler gözlemlenmeden elde edilen konumdur.

Yapılan çalışmalar ışığında ülke politikaları ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından bölgesel biyogaz üretim potansiyelinin araştırılarak, bu potansiyele bağlı olarak elde edilebilecek güç miktarının hesaplanmasının önemli olduğu görülmektedir. Literatürde dünya genelinde herhangi bir ülkenin genel ve şehirler bazında biyogaz üretim potansiyelinin araştırıldığı birçok çalışmaya rastlanmakta iken ülkemiz için kısıtlı sayıda çalışma yapıldığı anlaşılmaktadır. Türkiye'nin genel biyogaz üretim potansiyeli araştırmalarının yanı sıra hayvan sayısı bakımından büyük potansiyele sahip olan şehirlerin de potansiyelinin ayrı ayrı belirlenmesi oldukça önemlidir (Yağlı ve Koç, 2019). Ülkemizde çeşitli illerinin biyogaz potansiyelinin belirlenmesine yönelik birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda genellikle Türkiye İstatistik Kurumu'nun (TÜİK) verileri kullanılmıştır (Koçer

ve Kurt, 2013; Yürük ve Erdoğan, 2015; Özer, 2017; Yağlı ve Koç, 2019).

Erzincan ilinde hayvancılık, şehir ekonomisine büyük katkı sağlamaktadır. İldeki hayvansal atık üretim miktarı yüksektir ve etkili yönetim stratejileri gerektirmektedir. Yenilenebilir enerji yatırımcıları biyogaz üretimine özel ilgi göstermektedir ancak Erzincan'da faaliyet gösteren hayvansal atık kaynaklı biyogaz tesisi bulunmamaktadır. Literatürde de Erzincan'ın biyogaz potansiyelini net veriler üzerinden ortaya çıkartan bir çalışmaya rastlayamamış olmamız bizi bu çalışmayı yapmaya yönlendirmiştir. Bu çalışmada, Erzincan ili genelindeki değerlendirilmeyen hayvansal atıkların enerji potansiyelleri belirlenmiş, hayvansal atıkların taşıma mesafeleri göz önünde bulundurularak, uygun tesis kapasiteleri ile bu tesislerin yatırım maliyetleri hesaplanmıştır. Uygun tesis konumu istatistiksel yöntemlerle değil direk hayvan kapasiteleri gözlemlenerek belirlenmiştir.

2. Materyal ve metot

2.1. Biyogaz üretim potansiyelinin belirlenmesi

Erzincan ilinin hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyelini hesaplayabilmek için alandaki mevcut organik malzeme miktarını tahmin etmek gerekir. Bu sebeple ilk adım olarak hayvan sayıları belirlenmiştir. Hayvan sayıları belirlenirken TÜİK verileri değil, ilçe bazında büyükbaş hayvan sayıları için Erzincan Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliği verileri, küçükbaş ve kanatlı hayvan sayıları için ise Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü verileri kullanılarak oluşturulmuştur. Buna göre Erzincan merkez ve ilçelerinde bulunan çiftliklerdeki hayvan sayıları Tablo 1'de görülmektedir (Kurnuç Seyhan ve Badem, 2018).

Tablo 1. Erzincan merkez ve ilçelerinde bulunan çiftliklerdeki hayvan sayıları

İLÇELER	BÜYÜKBAŞ-2017 Soy+Ön Soy Kütük	KANATLI-2015				KÜÇÜKBAŞ-2015		
		Yumurta	Broiler	Diğer*	Toplam	Koyun	Keçi	Toplam
MERKEZ	24646	430000	135000	1390	566390	119039	2605	121644
İLİÇ	533	1425		90	1515	59022	9424	68446
KEMAH	1435	1500		302	1802	54586	6482	61068
OTLUKBELİ	2363	3400		175	3575	2523	258	2781
TERCAN	15222	5497		2465	7962	87256	4999	92255
REFAHİYE	6208	3000		560	3560	3457	1513	4970
KEMALİYE	324	200		20	220	14125	14349	28474
ÜZÜMLÜ	5213	750	139500	190	140440	40509	800	41309
ÇAYIRLI	8923	3000		750	3750	21610	2161	23771
TOPLAM	64867	448772	274500	5942	729214	402127	42591	444718

*Diğer; Kaz, hindi ve ördek sayılarının toplamını vermektedir.

Bölgedeki işletmelerde kayıtlı olan hayvan sayıları baz alınarak merkez ve ilçelerin yıllık hayvansal atık üretim miktarı ve bu atıklardan elde edilebilecek biyogaz ve metan potansiyelleri hesaplanmıştır. Potansiyel hesaplamalarında yapılan kabul değerleri Tablo 2’de sunulmuştur.

Buna göre merkez ve ilçeler bazında atıklardan üretilebilecek biyogaz, metan ve elektrik miktarlarının dağılımı Tablo 3’te görülmektedir. Erzincan'daki hayvan atıklarından yaklaşık 15.5 milyon m³/yıl biyogaz potansiyelinin üretilbileceği görülmektedir.

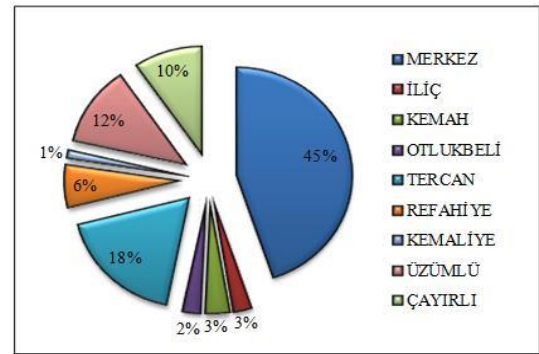
Tablo 2. Potansiyel hesaplamalarında yapılan kabuller

PARAMETRE	DEĞER	BİRİM	Referans
Fermente Gübre Fiyatı	15	USD/ton	SELEDA, 2020
Doğalgaz Birim Fiyatı	0.25	USD/m ³ doğalgaz	BOTAŞ, 2020
Elektrik Birim Fiyatı (YEKDEM)	0.133	USD/kWh elektrik	EPDK, 2020
Euro/USD Paritesi (Nisan, 2020)	1.07	Euro/USD	TCMB, 2020

Tablo 3. Erzincan merkez ve ilçelerindeki biyogaz üretim potansiyeli

İLÇELER	Büyükbaş Atık Miktarı (ton/yıl)	Kanatlı Atık Miktarı (ton/yıl)	Küçükbaş Atık Miktarı (ton/yıl)	Toplam Atık Miktarı (ton/yıl)	Biyogaz Potansiyeli (m ³ /yıl)	Metan Potansiyeli (m ³ /yıl)	Elektrik Üretimi (kWh _e /yıl)	Kurulu Güç (kW _e)	Ton Eşdeğer Petrol (TEP/yıl)
MERKEZ	133812	29503	11544	174860	6956896	4521982	17055108	1947	1466.74
İLİÇ	2894	69	6496	9459	399286	259536	978866	112	84.18
KEMAH	7791	78	5795	13665	504058	327637	1235717	141	106.27
OTLUKBELİ	12830	164	264	13258	387807	252075	950725	109	81.76
TERCAN	82646	321	8755	91722	2 70798	1801019	6792722	775	584.17
REFAHİYE	33706	155	472	34332	983451	639243	2410970	275	207.34
KEMALİYE	1759	10	2702	4471	180012	117008	441307	50	37.95
ÜZÜMLÜ	28303	9618	3920	41841	1845056	1199287	4523229	516	389.00
ÇAYIRLI	48446	160	2256	50862	1483647	964371	3637220	415	312.80
TOPLAM	352187	40078	42204	434469	15511011	10082157	38025864	4341	3270.22

Bu potansiyelin merkez ve ilçelere göre dağılım yüzdesi Şekil 1’de görülmektedir. Erzincan ilinde üretilebilecek biyogaz potansiyelinin %45’i merkezden elde edilebilecek iken, merkezi ikinci sırada %18 oranla Tercan ilçesi takip etmektedir. Kemaliye ilçesi ise %1’lik oranla en az biyogaz üretim potansiyeline sahiptir. Elektrik üretimi doğrudan biyogaz potansiyeline bağlı olduğundan aynı oranlar elektrik üretimi için de geçerli olup Erzincan ilinden yaklaşık 38 milyon kWh_e/yıl’lık elektrik üretimi gerçekleştirilebilir.



Şekil 1. Biyogaz potansiyeli dağılımı

2.2. Biyogaz enerji santralleri için saha seçimi

Hayvansal atık kaynaklı biyogaz tesislerinden; atıklardan üretilen biyogazdan elektrik ve ısı elde edilirken ayrıca yan ürün olarak da gübre elde edilebilmektedir. Böylece atıklar çevresel geri kazanım sağlanarak bertaraf edilmekte ve aynı atıklardan enerji geri kazanımı da sağlanmaktadır. Oluşan biyogaz gaz jeneratörlerinde yakılarak elektrik enerjisine dönüştürülerek, üretilen elektrik lokal alanda kullanılabilirdiği gibi elektrik şebekesine de verilebilmektedir. Biyogazın yanmasıyla oluşan ısı enerjisi de çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir. Her iki çıktı da (elektrik ve ısı) etkin bir şekilde kullanılabilirse tesis ilk yatırım maliyetini kısa sürede geri ödemektedir. Yan ürün olan fermantasyon atıkları ise, tarım işletmecisine yüksek kaliteli gübre olarak satılabilmektedir. Bu fermantasyon atıkları ham haldeki sıvı veya katı çiftlik gübresine kıyasla, bitkiler tarafından daha rahat emilmektedir. Ayrıca ham çiftlik gübresine oranla daha az yakıcı olup genelde kokusuzdur. Hastalık oluşturucu bakteri ve parazitler de üretim sürecinde çok büyük oranda yok olmaktadır (Türker, 2008). Bu özellik kullanılacak olan organik (sıvı fermente) gübrenin ham çiftlik gübresine oranla yaklaşık %10 daha verimli olmasını sağlamaktadır (YEGM, 2020). Bu sıvı fermente gübre, biyogaz tesislerinde oldukça fazla miktarlarda oluşmaktadır. Fazla miktarda oluşmaları sebebiyle doğru bir şekilde yönetilmeleri de ayrıca önem arz etmektedir. Doğru bir atık yönetimi ile hem tarımsal araziler hem de çevre kapsamında uygun bir ürün haline dönüşebilirler (Tufaner, 2013).

Birçok yenilenebilir kaynaktan olduğu gibi, çiftlik hayvanı atıklarının coğrafi konumu üzerinde herhangi bir kontrol yoktur. Bu nedenle, buldukları koşullar göz önüne alındığında, ekonomik olarak faydalanılıp faydalanılmayacağını belirlemek gereklidir (Dangal vd., 2000). Hayvanı atıklarından faydalanılması kanaatine varıldığında biyogaz santralleri için en uygun sahaları bulmak amacıyla biyogaz üretimi için bölgesel farklılıklar dikkate alınarak çeşitli yaklaşım uygulanmaktadır. Potansiyel gaz depolama ve dağıtım sistemi olarak kullanılabilen bir doğal gaz şebekesinin bulunduğu bölgelerde, saha seçim sürecinde temel öncelik, Kernel yoğunluk haritalarının (tanımlı bir arama yarıçapındaki besleme stoku miktarlarına dayalı yoğunluk değerleri haritası) yardımıyla

şebekeye yakın biyokütle kaynağının yüksek kullanılabilirliği olan alanları tanımlamaktır. Doğal gaz şebekesinin yokluğunda ise, biyometanın kullanım noktaları esas olarak şehir merkezlerinde yoğunlaşmaktadır. Bu nedenle, yüksek hammadde temini olan alanlarda biyometan üretilmesinin ve biyometanın tüketici pazarına taşınmasının veya talep noktasına yakın biyometan üretilmesinin ve hammaddenin üretim sahasına taşınmasının daha uygun olup olmadığı düşünülmelidir. Mevcut hammaddenin büyük bir kısmının, digestat (biyogaz üretimi tamamlandığında, yüksek kaliteli bir gübreye dönüştürülen atık) kullanımının da gerçekleştiği kırsal alanlardan kaynaklanması nedeniyle, yüksek hammadde kullanılabilirliğine sahip alanlarda biyometan üretilmesinin daha uygun olduğu varsayılmıştır. Bu nedenle, doğal gaz şebekesi olmayan alanlarda yer seçimi esas olarak biyokütle besleme stokunun mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır (Höhn vd., 2014).

Çalışma kapsamında, Erzincan iline ait ilçeler bazında elde edilebilecek enerji potansiyelleri hesaplanmıştır. İlçe bazlı hayvansal atık potansiyelinin, biyogaz enerji santrali kurulumu için ekonomik olmadığı öngörülmesi nedeniyle mesafeler göz önüne alınarak çeşitli senaryolar oluşturulmuştur. Yüksek biyokütle konsantrasyonuna sahip alanlar belirlenerek tasarlanan senaryolar ile, yakın mesafelerde bulunan ilçelerdeki hayvansal atıkların merkezi bir lokasyonda toplanarak tasarlanan tesisin verimli ve ekonomik bir şekilde çalışması hedeflenmiştir. Biyokütle kaynaklarının yüksek kullanılabilirliği dikkate alınarak ilçeler arası mesafeler 3 farklı grup içerisinde ele alınmıştır. Merkezi biyogaz tesislerinde finansal açıdan, taşıma mesafesi son derece önemlidir. Bu sebeple mesafe grupları belirlenerek uzaklık seviye gruplandırılmaları yapılmıştır (Tablo 4). Erzincan ilçeler arası mesafeler tablosu üzerinde seviye göstergelerini de Tablo 5'te görülmektedir.

Tablo 4. Uzaklık Seviyeleri

Lejand	Uzaklık	Mesafeler(km)
	1.seviye	0-25
	2.seviye	26-50
	3.seviye	51-70

Tablo 5. Erzincan ilçeler arası mesafeler tablosu

	MERKEZ	İLİÇ	KEMAH	OTLUKBELİ	TERCAN	REFAHİYE	KEMALİYE	ÜZÜMLÜ	ÇAYIRLI
MERKEZ	0	115	51	139	97	70	151	23	122
İLİÇ	115	0	66	252	210	75	42	136	234
KEMAH	51	66	0	205	163	40	118	89	188
OTLUKBELİ	139	252	205	0	64	213	287	129	29
TERCAN	97	210	163	64	0	171	245	87	47
REFAHİYE	70	75	40	213	171	0	110	97	196
KEMALİYE	151	42	118	287	245	110	0	171	270
ÜZÜMLÜ	23	136	89	129	87	97	171	0	105
ÇAYIRLI	122	234	188	29	47	196	270	105	0

Literatürde birincil enerji girişinin tipik olarak üretilen biyogazın enerji içeriğinin %20-40'ından fazlasını karşılayamayacağı, hammaddenin, enerji dengesi negatif hale gelmeden önce gübre için yaklaşık 200 km ve kesimhane atığı için ise 700 km'ye kadar taşınabileceği bilgileri mevcuttur. Nakliye için mutlak bir üst sınır değerinden bahsedecek olursak, operasyonların net enerji dengesi negatif olduğunda, yani üretilenden daha fazla enerji kullanıldığı zaman bu üst sınır olmalıdır. Gübre ve saman için bu maksimum taşıma mesafesi yaklaşık 200 km olabilir ancak ekonomik olarak mümkün olan mesafe çok daha azdır (Berglund ve Börjesson, 2006). Ayrıca bir başka çalışmada da yüksek nem içeriğine sahip hammaddelerin 20 m³'lük tankerlerde tesisin 10 km'sinden daha fazla bir yarıçapından toplanamadığı, düşük nem içerikli hammaddelerin ise 20 tonluk kapalı kamyonlarda 40 km'lik bir yarıçap içindeki konumlardan toplanabildiği ifade edilmiştir (Dangall vd., 2000, Palm, 2010).

Erzincan ili ve ilçelerinin birbirlerine olan mesafeleri, sahip oldukları atık kapasiteleri ve ekonomiklik göz önüne alınarak maksimum 70 km lojistik taşıma mesafesine sahip 3 farklı biyogaz enerji santrali senaryosu ortaya çıkarılmıştır. Çalışma kapsamında, gruplandırılmalar bazında tesis fizibiliteleleri de yapılarak senaryolar hazırlanmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

Hayvansal atıklardan biyogaz enerjisi elde etmek üzere hazırlanan projelerin ilk aşaması, bu sistemden fayda sağlayacak olan bölge halkının

motivasyonu ve projeyi sahipleniciliğidir. Teknik uygulanabilirlik çalışmalarının haricinde aşağıdaki etmenlerden oluşan ekonomik değerlendirmelerin yapılması gerekmektedir (Kaya ve Öztürk, 2012).

- Biyogaz sistemine hayvansal atık sağlayacak yeterli sayıda çiftlik bulunması ve atık miktarının sürdürülebilirliği,
- Fermentasyon sonucunda oluşan (susuzlaştırılmış) fermente gübre olarak kullanım olanağı,
- Anaerobik fermentasyon sonucunda elde edilecek biyogaz (veya elektrik), gübre ve ısının kullanım alanı,
- Sistem boyutları, alan gereksinimi, biyogaz/elektrik, ısı üretme kapasitesi,
- Taşıma giderleri ve lojistik

Belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak, Erzincan ili ve ilçeleri kapsamında hayvansal atık kaynaklı 3 farklı biyogaz enerji santrali senaryosu ortaya çıkarılmış ve merkezi sistem biyogaz tesisi fizibiliteleleri üzerine yoğunlaştırılmıştır.

Bu senaryolar;

- Kemah Biyogaz Enerji Santrali
- Çayırılı Biyogaz Enerji Santrali
- Erzincan Merkez Biyogaz Enerji Santrali

şeklinde. Biyogaz enerji santralleri için ilçe seçimi Tablo 5'den faydalanarak gerçekleştirilmiş olup Tablo 6'da sunulmuştur.

Tablo 6. Biyogaz enerji santralleri için ilçe seçimi

Enerji Santrali Projesi	İlçeler
Kemah Biyogaz Enerji Santrali	İliç, Kemah, Refahiye
Çayırılı Biyogaz Enerji Santrali	Otlukbeli, Çayırılı, Tercan
Erzincan Merkez Biyogaz Enerji Santrali	Merkez, Üzümlü

Kemaliye ilçesinde hayvan sayısının azlığı, hayvansal atık miktarını ve dolayısıyla bu atıklardan elde edilebilecek olan biyogaz enerjisi potansiyelini etkilemektedir. Kemaliye en az potansiyele sahip olan ilçedir. Bu sebeple Erzincan ili ve ilçelerinin birbirlerine olan mesafeleri, sahip

oldukları atık kapasiteleri ve ekonomiklik gözü önüne alınarak oluşturulan 3 farklı biyogaz enerji santrali senaryosu içerisinde Kemaliye ilçesi yer alamamıştır. İlçe gruplandırmalarına göre oluşturulan 3 biyogaz enerji santralinin yerleşimi harita üzerinde Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Biyogaz enerji santrali yerleşimleri

Proje geliştirme giderleri, ilk yatırım maliyeti, işletme ve eğitim giderleri biyogaz enerji santrali üretim sistemi maliyetini oluşturan ana faktörlerdir. Projenin gelir getirmesi beklenen kalemleri ise; üretilen elektriğin satışından beklenen gelir, jeneratörden oluşacak sıcak suyun ekonomik olarak değerlendirilmesi ve anaerobik fermentasyon işlemi sonucu fermente olmuş substraktın gübre veya toprak iyileştirici olarak satışından elde edilebilecek gelirdir. Biyogaz tesisleri için tasarım giderleri, yerleşik kapasiteye bağlı olarak; her kW güç başına 2500-7500 € veya 1 m³ reaktör hacmi başına 250-700 € arasında değişmektedir. Biyogaz tesisleri, tasarım giderlerinin 4-7 yıl içerisinde kendisini amorti etmesi durumunda, ekonomik açıdan uygulanabilir durumdadırlar (Kaya ve Öztürk, 2012). Çalışmada hesaplamalar yapılırken, 5000 Euro/kW_e kurulu güce bağlı yatırım oranı kullanılmıştır.

Belirlenen 3 biyogaz enerji santrali projesi kapsamında bulunan ilçeler ve tasarlanan tesiste elde edilecek atık, biyogaz ve metan miktarları ile elektrik ve ısı üretimlerini içeren fizibilite çalışması Tablo 7'de verilmiştir.

Kemah biyogaz enerji santrali, çalışma bölgesinde hayvansal atıklardan yıllık üretilebilecek biyogaz miktarı 1 886 795 m³ olarak hesaplanmıştır. Kemah biyogaz enerji santralinde üretilecek yıllık elektrik enerjisi miktarı 4 625 554 kWh ve atık ısı enerjisi miktarı ise 4 356 987 122 kcal olarak

hesaplanmıştır. Santralin ilk yatırım maliyeti 2 467 436 USD ve buna göre geri ödeme süresi 4.02 yıl hesaplanmıştır.

Çayırli biyogaz enerji santrali çalışma bölgesinde hayvansal atıklardan yıllık üretilebilecek biyogaz miktarı 4 642 252 m³ olarak hesaplanmıştır. Çayırli biyogaz enerji santralinde üretilecek yıllık elektrik enerjisi miktarı 11 380 667 kWh ve atık ısı enerjisi miktarı ise 10 719 889 091 kcal olarak hesaplanmıştır. Santralin ilk yatırım maliyeti 6 070 855 USD ve buna göre geri ödeme süresi 3.96 yıl hesaplanmıştır.

Benzer şekilde hesaplamalarla Erzincan Merkez biyogaz enerji santrali çalışma bölgesinde, hayvansal atıklardan yıllık üretilebilecek biyogaz miktarı diğer enerji santrali senaryolarına oranla 8 801 952 m³ ile en yüksek biyogaz enerjisi üretiminin gerçekleştirildiği enerji santralini temsil etmektedir. Erzincan Merkez biyogaz enerji santralinde üretilen yıllık elektrik enerjisi miktarı 21 578 337 kWh ve atık ısı enerjisi miktarı ise 20 325 466 955 kcal olarak hesaplanmıştır. Santralin ilk yatırım maliyeti 11 510 656 USD ve buna göre geri ödeme süresi 4.14 yıl hesaplanmıştır.

Gübre getirileri incelendiğinde Kemah biyogaz enerji santralinin 615 199 USD, Çayırli biyogaz enerji santralinin 350 643 USD ve Erzincan Merkez biyogaz enerji santralinin ise 487 577 USD gelir getirisi sağlayacağı görülmektedir.

Tablo 7. Biyogaz enerji santralleri fizibilite çalışması

Açıklama	KEMAH BİYOĞAZ ENERJİ SANTRALİ (İliç, Kemah, Refahiye)	ÇAYIRLI BİYOĞAZ ENERJİ SANTRALİ (Otlukbeli, Çayırılı, Tercan)	ERZİNCAN MERKEZ BİYOĞAZ ENERJİ SANTRALİ (Merkez, Üzümlü)	Birim
Atık ve Biyogaz Üretimi Miktarı				
Büyükbaş Atık	44391	143922	162116	ton/yıl
Kanatlı Atık	302	645	39121	ton/yıl
Küçükbaş Atık	12763	11275	15464	ton/yıl
Biyogaz Üretimi	1 886 795	4 642 252	8 801 952	m ³ /yıl
Metan Üretimi	1 226 417	3 017 464	5 721 269	m ³ /yıl
Elektrik ve Isı Üretimi				
Elektrik Üretimi	4 625 554	11 380 667	21 578 337	kWh _e /yıl
Isı Üretimi	4 356 987 122	10 719 889 091	20 325 466 955	kcal/yıl
Kurulu Güç	528	1299	2463	kW _e
Gelir ve Gider Miktarı				
Elektrik Geliri	615 199	1 513 629	2 869 919	USD/yıl
Gübre Geliri	129 275	350 643	487 577	USD/yıl
Isıl Fayda (doğalgaz eşdeğeri)	132 030	324 845	615 923	USD/yıl
Toplam Gelir	876 503	2 189 117	3 973 419	USD/yıl
Toplam Gider	262 951	656 735	1 192 026	USD/yıl
Net Gelir	613 552	1 532 382	2 781 393	USD/yıl
Yatırım Miktarı				
Yatırım	2 467 436	6 070 855	11 510 656	USD
Geri Ödeme Süresi	4.02	3.96	4.14	yıl
Yatırım Oranı	4673	4673	4673	USD/kW _e

4. Tartışma ve sonuçlar

Nüfusun hızlı büyümesi nedeniyle, ülkemiz şu anda iki zorlukla karşı karşıyadır; gelecekteki kullanılabilir enerji ve atık yönetiminin güvenliğini sağlamak. Böylece yenilenebilen enerji kaynakları araştırma konusuna olan ilginin artmasıyla birlikte kullanım alanları artmakta ve kapasiteleri büyümektedir. Bu zorlukların üstesinden gelmenin en iyi yollarından birisi de temiz alternatif enerji üretimi için anaerobik sindirim gibi enerji teknolojilerine yönelik atıkların biyokütle santrallerinde işlenerek biyogaz şekline dönüştürülmesidir. Biyokütle santralleri ile elektrik, ısı ve biyoyakıt üretimi gibi ana ürünlerden gelir sağlanabildiği gibi bunlara ek olarak proses sırasında elde edilen yan ürünlerin (organik gübre vb.) pazarlanması veya bu ürünlerin prosese tekrar dahil edilmesi ile de yatırımcılara ek gelir sağlanabilmektedir (Deloitte, 2020).

Sürdürülebilir çevre anlayışı ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı bakımından merkezileştirilmiş biyogaz santralleri ülkemiz için büyük önem taşımaktadır. Bu, enerjide dışa bağımlılığın azaltılmasına, yenilenebilir enerji üretimine teşvik edilmesine, daha yaşanılır mekânların oluşturulmasına katkıda bulunacaktır. Bu konudaki uygulamalarla yatırımların yapılmasına, araştırma ve geliştirme faaliyetlerine önem verilmelidir (Öztürk, 2017; Tolay vd., 2008). Ülkemizde yeni kanuni düzenlemelerle yenilenebilir enerji kaynaklarını kullananlara teşvik ve destekler sağlanmakta ve özendirici çalışmalar devam etmektedir. Ülkemizde bu anlamda yapılan çalışmaların sayısı arttıkça başarıyı etkileyen olumsuzluklar daha net bir şekilde ortaya çıkacak ve bu şekilde başarı kriterleri belirlenerek ileride yapılacak biyogaz tesisi projelerinin başarı seviyesi de artacaktır.

Çalışmada Erzincan ilinin hayvansal atıklarından üretilebilecek biyogaz potansiyeli belirlenip (yaklaşık 15.5 milyon m³/yıl), konum kapasiteleri ve taşıma mesafeleri de göz önünde bulundurularak, 3 farklı biyogaz tesis senaryosu oluşturulmuş, uygun tesis kapasiteleri ile bu tesislerin yatırım maliyetleri hesaplanmıştır. Buna göre, 528 kW_e kurulu gücü ile Kemah (İliç, Kemah, Refahiye), 1299 kW_e ile Çayırılı (Otlukbeli, Çayırılı, Tercan) ve 2463 kW_e ile Erzincan Merkez (Merkez, Üzümlü)'de Biyogaz Enerji Santrallerinin kurulabileceği görülmüştür. Her bir tesis için gerekli olan yatırımın geri ödeme süresi ise yaklaşık 4 yıldır. Bölgede, küçük boyutlarda olmak üzere, önerilen sayıdan daha fazla sayıda biyogaz tesisi kurmak da mümkündür.

Ekonomik açıdan bakıldığında, düşük yatırım maliyetleri, artan verimlilik, sistemin kolay kontrolü ve işletme ve bakımda basitlik ile biyogaz tesislerinin tasarımı Erzincan'da biyogaz üretimini artıracak, böylelikle ulusal şebekeye daha fazla elektrik gücü sağlanabilecektir.

Bu çalışma, hayvan atıklarının Erzincan' da biyogaz enerjisi ve elektrik enerjisi üretimi için verimli bir şekilde kullanılabilirlik ümit vaat eden düşük enerji tüketimine sahip sürdürülebilir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Biyogaz üretim teknolojisinin enerji üretiminden başka yan ürün olarak organik gübre çıktısı ve çevreye olan olumlu etkileri de Erzincan iline sağlanacak en önemli katkılar arasındadır. Ayrıca, ileride inşa edilebilecek belirli sayıda biyogaz tesisine en uygun yerleri tanımlamak için hazırlanabilecek spesifik bölgesel planlama süreçlerine de ışık tutacak bir çalışmadır.

Kaynaklar

Abdeshahian, P., Lim, J. S., Ho, W. S., Hashim, H. and Lee, C. T. (2016). Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 714–723, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.117>.

Acaroglu, M. and Aydogan, H. (2012). Biofuels energy sources and future of biofuels energy in Turkey. *Biomass Bioenergy*, 36, 69–76, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.004>.

Achinas S., Achinas V. and Euverink G.J.W. (2017). A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. *Engineering*, 3(3), 299-307, <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.002>.

Agayev, E. and Ugurlu, A. (2011). Biogas production from co-digestion of horse manure and waste sewage sludge. *Technical Proceedings of the*

2011 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech, 3, 657-660.

Akbulut A. and Dikici A. (2004). Elazığ ili'nin biyogaz potansiyeli ve maliyet analiz. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 2(2), 36-41.

Akyürek Z. (2019). Energy Recovery From Animal Manure: Biogas Potential of Burdur, Turkey. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Science and Engineering*, 20(2), 161-170.

Ar F.F. (2018). Ottan Çöpten Enerji. *Enerji ve Çevre Dünyası Dergisi*, 143, 24-27.

Avcioğlu O. and Turker U. (2012). Status and potential of biogas energy from animal wastes in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1557-1561, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.006>.

Berglund, M. and Börjesson P. (2006). Assessment of energy performance in the life-cycle of biogas production. *Biomass and Bioenergy*, 30, 254-266, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.11.011>.

BOTAŞ- Boru Hatları İle Petrol Taşıma Anonim Şirketi. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi www.botas.gov.tr/Sayfa/2020-yili-mayis-ayi-dogal-gaz-toptan-satis-fiyat-tarifesi/494.

Capik, M., Yilmaz, A.O. and Cavusoglu, I. (2012). Present situation and potential role of renewable energy in Turkey. *Renewable Energy*, 46, 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.031>

Cu T.T.T., Nguyen T.X., Triolo J.M., Pedersen L., Le V.D., Le P.D. and Sommer S.G. (2015). Biogas production from Vietnamese animal manure, plant residues and organic waste: influence of biomass composition on methane yield. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 28(2), 280-289, <https://doi.org/10.5713/ajas.14.0312>.

Çevik, A. (2016). *Çanakkale ilindeki Hayvansal Atıkların Biyogaz Potansiyelinin Değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Çanakkale.

Dagnall S., Hill J. and Pegg D. (2000). Resource mapping and analysis of farm livestock manures—assessing the opportunities for biomass-to-energy schemes. *Bioresource Technology*, 71, 225-234, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00076-0).

Deloitte: Biyokütlenin altın çağı. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/tr/Documents/energy-

resources/Biyok%C3%BCTlenin%20alt%C4%B1n%20%C3%A7a%C4%9F%C4%B1Sonnn.pdf

- Demirbaş, A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88(1), 17-28, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.07.016>.
- EA-Enerji Atlası. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi <https://www.enerjiatlası.com/biyogaz/>.
- Ekpeni, L.E.N., Benyounis, K.Y., Ekpeni, F. N., Stokes, J. and Olabi, A. G. (2014). Energy diversity through renewable energy source (RES) – A case study of biomass. *Energy Procedia*, 61, 1740 – 1747.
- EPDK- Enerji Piyasası Dzenleme Kurumu. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi www.epdk.gov.tr/Detay/DownloadDocument?id=Hqo87qC1k6Q.
- Ersoy E. and Ugurlu A. (2020). The potential of Turkey's province-based livestock sector to mitigate GHG emissions through biogas production. *Journal of Environmental Management*, 255, 109858, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109858>.
- Eryılmaz T., Yesilyurt M.K., Gokdogan O. and Yumak B. (2015). Determination of biogas potential from animal waste in Turkey: A case study for Yozgat province. *European Journal of Science and Technology*, 2(4), 106-111.
- Gebrezgabher S.A., Meuwissen M.P.M., Prins.B.A.M. and Lansink A.G.J.M.O. (2010). Economic analysis of an aerobic digestion – a case of green power biogas plant in The Netherlands. *NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences*, 57, 109-115.
- Grdil G.A.K., Baz Y.., Demirel . and Demirel B. (2015). Yakıt peleti ve briketi için gncellenmiş avrupa birliği standartları ve ilgili parametreler. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29(2), 147-156.
- Hol-Nielsen J.B., Al-Seadi T. and Oleskowicz P. (2009). The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, 100, 5478–5484, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.005>.
- Höhn, J., Lehtonen, E., Rasi, S. and Rintala, J. (2014). A geographical information system (GIS) based methodology for determination of potential biomasses and sites for biogas plants in southern Finland. *Applied Energy*, 113, 1-10.
- Ilgar R. (2016). A study for determination of biogas potential in Çanakkale, Assets by Animals. *Eastern Geographical Review*, 35, 89-106.
- Kaya, D. ve Öztürk, H. H. (2012). *Biyogaz Teknolojisi retim – Kullanım - Projeleme*. İstanbul: Umuttepe yayınları.
- Kilickaplan, A., Bogdanov, D., Peker, B., Caldera, U. and Aghahosseini, A. (2017). An energy transition pathway for Turkey to achieve 100% renewable energy powered electricity, desalination and non-energetic industrial gas demand sectors by 2050. *Solar Energy*, 158, 218–235, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.09.030>.
- Kurnu Seyhan A. ve Badem A. (2018). Erzincan ilindeki hayvansal atıkların biyogaz potansiyelinin araştırılması. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 25-35.
- Lonnqvist T., Sanches-Pereira A. and Sandberg T. (2015). Biogas potential for sustainable transport e a Swedish regional case. *Journal of Cleaner Production*, 108, 1105-1114, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.036>.
- Moreda L. (2016). The potential of biogas production in Uruguay. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1580-1591, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.099>.
- Nacar Koçer N. ve Kurt G. (2013). Malatya'da hayvancılık potansiyeli ve biyogaz retimi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17(1), 1-8.
- Özer B. (2017). Biogas energy opportunity of Ardahan city of Turkey. *Energy*, 139, 1144-1152, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.052>.
- Öztürk, H. (2012). *Enerji Bkileri ve Biyoyakıt retimi*. İstanbul: Hasad Yayıncılık.
- ztrk, M. (2017). *Hayvan Gbresinden Biyogaz retimi*. Ankara: T.C. evre ve Őehirlik Bakanlığı.
- Palm R. (2010). *The economic potential for production of upgraded biogas used as vehicle fuel in Sweden*. Technical report no FRT 2010:03, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden. Erişim adresi <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/126342.pdf>
- REN21 (2019). *Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Global Status Report*, Paris. Erişim adresi <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>
- Rios M. and Kaltschmitt M. (2016). Electricity generation potential from biogas produced from organic waste in Mexico. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews*, 54, 384-395, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.033>.
- Scarlat, N., Fahl, F., Dallemand, J. F., Monforti, F. and Motola, V. (2018). A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 915-930, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.035>.
- SELEDA-Seleda Gbre. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi www.seleda.com.tr.
- TCMB-Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi www.tcmb.gov.tr/kurlar/kurlar_tr.html.
- Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Yardımcı, S. and Reiter, R. (2008). Hayvansal atıklardan biyogaz retimi. *2008 VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu (UTES)* (ss.259-264). İstanbul.
- Tufaner F., Avşar Y., Dere T. ve Gönüllü T. (2013). Türkiye'de biyogaz tesisi projelerinde başarı ve başarısızlık nedenlerinin analizi ve merkezi biyogaz tesislerinin nemi. *2013 I. Ulusal Kompost ve Biyogaz alıştayı*. Antalya.
- TUİK-Türkiye İstatistik Kurumu hayvan istatistikleri. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn%C2%BC101&locale%C2%BCtr>.
- Türker M. (2008). *Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji retimi*. İzmir: evkor Vakfı Yayınları.
- Uddin W., Khan B., Shaukat N., Majid M., Mehmood A., Ali S.M., Younas U., Anwar M., Muġtaba G. and Almeshal A.M. (2016). Biogas potential for electric power generation in Pakistan: A survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 25-33, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.083>.
- Yaĭlı H. ve Koç Y. (2019). Hayvan gübresinden biyogaz üretim potansiyelinin belirlenmesi: Adana ili örnek hesaplama. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(3), 35-48.
- YEGM-Yenilenebilir Enerji Genel Mdrlĭ. (2020, 27 Mayıs). Erişim adresi <http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyogaz.aspx>.
- Yrk F. ve Erdoĭmuř P. (2015). Düzce ilinin hayvansal atıklardan üretilen biyogaz potansiyeli ve K-Means kümeleme ile optimum tesis konumunun belirlenmesi. *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 4(1), 47-56.

$\Gamma_0(2^5 p^2)$ nin normalliyenin alt yörüngesel graflarındaki dörtgenler*Quadrilaterals in the suborbital graphs of the normalizer of $\Gamma_0(2^5 p^2)$* Nazlı YAZICI GÖZÜTOK^{*1,a}¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 61080, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 21.10.2020 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 27.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 23.12.2020

Öz

Bu çalışmada, $\Gamma_0(N)$ nin $PSL(2, \mathbb{R})$ deki normalliyeni $Nor(N)$ nin alt yörüngesel grafları araştırılmıştır. Burada N pozitif tam sayısı, $2^5 p^2$ şeklindeki doğal sayıları ve p sayısı da $p > 3$ şartını sağlayan bir asal sayıyı ifade etmektedir. $Nor(N)$ nin genişletilmiş rasyonel sayılar kümesi $\widehat{\mathbb{Q}}$ üzerindeki hareketinin transitif olmadığı bilinmektedir. Bu transitif olmayan hareketten doğan grafların kenar şartları ve kenar şartları aracılığı ile de alt yörüngesel graflarda ne tür devreler olduğu araştırılmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda bu devrelerin yalnızca dörtgen devreler olacağı elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Alt yörüngesel graflar, Fuchs grupları, İmprimitif hareket

Abstract

In this paper, we investigate the suborbital graphs for the normalizer of $\Gamma_0(N)$ in $PSL(2, \mathbb{R})$, where N will be of the form $2^5 p^2$, p is a prime and $p > 3$. It is known that the action of the normalizer $Nor(N)$ on the extended rational numbers $\widehat{\mathbb{Q}}$ is non transitive. The edge conditions of the graphs arising from this non transitive action and then using these edge conditions, which kind of circuits the suborbital graphs have are investigated. Finally, we show that these circuits are only quadrilaterals.

Keywords: Suborbital graphs, Fuchsian groups, Imprimitive action

*^a Nazlı YAZICI GÖZÜTOK; nazliyazici@ktu.edu.tr, Tel: (0462) 377 42 59, orcid.org/0000-0002-3645-0623

1. Giriş

Γ modüler grubun $\widehat{\mathbb{Q}}$ üzerindeki hareketinin transitif olduğu bilinmektedir. Jones vd. (1991) bu hareketi kullanarak alt yörüngesel grafları tanımlamış ve çalışmıştır. Bu grafların en temel olanı iyi bilinen ve üzerinde yeteri kadar çalışma yapılmış olan Farey grafidir. Benzer düşünceyle $Nor(N)$ grubu için de alt yörüngesel graflar bir çok çalışmaya konu olmuştur (Güler ve Kader, 2010; Kader vd., 2010; Güler vd., 2011; Güler vd., 2016; Beşenk vd., 2019; Güler vd., 2019; Yazıcı Gözütok ve Güler, 2019; Kader vd., 2020). N nin kare bölensiz pozitif bir tam sayı olduğu durumlar için $Nor(N)$ nin alt yörüngesel graflarındaki tüm devreler (Keskin, 2006) çalışmasında incelenmiştir. $Nor(N)$ nin $\widehat{\mathbb{Q}}$ üzerindeki hareketini transitif yapan tüm N değerleri için benzer inceleme (Keskin ve Demirtürk, 2009) çalışmasında yapılmıştır. Fakat $Nor(N)$ nin $\widehat{\mathbb{Q}}$ üzerindeki hareketinin transitif olmadığı durumlar için çalışmalar devam etmektedir. Bunun amacı tüm N değerlerini kapsayacak bir çözümün elde edilebilmesidir. Bu çalışmada ise $Nor(N)$ nin kombinatorik özelliklerinin incelenmesi ve bu özelliklerin kullanılarak bir graf karakterizasyonunun elde edilmesi amaçlanmıştır.

$\Gamma_0(N) = \{g \in \Gamma : c \equiv 0 \pmod{N}\}$ grubu, modüler grubun en iyi bilinen kongrüans altgruplarından biridir. $\Gamma_0(N)$ nin normalliyeni $Nor(N)$ de moonshine gruplarının (Conway ve

$$T_1 = \begin{pmatrix} a & b/4 \\ 8p^2c & d \end{pmatrix}, ad - 2bcp^2 = 1 \tag{2}$$

$$T_2 = \begin{pmatrix} 2a & b/4 \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix}, 4ad - 2bcp^2 = 2(2ad - bcp^2 = 1) \tag{3}$$

$$T_3 = \begin{pmatrix} ap^2 & b/4 \\ 8p^2c & dp^2 \end{pmatrix}, adp^4 - 2bcp^2 = p^2(adp^2 - 2bc = 1) \tag{4}$$

$$T_4 = \begin{pmatrix} 2ap^2 & b/4 \\ 8p^2c & 2dp^2 \end{pmatrix}, 4adp^4 - 2bcp^2 = 2p^2(2adp^2 - bc = 1). \tag{5}$$

Lemma 2.1. (Akbaş ve Singerman, 1992) $2^\alpha 3^\beta p_3^{\alpha_3} \dots p_r^{\alpha_r}$, n pozitif tam sayısının bir asal çarpanlara parçalanışı olsun. Bu takdirde $Nor(n)$, $\widehat{\mathbb{Q}}$ üzerinde transitif hareket eder ancak ve ancak $\alpha \leq 7$, $\beta \leq 3$ ve her $i = 3, \dots, r$ için $\alpha_i \leq 1$ dir.

Sonuç 2.2. $Nor(N)$ nin $\widehat{\mathbb{Q}}$ üzerindeki hareketi transitif değildir.

(Norton,1977) çalışmasıyla önemli bir yere sahip olmuştur ve bu sebeple de bir çok çalışmaya konu olmuştur. $Nor(N)$,

$$\begin{pmatrix} ae & b/h \\ cN/h & de \end{pmatrix}, ade^2 - bcN/h^2 = e \tag{1}$$

şeklindeki matrislere karşılık gelen dönüşümlerden oluşan gruptur. (1) denklemindeki tüm parametreler birer tam sayı olup $h, h^2|N$ şartını sağlayan, 24 sayısının en büyük bölenini ifade etmektedir. Determinant olan e ise N/h^2 sayısının tam bölenidir. Bu durum $e||N/h^2$ ile ifade edilir ve $r||s \Leftrightarrow (r, s/r) = 1$ ile tanımlanır.

Akbaş ve Singerman (1992) $Nor(N)$ nin en önemli iki alt grubunu $\Gamma_C(N) = \{g \in Nor(N) : \det(g) = 1\}$, ve $\Gamma_W(N) = \{g \in Nor(N) : h = 1\}$ şeklinde tanımlamıştır. Bu çalışmada, imprimitif hareketi oluşturmak için $\Gamma_C(N)$ grubu kullanılacaktır.

2. Ana sonuçlar

Bu kısımdan itibaren N sayısı $2^5 p^2$ şeklindeki bir doğal sayıyı ifade edecektir. Burada, p sayısı, $p > 3$ şartını sağlayan bir asal sayıdır. Bu durumda tanım gereği $h = 4$ olacaktır. Dolayısıyla $e, N/h^2 = 2p^2$ sayısının tam bölenleri olan $1, 2, p^2, 2p^2$ sayıları olarak bulunabilir. Sonuç olarak, $Nor(N)$ nin 4 tip elemanı aşağıdaki biçimdedir:

Hareket transitif olmadığından, $Nor(N)$ nin, üzerinde transitif hareket edeceği, $\widehat{\mathbb{Q}}$ nin maksimal bir alt kümesini bulunmalıdır.

Lemma 2.3. (Akbaş ve Singerman, 1992) $d|n$ olsun. Bu takdirde $(a, d) = 1$ olmak üzere $\frac{a}{d}$ nin $\Gamma_0(n)$ altındaki $\begin{pmatrix} a \\ d \end{pmatrix}$ yörüngesi

$$\left\{ \frac{x}{y} \in \widehat{\mathbb{Q}} : (n, y) = d, a \equiv \frac{xy}{d} \pmod{(d, n/d)} \right\} \tag{6}$$

kümesidir. Dahası $d|n$ olmak üzere, $\binom{a}{d}$ yörüngelerinin sayısı $\varphi(d, n/d)$ dir. Burada φ , Euler fonksiyonudur.

Yukarıdaki lemma ve (6) kullanılırsa aşağıdaki tablolar elde edilir:

Tablo 1. N nin bölenleri

1	2	2	2	2 ⁴	2
		2	3		5
1	2	2	2	2 ⁴ .p	2
	.p	2.p	3.p		5.p
1	2	2	2	2 ⁴ .p ²	2
2	.p ²	2.p ²	3.p ²		5.p ²

Tablo 2. Yörüngelerin sayısı

$p - 1$	$p - 1$	$2p - 2$	$2p - 2$	$p - 1$	$p - 1$
---------	---------	----------	----------	---------	---------

Teorem 2.4. $\mathbb{Q}(2^5 p^2) = \binom{1}{1} \cup \binom{1}{2} \cup \binom{1}{2^2} \cup \binom{1}{2^4} \cup \binom{1}{2^5} \cup \binom{1}{p^2} \cup \binom{1}{2p^2} \cup \binom{1}{2^2 p^2} \cup \binom{1}{2^3 p^2} \cup \binom{1}{2^4 p^2} \cup \binom{1}{2^5 p^2}$ kümesi $Nor(N)$ nin \mathbb{Q} üzerindeki bir maksimal yörüngesidir.

İspat. $Nor(N)$ nin elemanlarının $\binom{1}{1}$ yörüngesi üzerindeki hareketi incelenirse:

1.Tip $T_1 = \begin{pmatrix} a & b/4 \\ 8p^2c & d \end{pmatrix}, \det(T_1) = ad - 2bcp^2 = 1$, burada a ve d tam sayılarının tek olduğu açıktır.

$$\begin{pmatrix} a & b/4 \\ 8p^2c & d \end{pmatrix} \binom{1}{1} = \frac{4a + b}{2^2(8p^2c + d)} \dots (*)$$

- 1) b ve d tek ise $(*) = \frac{4a+b}{2^2(8p^2c+d)} \in \binom{1}{2^2}$
- 2) d tek, b çift ve $2||b$ ise $(*) = \frac{2a+b_0}{2(8p^2c+d)} \in \binom{1}{2}$
- 3) d tek, b çift ve $2^2||b$ ise $(*) = \frac{a+b_1}{8p^2c+d} \in \binom{1}{1}$

2.Tip $T_2 = \begin{pmatrix} 2a & b/4 \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix}, \det(T_2) = 2ad - bcp^2 = 1$, burada b ve c tektir.

$$\begin{pmatrix} 2a & b/4 \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix} \binom{1}{1} = \frac{8a + b}{2^3(4p^2c + d)} \dots (**)$$

- 1) b ve d tek ise $(**) = \frac{8a+b}{2^3(4p^2c+d)} \in \binom{1}{2^3}$
- 2) d çift, b tek ve $2||d$ ise $(**) = \frac{8a+b}{2^4(2p^2c+d_0)} \in \binom{1}{2^4}$
- 3) d çift, b tek ve $2^2||d$ ise $(**) = \frac{8a+b}{2^5(p^2c+d_1)} \in \binom{1}{2^5}$

3. ve 4. tip elemanlar ve a, b, c, d nin aynı seçimleri ile diğer yörüngeler benzer şekilde hesaplanır. ■

Lemma 2.5. (Biggs ve White, 1979) (G, Δ) bir transitif permütasyon grubu olsun. (G, Δ) primitiftir ancak ve ancak $\alpha \in \Delta$ nin sabitleyeni olan G_α , G nin bir maksimal alt grubudur.

Yukarıdaki lemmadan herhangi bir α elemanı için $G_\alpha < H < G$ oluyorsa, bu takdirde Δ , trivial olmayan bir G –invariant denklik bağıntısı içerir. Transitiflikten dolayı Δ nin her elemanı $g \in G$ için $g(\alpha)$ şeklindedir. Böylece Δ üzerindeki trivial olmayan G –invariant denklik bağıntılarından biri aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$g(\alpha) \approx g'(\alpha) \iff g' \in gH. \tag{7}$$

$$[0] = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2^2 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2^4 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2^5 \end{pmatrix} \tag{8}$$

$$[\infty] = \begin{pmatrix} 1 \\ p^2 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2p^2 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2^2p^2 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2^3p^2 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2^4p^2 \end{pmatrix} \cup \begin{pmatrix} 1 \\ 2^5p^2 \end{pmatrix}. \tag{9}$$

İspat. $|Nor(N):H_0(N)| = 2$ olduğundan blok sayısının 2 olduğu görülür. Diğer yandan, $Nor(N)$ nin (2)-(5) denklemleriyle verilen elemanlarının 0 ve ∞ üzerindeki hareketlerinden (8) ve (9) bloklarının yapısı elde edilir.

Sims, (1967) bir Δ kümesi üzerinde hareket eden bir G permütasyon grubunun alt yörüngesel grafları fikrini ortaya atmıştır. Bu grafların köşe kümeleri Δ dır. Sims’in teorisi özetle şunu ifade etmektedir: (G, Δ) transitif permütasyon grubu olmak üzere $g \in G$ ve $(\alpha, \beta) \in \Delta \times \Delta$ için G nin $\Delta \times \Delta$ üzerindeki hareketi $g(\alpha, \beta) = (g(\alpha), g(\beta))$ ile tanımlanır. Bu hareketin yörüngelerine G nin alt yörüngeleri denir. (α, β) elemanının yörüngesi $O(\alpha, \beta)$ ile ifade edilir. $O(\alpha, \beta)$ yörüngesi kullanılarak $G(\alpha, \beta)$ nin bir alt yörüngesel grafi oluşturulabilir. Bu grafin köşeleri Δ nin elemanları ve γ köşesinden δ köşesine bir kenar olması için gerek ve yeter şart $(\gamma, \delta) \in O(\alpha, \beta)$ olmasıdır. γ dan δ ya yönlendirilmiş bir kenar ($\gamma \rightarrow \delta$) ile ifade

(7) bağıntısına göre blokların (denklik sınıfları) sayısı $|G:H|$ indeksi ile hesaplanabilir. Ayrıca α yı içeren blok $H(\alpha)$ kümesidir. Bu fikirden yola çıkarak, çalışmada $G = Nor(N)$, $\Delta = \mathbb{Q}(2^5p^2), G_\alpha = Nor(N)_\alpha = \left\langle \begin{pmatrix} 1 & 1/4 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\rangle$ ve H olarak da $H_0(N) = \left\langle \Gamma_c(N), \begin{pmatrix} 2a & b/4 \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix} \right\rangle$ grubu alınacaktır. Dolayısıyla $Nor(N)_\alpha < H_0(N) < Nor(N)$ bağıntısı imprimitif hareket oluşturur.

Teorem 2.6. Yukarıdaki imprimitif hareketten doğan bloklar yalnızca $[0]$ ve $[\infty]$ bloklardır. Dahası bu bloklar aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

edilir. Her bir kenar, $\mathbb{H} = \{z \in \mathbb{C} : Im(z) > 0\}$ üst yarı düzlemi üzerinde bir hiperbolik jeodezik olarak ifade edilebilir. Eğer $\alpha = \beta$ ise $G(\alpha, \alpha)$ alt yörüngesel grafini kendisiyle eşleşmiştir denir. $v_i, i = 1, \dots, m, m \geq 3$ köşeler olmak üzere, $v_1 \rightarrow v_2 \rightarrow \dots \rightarrow v_m \rightarrow v_1$ şeklinde köşelerin bir sıralı dizimine m uzunluklu bir devre denir. Eğer $m = 3$ ya da 4 ise devreye sırasıyla üçgen ya da dörtgen denir.

Bu çalışmada, $G, \Gamma_0(N)$ nin $PSL(2, \mathbb{R})$ deki normalliyeni ve Δ , genişletilmiş rasyonel sayılar kümesi olacaktır. $Nor(N), \mathbb{Q}(2^5p^2)$ üzerinde transitif hareket eder ve her $O(\alpha, \beta)$ alt yörüngesel grafi, $u/p^2 \in \mathbb{Q}(2^5p^2)$ için bir $(\infty, u/p^2)$ çifti içerir. $Nor(N)$, blokları transitif olarak permüte ettiğinden tüm alt graflardaki bloklar izomorftur. Dolayısıyla yalnızca $[\infty]$ bloğundaki köşelere bakmak yeterlidir. Burada $G(\infty, u/p^2)$ nin $[\infty]$ bloğundaki alt grafini $F(\infty, u/p^2)$ ile ifade edeceğiz.

Teorem 2.7. $r/s, x/y \in [\infty]$ olsun. O halde, $r/s \mapsto x/y \in F(\infty, u/p^2) \iff$

- i. $32p^2 \parallel s \implies x \equiv \pm ur \pmod{p^2}, y \equiv \pm us \pmod{p^2}, ry - sx = \pm p^2$
- ii. $8p^2 \parallel s \implies x \equiv \pm 4ur \pmod{p^2}, y \equiv \pm 4us \pmod{p^2}, ry - sx = \pm 4p^2$
- iii. $4p^2 \parallel s \implies x \equiv \pm 8ur \pmod{p^2}, y \equiv \pm 8us \pmod{p^2}, ry - sx = \pm 4p^2$
- iv. $p^2 \parallel s \implies x \equiv \pm 32ur \pmod{p^2}, y \equiv \pm 32us \pmod{p^2}, ry - sx = \pm p^2.$

İspat. $r/s \mapsto x/y \in F(\infty, u/p^2)$ olsun. Bu durumda, $Nor(N)$ normalliyeninde bir A elemanı vardır öyle ki $A, (\infty, u/p^2)$ ikilisini $(r/s, x/y)$ ikilisine gönderir. Yani, $A(\infty) = r/s$ ve $A(u/p^2) = x/y$ yazılır.

1. Durum. $32p^2 \parallel s$ olsun. Bu durumda $(\infty, u/p^2)$ ikilisini $(r/s, x/y)$ ikilisine gönderen dönüşüm $A_1 = \begin{pmatrix} a & b \\ 32p^2c & d \end{pmatrix}$, $ad - 32bcp^2 = 1$ formunda olmalıdır. $A_1(\infty) = \frac{a}{32p^2c} = \frac{r}{s}$ olup $a = r$ ve $s = 32p^2c$ elde edilir. Diğer yandan $A_1\left(\frac{u}{p^2}\right) = \frac{au+bp^2}{32p^2cu+dp^2} = \frac{x}{y}$ ifadesinden $x \equiv ur \pmod{p^2}$ ve $y \equiv us \pmod{p^2}$ bulunur. Ayrıca

$$\begin{pmatrix} a & b \\ 32p^2c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & u \\ 0 & p^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & au+bp^2 \\ 32p^2c & 32p^2cu+dp^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r & x \\ s & y \end{pmatrix} \quad (10)$$

dır. (10) eşitliğinden $ry - sx = p^2$ elde edilir.

2. Durum. $8p^2 \parallel s$ olsun. Bu durumda $(\infty, u/p^2)$ ikilisini $(r/s, x/y)$ ikilisine gönderen dönüşüm $A_2 = \begin{pmatrix} a & b/4 \\ 8p^2c & d \end{pmatrix}$, $ad - 2bcp^2 = 1$ formunda olmalıdır. Burada a, d tam sayıları tektir. $A_2(\infty) = \frac{a}{8p^2c} = \frac{r}{s}$ olup $a = r$ ve $s = 8p^2c$ elde edilir. Diğer yandan $A_2\left(\frac{u}{p^2}\right) = \frac{4au+bp^2}{32p^2cu+4dp^2} = \frac{x}{y}$ ifadesinden $x \equiv 4ur \pmod{p^2}$ ve $y \equiv 4us \pmod{p^2}$ bulunur. Ayrıca

$$\begin{pmatrix} 4a & b \\ 8p^2c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & u \\ 0 & p^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4a & 4au+bp^2 \\ 8p^2c & 8p^2cu+dp^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4r & x \\ s & y/4 \end{pmatrix} \quad (11)$$

dır. (11) eşitliğinden $ry - sx = 4p^2$ elde edilir.

3. Durum. $4p^2 \parallel s$ olsun. Bu durumda $(\infty, u/p^2)$ ikilisini $(r/s, x/y)$ ikilisine gönderen dönüşüm $A_3 = \begin{pmatrix} 2a & b/4 \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix}$, $2ad - bcp^2 = 1$ formunda olmalıdır. Burada a tam sayısı tektir. $A_3(\infty) = \frac{a}{4p^2c} = \frac{r}{s}$ olup $a = r$ ve $s = 4p^2c$ elde edilir. Diğer yandan $A_3\left(\frac{u}{p^2}\right) = \frac{8au+bp^2}{32p^2cu+8dp^2} = \frac{x}{y}$ ifadesinden $x \equiv 8ur \pmod{p^2}$ ve $y \equiv 8us \pmod{p^2}$ bulunur. Ayrıca

$$\begin{pmatrix} 8a & b \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & u \\ 0 & p^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8a & 8au+bp^2 \\ 8p^2c & 8p^2cu+2dp^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8r & x \\ 2s & y/4 \end{pmatrix} \quad (12)$$

dır. (12) eşitliğinden $ry - sx = 4p^2$ elde edilir.

4. Durum. $p^2 \parallel s$ olsun. Bu durumda $(\infty, u/p^2)$ ikilisini $(r/s, x/y)$ ikilisine gönderen dönüşüm $A_4 = \begin{pmatrix} 2a & b/4 \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix}$, $2ad - bcp^2 = 1$ formunda olmalıdır. Burada a tam sayısı çift ve $4|a$ olur. $A_4(\infty) = \frac{a}{4p^2c} = \frac{a_0}{p^2c} = \frac{r}{s}$ olup $a_0 = r$ ve $s = p^2c$ elde edilir. Diğer yandan $A_4\left(\frac{u}{p^2}\right) = \frac{8au+bp^2}{32p^2cu+8dp^2} = \frac{32a_0u+bp^2}{32p^2cu+8dp^2} = \frac{x}{y}$ ifadesinden $x \equiv 32ur \pmod{p^2}$ ve $y \equiv 32us \pmod{p^2}$ bulunur. Ayrıca

$$\begin{pmatrix} 8a & b \\ 8p^2c & 2d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & u \\ 0 & p^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8a & 8au+bp^2 \\ 8p^2c & 8p^2cu+2dp^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32r & x \\ 8s & y/4 \end{pmatrix} \quad (13)$$

dır. (13) eşitliğinden $ry - sx = p^2$ elde edilir.

Tersine, $32p^2 \parallel s \Rightarrow x \equiv \pm ur \pmod{p^2}$, $y \equiv \pm us \pmod{p^2}$, $ry - sx = \pm p^2$ olsun. Bu durumda $x = ur + bp^2$ ve $y = us + dp^2$ olacak şekilde b, d tam sayıları mevcuttur. Bu eşitlikler $ry - sx = p^2$ ifadesinde yerine yazılırsa $rd - bs = 1$ elde edilir. Buradan $T = \begin{pmatrix} r & b \\ s & d \end{pmatrix}$ matrisinin $H_0(N)$ nin elemanı olduğu görülür. *ii), iii), iv)* durumları için benzer işlemler yapılarak önermeler

doğrulanabilir. Diğer yandan başlangıçta alınan kenarın yönü değiştirilip, yani, $r/s \leftarrow x/y \in F(\infty, u/p^2)$ alınıp aynı işlemlerle hesaplama yapılırsa *i), ii), iii), iv)* önermelerinin negatif işarete sahip kısımları da doğrulanabilir.

Teorem 2.7. $F(\infty, u/p^2)$ alt yörüngesel grafi üçgen devre içermez.

İspat. Kabul edelim ki $F(\infty, u/p^2)$ bir üçgen içersin. $H_0(N)$, $F(\infty, u/p^2)$ nin köşeleri üzerinde transitif hareket ettiğinden bu üçgen

$$\frac{1}{0} \rightarrow \frac{u}{p^2} \xrightarrow{<} \frac{x}{yp^2} \rightarrow \frac{1}{0} \quad (14)$$

şeklinde alınabilir.

$\frac{x}{yp^2} \rightarrow \frac{1}{0}$ kenarını göz önüne alalım. Teorem 2.6. dan $-yp^2 = -4p^2$ yazılır. Buradan $y = 4$ bulunur. Ayrıca $8ux \equiv -1 \pmod{p^2}$ elde edilir. Dolayısıyla (14) üçgeni

$$\frac{1}{0} \rightarrow \frac{u}{p^2} \xrightarrow{<} \frac{x}{4p^2} \rightarrow \frac{1}{0} \quad (15)$$

şeklini alır.

(15) üçgeninin $\frac{u}{p^2} \xrightarrow{<} \frac{x}{4p^2}$ kenarını ele alalım. Teorem 2.6. dan $x \equiv -32u^2 \pmod{p^2}$ ve $4up^2 - xp^2 = -p^2$ elde edilir. Buradan $x = 4u + 1$ bulunur.

$x = 4u + 1$ değeri $x \equiv -32u^2 \pmod{p^2}$ ve $8ux \equiv -1 \pmod{p^2}$ kongrüanslarında yerine yazılırsa sırasıyla $32u^2 + 4u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ ve $32u^2 + 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ elde edilir. Bu kongrüansların ortak çözülmesiyle $u \equiv 0 \pmod{p^2}$ bulunur ki bu, $(u, p^2) = 1$ olmasıyla çelişir. Üçgenin yönünün tersine alınmasıyla da benzer çelişki elde edilir. Dolayısıyla $F(\infty, u/p^2)$ üçgen içermeyiz. ■

Teorem 2.8. $F(\infty, u/p^2)$ alt yörüngesel grafının bir dörtgen içermesi için gerekli ve yeterli koşul $32u^2 \pm 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ olmasıdır.

İspat. Kabul edelim ki $F(\infty, u/p^2)$ bir dörtgen içersin. $H_0(N)$, $F(\infty, u/p^2)$ nin köşeleri üzerinde transitif hareket ettiğinden bu dörtgen

$$\frac{1}{0} \rightarrow \frac{u}{p^2} \xrightarrow{<} \frac{x}{yp^2} \xrightarrow{<} \frac{k}{lp^2} \rightarrow \frac{1}{0} \quad (16)$$

şeklinde alınabilir.

$\frac{k}{lp^2} \rightarrow \frac{1}{0}$ kenarını göz önüne alalım. Teorem 2.6. dan $-lp^2 = -4p^2$ yazılır. Buradan $l = 4$ bulunur. Dolayısıyla (16) dörtgeni

$$\frac{1}{0} \rightarrow \frac{u}{p^2} \xrightarrow{<} \frac{x}{yp^2} \xrightarrow{<} \frac{k}{4p^2} \rightarrow \frac{1}{0} \quad (17)$$

şeklini alır.

(17) dörtgeninin $\frac{u}{p^2} \xrightarrow{<} \frac{x}{yp^2}$ kenarını ele alalım. Teorem 2.6. dan $x \equiv -32u^2 \pmod{p^2}$ ve $uyp^2 - xp^2 = -p^2$ elde edilir. Buradan $x = uy + 1$ bulunur.

$\frac{x}{yp^2} \xrightarrow{<} \frac{k}{4p^2}$ kenarı için Teorem 2.6. kullanılırsa $k \equiv -4ux \pmod{p^2}$ ve $4xp^2 - kyp^2 = -4p^2$ elde edilir. Buradan $4x - ky = -4$ bulunur. $x = uy + 1$ ifadesi, elde edilen denklemde yerine yazılırsa $y(4u - k) = -8$ elde edilir. $y = 8$ için $k = 4u + 1$ ve $x = 8u + 1$ olarak bulunur. $k \equiv -4ux \pmod{p^2}$ ifadesinde $k = 4u + 1$ ve $x = 8u + 1$ eşitlikleri yazılırsa $32u^2 + 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ elde edilir.

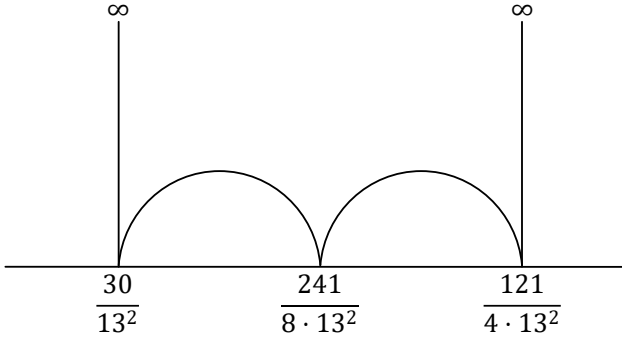
Benzer şekilde dörtgen $\frac{1}{0} \rightarrow \frac{u}{p^2} \xrightarrow{>} \frac{x}{yp^2} \xrightarrow{>} \frac{k}{4p^2} \rightarrow \frac{1}{0}$ şeklinde alındığında da $32u^2 - 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ kongrüansı elde edilir.

Tersine, kabul edelim ki $32u^2 \pm 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ kongrüansı sağlansın. Göstereceğiz ki $F(\infty, u/p^2)$ alt yörüngesel grafi bir dörtgen içerdik.

$$\frac{1}{0} \rightarrow \frac{u}{p^2} \rightarrow \frac{8u+1}{8p^2} \rightarrow \frac{4u+1}{4p^2} \rightarrow \frac{1}{0} \quad (18)$$

dörtgenini ele alalım. $\frac{1}{0} \rightarrow \frac{u}{p^2}$ kenarının $F(\infty, u/p^2)$ de olduğu Teorem 2.6. nın i) şikkından görülür. $\frac{4u+1}{4p^2} \rightarrow \frac{1}{0}$ kenarı için $32u^2 \pm 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ kongrüansı ile Teorem 2.6. nın iii) şikkı gerçekleşir. Dolayısıyla $\frac{4u+1}{4p^2} \rightarrow \frac{1}{0}$ kenarı da $F(\infty, u/p^2)$ dedir. $\frac{u}{p^2} \rightarrow \frac{8u+1}{8p^2}$ kenarı için de $32u^2 \pm 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ kongrüansı ile Teorem 2.6. nın iv) şikkı gerçekleşip, bu kenar da $F(\infty, u/p^2)$ dedir. Benzer şekilde, $\frac{8u+1}{8p^2} \rightarrow \frac{4u+1}{4p^2}$ kenarı için de $32u^2 \pm 8u + 1 \equiv 0 \pmod{p^2}$ kongrüansı ile Teorem 2.6. nın ii) şikkı gerçekleşip bu kenarın da $F(\infty, u/p^2)$ de olduğu görülür. Dolayısıyla (18) dörtgeni $F(\infty, u/p^2)$ dedir. Böylece ispat tamamlanmış olur. ■

Örnek 2.9. $p = 13$ asal sayısı için $Nor(2^5, 13^2)$ nin hareketinden indirgenen $F\left(\infty, \frac{30}{13^2}\right)$ alt yörüngesel grafının içerdik bir dörtgen devre $\frac{1}{0} \rightarrow \frac{30}{13^2} \rightarrow \frac{241}{8 \cdot 13^2} \rightarrow \frac{121}{4 \cdot 13^2} \rightarrow \frac{1}{0}$ biçimindedir (Şekil 1).



Şekil 1. $F\left(\infty, \frac{30}{13^2}\right)$ alt yörüngesel grafiğın içerdiği bir dörtgen

Kaynaklar

- Akbaş, M. and Singerman, D. (1992). The signature of the normalizer of $\Gamma_0(N)$, *London Mathematical Society Lecture Note Series*, 165, 77–86.
- Beşenk, M., Güler, B. Ö. and Büyükkaya, A. (2019). Suborbital graphs for a non-transitive action of the normalizer, *Filomat*, 33 (2), 385–392, <https://doi.org/10.2298/FIL1902385B>
- Biggs, N. L. and White, A. T. (1979). *Permutation Groups and Combinatorial Structures*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Conway, J. H. and Norton, S. P. (1977). Monstrous moonshine, *London Mathematical Society Lecture Note Series*, 11, 308–339.
- Güler, B. Ö., Beşenk, M., Değer, A.H. and Kader, S. (2011). Elliptic elements and circuits in suborbital graphs, *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 40(2), 203-210.
- Güler, B. Ö., Beşenk, M. and Kader, S. (2019). On congruence equations arising from suborbital graphs, *Turkish Journal of Mathematics*, 43(5), 2396–2404. <https://doi.org/10.3906/mat-1905-93>.
- Güler, B. Ö., Kör, T. and Şanlı, Z. (2016). Solution to some congruence equations via suborbital graphs, *Springerplus*, 2016(5), <https://doi.org/10.1186/s40064-016-3016-5>.
- Güler, B. Ö. and Kader, S. (2010). Self-paired edges for the normalizer, *Algebras Groups and Geometries*, 27(3), 369–376.
- Jones, G. A., Singerman, D. and Wicks, K. (1991). The modular group and generalized Farey graphs, *London Mathematical Society Lecture Note Series*, 160, 316–338. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511661846.006>
- Kader, S., Güler, B. Ö. and Akşit, E. (2020). On quadrilaterals in the suborbital graphs of the normalizer, *Transactions on Combinatorics*, 9(3), 147–159, <https://doi.org/10.22108/TOC.2020.120019.1685>
- Kader, S., Güler, B. Ö. and Deger, A. H. (2010). Suborbital graphs for a special subgroup of the normalizer of $\Gamma_0(m)$, *Iran. Journal of Science and Technology Transactions A: Science*, 34 (4), 305–312.
- Keskin, R. (2006). Suborbital graphs for the normalizer of $\Gamma_0(m)$, *European Journal of Combinatorics*, 27, 193-206, <https://doi.org/10.1016/j.ejc.2004.09.004>.
- Keskin, R. and Demirtürk, B. (2009). On suborbital graphs for the normalizer $\Gamma_0(N)$, *The Electronic Journal of Combinatorics*, 16, 1-18.
- Sims, C. C. (1967). Graphs and finite permutation groups, *Mathematische Zeitschrift*, 95, 76–86, <https://doi.org/10.37236/205>.
- Yazıcı Gözütok, N. and Güler, B. Ö. (2019). Elliptic elements of a subgroup of the normalizer and circuits in orbital graphs, *Applications and Applied Mathematics: An International Journal, Special issue 3*, 11–21.

Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi

Production of rare earth elements from primary and secondary resources

Oktay CELEP^{*1,a}, Ersin Y. YAZICI^{1,b}, Hacı DEVECİ^{1,c}

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Hydromet B&PM Araştırma Grubu, 61080, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 07.07.2020 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 28.11.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 06.12.2020

Öz

Nadir toprak elementleri (NTE), yüksek sıcaklığa, aşınmaya, korozyona karşı dirençli olan yüksek teknolojik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek ekonomik değere ve temin edilme riskine sahip olmaları nedeniyle kritik hammaddeler olarak listelenmektedirler. Elektrikli-elektronik cihazlar (cep telefonu, bilgisayar, TV gibi), şarj edilebilir piller (NiMH piller), modern tıp cihazları (MR cihazı gibi), rüzgâr türbinleri, katalitik dönüştürücüler, motorlar (uçak, elektrikli araç motorları), cam ve seramik sanayi, petrol rafinerisi, güneş panelleri gibi ileri teknolojik ürünlerin uygulandığı pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Hibrit ve elektrikli araçların ve rüzgâr türbinlerin yaygınlaşmasıyla beraber nadir toprak elementlerine olan talep giderek artmaktadır. NTE içeren pek çok mineral bulunmasına karşın endüstriyel öneme sahip en yaygın mineraller bastnazit, monazit ve ksenotimdir. Bu minerallerin dışında mıknatıslar, floresan lambalar, katalizörler ve şarj edilebilir piller de, nadir toprak elementi içeren önemli ikincil kaynaklardır. Bu çalışmada, NTE'nin kritik hammadde olarak önemi, potansiyeli, birincil ve ikincil kaynaklardan üretim teknolojileri değerlendirilmiştir. Minerallerden ve ikincil kaynaklardan geri kazanım yöntemleri akım şemalarıyla beraber tartışılmıştır. Önemli bir ikincil kaynak olan Nd-Fe-B mıknatıslar, nikel-metal hidrür piller ve floresan lamba atıkları detaylı olarak irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Cevher zenginleştirme, Geri kazanım, Hidrometalurji, Kritik hammadde, Liç, Nadir toprak elementleri (NTE)

Abstract

Rare earth elements (REE) are utilized in the production of high-tech products that are resistant to high temperature, abrasion, and corrosion. They are termed critical raw materials due to their high economic value and risk of availability. REE are used in many fields where advanced technological products such as electric-electronic devices (mobile phones, computers, TVs), rechargeable batteries (NiMH batteries), modern medical devices (MR), wind turbines, catalytic converters, engines (aircraft, electric vehicle engines), glass and ceramic industry oil refinery, solar panels are applied. With the widespread use of hybrid and electric vehicles and wind turbines, the demand for rare earth elements is increasing. Although there are many REE-bearing minerals, the most common minerals of industrial interest are bastnäzite, monazite and xenotime. In addition to these minerals, magnets, fluorescent lamps, catalysts and rechargeable batteries are also secondary sources containing important rare earth elements. In this study, their importance, potential, and production technologies of primary and secondary sources are evaluated. Recovery methods from minerals and secondary sources are discussed with flow charts. Important secondary sources such as Nd-Fe-B magnets, nickel-metal hydride batteries, and fluorescent lamp waste are discussed in detail.

Keywords: Mineral processing, Recycling, Hydrometallurgy, Critical raw material, Leaching, Rare earth elements (REE)

*^a Oktay CELEP, ocelep@ktu.edu.tr, Tel: (0462) 377 41 18, orcid.org/0000-0001-9024-4196

^b orcid.org/0000-0002-8711-0784

^c orcid.org/0000-0003-4105-0912

1. Giriş

Teknolojik gelişimin sağlanabilmesi ve ülkeler arası rekabet gücünün artırılması amacıyla katma değeri yüksek yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu hedef doğrultusunda öncelikli alanlarda hammadde ihtiyacını sağlamak için nadir toprak elementleri (NTE) gibi kritik hammaddelerin aranması, üretilmesi ve ileri teknolojik ürünlerde kullanılmasına yönelik çalışmalara öncelik verilmesi gerekmektedir. Artan hammadde talebi ve tüketiminin karşılanabilmesi için doğal kaynakların korunması, sürdürülebilir geri dönüşüm/kazanım olanaklarının araştırılması ve ileri teknolojik ürünlerde kullanılması önemli olacaktır.

NTE, yüksek sıcaklığa, aşınmaya, korozyona karşı dirençli ileri teknolojik malzeme üretiminde çok farklı sektörlerde kullanılmaları nedeniyle stratejik elementler olarak değerlendirilmektedir. Benzer kimyasal özelliğe sahip 15 adet lantanit grubu elementlerinden ve bunlara ilave olarak skandiyum ve itriyum içeren toplam 17 elementten oluşmaktadır (Tablo 1) (Krishnamurthy ve Gupta, 2016). Lantan (La), Seryum (Ce), Praseodim (Pr), Neodimyum (Nd), Prometyum (Pm) ve Samaryum (Sm) hafif nadir toprak elementleri olarak; Evropiyum (Eu), Skandiyum (Sc), İttriyum (Y), Gadolinyum (Gd), Terbiyum (Tb), Dispersiyum (Dy), Holmiyum (Ho), Erbiyum (Er), Tulyum (Th), İterbiyum (Yb) ve Lutesyum (Lu) ise ağır nadir toprak elementleri olarak sınıflandırılmaktadır (Connelly vd., 2005; Jha vd., 2016). NTE üretiminin çoğu bastnazit, monazit ve ksenotim gibi minerallerden sağlanmakla beraber oksitli, karbonatlı, silikatlı ve fosfatlı bileşikler içeren çok sayıda (250'den fazla) mineralde farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Tablo 2) (Vijayan vd., 1989; Zhang ve Edwards, 2012; Jordens vd., 2013). Minerallerden NTE'nin kazanımında flotasyon, manyetik ve gravite zenginleştirme yöntemlerinin yanı sıra hidrometalurjik yöntemler de kullanılmaktadır (Krishnamurthy ve Gupta, 2016).

NTE, elektrikli-elektronik cihazlar (cep telefonu, bilgisayar, TV gibi), şarj edilebilir piller (NiMH piller), modern tıp cihazları (MR cihazı gibi), katalitik dönüştürücüler, motorlar (uçak, hibrit araçlar, rüzgar türbinleri), cam ve seramik sanayi, petrol rafineri, güneş panelleri gibi ileri teknolojik pek çok cihaz ve ekipmanın üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Tablo 3) (Binnemas vd., 2013; Krishnamurthy ve Gupta, 2016; USGS, 2020). Neodimyum, terbiyum ve dispersiyum gibi elementler elektrikli cihazların motorlarında, rüzgâr türbinlerinde ve bilgisayar sabit disklerinde

kullanılan NdFeB mıknatıs üretiminde kullanılırlar. İttriyum, renkli televizyon, yakıt hücreleri ve flüoresan lambaların üretiminde yaygın olarak kullanılan temel bir bileşendir. Seryum ve lantan elementleri çoğunlukla katalitik dönüştürücülerde kullanılır. Evropiyum kompakt flüoresan ampullerde, televizyonlarda ve cep telefonu ekranlarında kullanılır. Cep telefonlarında (kamera, hoparlör, batarya, elektronik devrelerinde, ekran ve titreşim sistemlerinde) neodimyum, lantan, praseodim, terbiyum, dispersiyum, gadolinyum, itriyum, evropiyum olmak üzere sekiz adet NTE kullanılmaktadır. Sc-AI, Sc-Mg, Y-AI, Y-Mg ve Nd-Mn gibi nadir toprak elementi alaşımları, yüksek sıcaklıklarda korozyon direncini arttırmaları ve oksitlenmeyi önleyici özelliklerinden dolayı metalürjide de yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Yıldız, 2016; MTA, 2017).

Türkiye'de MTA tarafından yapılan çalışmalar sonucunda Eskişehir'de (Beylikahır, Kızılcaören) bastnazit-florit-barit yatağı tespit edilmiştir. Bu yatak 4 milyon ton rezerve sahip olup ortalama %3 NTE içermektedir (Kul vd., 2008). Ayrıca Malatya-Kuluncak yöresi de önemli bir NTE potansiyeli olarak görülmektedir. Bölgede 100 ton %24 tenörlü britolit cevherleşmesi olduğu tahmin edilmektedir (MTA, 2017). Ayrıca, Isparta (Çanaklı), Konya (Mortaş-Doğankuzu) ve Malatya'da (Sofular) önemli NTE cevherleşmeleri bulunmaktadır (Kurşun ve Terzi, 2018; Akıska vd., 2019).

Dünya emtia arzı ve talebi göz önüne alınarak çeşitli kuruluşlar (Avrupa Komisyonu, ABD Enerji Bakanlığı) tarafından kritik hammaddeler belirlenmekte ve hazırlık eylem planları yayımlanmaktadır. 2017 yılında yayımlanan en son raporda verilen 27 hammadde, temin edilme riski açısından kritik hammaddeler olarak adlandırılmışlardır. Bu rapora, 2014 yılında yayımlanan listenin dışında 9 yeni hammadde ilave edilmiştir. Buna duruma göre nadir toprak elementlerinin tamamı kritik hammadde olarak tanımlanmıştır (EC, 2017 ve 2019).

Hibrit/elektrikli araçların ve rüzgâr türbinlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla beraber nadir toprak elementlerine olan talep giderek artmaktadır. Bu artışa bağlı olarak 2017 yılındaki 132.000 ton olan dünya NTE üretimi, son 2 yılda artarak yaklaşık 213.000 ton'a ulaşmıştır. 2019 yılı verilerine göre toplam NTE üretiminin yaklaşık %62'sini Çin üretmekte olup onu sırasıyla ABD (%12) ve Avustralya (%10) takip etmektedir. Toplam 120 milyon ton olan dünya NTE rezervinin %36'sına Çin sahip olup Brezilya ve Vietnam %18'lik paya sahiptir (Tablo 4) (USGS, 2020).

Tablo 1. Nadir toprak elementleri ve bazı özellikleri (Gschneidner ve Daane, 1988, Gschneidner, 1990; Tran, 1991; Jackson ve Christiansen, 1993; Gschneidner vd., 1995; McGill, 2000; Kanazawa ve Kamitani, 2006; Zhang ve Edwards, 2012; Krishnamurthy ve Gupta, 2016; Dostal, 2017)

Element	Simge	Atom Numarası	Atom Ağırlığı	Yoğunluk, gr/cm ³	Ergime noktası, °C	Kaynama noktası, °C	Vicker's sertliği (kg/mm ²)
Skandiyum	Sc	21	44.95	2.989	1541	2831	85
İtriyum	Y	39	88.90	4.469	1522	3338	38
Lantan	La	57	138.90	6.146	918	3457	37
Seryum	Ce	58	140.11	8.160	798	3426	24
Praseodim	Pr	59	140.90	6.773	931	3515	37
Neodimyum	Nd	60	144.24	7.008	1021	3068	35
Prometyum	Pm	61	145.00	7.264	1042	-	-
Samaryum	Sm	62	150.30	7.520	1074	1791	45
Evropiyum	Eu	63	151.96	5.244	822	1597	17
Gadolinyum	Gd	64	157.25	7.901	1313	3266	57
Terbiyum	Tb	65	158.92	8.230	1356	3223	46
Dispersiyum	Dy	66	162.50	8.551	1412	2562	42
Holmiyum	Ho	67	164.93	8.795	1474	2695	42
Erbiyum	Er	68	167.26	9.066	1529	2863	44
Tulyum	Tm	69	168.93	9.321	1545	1947	48
İterbiyum	Yb	70	173.04	6.966	819	1194	21
Lutesyum	Lu	71	174.97	9.841	1663	3395	77

Tablo 2. Nadir toprak elementlerini içeren önemli mineraller (Ferron vd., 1991; Jackson ve Christiansen, 1993; McGill, 2000; Kanazawa ve Kamitani, 2006; Long vd., 2010 ve 2012; Dushyanthaa vd., 2020)

Mineral	Formül	NTE içeriği, %
Aeskinit	(Ce,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	% 15.5-19.5 Ce ₂ O ₃ ; % 0.9-4.5 (Y, Er) ₂ O ₃
Bastnazit	(Ce,La,Pr)(CO ₃)F	% 36.9-40.5 Ce ₂ O ₃ ; % 36.3-36.6 (La, Pr...) ₂ O ₃
Öksenit	(Y,Ce,Ca,U,Th)(Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆	% 18.2-27.7 (Y, Er) ₂ O ₃ ; % 16-30 (Ce, La...) ₂ O ₃
Fergusonit	(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta,Ti)O ₄	% 31-42 Y ₂ O ₃ ; % 0.9-6 (Ce, La...) ₂ O ₃ ; % 0-14 Er ₂ O ₃
Gadolinit	(Y,Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	% 30.7-46.5 Y ₂ O ₃ ; % 5.23 (Ce, La...) ₂ O ₃
Loparit	(Na,Ca,Ce,Sr) ₂ (Ti,Ta,Nb) ₂ O ₆	% 32-34 (Ce, La...) ₂ O ₃
Monazit	(Ce,La...)PO ₄	% 50-68 (Ce, La...) ₂ O ₃
Ortit	(Ca,Ce) ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [O,OH]	% 0-6 Ce ₂ O ₃ ; % 0-7 La ₂ O ₃ ; % 0-8 Y ₂ O ₃
Parisit	Ca(Ce,La...) ₂ (CO ₃)F ₂	% 26-31 Ce ₂ O ₃ ; % 27.3-30.4 (La, Nd...) ₂ O ₃ ; % 8 Y
Piriorit	(Y,Er,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	% 21.1-28.7 (Y, Er) ₂ O ₃ ; % 3.7-4.3 Ce ₂ O ₃
Samarskit	(Y,Er,U,Ce,Th) ₄ (Nb,Ta) ₆ O ₂	% 6.4-14.5 Y ₂ O ₃ ; % 2.7-13.4 Er ₂ O ₃ ; % 0.25-3.2 Ce ₂ O ₃ ; % 0.37-1 La ₂ O ₃ ; % 0.74-4.2 (Pr, Nd) ₂ O ₃
Torit	ThSiO ₄	% 0.37-1 La ₂ O ₃ ; % 0.74-4.2 (Pr, Nd) ₂ O ₃
Ksenotim	YPO ₄	% 52-62 Y ₂ O ₃
İtroserit	(Ca,Y,Ce,Er)F ₂ ·3H ₂ O	% 8.5-11.5 Ce; % 14.3-37.7 Y

Tablo 3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları (Greinacher, 1981; Jackson ve Christiansen, 1993; Long vd., 2010; Gschneidner, 2011a,b; Zhang ve Edwards, 2012; Haque vd., 2014; Dushyanthaa vd., 2020)

Kullanım alanları	Kullanıldığı ekipman, cihaz ya da sistemler
Mıknatıslar	Motorlar, disk sürücüler ve motorları, jeneratörler, mikrofon ve hoparlörler, manyetik rezonans görüntüleme cihazı (MRI), fren sistemi ve otomobil parçaları, iletişim sistemleri, rulmanlar, mikrodalga tüpleri, soğutma sistemleri, alaşımlar
Katalizörler	Petrol rafinasyonu, kimyasal prosesler, katalitik dönüştürücüler, mazot katkısı, endüstriye atık temizleme sistemleri
Elektronik cihazlar	Ekranlar (CRT; PDP; LCD), lazerler, medikal görüntüleme cihazları, fiber optik, sensörler
Cam	Parlatma bileşikler, optik camlar, optik termal sensörler, termal aynalar
Seramik	Kapasitörler, sensörler, renklendiriciler, sintilatör
Alaşımlar	Hidrojen depolama (NiMH piller, yakıt hücreleri), çelik, dökme demir, süper alaşımlar
Diğer	Su arıtma, floresan lambalar, pigmentler, gübre, tıbbi izleme, kaplamalar

Tablo 4. Dünya nadir toprak elementleri rezerv ve üretim miktarları (USGS, 2020)

Ülke	Üretim, ton		Rezerv, x10 ³ ton
	2018	2019	
ABD	18.000	26.000	1.400
Avustralya	21.000	21.000	3.300
Brezilya	1.100	1.000	22.000
Burundi	630	600	-
Çin	120.000	132.000	44.000
G. Afrika	-	-	790
Grönland	-	-	1.500
Hindistan	2.900	3.000	6.900
Kanada	-	-	830
Madagaskar	2.000	2.000	-
Myanmar	19.000	22.000	-
Rusya	2.700	2.700	12.000
Tanzanya	-	-	890
Tayland	1.000	1.800	-
Vietnam	920	900	22.000
Diğer	60	-	310
Toplam	~190.000	213.000	116.000

2. Birincil ve ikincil kaynaklardan nadir toprak elementlerinin kazanımı

NTE içeren pek çok mineral bulunmasına karşın NTE üretiminin yapıldığı en yaygın mineraller monazit, bastnazit ve ksenotimdir (Tablo 2). Bunlarla birlikte iyon adsorbe eden killer de önemli bir NTE kaynağıdır (Gschneidner, 2011b; Jha vd., 2016; Zhang ve Edwards, 2012; Haque vd., 2014). Loparit, Rusya'da NTE üretiminde kullanılsa da dünya toplam üretimdeki payı düşüktür (<%3) (Kosynkin vd., 1993). Bu minerallerin dışında atık miktatsızlar, floresan lambalar, katalizörler ve şarj edilebilir piller de önemli NTE içeren ikincil kaynaklardır. Ayrıca, kömür ve uçucu küller de potansiyel NTE kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Kashiwakura vd., 2013; Franus vd., 2015; Taggart vd., 2017; Dai ve Finkelman, 2018; Kurşun ve Terzi, 2018; U.S. Geological Survey, 2019).

2.1. Birincil kaynaklardan nadir toprak elementlerinin kazanımı

Cevherlerden NTE kazanımında yaygın bir şekilde flotasyon, manyetik, elektrostatik ve gravite ayırma (sallantılı masa, spiraller) yöntemleri veya bu yöntemlerin kombinasyonları kullanılmaktadır. NTE içeren cevherler genellikle barit, florit, kalsit, silikat ve demir mineralleriyle birlikte bulunurlar. Bu gang mineralleri, zenginleştirme işlemlerini zorlaştırmaktadırlar.

2.1.1. Fiziksel/fizikokimyasal yöntemler

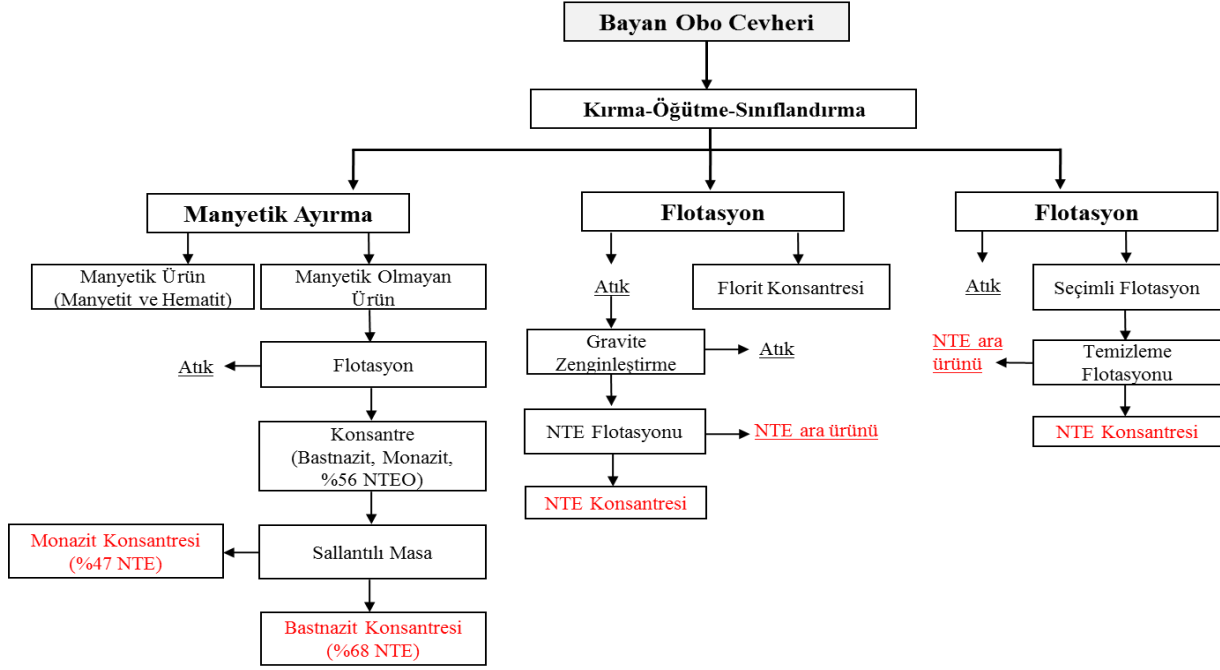
Mountain Pass (ABD, California) ve Bayan Obo (Çin) dünyanın en büyük NTE üretimi yapılan

bastnazit/monazit içeren cevher yataklarıdır. Cevherlerden NTE'lerin yanı sıra manyetit, florit, hematit ve niyobyum oksitler de yan ürün olarak kazanılmaktadır. Bastnazit ve monazit içeren Bayan Obo (Çin) cevheri, 1927 yılında demir cevheri olarak işletilmeye başlanmış olup Çin'in en büyük demir yatağıdır (1,5 milyar ton rezerv). Bayan Obo tesisinde üç farklı proses akışı bulunmaktadır (Şekil 1). Cevher -74 µm'a (d₉₀) öğütüldükten sonra flotasyon uygunlanmakta, kaba flotasyon işleminde pH düzenleyici olarak Na₂CO₃, demir ve silikatları bastırmak için Na₂SiO₃ ve toplayıcı olarak sodyum tuzu (parafin sabunu) kullanılmaktadır. Kaba flotasyon ve gravite zenginleştirme sonrasında %80 NTE kazanımı elde edilmektedir. Nihai olarak %47 NTE içeren bir monazit konsantresi ve %68 NTE içeren bastnazit konsantresi üretilmektedir (Jiake ve Xiangyong, 1984).

NTE içeren minerallerin yoğunluklarının yüksek (4-7 g/cm³) olması ve genel olarak düşük manyetik alınganlık ve çok düşük elektrik iletkenliklerine sahip olmaları nedeniyle silikat gibi gang minerallerinden ayrılmasında gravite yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ferron vd., 1991). Sahil kumlarından (%30 ağır mineral) monazitin kazanımında (%80-90 ağır mineral kazanımı), konik ayırıcılar, spiral ayırıcılar ve sallantılı masa kullanılmaktadır (Moustafa ve Abdelfattah, 2010). Gravite zenginleştirme sonrasında manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemleriyle yüksek tenörlü (%97) monazit konsantresi elde edilmektedir. Diğer bazı cevherlerden, laboratuvar ölçeğinde gravite yöntemleriyle NTE kazanımının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği çalışmalar da mevcuttur (Guy vd., 2000; Özbayoglu ve Atalay, 2000). Özbayoglu ve Atalay (2000), Beylikahır bastnazit cevherinden aşındırma/dağıtma ve siklon kullanarak elde edilen ön konsantreden (%28 NTE, %72,6 verim) Mozley multi-gravity seperatör (MGS) ile %35,5 NTE tenörlü bir konsantre elde etmişlerdir. NTE içeren cevherlerden monazit ve ksenotim gibi paramanyetik mineralleri zirkon ve rutil gibi manyetik olmayan gang minerallerinden ayırmak amacıyla manyetik ayırma yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ito vd., 1991; Ferron vd., 1991; Tran, 1991; Chan, 1992; Gao ve Chen, 2010; Zhang ve Edwards, 2012). Ayrıca, düşük alan şiddetli manyetik ayırma ile ferromanyetik demir oksit gang mineralleri de uzaklaştırılmaktadır. İnce tanelerin ayrılmasında (<100 µm) ise flotasyon tekniği tercih edilmektedir (Rosenblum ve Brownfield, 1999). Yoğunlukları ve manyetik özellikleri birbirine benzer gang minerallerinden (örn. iletken ilmenit) monazit ve ksenotimin

ayrılmasında elektrostatik ayırma yöntemi kullanılmaktadır (Ferron vd., 1991; Higashiyama ve Asano, 2007; Zhang ve Edwards, 2012). Loparit minerali de gang minerallerinden gravite ve manyetik ayırma teknikleri kullanılarak ayrılmaktadır (Hedrick vd., 1997). Monazit ve

bastnazit minerallerinden başka ksenotim gibi NTE minerallerinin flotasyonu üzerine daha az çalışma yapılmıştır (Cheng vd., 1993 ve 1994; Cheng, 2000). Ksenotim, daha çok monazit zenginleştirme prosesinin yan ürünü olarak kazanılmaktadır.



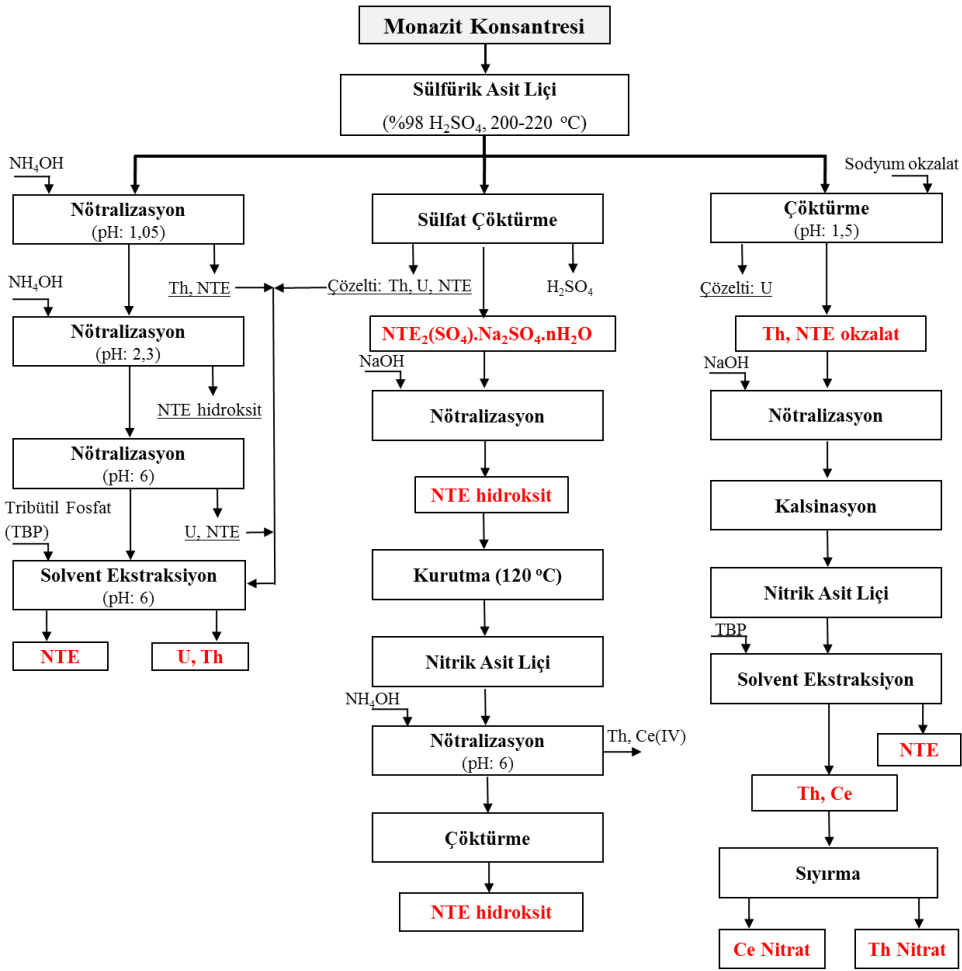
Şekil 1. Bastnazit ve monazit içeren Bayan Obo cevherinden fiziksel zenginleştirme yöntemleriyle NTE'lerin kazanımı (NTE: Nadir toprak elementi) (Anderson, 1986; Li vd., 1988; Houot vd., 1991).

2.1.2. Hidrometalurjik yöntemler

Cevherlerden ya da fiziksel ayırma yöntemleriyle üretilmiş konsantrelerden (%60-70 NTE), NTE uygun hidrometalurjik yöntemlerle kazanılmaktadır. NTE'lerin liçinde asidik (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) ya da alkali ($NaOH$) reaktif sistemleri kullanılmakta ve liç sonrasında üretilen yüklü liç çözeltilerinden NTE'nin kazanımında çöktürme/solvent ekstraksiyon/iyon değişimi gibi yöntemleri içeren saflaştırma ve kazanım yöntemleri kullanılmaktadır (Akkurt vd., 1993; Kumar vd., 2014). Monazitten NTE'lerin ve toryumun kazanımında sülfürik asit liçi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Eşitlik 1) (Şekil 2) (Krishnamurthy ve Gupta, 2016). Toryum ve NTE ya seçimli ya da beraber çözündürülerek

kazanılmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan proste, NTE içeren sülfatlı çökelekler elde edilmektedir. Sülfürik asit liçi sonrasında sülfat çözeltilerinden NTE'ler okzalat ile uygun pH'da çöktürülürler. Nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında solvent ekstraksiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitrik asit liç çözeltilerinden toryum, uranyum ve seryumun ayrılmasında tribütil fosfat (TBF) kullanılarak solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmaktadır. Nitrik asit liçi ile monazit içeren cevherlerden lantanın kazanımına yönelik çalışmalar da bulunmaktadır (Kuzmin vd., 2012) (Eşitlik 2). Alkali ortamda ($NaOH$), monazitten NTE'nin çözünmesi Eşitlik 3'de verilmektedir (Kumar vd., 2014).

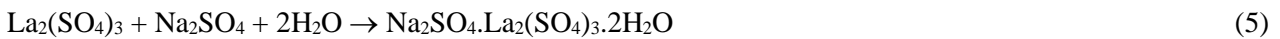


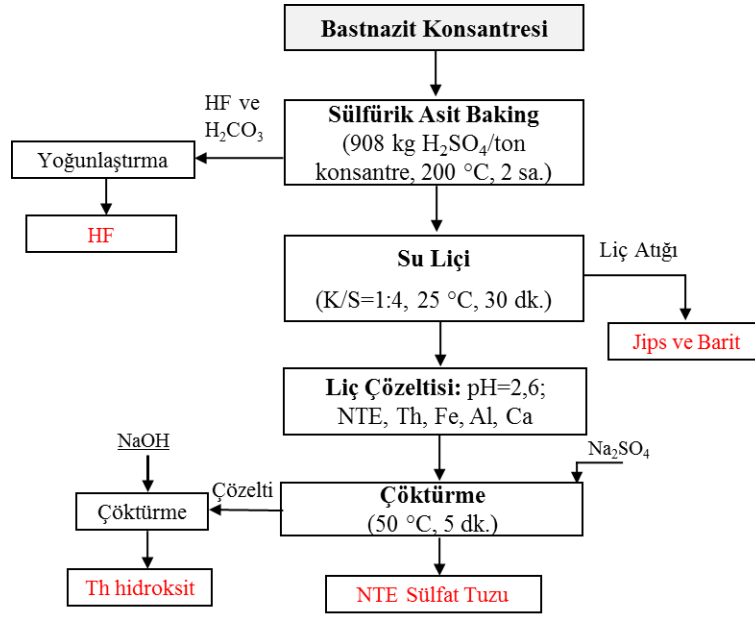


Şekil 2. Hidrometalurjik yöntemlerle monazit konsantresinden NTE’lerin kazanımı (Shaw vd., 1954; Krishnamurthy ve Gupta, 2016).

Sulfürik asit ile pişirme (baking) prosesi Bayan Obo (Çin) ve Mt. Weld (Avustralya) NTE yataklarından elde edilen konsantrelerden NTE üretimi için kullanılan yaygın bir prosedir (Topkaya ve Akkurt, 1999; Zhu vd., 2015; Sadri vd., 2017). Kul vd. (2008), Beylikahır (Eskişehir) bastnazit (LaFCO₃) konsantresinden, sulfürik asit ile pişirme sonrasında (0,91 kg H₂SO₄/konsantre kg, 200 °C) su liçi (25 °C, K/S=1:4, 2 sa., %90 NTE

verimi) ve sodyum sulfat çöktürme işlemleriyle (90 °C, Na₂SO₄ stokiyometrik oranı 1,25) NTE-sulfat bileşiği elde etmişlerdir (Eşitlik 4 ve 5). Sulfürik asit ile pişirme esnasında suda çözünebilir sulfatlı NTE bileşikleri (La(SO₄)₃) oluşur. Cevherdeki kalsiyum florür (CaF₂) jipse (CaSO₄) dönüşür ve katı kısımda kalır (Eşitlik 6). Oluşan HF gazı yan ürün olarak kazanılabilmektedir. Prosesin akım şeması Şekil 3’de verilmektedir.





Şekil 3. Beylikahır (Eskişehir) bastnazit konsantresinden sülfürik asit ile pişirme ve su liçiyle NTE kazanımı (Kul vd., 2008).

Bastnazit cevheriyle ilgili olarak yapılan diğer bazı çalışmalarda, Kurşunoğlu vd. (2020), Kızılcaören (Eskişehir) bastnazit cevherinden direk asit liçiyle en yüksek lantanyum (La) ve seryum (Ce) kazanımlarının nitrik asit kullanarak (>%85 La ve Ce) elde edilebileceğini göstermişlerdir. Kurşun vd. (2017), aynı bölgedeki cevherlerden nitrik asit liçiyle (%35 katı oranı, 400 kg/ton HNO₃, 120 dk. liç süresi ve 60 °C) %82,35 Ce, %77,43 Nd ve %70,21 La kazanımları elde etmişlerdir.

2.2. İkincil kaynaklardan nadir toprak elementlerinin kazanımı

2.2.1. Nd-Fe-B mıknatıslar

NTE içeren en yaygın mıknatıslar neodimyum-demir-bor (NdFeB) mıknatıslarıdır. Kobalt gibi stratejik öneme sahip elementlerin fiyatlarındaki artış, kobalt içermeyen kalıcı mıknatısların üretilmesine sebep olmuştur. Bu gelişmelere bağlı olarak 1983 yılında, geleneksel toz metalurjisi ve ergitme yöntemleri kullanılarak Nd-Fe-B esaslı kalıcı mıknatıslar üretilmiştir (Sagava vd., 1984; Croat vd., 1984; İcin, 2016). Üretim yöntemleri arasında en yaygın yöntem olan toz metalurjisi yöntemlerini içeren sinterleme yöntemidir. Sinterlenmiş mıknatısların manyetik özellikleri Nd₂Fe₁₄B fazından dolayı yüksektir. Bu fazın birim hacimde ürettiği enerji miktarı yaklaşık olarak 512 kJ/m³'tür. NdFeB mıknatısların yüksek kalıcı mıknatıslığa sahip olmalarının en önemli nedeni, mıknatısın bileşimini oluşturan NTE (Nd) ve geçiş metali (Fe) arasında güçlü ferromanyetik bir etkileşimin gerçekleşmesidir (İcin, 2016).

Ferromanyetik özellik göstermeyen üçüncü katkı elementi olan bor, oluşan manyetik akının azalmasını engellemek amacıyla küçük miktarlarda ikili alaşım sistemine eklenmektedir (%72 Fe, %27 Nd ve %1 B). NdFeB kalıcı mıknatıslar, %31-32 oranında NTE içermektedir. Temelde Nd/Fe/B içeriğinin dışında; %21-31 oranında Nd + Pr; %0-10 arasında Dy (Elektrikli otomobil motorlarında); az oranda Gd ve Tb; koruma kaplamasında Ni ve Cu kullanılmaktadır. İhtiyaç duyulan alanla ilgili olarak mıknatısın bazı fiziksel ve manyetik özelliklerini değiştirmek amacıyla da Dy, Tb, Gd, Nb, Co, Cu, Ga ve Al kullanılmaktadır. Bu mıknatıslar %5'e kadar kobalt içerebilirler (Binnemans vd., 2013; Yang vd., 2017). Bu açıdan bakıldığında atık mıknatıslar neodimyum başta olmak üzere önemli bir nadir toprak elementi kaynağıdır.

Dünya yıllık NTE üretimi 2005-2015 yılları arasında yaklaşık 120.000 ton (oksit formu) olarak bildirilmiştir. 2006 ve 2009 yıllarında NTE üretimi 137.000 ton'a yükselmiştir. Üretilen NTE'nin yaklaşık 26.000 tonu yılda NdFeB mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır (USGS, 2016). 2008 yılında, yaklaşık 26.300 ton (oksit formu) NTE (Nd, Pr, Dy, Gd ve Tb) mıknatıs üretiminde kullanılmıştır (Yang vd., 2017). Toplam kullanılan neodimyumun %76'sı (23.900 ton; 18.164 ton), praseodimyumun %70'i (8740 ton; 6.118 ton) gadolinyumun %69'u (762 ton; 525 ton) ve dispersiyumun %100'ü (1310 ton) mıknatıs üretiminde kullanılmıştır. Japonya ve Çin ana NTE ve mıknatıs üreten ülke olup NTE'nin %80'ini Çin üretmektedir.

Neodimyum, yaygın bir şekilde Nd-Fe-B mıknatıslarının üretiminde kullanılır. NTE içeren bu mıknatısların 20'den fazla farklı uygulaması tanımlanmıştır. Bu mıknatıslar, cevher zenginleştirmede kullanılan manyetik ayırıcılarda, bilgisayar sabit disklerinde, elektrikli ev aletlerinde, elektronik cihazlarda (mikrofon, kulaklık vb.), hibrit ve elektrikli araç motorlarında

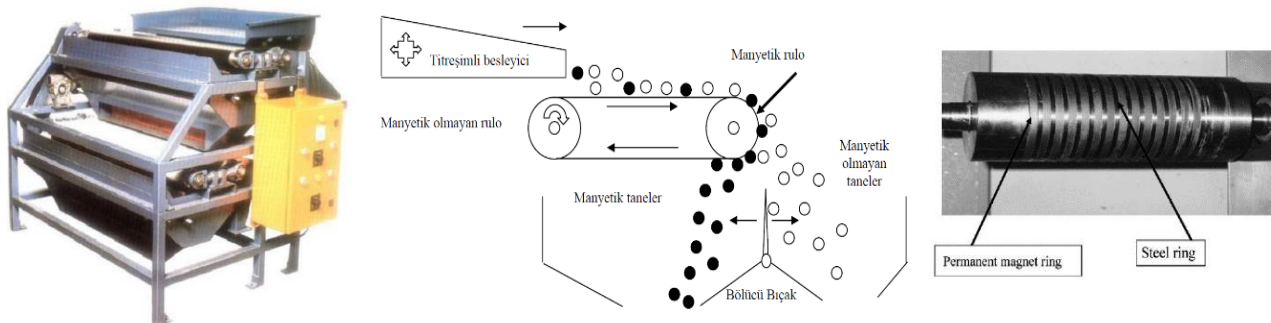
ve rüzgâr türbinlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tablo 5). Kullanılan ekipmana/cihaza bağlı olarak Nd-Fe-B mıknatıslarının boyutları küçük ev aletlerinde <1 gr, hibrit ve elektrikli araçlarda yaklaşık 1 kg'a kadar çıkmaktadır. Rüzgar türbinlerinin jeneratörlerinde 1000-2000 kg büyüklüğünde mıknatıslar kullanılmaktadır (Yang vd., 2017).

Tablo 5. NdFeB mıknatısların kullanım alanları (Yang vd., 2017).

Kullanıldığı Sektör	Birim Başına Kütle	Toplam Kullanım, Ton
Bilgisayarlar (Sabit diskler vb.)	10-20g	7.500
Elektrikli-Elektronik Eşyalar (Hoparlörler, klimalar vb.)	değişken	>8.500
Rüzgâr Türbinleri	400 kg/MW	8.500
Araçlar		
1. Otomobiller (Küçük motorları ve sensörleri vb.)	250 g	22.000
2. Elektrikli araç motorları (HEV, PEHHV ve EV)	1,25 kg	>7.000
3. Elektrikli bisikletler (Elektrik motorları)	300-350 g	6.000
Toplam		51.000

Kalıcı mıknatısların gelişimine bağlı olarak bu mıknatıslar cevher zenginleştirme ekipmanlarında da kullanılmaya başlanmıştır (Hassoy, 2007) (Şekil 4). Nd-Fe-B alaşımlı kalıcı mıknatısların manyetik ayırıcılarda kullanılmasıyla zayıf paramanyetik minerallerin (mika, hornblend vb.) ayrılması ve endüstriyel hammaddelerin (feldispat, manyezit vb.) zenginleştirilmesi mümkün olmuştur. Son 20 yıl içerisinde, yüksek manyetik alan şiddetine sahip olan Nd-Fe-B mıknatıslarının kullanıldığı tambur ve rulo tipi ayırıcılarda, NTE içeren cevherlerin zenginleştirilmesi, zayıf manyetik minerallerin ve metalik olmayan cevherlerin ayrılması ve cüruf ya da şamların değerlendirilmesi amacıyla geliştirilmiş ve yaygın bir şekilde uygulama alanı bulmuştur (Straka ve Žežulka, 2019). Rulo tipi manyetik ayırıcıda kullanılan manyetik rulolar, kalınlıkları 3-12 mm arasında değişen Nd-Fe-B

alaşımlı kalıcı mıknatıs diskleri içerir. Bu rulo, mıknatıs diskler ile beraber yumuşak çelikten yapılmış diskler arasında dilimler şeklinde birleştirilmesiyle yapılırlar. Bu dizilim sayesinde 1,7 Tesla civarında bir manyetik alan şiddeti oluşturulmaktadır. Manyetik tambur ayırıcılarda, ferrit mıknatıs blokları ya da küçük Nd-Fe-B blokları, dönen tambur içerisine yerleştirilmiş çelik segmentin yüzeyine monte edilirler (Svoboda ve Fujita, 2003; Svoboda, 2004). Manyetik ayırıcılar dışında, manyetik filtreler, yüksek alan şiddetine sahip mıknatısları içeren ve sıvı (ya da yağ) içerisindeki mikron boyutundaki manyetik tanelerin uzaklaştırılmasında kullanılan ekipmanlardır. Cevher hazırlama proseslerinde kullanılan bu ekipmanlarda da Nd-Fe-B mıknatısların kullanımı yaygındır (Žežulka vd., 2005; Straka ve Žežulka, 2019).



Şekil 4. Endüstriyel ölçekli rulo tipi kuru manyetik ayırıcı (sol) (Bateman Permroll), temsili görünümü (orta) (Hassoy, 2007) ve kalıcı rulo mıknatısın görünümü (sağ) (Straka ve Žežulka, 2019).

Modern teknolojilerde kullanımı hızla artan ve çok farklı uygulama alanları bulunan Nd-Fe-B mıknatıslarının üretiminde kullanılan NTE'nin geri dönüşümü günümüzde oldukça önemlidir. Hizmet

süresi ve üretim süreci düşünüldüğünde bilgisayar sabit diskleri, rüzgâr türbinleri ve otomotiv endüstrisi Nd-Fe-B mıknatıslarının geri dönüşüm potansiyeli olan uygulamalar olarak

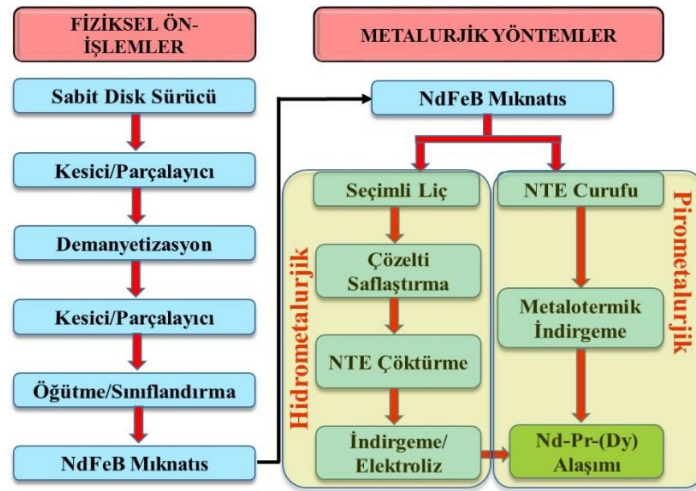
düşünülmektedir (Rademaker vd., 2013). Bu değerlendirmeye manyetik ayırıcı mıknaatları üretim atıkları katılmamıştır. Nd-Fe-B mıknaatlarından nadir toprak elementlerinin geri kazanımı amacıyla yapılan araştırmalar çoğunlukla bilgisayar sabit disklerindeki mıknaatlar üzerine yoğunlaşmaktadır.

Nd-Fe-B mıknaatlarının üretildiği tarihten itibaren 2007 yılına kadar toplam 97.000 ton Nd, Pr, Dy ve Tb (62.6 kt Nd, 15.7 kt Pr, 15.7 kt Dy ve 3.1 kt Tb) gibi NTE'nin kullanıldığı rapor edilmiştir (Du ve Graedel, 2011). Bu miktar, cevherlerden üretilen miktarın yaklaşık 4 katına eşittir. Yapılan modellemelere göre, 2050 yılında Nd ve Dy'ye olan taleplerin karşılanamayacağı ve geri dönüşüm olmaksızın 2050 yılında arz-talep arasındaki boşluğun kapanmasının mümkün olamayacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, 2100 yılında geri dönüşümden sağlanan üretim miktarının ihtiyaç duyulacak talebin %50'sini karşılayabileceği öngörülmektedir (Habib ve Wenzel, 2014). Bu açıdan bakıldığında, gelecek 10-15 yıl içerisinde ömrünü tamamlamış Nd-Fe-B mıknaatlarından NTE'nin geri kazanımı oldukça önemli olacaktır.

Bununla birlikte, mıknaat üretim esnasında sinterleme, manyetizasyon ve istenen şekli vermek

için kesme ve öğütme işlemlerinde kullanılan mıknaatların %20-30'u atık durumuna gelmektedir (1500-2500 t/yıl) (Rabatho vd., 2013). Türkiye'de Nd-Fe-B mıknaatları kullanarak manyetik ayırıcı üreten yaklaşık 5 firma bulunmaktadır. Kullanılan mıknaatlardan yaklaşık 0,5 kg/100 kg atık oluştuğu ve üretim esnasında yaklaşık 2,5 ton/yıl Nd-Fe-B mıknaat atık olarak hurdaya verildiği bildirilmiştir (Tumbaz, 2019).

NdFeB mıknaat atıklarından NTE'nin geri kazanımında ön işlemlerin (hidrojen dekrepitasyon gibi) yanı sıra hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler kullanılmaktadır (Şekil 5) (Yang vd., 2017). Pirometalurjik yöntemlerin yüksek enerji gereksinimi ve düşük seçimliliğe sahip olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bununla birlikte, hidrometalurjik yöntemler özellikle düşük tenörlü malzemeler ve küçük çaplı uygulamalar için uygun yöntemler olup düşük enerji tüketimine ve düşük gaz emisyonuna sahip olmaları nedeniyle de daha düşük çevresel etkilere sahiptirler. Ayrıca, çevresel etkisi daha düşük organik reaktiflerin kullanılması hidrometalurjik yöntemleri NTE'nin kazanımı için daha da uygun hale getirmektedir (Behera ve Parhi, 2016; Reisdörfera vd., 2019). Günümüzde NdFeB mıknaatlarının ve nadir toprak elementlerinin geri kazanımına yönelik ticari bir uygulama tanımlanmamıştır.



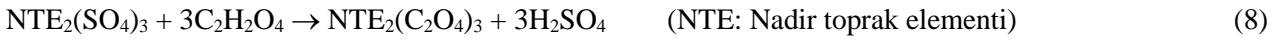
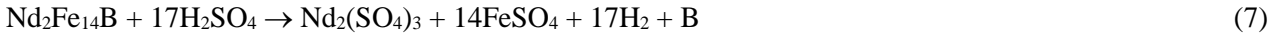
Şekil 5. Bilgisayar sabit disklerinden NTE'nin geri kazanımını gösteren akım şeması (Yang vd., 2017).

Kalıcı mıknaatlardan nadir toprak elementlerinin (Nd, Pr, Dy) geri kazanılmasında hidrometalurjik yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Binnemans vd., 2013). Sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit gibi inorganik asitlerin kullanıldığı liç yöntemleri uygulanmaktadır (Yang vd., 2017). İnorganik asitlerden başka malik asit, sitrik asit, okzalik asit ve asetik asit gibi organik asitlerin kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur (Bandara vd.,

2016; Reisdörfera vd., 2019; Erust vd., 2019). Liç yöntemi olarak ya konsantre asit liçi (Lyman ve Palmer, 1993; Rabatho vd., 2012) ya da oksitleyici kavurma-seçimli asit liçi (Hoogerstraete vd., 2014) yöntemleri araştırılmıştır. Maliyetinin daha düşük olması ve sülfat çözeltilerinden çöktürme işleminin nispeten kolay olması nedeniyle genellikle sülfürik asit liçi kullanılmaktadır (Eşitlik 7) (Lyman ve Palmer, 1993; Hua, 2016; Parthasarathy ve

Bulbule, 2019). Sülfürik asit liçinden başka HCl asit liçi de mıknaatlardan neodimyum kazanımı için irdelenmiştir (Bandara vd., 2016; Erust vd., 2019). Konsantre asit liçinde asit tüketimi yüksek olup demir de çözündüğü için seçimli bir yöntem değildir. Yüksek miktarda çözünen demirin çözültiden uygun bir şekilde uzaklaştırılması (jarosit çöktürme) gerekmektedir (Abrahami vd., 2015; Bandara vd., 2016). Bu nedenle liç sonrasında seçimli çöktürme işlemi gerektirmektedir. Çözünen bor, çinko borat hidrat olarak kazanılabilmektedir (Lyman ve Palmer, 1993). Yüklü liç çözültisinden neodimyum florür (HF ile) ya da okzalit olarak çöktürülebilir. Bunların yanı sıra sodyum hidrosit ya da amonyum sülfat ile sülfat tuzu olarak da çöktürülebilir (Lyman ve Palmer, 1993; Hua,

2016). Elde edilen neodimyum-sülfat ($Nd_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 6H_2O$) çökeleği hidrojen florür (HF) ya da okzalit asit ile beraber sırasıyla NdF_3 ya da Nd_2O_3 'e dönüştürülmektedir (Eşitlik 8) (Hoogerstraete vd., 2014). Ancak bu proseslerden elde edilen florit çökeleği, oluşan jelatinimsi yapısından dolayı filtrasyonu zorlaştırmaktadır. Ayrıca okzalit çöktürme maliyetli bir işlem olup neodimyum oksit formunda elde etmek için okzalit çökeleğinin tekrar kavrulması gerekmektedir (Lyman ve Palmer, 1993). Ayrıca çözültide bulunan demir, okzalit çöktürmesini olumsuz etkilemektedir (Lyman ve Palmer, 1993). Çözelti saflaştırma (jarosit çöktürme) işleminden sonra çöktürme işleminden farklı olarak NTE, solvent ekstraksiyon yöntemiyle de kazanılabilmektedir (Erust vd., 2019).



Liç işleminde seçimliliği sağlamak için öncesinde neodimyum oksitlemek amacıyla seçimli oksidasyon (500 °C ve 950 °C) işlemi önerilmiştir (Eşitlik 9) (Onal vd., 2015). Kavurma işleminde oluşan demir ve kobalt oksitlerin çözünme kinetiğinin NTE oksitlerinkinden daha yavaş olması nedeniyle liç esnasında seçimlilik sağlanmakta ve demir katıda (hematit gibi) kalmaktadır (Eşitlik 10). Ancak oksidasyon sırasında $NdFeO_3$ oluşumu neodimyumun çözünmesini engelleyebilmektedir (Eşitlik 11) (Onal vd., 2015). Prosesin bir diğer dezavantajı,

kavurma esnasında sülfat bileşiklerinin endotermik termal bozunma reaksiyonları için nispeten yüksek sıcaklıklara (≥ 800 °C) ihtiyaç duyulması nedeniyle enerji sarfiyatının yüksek olmasıdır (Onal vd., 2017; Zhang vd., 2018). Bununla birlikte neodimyum (III) sülfat için termal bozunma sıcaklıkları da yüksektir (800-1027 °C) (Onal vd., 2015; Borra vd., 2016). Ayrıca zararlı gaz (SO_2) emisyonu da bu yaklaşımın diğer bir dezavantajıdır.



NTE'nin seçimli olarak çözündürülmesinde sülfatlayıcı kavurma ve liç yöntemi de araştırılmıştır (Borra vd., 2016). Bu proseste önce sülfatlama aşamasında malzeme ile konsantre sülfürik asit karışımı kurutulur. Bu aşamada malzemedeki oksitlerin çoğu sülfatlı bileşiklerine dönüştürülür. Kavurma işleminde (600-800 °C) sülfürik asit ve metaller arasında reaksiyon sonucunda NTE, sülfatlı bileşiklerine dönüştürülür (Eşitlik 12) (Onal vd., 2015). Sonrasında bu sülfatlı bileşikler su liçi veya hafif asidik ortamda (pH:5)

çözündürülmektedirler. Bununla birlikte, 600-700 °C'de Fe(III) sülfat gibi düşük termal kararlılığa sahip sülfatlar suda çözünmeyen oksitlerine dönüşürler (Eşitlik 13) (Borra vd., 2016). Asit rejenerasyonunun mümkün olması nedeniyle asit tüketimleri daha düşüktür. Ayrıca direkt liçe göre daha küçük hacimlerde ve yaklaşık nötr pH'a sahip bir atık suyun oluşumu avantajına sahiptir. Ancak proses esnasında doğrudan liç işlemine kıyasla öncesinde kavurma işleminin uygulanması gerekmektedir (Borra vd., 2016).



Onal vd. (2015), otomotiv endüstrisi mıkınatıs atıklarından (<40 μm 'a öğütölmüş) sülfatlayıcı kavurma (14,5 M H_2SO_4 , 650-850 $^\circ\text{C}$, 1 saat) sonrasında su liçiyile NTE'nin (Nd, Dy, Pr, Gd, Tb ve Eu) %95-100 kazanma verimiyle elde etmişlerdir. Farklı asit-katı karışımı oranlarında hazırlanan numuneler kavrulduktan sonra kalsinenin su liçinde (0,02 g/mL, 1 saat, 25 $^\circ\text{C}$) NTE kazanılırken demir, kalsinede hematit olarak kalmaktadır.

Sülfürik asitin kullanıldığı sülfatlayıcı kavurma prosesinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi (≥ 800 $^\circ\text{C}$) ve sülfürik asidin düşük sıcaklıklarda (337 $^\circ\text{C}$) buharlaşması gibi dezavantajına karşın amonyum sülfat ortamında kavurma işlemleri daha düşük sıcaklıklarda (300-400 $^\circ\text{C}$) gerçekleştirilebilmektedir (Zhang vd., 2018). Ergitme (>1600 $^\circ\text{C}$), sülfatlayıcı kavurma (450-1000 $^\circ\text{C}$), indirgeyici kavurma (>800 $^\circ\text{C}$), klorlayıcı kavurma (600-1000 $^\circ\text{C}$) gibi diğer kavurma işlemlerine kıyasla amonyum sülfat kavurma-liç prosesi daha düşük enerji tüketimlerine sahiptir (Li vd., 2017). Ayrıca proste kullanılan amonyumun geri kazanılmasıyla, reaktif tüketimleri ve zararlı çevresel etkiler azaltılabilmektedir. Amonyum sülfat kavurma ve su liç proselinin, düşük maliyetli, yüksek ekstraksiyon oranı ve yüksek seçimliliğe sahip olan ve düşük tenörlü kompleks cevherlerin zenginleştirmesinde kullanılması mümkün olan bir yöntem olduğu ileri sürölmüştür (Li vd., 2017).

2.2.2. Nikel-metal hidrür (NiMH) piller

Hidrojenin metal hidrür formunda depolanması ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılması amacıyla kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrür ve lityum-iyon gibi şarj edilebilir piller geliştirilmektedir. Hidrojen depolama özelliklerinden dolayı NTE'ni içeren alaşımlar şarj edilebilir nikel-metal hidrür pillerde kullanılmaktadır. Örneğin LaNi_5 önemli miktarda hidrojen gazı depolama özelliğine sahiptir. LaNi_5H_6 'deki hidrojen yoğunluğu sıvı hidrojenen çok daha yüksektir (Binnemas vd., 2013). Saf lantan fiyatının yüksek olması nedeniyle onun yerine hafif NTE'ni (La, Ce, Pr, Nd) içeren bir alaşım kullanılır. NiMH pili, negatif elektrot olarak metal hidrür, pozitif elektrot olarak $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve alkali elektrolitten (KOH) oluşmaktadır.

Nikel-metal hidrür (NiMH) piller %36-42 Ni, %3-4 kobalt ve %8-10 La, Ce, Pr ve Nd içeren bir alaşım içermektedirler. Bu pillerden nikel, kobalt ve NTE kazanımına yönelik çalışmalar

yapılmaktadır (Zhang vd., 1998 ve 1999). Lyman ve Palmer (1995), NiMH atık pillerinden HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 asit liçiyile NTE'ni çözüdümlüşler ve en iyi sonuç 4 M HCl asit liçinde elde edilmiştir. Çözüdümlülen NTE'ler klorür çözeltilisine fosforik asit ilave edilerek fosfat olarak çöktürmüşlerdir. Şekil 6a'da sülfürik asit liç sonrasında Na_2SO_4 ile çöktürme ve solvent ekstraksiyon yöntemleriyle metallerin (Ni, Co gibi) ve NTE'nin kazanımını gösteren akım şeması verilmektedir (Yoshida vd., 1995; Binnemas vd., 2013).

2.2.3. Atık floresan lambalar

Floresan lambalar (FLs) içerisindeki fosforesan malzeme Y, Eu ve Tb gibi NTE'ni içermektedir ve önemli bir ikincil kaynak konumundadırlar (Rabah, 2008; Binnemas vd., 2013). Atık fosforesan malzemelerden H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , NaOH ve NH_3 gibi asit ve baz liç ile NTE'lerin kazanımına yönelik çalışmalar bulunmaktadır (Tan vd., 2015; De Michelis vd., 2011). Floresan atıklarından Y ve Eu'nun kazanımına yönelik önerilen bir akım şeması Şekil 6b'de verilmektedir (Takahashi vd., 2001). Yapılan çalışmada sülfürik asit (1,5 M) liç sonrasında %92 Y ve %98 Eu çözüdümlülmüştür. Çözeltiliden çöktürme sonrasında %98 saflıkta Y ve Eu içeren NT oksit elde edilmiştir.

2.2.4. Diğer ikincil kaynaklar

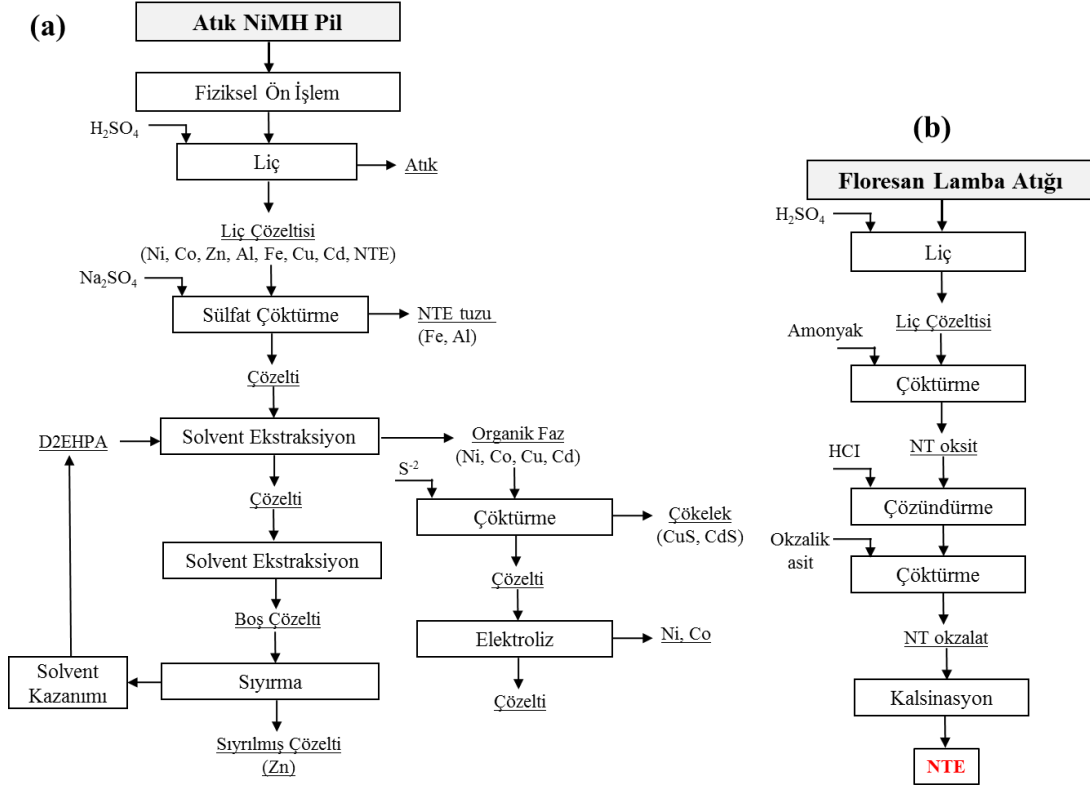
Floresan lambalar (FLs) dışında TV ya da bilgisayar monitörlerindeki katot tüpleri (CRT), cam parlatma tozları, petrol rafineri katalizörleri (FCC) ve optik camlar diğer NTE içeren ikincil kaynaklardır (Binnemas vd., 2013, Jha vd., 2016).

CRT içerisinde kullanılan fosforesan materyaller Y ve Eu içermekte ve NTE kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Menad, 1999). Resende ve Morais (2010) sülfürik asit liçiyile bilgisayar monitörlerindeki Eu ve Y'yi %97 verimle kazanmışlardır. 16,5 g/L Y ve 0,55 g/L Eu içeren ve solvent ekstraksiyonla NTE'lerin kazanılabileceği bir liç çözeltilisi (pH: 0,3) elde edilmiştir.

Cam parlatma tozları CeO_2 içermektedir ve önemli bir NTE uygulama alanıdır. 2008 yılında yaklaşık 10.000 ton CeO_2 parlatma tozu üretilmiştir (Xu ve Peng, 2009). Atık parlatma tozları içerisindeki NTE'ler HNO_3 - H_2O_2 asit karışımında çözüdümlüldükten sonra karbonatla çöktürölmektedir (Binnemas vd., 2013).

Optik camlar (kamera ve mikroskop lensleri) %40 oranında La_2O_3 ve ilave olarak Y_2O_3 ve Gd_2O_3 içermektedirler. Yılda 20.000 ton optik cam üretildiği ifade edilmektedir. Yılda yaklaşık 1.600 ton NTE oksitin geri kazanım potansiyeli bulunmaktadır. Atık borosilikat optik camlardan (%43,12 L_2O_3 , %9,37 Y_2O_3 , %4,6 Gd_2O_3) NTE'ler önce konsantre sodyum hidroksit ile NTE-hidroksitlere dönüştürdükten sonra sıcak HCl asit

liçiyile (6 M) NTE-klorürler olarak çözündürülmektedir (Jiang vd., 2004 ve 2005). Petrol kimya endüstrisinde kullanılan katalizörler (FCC) temel olarak La'nın yanında daha az oranda Ce, Pr ve Nd olmak üzere %3,5 oranında NTE içermektedirler. Dünya'da üretilen La'nın %50'si bu alanda kullanılmaktadır. FCC'lerden NTE'lerin geri kazanımında asit içi uygulamaları bulunmaktadır (Jha vd, 2016).



Şekil 6. a) Nikel-metal hidrür (NiMH) atık pillerinden metallerin geri kazanımını gösteren akım şeması (Yoshida vd., 1995); b) Floresan lamba atıklarından Y ve Eu'nun kazanımını gösteren akım şeması (Takahashi vd., 2001).

3. Sonuçlar

İleri teknolojik ürünlerin geliştirilmesine bağlı olarak nadir toprak elementleri (NTE) gibi kritik hammaddelere olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bastnazit, monazit ve ksenotim gibi NTE içeren minerallerin zenginleştirilmesinde flotasyonla beraber gravite zenginleştirme (sallantılı masa, spiraller) yöntemleri kullanılmaktadır. Flotasyon konsantrelerinden NTE'nin kazanımında sülfürik asidin yaygın bir şekilde kullanıldığı hidrometalurjik yöntemler sonrası çöktürme ve solvent ekstraksiyon aşamalarını içeren prosesler yaygın olarak kullanılmaktadır. Nd-Fe-B mıknatıslar, nikel-metal hidrür piller ve lamba fosforları önemli ikincil NTE kaynakları olarak değerlendirilmektedirler. Bu atıklardan NTE'nin kazanımında inorganik asitlerin kullanıldığı liç yöntemleri yaygın olarak uygulanmaktadır.

Özellikle hibrit ve elektrikli araçların, rüzgâr türbinlerin ve floresan lambaların kullanımının yaygınlaşmasıyla beraber bu elementlere olan talep gelecekte hızlı bir şekilde artacaktır. Bu gerekçelerle, artan kritik hammadde talebi ve tüketimini karşılayabilmek için birincil kaynaklar dışında ikincil kaynaklardan da NTE gibi kritik hammaddelerin geri kazanımına/dönüşümüne yönelik faaliyetlerin artması öngörülmektedir.

Kaynaklar

Abrahami, S. T., Xiao, Y. and Yang, Y. (2015). Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 124(2), 106-115. <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000084>

- Akıska, E., Karakaş, Z. and Öztürk, C. (2019). Uranium, thorium and rare earth element deposits of Turkey. F. Pirajno, T. Ünlü, C. Dönmez, M.B. Şahin (Ed.), *Mineral Resources of Turkey* (s. 655-679). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02950-0_14
- Akkurt, S., Topkaya, Y. and Ozbayoglu, G. (1993). Extraction of rare earths from a Turkish ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 68-76.
- Anderson, L. (1986). Occurrence and processing of rare earth minerals, *Erzmetall*, 39(4), 152-157.
- Bandara, H. M. D., Field, K. D. and Emmert, M. H., 2016. Rare earth recovery from end-of-life motors employing green chemistry design principles. *Green Chemistry*, 18,753-759. <https://doi.org/10.1039/C5GC01255D>.
- Behera, S. S. and Parhi, P. K. (2016). Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid. *Separation and Purification Technology*, 160, 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.014>.
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A. and Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- Borra, C. R., Mermans, J., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K. and Gerven, T. V. (2016). Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching. *Minerals Engineering*, 92, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.002>.
- Chan, T. N. (1992). A new beneficiation process for the treatment of supergene monazite ore. *Rare Earths: Extraction, Preparation and Applications*. TMS and AusIMM, San Diego, 77-94.
- Cheng, T. W. (2000). The point of zero charge of monazite and xenotime. *Minerals Engineering*, 13(1), 105-109. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(99\)00153-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00153-3)
- Cheng, T. W., Holtham, P. N. and Tran, T. (1993). Froth flotation of monazite and xenotime. *Minerals Engineering*, 6(4), 341-351.
- Cheng, T. W., Partridge, A. C., Tran, T. A. M. and Wong, P. L. M. (1994). The surface properties and flotation behaviour of xenotime. *Minerals Engineering*, 7(9), 1085-1098. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90001-9).
- Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. M. and Hutton, A. T. (2005). Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. Royal Society of Chemistry.
- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W. and Pinkerton, F. E. (1984). Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, 55(6), 2078-2082.
- Dai, S. and Finkelman, R. B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>.
- De Michelis, I., Ferella, F., Varella, E. F. and Veglio, F. (2011). Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses. *Waste Management*, 31, 2559-2568.
- Dostal, J. (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, 6(34), 1-2.
- Du, X. and Graedel, T. E. (2011). Global rare earth in-use stocks in NdFeB permanent magnets. *Journal of Industrial Ecology*, 15(6), 836-843. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00362.x>.
- Dushyanthaa, N., Batapolaa, N., Ilankoonb, I. M. S. K., Rohithaa, S., Premasiria, R., Abeysinghea, B., Ratnayakea, N. and Dissanayake, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521.
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H. and Yazici, E. Y. (2019). A Multi-stage process for recovery of neodymium (Nd) and dysprosium (Dy) from spent hard disc drives (HDDs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1692010>.
- European Commission, (2017). Critical raw materials, in the communication on the list of critical raw materials 2017. Erişim adresi <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/>.
- European Commission, (2019). Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills. Erişim adresi <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/recovery-critical-and-other-raw-materials-mining-waste-and-landfills>.
- Ferron, C. J., Bulatovic, S. M. and Salter, R. S. (1991). Beneficiation of rare earth oxide mineral. *Material Science Forum*, 251-270.
- Franus, W., Wiatros-Motyka, M. M. and Wdowin, M. (2015). Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution*

- Research, 22, 9464-9474.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4111-9>.
- Gao, L. and Chen, Y. (2010). A study on the rare earth ore containing scandium by high gradient magnetic separation. *Journal of Rare Earths*, 28(4), 622-626. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60167-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60167-8).
- Greinacher, E. (1981). History of rare earth applications, rare earth market today: Overview. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements ACS Symposium Series* (pp. 3-18). Washington, DC 164, American Chemical Society.
- Gschneidner, K.A. (1990). Physical properties of rare earth metals. *Bulletin Alloy Phase Diagrams*, 11, 216-224.
- Gschneidner, K. A., Beaudry, B. J. and Capellen, J., 1995. Rare earth metals, *ASM Metals Handbook*, (s. 720-732). Metals Park, OH, ASM International.
- Gschneidner, K. A. and Daane, A. H. (1988). Physical metallurgy. Gschneidner, K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (s. 409-484). North Holland, Amsterdam.
- Gschneidner, K. A. (2011a). Globalization and the Sustainability of the Rare Earths, *Materials Engineering 220*, Iowa State University, Ames, IA.
- Gschneidner, K. A. (2011b). The rare earth crisis-The supply and demand situation for 2010-2015. *Material Matters*, 6(2).
- Guy, P. J., Bruckard, W. J. and Vaisey, M. J. (2000). Beneficiation of Mt weld rare earth oxides by gravity concentration, flotation, and magnetic separation. *Seventh Mill Operators' Conference* (pp. 197-205). AusIMM, Kalgoorlie.
- Habib, K. and Wenzel, H. (2014). Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling. *Journal of Cleaner Production*, 84, 348-359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.035>.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S. and Vernon, C. (2014). Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3(4), 614-635. <https://doi.org/10.3390/resources3040614>.
- Hassoy, H. (2007). *Nadir Toprak Elementleri Alaşımı Sabit Miknatıslı Rulo Tipi Kuru Manyetik Ayırıcılarda İşlem Parametreleri ile Ayırım Performansı Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hedrick, J. B., Sinha, S. P. and Kosynkin, V. D. (1997). Loparite, a rare-earth ore (Ce, Na, Sr, Ca) (Ti, Nb, Ta, Fe⁺³) O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 250, 467-470. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02824-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02824-1).
- Higashiyama, Y. and Asano, K. (2007). Recent progress in electrostatic separation technology. *Particulate Science and Technology*, 16(1), 77-90. <https://doi.org/10.1080/02726359808906786>.
- Hoogerstraete, T. V., Blanpain, B., Gerven, T. V. and Binnemans, K. (2014). From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid. *RSC Advances*, 109(4), 64099-64111.
- Houot, R., Cuif, J. P., Mottot, Y. and Samama, J. C. (1991). Recovery of rare earth minerals with emphasis on flotation process. Siribumrungsukha, B., Arrykul, S., Sanguan Sai, P., Punggrassami, T., Sikong, L. and Kooptarnon, K. (Ed.), *Proceedings of the International Conference of Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses* (ss. 301-324). Hat Yai, Thailand.
- Hua, Z. (2016). Rare earth recycling from NdFeB. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Icin, K. (2016). *Nd-Fe-B Esaslı Sert (Kalıcı) Miknatısların Melt Spinning Yöntemiyle Üretimi, Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ito, S., Yotsumoto, H. and Sakamoto, H. (1991). Magnetic separation of monazite and xenotime. *Proceedings of the International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses* (pp. 279-299). Prince Songkla University, Hat Yai, TH.
- Jackson, W. D. and Christiansen, G. (1993). *International strategic minerals inventory summary report-Rare earth oxides.*, Denver, CO: U.S. Geological Survey Circular 930-N, U.S. Geological Survey, Map Distribution.
- Jha, M. K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J. R., Yoo, K. and Lee, J. Y. (2016). Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, 165, 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>.
- Jiaye, L. and Xiangyong, C. (1984). Research into the recovery of high-grade rare-earth concentrate from Baotou complex iron ore, China. IMM and Chinese Society of Metals PRC (Ed.), *Processing, Mineral and Metallurgy, Extractive* (s. 663-675). Kunming, Yunnan Province.

- Jiang, Y. R., Shibayama, A., Liu, K. and Fujita, T. (2004). Recovery of rare earths from the spent optical glass by hydrometallurgical process. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 43, 431-438. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2004.43.4.431>.
- Jiang, Y.R., Shibayama, A., Liu, K.J. and Fujita, T. (2005). A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass. *Hydrometallurgy*, 76, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.010>.
- Jordens, A., Cheng, Y. P. and Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>.
- Kanazawa, Y. and Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1339-1343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>.
- Kashiwakura, S., Kumagai, Y., Kubo, H. and Wagatsuma, K. (2013). Dissolution of rare earth elements from coal fly ash particles in a dilute H₂SO₄ solvent. *Open Journal of Physical Chemistry*, 3(2), 69-75. doi: 10.4236/ojpc.2013.32009.
- Kosynkin, V. D., Moiseev, S. D., Peterson, C. H. and Nikipelov, B. V. (1993). Rare earths industry of today in the commonwealth of independent states. *Journal of Alloys and Compounds*, 192(1-2), 118-120. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90204-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90204-Z).
- Krishnamurthy, N. and Gupta, C. K. (2016). *Extractive Metallurgy of Rare Earths* (Second Edition). CRC Press-Taylor & Francis Group.
- Kul, M., Topkaya, Y. ve Karakaya, I. (2008). Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite, *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.008>.
- Kumar, V., Jha, M. K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J. R. and Lee, J. Y. (2014). Recovery of rare earth metals (REMs) from primary and secondary resources: A review. *EPD Congress-2014, (TMS)*. San Diego, California.
- Kursun, İ. and Terzi, M. (2018). Distribution of trace elements in coal and coal fly ash and their recovery with mineral processing practices: A review, *Journal of Mining & Environment*, 9(3), 641-655.
- Kurşun, İ., Özdemir, O., Tombal, T. D., Terzi, M. and Hacifazlıoğlu, H. (2017). Bastnazit Kompleks Cevherinden (Eskişehir, Türkiye) Bazı Nadir Toprak Elementlerinin (Ce, Nd, La) Asit Liçi ile Çözünürlüklerinin Araştırılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(1), 207-214.
- Kurşun, I. and Terzi, M. (2018). Isparta çanaklı cevherinden sülfürik asit liçi ile NTE ekstraksiyonunun deneysel tasarımı. *Bilimsel Madencilik*, 57(4), 267-280.
- Kurşunoğlu, S., Top, S., Hussaini, S., Gökçen, H. S., Altiner, M., Ozsarac, S. and Kaya, M. (2020). Extraction of Lanthanum and Cerium from A Bastnasite Ore by Direct Acidic Leaching. *Bilimsel Madencilik*, 59(2), 85-92.
- Kuzmin, V. I., Pashkov, G. L., Lomaev, V. G., Voskresenskaya, E. N. and Kuzmina, V. N. (2012). Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores. *Hydrometallurgy*, 129-130, 1-6.
- Li, F., Wang, J. and Zeng, X. (1988). A process for the recovery of RE minerals with a chelating collector. Bautista, R.G. and Wong, M.M. (Ed.), *Rare Earths*, (s. 71-79). Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society.
- Li, J., Chen, Z., Shen, B., Xu, Z. and Zhang, Y. (2017). The extraction of valuable metals and phase transformation and formation mechanism in roasting-water leaching process of laterite with ammonium sulfate. *Journal of Cleaner Production*, 140, 1148-1155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.050>.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. and Cordier, D. (2010). *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States-A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*. Reston, VA, USA: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5220, 1-104.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. and Cordier, D. (2012). The principal rare earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective. Sinding-Larsen, R., Wellmer, F.-W. (Eds.), *Non-renewable Resource Issues: Geoscientific and Societal Challenges* (s.131-155). Netherlands: Springer.
- Lyman, J. W. and Palmer, G. R. (1993). *Recycling of neodymium iron boron magnet scrap. Report of Investigations 9481*. United States Bureau of Mines.
- Lyman, J. W. and Palmer, G. R. (1993). Recycling of rare earths and iron from NdFeB magnet scrap. *High Temperature Material Processes*, 11(1-4), 175-187. <https://doi.org/10.1515/HTMP.1993.11.1-4.175>.
- McGill, I. (2000). Rare earth elements. W.-V.V.G., & C. KGaA (Eds.), *Ullmann's Encyclopedia of*

- Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Menad, N. (1999). Cathode ray tube recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, 26, 143-154. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00079-2](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00079-2).
- Moustafa, M. I. and Abdelfattah, N. A. (2010). Physical and chemical beneficiation of the Egyptian Beach Monazite. *Resource Geology*, 60(3), 288-299. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2010.00131.x>.
- MTA, (2017). Dünya’da ve Türkiye’de nadir toprak elementleri, *Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Maden Serisi 5*, 24s.
- Onal, M. A. R., Aktan, E., Borra, C. R., Blanpain, B., Gerven, T. V. and Guo, M. (2017). Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery. *Hydrometallurgy*, 167, 115-123.
- Onal, M. A. R., Borra, C. R., Guo, M., Blanpain, B. and Gerven, T. V. (2015). Recycling of NdFeB magnets using sulfation, selective roasting, and water leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1, 199-215. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0021-9>.
- Özbayoglu, G. and Atalay, U. M. (2000). Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304, 520-523. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00639-3).
- Parthasarathy, P. and Bulbule, K. A. (2019). Recovery of rare earth elements from spent hard disc drive magnets- urban mining suitable for developing countries. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 8(1), 137-145.
- Rabatho, J. P., Tongamp, W., Takasaki, Y., Haga, K. and Shibayama, A. (2012). Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15, 171-178. <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0105-6>.
- Rademaker, J. H., Kleijn, R. and Yang, Y. (2013). Recycling as a strategy against rare earth element criticality: A systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling. *Environmental Science and Technology*, 47, 10129-10136.
- Reisdörfera, G., Bertuol, D. and Tanabe, E. H. (2019). Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids. *Minerals Engineering*, 143, 105938. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105938>.
- Resende, L. V. and Morais, C. A. (2010). Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps-leaching experiments. *Minerals Engineering*, 23, 277-280. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.012>.
- Rosenblum, S. and Brownfield, I. K. (1999). *Magnetic Susceptibilities of Minerals*. Erişim adresi <https://pubs.usgs.gov/of/1999/ofr-99-0529/MAGRPTfinal.pdf>
- Sadri, F., Nazari, A. M. and Ghahreman, A. (2017). A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of Rare Earths*, 35(8), 739-752. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60971-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60971-2).
- Sagawa, M., Fujimura, S., Yamamoto, H. and Matsuura, Y. (1984). Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth Iron Boron Tetragonal Compounds. *Journal of Applied Physics*, 55(6), 2083-2087.
- Shaw, K. G., Smutz, M. and Bridger, G. L. (1954). *A process for separating thorium compounds from monazite sands*. Springfield, VA: U.S. Atomic Energy Commission Report ISC-407, National Technical Information Service.
- Straka, P. and Žezulka, V. (2019). Linear structures of Nd-Fe-B magnets: Simulation, design and implementation in mineral processing-A review, *Minerals Engineering*, 143, 105900. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105900>.
- Svoboda, J. (2004). *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Dordrecht / Boston / London: Kluwer Academic Publishers.
- Svoboda, J. and Fujita, T. (2003). Recent developments in magnetic methods of material separation. *Minerals Engineering*, 16, 785-792. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00212-7).
- Taggart, R. K., King, J. F., Hower, J. C. and Hsu-Kim, H. (2017). Rare earth element recovery from coal fly ash by roasting and leaching methods. *Paper Presented at the World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Lexington, KY.
- Tan, Q., Li, J. and Zeng, X. (2015). Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 749-776. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900240>.
- Topkaya, Y. and Akkurt, S. (1999). *Acid Curing and Baking of Bastnaesite Ore and Concentrate*, *Materials Science Forum*. Switzerland: Trans Tech Publications.

- Tran, T. (1991). New Developments in the Processing of Rare Earths. *International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses* (s. 337-353). Prince Songkla University, Hat Yai, TH.
- Tumbaz, E. (2019). Kişisel Görüşme, Eng Mineral Separation Technologies.
- U.S. Geological Survey, 2019. *Rare Earth Elements in Coal and Coal Fly Ash*, Fact Sheet 2019-3048.
- USGS (U.S. Geological Survey), (2016). *Minerals yearbook*. Erişim adresi <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/>.
- USGS (U.S. Geological Survey), 2020. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Erişim adresi <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>.
- Vijayan, S., Melnyk, A. J., Singh, R. D. and Nuttall, K. (1989). Rare earths: their mining, processing, and growing industrial usage. *Mining Engineering*, 41, 13-8.
- Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Guth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., Buchert, M., Steenari, B.M., Gerven, T. V., Jones, P. T. and Binnemans, K. (2017). REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: A critical review *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3, 122-149. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0090-4>.
- Yıldız, N. (2016). *Nadir toprak elementleri*. Ankara: Dijital Yayın.
- Yoshida, T., Ono, H. and Shirai, R. (1995). Recycling of used Ni-MH rechargeable batteries, *Minerals, Metals & Materials Society*, 145-152.
- Žežulka, V., Straka, P. and Mucha, P. (2005). The permanent NdFeB magnets in the circuits for magnetic filters and the first technological tests. *International Journal of Mineral Processing*, 78, 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.07.004>.
- Zhang, G., Luo, D., Deng, C., Lv, L., Liang, B. and Li, C. (2018). Simultaneous extraction of vanadium and titanium from vanadium slag using ammonium sulfate roasting-leaching process. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 504-511. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.300>.
- Zhang, J. and Edwards, C. (2012). A review of rare earth mineral processing technology. *44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors* (s. 79-102). CIM, Ottawa.
- Zhang, P. W., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M. and Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 50, 61-75. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2).
- Zhang, P. W., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M. and Inoue, K. (1999). Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 77, 116-122. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00182-7).
- Zhu, Z., Pranolo, Y. and Cheng, C. Y. (2015). Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production-a review. *Minerals Engineering*, 77, 185-196. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.012>

Should I publish in I edit? A retrospective study for some academic journals in Turkey universities

Editör olduğum yerde yayın yapmalı mıyım? Türkiye üniversitelerince yayınlanan bazı akademik dergiler üzerine retrospektif bir çalışma

Volkan AKSOY*^{1,a}, Celal KARAMAN^{1,b}

¹Trakya University, Faculty of Sciences, Department of Biology, Balkan Campus, Edirne

• Geliş tarihi / Received: 23.10.2020

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 05.12.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 11.12.2020

The editors and editorial board members (EBMs) of scientific journals have the potential of contributing to scientific production of their journals by producing editorials, which is part of their job, and original research papers and reviews in their fields of expertise (Hoey, 1999). However, being in a situation like "editors as authors" poses a great responsibility for chief editors to avoid misconduct by bringing about self-publication cases. Although we have little evidence for self-publication practices of journal editors (Bošnjak et al., 2011), it is still an ethical issue particularly for EBMs of journals to be authors in journals they work for, unless transparency in standard review process is guaranteed. This can simply be done by declaring that the EBMs are not involved in the review and the final decision-making of publication of a manuscript they are authors of. In fact, the Committee on Publication Ethics (COPE) reported in their guides to ethical editing for new editors that editors are recommended to describe that peer review of submissions from editors and EBMs are handled independently of the submitters (COPE, 2016; see also <https://publicationethics.org/case/editor-author-own-journal>). More importantly journals are expected to declare to their readers and authors that their peer-review process is devoted to high standards of scientific rules and publication ethics through following the 'Editorial Policy' of the 'Council of Science Editors' and the guidelines provided by COPE for dealing with scientific misconduct one of which is self-publishing.

Despite all, it is a fact that there exists a universal hearsay that scientists who are also members of an editorial board preferentially publish their scientific work in the journal(s) where they actively

work for (Mani et al., 2013). Technically, one may see no obstacle for such cases as far as transparency is guaranteed, but should there be a limit for such preferences of journals? We performed a retrospective analysis to provide an answer to this question by presenting the current situation in Turkey with special reference to journals published by Institutes of Natural Sciences and Science Faculties of different universities in the country. For this purpose, we randomly chose 10 journals published in 10 universities and analyzed their 5 years archives from 2015 to 2019. All published materials during this period were listed for each journal and the number of published cases with authors who are also listed in the editorial boards of the corresponding journals were recorded. Publications in each volume were analyzed with the corresponding editorial board of that volume. We achieved to reach most of the volumes in most cases, but in a few, volumes had no corresponding board lists (no full issue was uploaded to the archives) and we used the editorial board list closest to such missing volumes in terms of date. For instance, if a journal started to include its full issue by 2017, we considered each issue starting with 2017 with its own and used the oldest board list in 2017 for volumes of 2015 and 2016. We considered the numbers of volumes published, the total numbers of publications of all types appeared in these volumes, the numbers (and the ratios in total) of volumes including EBMs as authors and the numbers of such publications for the evaluations. The numbers of different EBMs as authors in the obtained lists were recorded for each journal and these numbers were used to reach a "self-publishing" ratio for each journal. The results are given in Table 1.

*^a Volkan AKSOY, volkanaksoy@trakya.edu.tr, 0 (554) 754 01 04, a 0000-0002-9543-4623

^b orcid.org/0000-0002-2158-5592

Table 1. The 5 year publication details of 10 journals based on EBMs as authors
Table 1. Editor kurulu üyelerinin yazar olma durumlarına göre 10 derginin son 5 yıldaki yayın detayları

	Adiyaman University Journal of Science (J1)	Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering (J2)	Bilecik Seyh Edebali University Journal of Science (J3)	Bitlis Eren University Journal of Science (J4)	Celal Bayar University Journal of Science (J5)	Erciyes University Journal of the Institute of Science and Technology (J6)	Gazi University Journal of Science (J7)	Gümüşhane University Journal of Science and Technology Institute (J8)	Trakya University Journal of Natural Sciences (J9)	Yüzüncü Yıl University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences (J10)
How many volumes were published?	10	15	10	12	18	15	20	13	10	11
What is the total number of publications (all types included)?	82	510	109	281	384	120	506	203	89	101
How many volumes included publications with EBMs as authors?	7	14	9	10	10	3	12	5	5	5
What is the ratio of "self-publishing" volumes?	70*	93*	90*	83*	56	20	60*	38	50	45
How many publications appeared with authors who also serve as EBM of the journal?	11	33	20	25	17	3	19	9	8	7
What is the ratio of publications with EBMs as authors?	13.41*	6.47	18.34*	8.89	4.42	2.5	3.75	4.43	8.99	6.93
How many different EBM names appeared in "self-published" papers?	8	12	14	16	13	3	11	7	5	5
What is the highest number of publications belonging to one single EBM?	3	6	4	6	3	1	4	2	3	2
What is the percentage of publications of EBMs with the highest number of publications?	27.27	18.18	20.00	24.00	36.36	33.33	21.05	22.22	37.50	28.57

The data given in the table provided us a general pattern for self-publishing in the selected journals, but more importantly, individual cases in the table should be paid more attention to define a tendency, if any, or discrete prominent cases. We highlighted some important outcomes of the results (shown with * in Table 1) which we think in general that the sampled journals have too much in their hands to evade ethical issues in terms of self-publishing, although some point data can be considered from a different perspective. The average ratio of publications with EBMs as authors in the total publications in all studied journals was measured as 6.37%, meaning that of the 2385 publications 152 can be regarded as self-published. If we leave the individual journal ratios aside, this value is invaluable. As one can see from the obtained data, the ratio of "self-publishing" volumes ranged from 20% to 93% and 5 journals (J2 > J3 > J4 > J1 > J7) were found to have ratios equal to and exceeding

60%. On the other hand, we are aware that this type of high ratio based only volume numbers cannot be used alone as a proper metric to accuse a journal for its high-self publishing ratio, but when it is evaluated with other data we used in our analysis, it provides good insights about our specific question. For instance, when we considered these 5 journals, the ratio of publications with EBMs as authors in the total publications were 18.34% for J3 and 13.41% for J1. These two values are relatively high when compared to J2, J4 and J7 but the relatively lower values for these latter journals resulted from the high numbers of total publications these journals they published over the 5 years period. This is a dilution effect which kept self-publishing ratios at low values. On the other hand, we should point out that J2, J4 and J7 are listed in the top 4 journals in terms of the numbers of publications with authors who are also EBMs of the respective journals. So, should we discredit J1

and J3 for their high publications with editorial board members as authors ratios or should we approach with caution to J2, J4 and J7 which can potentially be considered as journals using their resources for the sake of their editorial board members? We have to emphasize here that it is not the priority of this evaluation to expose any kind of operational malfunction of university journals, if any, but to present the existing situation for those concerned.

Another important point to be considered is the percentage of publications of EBMs with the highest number of publications. As it is clear from the obtained data, this percentage ranged from 18.18% to 37.50%, the latter measured for J9. However, the low number of publications with editors as authors in J9 has the potential of causing misevaluation if we pay attention to this relatively high value of the journal. Instead, it is more meaningful to look closer to journals with higher number of publications with editors as authors and higher number of different names in these publications. For instance, 16 EBMs of J4 published 25 publications in total in their journals and the name of one board member appeared in 6 of these publications. Similarly, of the 33 publications of J2, 6 appeared with the name of one board member alone or with co-authors. The most interesting thing for us see in the obtained data was that the papers of editors as authors, particularly those with a high publication ratio as in the case of J2 and J4, appeared in their journals not covering the whole 5 years period but in more limited time periods, generally in 2 consecutive years.

Keeping in mind the known cases of self-publishing cases (Schiermeier, 2008; Luty et al., 2009; Mani et al., 2013), we underline the importance of meeting ethical criteria for all steps of publication process for all journals to protect their own prestige against mischievous attempts of authors outside or inside their journals. No journal except J7, J8, J9 and J10 have explanations on their journal websites regarding the ethical rules. Moreover, none of them except J9 is declaring that the EBMs are not involved in the review and the final decision-making of publications they are authors of. More importantly, the ratio of current COPE membership among these 10 journals is 10%, but we should qualify J8 here since we officially know that they have already applied for COPE membership. In this manner, it is advised to all university journals to be a member of COPE to protect themselves against ethical problems. For instance, it may be hard and plausible to prevent editorial board members to publish in journals they

work for but, to keep away from hearsay, journals should operate an in-built agreement among their editorial board members to avoid high "self-publishing" ratios, although transparency is guaranteed. We tried to take a picture of a small sample size and, although some individual data we analysed might be considered cautiously, we are pleased to see our academic publishing in universities, at least those included in our study, operate in the right direction consciously or not. However, we take it as our duty to caveat here for chief editors to maintain this notable course keeping in mind some individual ethical problems occurred in Turkey in the past as in the case of the publisher World Association of Science, Engineering and Technology (WASET) where the highest number of publications belonged to a single "author" who published 46 times in publishers' platforms.

It is possible to see self-publication cases, although not much in number, in various journals in the world but such cases mainly come from medical journals (Rösing et al., 2014; Mani et al., 2013; Luty et al. 2009). In some cases, one may think that editors and EBMs find it easy to publish where they edit because they have the considerable power in their hands (Roth, 2002). This may be one of the reasons for self-publication cases. Alternatively, publications originating from particular fields of science can be narrowly focused and therefore applicable for publishing in a narrow range of journals, which may also end up with self-publishing cases (Zdeněk, 2018). For instance, a journal published on basic mycology by Selçuk University Mushroom Application and Research Center published 93 publications of various types during the 5 years period we performed our analyses and we determined that 59 of these publications are "self-publishing" cases by having one or more EBM names in their titles.

In conclusion, we suggest journals to become COPE members as soon as possible and follow their guidelines for their publication processes to avoid ethical issues related with self-publication cases. This will inevitably minimize self-publication cases, if any, and also will help journals to improve their qualities which they will need to be indexed in widely accepted indexing and abstracting platforms.

References

- Bošnjak, L., Puljak, L., Vukojević, K. and Marušić, A., (2011). Analysis of a number and type of publications that editors publish in their own

- journals: case study of scholarly journals in Croatia. *Scientometrics*, 86(1), 227-233.
- COPE (2016). A Short Guide to Ethical Editing for New Editors.
- Hoey, J. (1999). When editors publish in their own journals. *Canadian Medical Association Journal*, (161)11, 1412-1413.
- Luty, J., Arokiadass, S.M.R., Easow, J.M. and Anapreddy, J.R. (2009). Preferential publication of editorial board members in medical specialty journals. *Journal of Medical Ethics*, 35(3), 200-202.
- Mani, J., Makarević, J., Juengel, E., Ackermann, H., Nelson, K., Bartsch, G., Haferkamp, A. and Blaheta, R.A. (2013). I Publish in I Edit?-Do Editorial Board Members of Urologic Journals Preferentially Publish Their Own Scientific Work? *PloS one*, 8(12), e83709
- Roth, W.M. (2002). Editorial power/authorial suffering. *Research in Science Education*, 32(2), 215-240.
- Rösing, C.K., Junges, R. and Haas, A.N. (2014). Publication rates of editorial board members in oral health journals. *Brazilian Oral Research*, 28(1), 1-5.
- Schiermeier, Q. (2008). Self-publishing editor set to retire. *Nature*, 456(7221), 432-433.
- Zdeněk, R. (2018). Editorial board self-publishing rates in Czech economic journals. *Science and Engineering Ethics*, 24(2), 669-682.

YAZAR REHBERİ

1. KAPSAM ve GENEL BİLGİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (GUFBED), Gümüşhane Üniversitesi'nin yayın organıdır. Dergi kapsamında bütün Fen, Teknoloji, Mühendislik, Tarım ve Mimarlık Alanlarında daha önce başka yerlerde yayınlanmamış, özgün, araştırma makaleleri, derlemeler ve editöre mektuplar yayınlanır (Anket çalışmaları dergimizin konu kapsamına uygun değildir). Dergi bilimsel ve hakemli bir dergi olup, Ocak, Nisan, Temmuz ve Ekim aylarında olmak üzere yılda dört kez çevrimiçi ortamda yayımlanır.

Derginin amacı araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin bilimsel yayına dönüştürülmesi, ulusal ve uluslararası indekslere girerek evrensel bilime katkı sağlamaktır.

2. YAYIN DİLİ ve ANLATIM

Dergide yayınlanacak tüm yazılar için yayın dili Türkçe ve İngilizce'dir. Anahtar kelimeler alfabetik sıralamaya uygun olarak verilir. İngilizce anahtar kelimeler (Keywords) ise yine bu sıralama dikkate alınarak yazılır.

Makale içerisinde yazar tarafından gerçekleştirilen çalışmalara yönelik (Deneysel çalışmalar, analizler vb) anlatımlarda üçüncü şahıs kullanılmaya özen gösterilmelidir.

3. ELEKTRONİK ORTAMDA BAŞVURU

Dergi ile ilgili tüm yazışmalarda DergiPark tarafından sağlanan arayüz kullanılmalıdır. Dergi yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış makaleler, basılı kopyaya gerek olmaksızın, Ulakbim Dergipark üzerinden <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gumusfenbil/> adresi kullanılarak gönderilmelidir. Dergiye makale göndermek isteyen yazarların yazım kuralları ile birlikte "Gönderi Kontrol Listesi"ndeki her maddeyi de kontrol etmeleri gerekmektedir. Makaledeki bilgilerin doğruluğunun sorumluluğu yazar(lar)a aittir.

Yayınlanacak makalelerde, araştırma ve yayın etiğine uygunluk esastır. "Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu" doldurulup bütün yazarlar tarafından imzalanmalıdır. Yayın ile ilgili işlemler bu formun tesliminden sonra başlar. Bu formun farklı kopyaları başka şehirlerde yaşayan yazar(lar) tarafından ayrı ayrı imzalanıp gönderilebilir. Dergi ana sayfasında yer alan "Etik İlkeler ve Yayın Politikası" yazarlar tarafından önemle dikkate alınmalıdır.

Hayvanların veya zararlı maddelerin kullanıldığı araştırmalarda "Etik Kurul İzin Belgesi"nin makaleye eklenmesi gerekir. İnsanların denek olarak kullanıldığı araştırma sonuçlarını içeren makalelerde yazar(lar), "insan denemeleri üzerinde yetkili kurul" etik standartlarına ve gözden geçirilmiş Helsinki bildirgesi 1983'e uygunluğunu belgelemeleri gerekir.

4. DEĞERLENDİRME SÜRECİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi'ne iletilen yazılar öncelikle dergi baş editörünün yönlendireceği alan editörü tarafından konu başlığı ve anahtar kelimelere dayanılarak biçimsel açıdan değerlendirilir. Ön kontrol aşamasında öncelikle intihal tespit

yazılımları kullanılarak benzerlik raporları oluşturulur. Aday yayının benzerlik raporu toplamda %30 den az olmalı ve tek bir kaynaktan ise %5 oranından fazla olmamalıdır. Daha sonra incelenecek yayının dergi formatına uygun olup olmadığına karar verilir. “Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu” olmayan veya eksik olan aday yayınlar ile benzerlik oranı sınırlarını aşan aday yayınlar ön incelemeye alınmaz. Öninceleme aşamasını geçen yazılar dergi baş editörü tarafından inceleme sürecinin gerçekleştirilmesi için ilgili alan editörüne yönlendirilir.

Alan editörü bilimsel içerik bakımından değerlendirilmek üzere aday yayını, konusuna uygun olarak en az üç hakeme yönlendirir. Hakem seçiminde öncelikle konu ile ilgili dergi yayın danışma kurulu üyelerinden ya da alanında uzman başka bir bilim insanından yararlanılır. Hakemler değerlendirmeleri sonucunda, uygun, düzeltilerek yayınlanabilir, düzeltildikten sonra tekrar görmek isterim, istediğim düzeltmelerin kontrolünü derginin uzman bilimsel ekibi tarafından yapılması uygundur veya yayınlanamaz şeklinde kararları verebilirler.

Düzeltilme istenen yazılarla ilgili olarak yazar gerekli düzeltmeleri yapar. Ayrıca katılmadığı hususlarla ilgili olarak gerekçeli yazısını dergiye gönderir.

Hakem kurulu tarafından farklı türde değerlendirilen yazılar için alan editörü kendi görüşünü de ekleyerek değerlendirmenin sonuçlandırılması için baş editöre iletir. Değerlendirmede son karar baş editöre aittir. Baş editör gerekli görürse yeni bir hakem tayin eder veya yazı ile ilgili kararını sonuçlandırır.

Tüm değerlendirmeler sonucunda kabul ya da red kararı gerekçeleri ile birlikte DergiPark üzerinden yazışmadan sorumlu yazara iletir.

Değerlendirme sonucu kabul kararı verilecek makaleler yazım ve dil editörüne yönlendirilerek ilgili makalenin yazım ve dil yönünden incelemesi ile dergi yazım kuralları açısından uygunluğu sağlanır. Kabul edilen makaleler dergi sekreteryası tarafından esasa bağlı kalınarak yayına uygun formata dönüştürülür.

Dergide yayımlanan makaleler başka hiç bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Kısmen veya tamamen yayımlanan makaleler kaynak gösterilmeden hiçbir yerde kullanılamaz. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Değerlendirmeye sunulacak çalışmaların bir başka dergiye gönderilmediği veya basılmadığı ön yazı ile belirtilmelidir.

Makale basım için kabul edilmezse “Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu” nun yasal bir önemi kalmaz ve hükümsüz olarak kabul edilir. Bu formun imzalanması ile yazarlar, makalenin “Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi” dergisi ve web sayfasında yayınlamasına ilaveten makalenin tamamı veya bir kısmının yasal olarak çoğaltılması ve dağıtılması hakkını Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne devrederek, kendi haklarından feragat etmektedirler.

5. MAKALE TÜRLERİ

Dergide yayınlanan farklı yayın formatları ile ilgili bilgiler ve yazı türlerine göre yazarların dikkat etmeleri gereken hususlar şu şekildedir:

5.1 Araştırma Makaleleri: Türkçe Başlık, İngilizce Başlık, Yazarlar, Adresler, Türkçe Öz, Türkçe Anahtar Kelimeler, İngilizce Öz, İngilizce Anahtar Kelimeler, Giriş, Amaç, Gereç ve Yöntem, Bulgular, Tartışma ve Sonuçlar, gerekli ise Etik konular, Katkı Belirtme ve Teşekkür, Kaynaklar, Şekil ve Tablolara ilgili açıklamalar içermelidir. Makale konunun uzmanları tarafından tekrarlanabilecek şekilde yeterli bilgiyi içermelidir. Bu tür makalelerde ana metin 3500-4000 kelime arası olmalı, kaynak sayısı 40'ı aşmamalıdır.

5.2 Derlemeler: Yazar(lar)ın uzmanlık alanında yapılmış eski araştırmaların derlenip eleştirel bir şekilde yorumlanıp ortaya yeni bir görüş ileri süren çalışmaları kapsmalıdır. Bu tür makale öneren yazar(lar)ın en az 10 SCI-Expanded makalesi bulunmalı ve bunların en az 5 tanesi derleme yaptığı alanda olmalıdır. Derlemeler, Türkçe Başlık, İngilizce Başlık, Yazarlar, Adresler, Türkçe Öz, Türkçe Anahtar Kelimeler, İngilizce Öz, İngilizce Anahtar Kelimeler, Giriş, Ana Bölümler, Alt Bölümler, Sonuç, Katkı Belirtme ve Teşekkür, Kaynaklar, Şekil ve Tablolara ilgili açıklamalar içermelidir. Ana metin en fazla 5000 kelime olup kaynak sayısında bir kısıtlama yoktur. Bu tür çalışmalar literatürle ilgili geniş bir tartışma ortaya koymalı ve kaynak sayısı en az 40 olmalıdır.

5.3 Editöre Mektup: Dergide yayınlanmış makaleler hakkında veya ilgili diğer konularda soru sormak, görüş bildirmek isteyenlerin yazıları bu türde değerlendirilir. Bu tür yazılarda kapsam ve etik kavramlar göz önünde bulundurulur. Ana metin en fazla 1000 kelime olup kaynak sayısı 10'u geçmemelidir.

6. MAKALENİN HAZIRLANMASI

Dergiye değerlendirilmek üzere yayın gönderecek yazarların GUFBED_makale_sablonu dosyasını dikkate alarak yayınlarını hazırlamaları ve gerekli olan diğer belgelerle birlikte sisteme yüklemeleri gerekmektedir.



- ERTUNÇ E;** Arazi toplulaştırma projelerinde parsel şekil değişiminin nicel değerlendirmesi: Konya ili Çumra ilçesi Abditolu mahallesi örneği / *Quantification of changes in the shape of parcels in land consolidation: example from Abditolu district of Çumra town of Konya province*.....1-10
- İÇOĞLU AKSAKAL F;** Ziram'ın *Daphnia magna* Straus üzerine toksik etkisinin, antioksidan enzim aktivitesi ve antioksidan sistemle ilişkili genlerin ekspresyonu kullanılarak değerlendirilmesi / *Evaluation of the toxic effect of Ziram on Daphnia magna straus using antioxidant enzyme activity and expression of antioxidant system related genes*.....11-18
- GÜLLÜCE M, KAYA M, KABAN G, KARADAYI M, ALAYLAR B, KAMILOĞLU A, IŞIK C, FETTAHOĞLU K;** Potential bacteriocinogenic lactic acid bacteria from pastırma / *Pastırmadaki potansiyel bakteriyosinogenik laktik asit bakterileri*.....19-26
- YAKAR Y, ARSLAN H, BİLMEZ ÖZÇINAR A;** Siirt ekolojik şartlarında ikinci ürün olarak yetiştirilen bazı susam (*sesamum indicum*, L.) genotiplerinin yağ asidi kompozisyonlarının belirlenmesi / *Determination of fatty acid compositions of some sesame (sesamum indicum, L.) genotype grown as second crop in siirt ecological conditions*.....27-33
- ALBAYRAK C, MAHMUTOĞLU Y, TÜRK K;** Sualtı kablosuz optik haberleşme kanalının Monte Carlo tabanlı ışım transfer denklemi ile modellenmesi / *Modeling of underwater wireless optical communication channel by Monte Carlo based radiative transfer equation*.....34-46
- ÖZBEK M, ŞENER S;** Tarihi Fil Köprüsü'nün yapısal ve dinamik özelliklerinin incelenmesi / *Investigation of the structural and dynamic properties of Historical Fil Bridge*.....47-61
- KOCA T, BUDAK S A;** Kanatçıklı iç borulu dikey ısı değiştiricilerinde ısı transferi ve basınç düşümü analizi / *Analysis of heat transfer and pressure drop in vertical heat exchangers with finned inner pipe*.....62-72
- GÜMÜŞ V, SEVEN A, ŞİMŞEK O;** Eğimli kritik altı açık kanal akımının sayısal modellemesi / *Numerical modelling of sloped sub-critical open channel flow*.....73-90
- BOSTANCIOĞLU M;** Mekanistik ampirik esnek üstyapı tasarım modellerinin tabaka kalınlık ve rijitlik oranlarına bağlı olarak karşılaştırılması / *Comparison of mechanistic empirical flexible pavement design models based on layer thickness and stiffness ratios*.....91-102
- SÖNMEZ M;** Analysis of multi-pulse modulation techniques for visible light communication systems / *Görünür ışık haberleşme sistemleri için çoklu darbeli modülasyon tekniklerinin analizi*.....103-110
- KUTLUK T;** Mikroalg yağının lipaz katalizli hidroliz tepkimesine etki eden proses parametrelerinin istatistiksel yöntemle optimizasyonu / *Statistical optimization of hydrolysis reaction process parameters by lipase catalysis of microalgae oil*.....111-125
- BORU İPEK A, DOSDOĞRU A T, EROL R;** Duygu analizi ve yapay sinir ağı kullanılarak envanter rotalama problemi için talep tahmini / *Demand forecasting for inventory routing problem using artificial neural network and sentiment analysis*.....126-134
- UYSAL H, ÇELİK H;** *Drosophila melanogaster*'in farklı soylarında astaksantin'in in vivo kronik etkilerinin belirlenmesi / *Determination of in vivo chronic effects of astaxanthin in different strains of Drosophila melanogaster*.....135-146
- DAĞCI KIRANŞAN K, TOPÇU E;** P-nitrofenol'ün elektrokimyasal yöntemle belirlenmesi için esnek ve müstakil PtCu ile modifiye edilmiş grafit esaslı kağıt / *A flexible and self-standing PtCu modified graphene-based paper for detection of p-nitrophenol with electrochemical method*.....147-160
- AKYÜREK E F, GELİŞ K, YOLADI M;** Farklı gölgeleme durumlarının fotovoltaik panel karakteristiği üzerine etkisi / *Effect of different shading situations on photovoltaic panel characteristics*.....161-168
- SUBAŞ N, ÇAKMAK PEHLİVANLI A;** İklil parçacık sürü optimizasyonu ve destek vektör makinelerinin hibrit kullanımı ile ilaç keşfi için özellik seçimi / *Feature selection for drug discovery with hybrid usage of binary particle swarm optimization and support vector machines*....169-178
- BİLGİCİ G;** Kısıtlamasız $k - Fibonacci$ ve $k - Lucas$ genelleştirilmiş kuaterniyonları / *Unrestricted $k - Fibonacci$ and $k - Lucas$ generalized quaternions*.....179-188
- ÇAKIR V;** Yeni periferal tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimetoksifenil)akrilol)fenoksi) substitüe metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu / *Synthesis and characterization of novel peripherally tetra-(E)-4-(3-(3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acryloyl)phenoxy) substituted metal-free and metallophthalocyanines*.....189-197

- KUTUK S, KUTUK SERT T;** Nanopartikül kolemanit mineralinin ısı özellikleri ve uygulamada sağlayacağı kazanımlar / *Thermal properties of nanoparticle colemanite mineral and its advantages in application*.....198-208
- DÖNMEZ U, SEVİM M, NOZOĞLU H, NACAR C Y, AKGÜL D, ERSOY A;** Polipropilen esaslı meltblown nonwoven kumaşların üretim koşullarının değiştirilmesi ile bazı özelliklerinin incelenmesi / *Investigation of some properties of polypropylene based meltblown nonwoven fabrics by changing the production conditions*.....209-218
- ENGİN M S, KALKAN S, OTAĞ M R;** Kırmızı hevhulma (*Lythrum salicaria L.*) bitkisinin toplam fenolik bileşik tayini ile antioksidan ve antimikrobiyel aktivitelerinin belirlenmesi / *Determination of total phenolic compound, antioxidant and antimicrobial activities of purple loosestrife (*Lythrum salicaria L.*) plant*.....219-228
- ALTINKAYA Ş;** Analitik fonksiyonlar teorisinde Pascal tipi dağılım serileri ile uygulamaları üzerine bir çalışma / *A study on the Pascal type distribution series with applications in analytic function theory*.....229-234
- CİMİLLİ ÇATIR F E;** Grafen oksitini modifiye Hummers yöntemi ile sentezi ve film olarak Al/GO/n-InP diyot performansına etkileri / *Synthesis of graphene oxide by modified Hummers method and its effects on Al/GO/n-InP diode performance as interlayer film*.....235-244
- KURNUÇ SEYHAN A, BADEM A;** Erzincan ili hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik biyogaz tesisi senaryoları / *Biyogas plant scenarios for evaluating biogas potential from animal waste of Erzincan province*.....245-256
- YAZICI GÖZÜTOK N;** $\Gamma_0(2^5 p^2)$ nin normalliyenin alt yörüngesel graflarındaki dörtgenler / *Quadrilaterals in the suborbital graphs of the normalizer of $\Gamma_0(2^5 p^2)$* 257-263
- CELEP O, YAZICI E Y, DEVECİ H;** Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi / *Production of rare earth elements from primary and secondary resources*264-280
- AKSOY V, KARAMAN C;** Should I publish in I edit? A retrospective study for some academic journals in Turkey universities / *Editör olduğum yerde yayın yapmalı mıyım? Türkiye üniversitelerince yayınlanan bazı akademik dergiler üzerine retrospektif bir çalışma*.....281-284