



ISSN 2564-7377 (Online)



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Cilt 11 Sayı 2

2021

Volume 11 Issue 2



K F B D

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



Cilt 11 Sayı 2
Volume 11 Issue 2

2021

ISSN 2564-7377 (Online)



KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Giresun University
Institute of Natural Sciences

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences

Cilt 11, Sayı 2, Aralık 2021
Volume 11, Issue 2, December 2021

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

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

About The Journal

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

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Yılmaz CAN

Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief

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

Yardımcı Editörler / Assistant Editors

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

Uluslararası Editörler / Regional Editors

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

Alan Editörleri / Field Editors

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

Mizanpaj Editörleri / Manuscript Editors

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

Yazışma Adresi / Correspondence Address

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

Dil Editörleri / Language Editors

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

İstatistik Editörleri / Statistical Editors

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

Editör Kurulu / Editorial Board

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

Danışma Kurulu / Advisory Board

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

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager

Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Grafik-Tasarım / Graphic-Design

Dr. Öğr. Üyesi Erkan GÜLER

Redaksiyon / Redaction

Dr. Öğr. Üyesi Fikret USLUCAN

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

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

İçindekiler/Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

- General electrical characterisation of Ag/TiO₂/n-InP/Au Schottky Diode**
Ag/TiO₂/n-InP/Au Schottky diyodu için Gaussian dağılımı
Ahmet Kursat BILGILI, Rabia ÇAĞATAY, Mustafa OZTURK, Metin ÖZER 328-339
- Piyasada Satılan Bazı Poşet Çayların Toplam Fenolik, Flavonoid Bileşen İçeriği ve Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi**
Determination of Total Phenolic, Flavonoid Content and Antioxidant Activity of Some Tea Bags in Markets
Zeynep MENEKŞE, Beyza MARANGOZ, Sibel KAHRAMAN 340-354
- Detecting Barriers Between Protected Areas to Restore Ecological Connectivity**
Ekolojik Bağlantılılığı İyileştirmek İçin Korunan Alanlar Arasındaki Bariyerlerin Belirlenmesi
Huriye Simten SÜTÜNÇ 355-369
- Harita Disiplininin Çeşitli Kademelerindeki Programlarına İlişkin Öğretim Materyali Geliştirme**
Developing Instructional Material Related to the Programs of Various Levels of Geomatics Discipline
Yakup ÇORUHLU, Emre KARAAĞAÇ 370-391
- 22 Ağustos 2020 Tarihli Taşkın Neden Olan Dereli Deresi (Giresun) Havza Analizleri, Taşkın Nedenleri ve Sonuçları**
Analysis of Dereli Basin (Giresun) that Caused the Flood dated 22 August 2020, Causes and Results of the Flood
Ahmet APAYDIN 392-425
- Determination of Radionuclides and Elemental Concentrations in Black and White Tea Samples from Karadeniz in Turkey**
Türkiye Karadeniz Bölgesinden alınan Siyah ve Beyaz Çay Örneklerinde Radyonüklid ve Elementel Konsantrasyonlarının Belirlenmesi
Miraç KAMIŞLIOĞLU, Canel EKE, Tuğba KAMAN, İsmail BOZTOSUN 426-438
- Bayesci Yaklaşım ile Regresyon Modellerinde Parametre Tahmini**
Bayesian Approach to Parameter Estimation in Regression Models
Samet KAYA, Esin KÖKSAL BABACAN 439-462
- Classification of the Foot Movements with Inertial Measurement Sensor for Ankle-Foot Prosthesis**
Ataletsel Ölçüm Sensörü ile Ayak Protezi için Ayak Hareketlerinin Sınıflandırılması
Selin AYDIN FANDAKLI, Halil OKUMUŞ 463-475
- Giresun-Karagöl Yaylası Karayosunlarında Kurşun Kirliliğinin Bir İncelemesi**
An Investigation of Lead Pollution in Giresun-Karagöl Plateau Mosses
Bahadır KOZ 476-485
- A Preliminary Study on the Physicochemical, Microbiological and Sensory Characteristics of Purslane and/or Cayenne Pepper Added Drinking Yogurt, A Traditional Anatolian Beverage**
Geleneksel Bir Anadolu İçeceği olan Semizotu ve/veya Acı Biber İlaveli Ayranın Fizikokimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Özellikleri Üzerine Bir Ön Çalışma
Atiye DEĞİRMENCİ, Mehtap ER KEMAL, Gülsüm Merve BOYRACI, Mehmet KEMAL, Oktay YILDIZ 486-495
- Landscape Design Project of Historical Yedikule Gardens (Istanbul)**
Tarihi Yedikule Bostanları (Istanbul) Peyzaj Tasarım Projesi
Nurhan KOÇAN, Gökhan BALIK 496-506
- Investigation of Pozzolanik Activity Indexes of Pasinler Obsidian and Zinc Slag**
Pasinler Obsidiyeni ve Çinko Cürufunun Pozzolanik Aktivite İndekslerinin İncelenmesi
Metehan ARDAHANLI, Meral OLTULU 507-521
- Molecular Docking Analysis of Some Bioactive Molecules of Cistus incanus Against SARS CoV-2**
Cistus incanus'un Bazı Biyoaktif Moleküllerinin SARS CoV-2 ye Karşı Moleküler Doking Analizi
Sakine Kübra ÇELİK, Elvan ÜSTÜN 522-532

Yeni Kaliks[4]aren-içeren Polimerik Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulamaları Fabrication, Characterization, and Application of New Calix[4]arene-embedded Polymer Inclusion Membrane Mehmet Soner ENGIN, Serkan SAYIN, Seydahmet ÇAY	533-543
Heracleum (Apiaceae) Taksonlarının Türkiye’de Dağılımı, Çevresel ve Sosyoekonomik Etkileri ve Önemi Distribution, Environmental and Socioeconomic Impacts and Importance of Heracleum (Apiaceae) Taxa in Turkey Ayşe YAZLIK	544-556
Co-Digestion of Orange Pulp and Cattle Manure with Different C/N Ratios and A New Modeling of Biogas Production Portakal Posasının ve Sığır Gübresi Farklı C/N Oranlarına ile Birlikte Parçalanması ve Biyogaz Üretiminde Yeni Bir Modelleme Raşit ATELGE	557-569
Sleipner Soğuk İş Takım Çeliğinin Elektro-Erozyon Tezgaahında Bakır Krom Zirkonyum Alaşımı Elektrot ile İşlenmesinde İşleme Parametrelerinin Kerf ve Yüzey Pürüzlülüğü Üzerine Etkisinin İncelenmesi Investigation of the Effect of Processing Parameters on Kerf and Surface Roughness in the Machining of Sleipner Cold Work Tool Steel with Copper Chromium Zirconium Alloy Electrode in Electro-Erosion Machine Ferhat CERİTBİNMEZ, Ahmet YAPICI	570-583
Moleküler Baskılanmış Polimer Temelli Kreatinin-Seçici Katı-Hal Mikrosensör Creatinine-Selective Solid-State Microsensor Based on Molecular Imprinted Polymer Nurşen DERE, Zuhâl YOLCU, Murat YOLCU	584-599
Mincane fındık çeşidinde klon seleksiyonu: Yağ asitleri bileşimi Clonal selection in Mincane (cv) hazelnuts: Fatty acids profiles Ali TURAN	600-612
Sıfır Değerlikli Alüminyumun Aktive Ettiği Persülfat ile Reactive Yellow 145’in oksidasyonu: Proses şartlarının optimizasyonu Oxidation of Reactive Yellow 145 by Zero Valent Aluminum Activated Persulfate: Optimization of process conditions Nevim GENÇ, Elif DURNA, Şeyda AYDIN	613-628
Dolgu ile İyileştirilen Zeminlerde Dolgu ve Temel Parametrelerinin Taşıma Gücüne Etkilerinin Araştırılması Investigation of the Effects of Filling and Foundation Parameters on Bearing Capacity in Soil Improved by Filling Bahadır OK, Talha SARICI, Murteda ÜNVERDİ, Hüseyin ÇOLAKOĞLU	629-647
Comparison of KRAS Mutation Status with Clinical Parameters in Colon Adenocarcinoma Kolon Adenokarsinomlarında KRAS Mutasyon Durumunun Klinik Veriler ile Karşılaştırılması Barış BOYLU, Mustafa TÜRKMEN	648-662
İlerleyen Yanma Dalgalarının Evans Fonksiyonu İle Spektral Kararlılığı Spectral Stability of Traveling Combustion Waves By Evans Function Fatih ÖZBAĞ, Burcu CEYLAN KURU	663-679
DC Fast Charging Station Modeling and Control for Electric Vehicles Elektrikli Araçlar İçin DC Hızlı Şarj İstasyonu Modellemesi ve Kontrolü Aykut Fatih GÜVEN, Salih Burak AKBAŞAK	680-704
Tatlısu Levreği (Perca fluviatilis L., 1758)’nin Yaş Tayininde Kullanılan Omur ve Otolit Yöntemlerinin Karşılaştırılması Comparison of Vertebra and Otolith Methods Used in Age Determination of European Perch (Perca fluviatilis L., 1758) Canan İMAMOĞLU, Nazmi POLAT, Semra SAYGIN, Melek ÖZPİÇAK, Savaş YILMAZ	705-715
Hegzagonal Bor Nitrür Takviyeli ZA40 Alaşımının Mekanik ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması Investigation of Mechanical and Wear Properties of Hexagonal Boron Nitride Reinforced ZA40 Alloy Emre Deniz YALÇIN, Aykut ÇANAKÇI	716-730
Çeşitli Tekerrür Periyotları için Taşkın Debilerinin Tahmininde Farklı Olasılık Dağılımlarının Karşılaştırılması: Ceyhan Nehri Örneği Comparison of Different Probability Distributions for Estimating Flood Discharges for Various Recurrence Intervals: The Case of Ceyhan River Evren TURHAN, Serin DEĞERLİ, Buse DUYAN ÇULHA	731-742

Yaş Çay Yaprağı ve Kuru Çay Mineral Madde İçeriğinin, Sarı Çay Akarı, Polyphagotarsonemus latus (Acari: Tarsonemidae) Zararına Göre Değişimi

The Change of Mineral Matter Content in Fresh Tea Leaf and Dried Tea According to the Damage of Yellow Tea Mite, Polyphagotarsonemus latus

743-763

Birsen AŞIK ÇUHADAR, Rana AKYAZI, Saim Zeki BOSTAN

General electrical characterisation of Ag/TiO₂/n-InP/Au Schottky Diode

Ahmet Kürşat BİLGİLİ^{1*}, Rabia ÇAĞATAY², Mustafa Kemal ÖZTÜRK³, Metin ÖZER⁴

Abstract

In this study Ag/TiO₂/n-InP/Au structures are formed on 500 µm thick, (100) oriented n-InP semiconductor having 3.13x10¹⁸ cm⁻³ carrier density, by using sputtering method. TiO₂ is grown as an interface with thickness of 60 Å. Some parameters of this structure are investigated in temperature range of 120- 360 K. It is noticed that there are two linear regions in forward bias current-voltage (I-V) plot. These two regions are called as LBR (low bias region) and MBR(middle bias region). Richardson coefficient is determined and mean barrier height is calculated with double Gaussian distribution.

Keywords: TiO₂, n-InP, Richardson coefficient, Gaussian distribution, Schottky.

Ag/TiO₂/n-InP/Au Schottky diyonu için Gaussian dağılımı

Öz

Bu çalışmada, püskürtme metodu ile Ag/TiO₂/n-InP/Au yapılar, 500 µm kalınlığında (100) yönelimli ve 3.13x10¹⁸ cm⁻³ taşıyıcı yoğunluğuna sahip n-InP yarı iletkeni ile büyütülmüştür. TiO₂, 60 Å kalınlığında bir arayüz olarak büyütülmüştür. Bu yapının bazı parametreleri 120-360 K aralığında incelenmiştir. Akım-Voltaj (I-V) grafiğinde iki farklı lineer bölgenin olduğu farkedilmiştir. Bu iki bölge LBR (düşük beslem bölgesi) ve MBR (orta beslem bölgesi) olarak adlandırılmıştır. Richardson sabiti ve ortalama bariyer yüksekliği, çift Gaussian dağılımı ile hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, n-InP, Richardson sabiti, Gaussian dağılımı, Schottky.

^{1,2,4}Gazi University, Physics Department, Ankara, Turkey, ahmet.kursat.bilgili@gazi.edu.tr
rtazefizik@gmail.com metinoz@gazi.edu.tr

³Gazi University, Photonics Research and Application Center, Ankara, Turkey, mozturk@gazi.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3420-4936>

²<https://orcid.org/0000-0001-5431-1451>

³<https://orcid.org/0000-0002-8508-5714>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-6656-0786>

1. Introduction

Metal-semiconductor structures is a significant research area. Construction and characterisation of these devices are also important in terms of forming new and useful technological devices. Schottky contacts take great attention in scientific world because it is still not clear how Schottky barrier is formed. In order to analyses formation of this barrier numerous studies are being made by different researchers around world.

In this study n-InP is used as the substrate. InP is chosen because it is an interesting III-V group semiconductor and it has many applications in opto-electronic devices. InP has direct band gap and high electron mobility. Together with these advantages, InP also has some disadvantages. For example, low barrier height and great leakage current. This situation deteriorates performance of the device. Diodes with low barrier height are being widely used in thermal imaging systems, infrared detectors and sensors. It is possible to increase this low barrier height by using an interfacial layer. In this study TiO₂ interface with a thickness of 60 Å is used. The reason for choosing TiO₂ as an interface is, it diffuses to n-InP better with sputtering method. It also changes work function and effects parameters in a good way. What happens during growth of TiO₂ by sputtering method is as follows: In sputtering system cap of sputtering device is closed after the sample is inserted into sputtering unit for vacuuming. Air in this unit is pumped out until reaching the desired pressure value. Sputtering operation starts with charging the target metal (Ti) as positive. Atmosphere of sputtering unit is adjusted as O₂ gas. Charging Ti as positive causes an electric field in the unit and as a result a plasma medium occurs. Negatively charged O₂ ions hit Ti metal very fast and there occurs a momentum transfer. Ti particles leave the metal body with this transfer. These particles pass across the plasma region combining with O₂ and stick to surface of sample. As a result sample is coated with TiO₂. (Güzelçimen et al., 2020., Çokduygulular et al. 2020)

2. Materials and Methods

In order to construct a good MS contact qualified and very well cleaned crystals should be used. In order to clean the crystal and remove organic and heavy metal dirt on the surface of n-InP, it is cleaned chemically in ultrasonic bath. After chemical cleaning procedure sample is dried in high purity N₂ atmosphere. Au ohmic contact is formed by sputtering method. During this procedure pressure of sputtering system is adjusted as 2x10⁻⁶ Torr. 150 nm thick almost pure (%99.995) Au is coated to rough side of substrate with sputtering method. During this coating period samples are kept at 80 °C temperature. Later in order to form ohmic contact sample is annealed at 325 °C for 4 minutes.

In O₂ medium Ti is sputtered on polished side and TiO₂ interfacial layer with a thickness of 60 Å is formed. To construct rectifying contact on polished side of substrate sputtering system is used again. Over the surface of this interfacial layer Ag is coated with a thickness of 1500 Å by using a steel mask. At the end of this operation Ag/TiO₂/n-InP/Au Schottky diode is produced.

3. Results & Discussion

I-V characteristics of Ag/TiO₂/n-InP/Au structure in forward bias is given in Figure 1. These characteristics are measured in temperature range of 120-360 K. In Figure 1 it is noticed that in each I-V curve there are two different linear regions. These regions are named as LBR and MBR for low bias and middle bias voltages, respectively. Also in each I-V curve there is a deviation from linearity caused from effect of series resistance (R_s) and interface layer. Because, applied voltage will be shared by interface layer (V_i), depletion layer (V_s) and R_s combination. LnI-V characteristics obviously show that there is a double exponential relation between current and applied voltage in low and middle bias. This behaviour implies that there are two different barrier heights parallel to each other in forward bias (Tecimer et al., 2012). For this reason current can be determined with equation (1).

$$I = I_{s1} \left\{ \exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_1 kT} \right) - 1 \right\} + I_{s2} \left\{ \exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_2 kT} \right) - 1 \right\} \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (1)$$

Here T is temperature in Kelvin, IR_s is the voltage on R_s, I_{s1} and I_{s2} are reverse saturation currents, n₁ and n₂ are ideality factors corresponding to LBR and MBR components. R_s in equation (1) is valid when n is larger than 1 (V > 3kT/q). Is values in LBR and MBR regions are determined with y-axis intercept points of linear parts of LnI-V plots at each temperature. Φ_{B0} values are calculated for each temperature with equation (2) by using I and S values (Rhoderick et al., 1988., Sze et al., 2007)

$$\phi_{B0} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{SA^*T^2}{I_s} \right) \quad (2)$$

Here S is rectifier contact area of diode, Φ_{B0} is barrier height at zero bias, A* is Richardson coefficient, q is electronic charge and k is Boltzmann constant. Ideality factor (n) is described for deviations from Thermionic Emission (TE) theory and calculated by using slope of linear regions in LnI-V plots for each temperature with equation (3) (Janardhamal et al., 2009).

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d \ln I} \right) \quad (3)$$

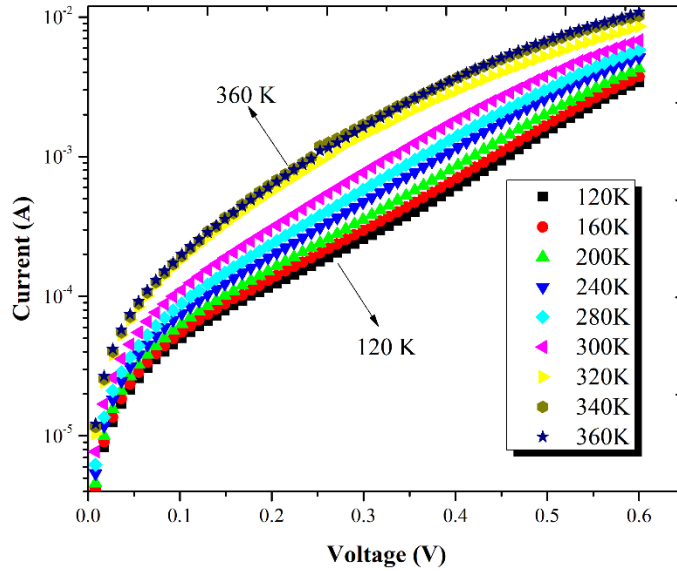


Figure 1. Forward bias I-V-T characteristics of Ag/TiO₂/n-InP/Au structure.

I_s , Φ_{B0} and n values gained from LBR and MBR voltage ranges are given in Table 1. It can be seen that they are strong functions of temperature. As can be seen in Table 1, $(n.T)$ is almost constant for both LBR and MBR regions. This situation stems from parallel linear regions in $\ln I$ -V plots. Also this result may be a clue for tunnelling by means of interface states (Padovani et al., 1966).

In Figure 2 it can be seen that for both regions Φ_{B0} and n decrease unexpectedly with increasing temperature. It is obvious that these parameters are extremely large at low temperatures. That is, they change inversely proportional with temperature. This behaviour is a clue for deviation of n and Φ_{B0} from TE. Because according to TE Φ_{B0} is expected to decrease, for this reason temperature coefficient of Φ_{B0} ($\alpha = d\Phi_{B0}/dT$) should be similar to negative of temperature dependency of forbidden energy band gap of semiconductor. In addition to this value of n is expected to be near to 1. On the other hand, variation of Φ_{B0} with temperature shows an unexpected behaviour for both regions. Φ_{B0} value increase with increasing temperature instead of decreasing. It has positive temperature coefficient. In other words, positive temperature coefficient for Φ_{B0} is an opposition for ideal diodes. Furthermore, linear regions of $\ln I$ -V plots are parallel to each other in both voltage ranges at each temperature. So value of ideality factor decrease with increasing temperature. But $(n.T)$ is almost constant. Similar results are gained by different researchers in literature (Saxena., 1969). As can be seen in Figure 3 ideality factor increase linearly with inverse of temperature, this is given with equation (4).

$$n(T) = n_0 + \frac{T_0}{T} \quad (4)$$

Here n_0 and T_0 are coefficients. Tunneling current parameter E_0 changes according to equations (5, 6, 7) dependent on temperature.

$$E_{00} = \frac{n_{\text{tun}} kT}{q} E_{00} \coth\left(\frac{qE_{00}}{kT}\right) \quad (5)$$

$$n_{\text{tun}} = \frac{E_{00}}{kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) = \frac{E_{00}}{kT} \quad (6)$$

$$E_{00} = \frac{h}{4\pi} \left(\frac{N_D}{m_e^* \epsilon_s} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Here n_{tun} is tunneling ideality factor, m_e^* is mass of free electron, ϵ_s is dielectric coefficient of semiconductor and N_D is density of donor dopant atoms.

As can be seen in Figure 6, there is a linear relation between $nkt/q-kT/q$ plots gained from theoretical and experimental data and their slopes are almost constant. Slope of these plots give activation energy value. These results show that field emission theory (FE) is more dominant according to other current conduction mechanisms in Ag/TiO₂/n-InP/Au structure especially at low temperatures.

Table 1. Some parameters gained for Ag/TiO₂/n-InP/Au structure at different temperatures.

T (K)	LBR				MBR			
	I _{s1} (A)	n ₁	n ₁ .T(K)	Φ _{B01} (eV)	I _{s2} (A)	n ₂	n ₂ .T(K)	Φ _{B02} (eV)
120	5.58E-06	3.9	479.2	0.14	2.26E-05	11.4	1371.3	0.18
160	1.20E-02	3.0	488.7	0.16	5.60E-02	11.2	1798.0	0.14
200	1.20E-02	2.4	488.6	0.21	5.73E-02	9.2	1846.0	0.18
240	1.28E-02	2.1	526.3	0.26	5.95E-02	7.9	1909.2	0.23
280	1.28E-02	1.8	526.2	0.31	5.95E-02	6.8	1909.1	0.27
300	1.28E-02	1.7	526.1	0.34	6.31E-02	6.7	2020.1	0.29
320	1.26E-02	1.6	520.3	0.36	6.09E-02	6.1	1957.5	0.32
340	1.28E-02	1.5	526.1	0.39	6.45E-02	6.0	2069.0	0.34
360	1.36E-02	1.5	563.9	0.41	6.45E-02	5.7	2069.1	0.36

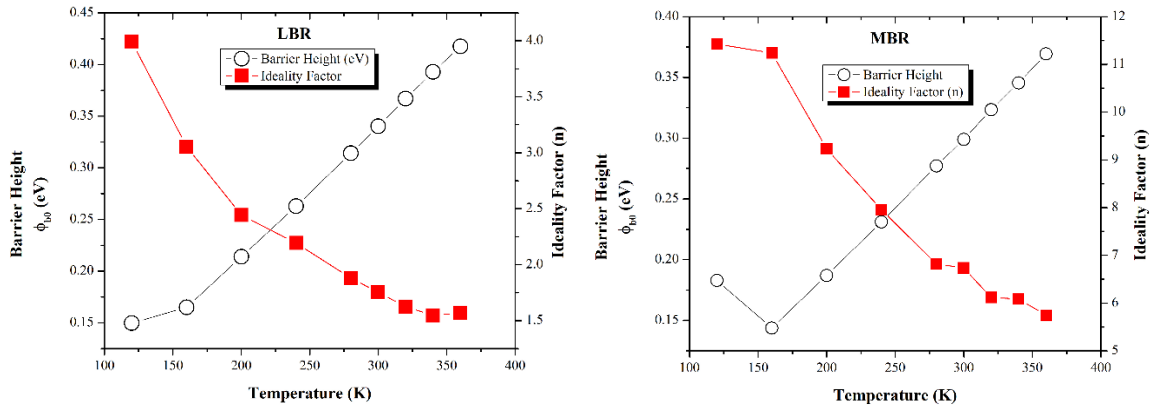


Figure 2. Φ_{B0} -T and n-T plots for Ag/TiO₂/n-InP/Au structure in LBR and MBR

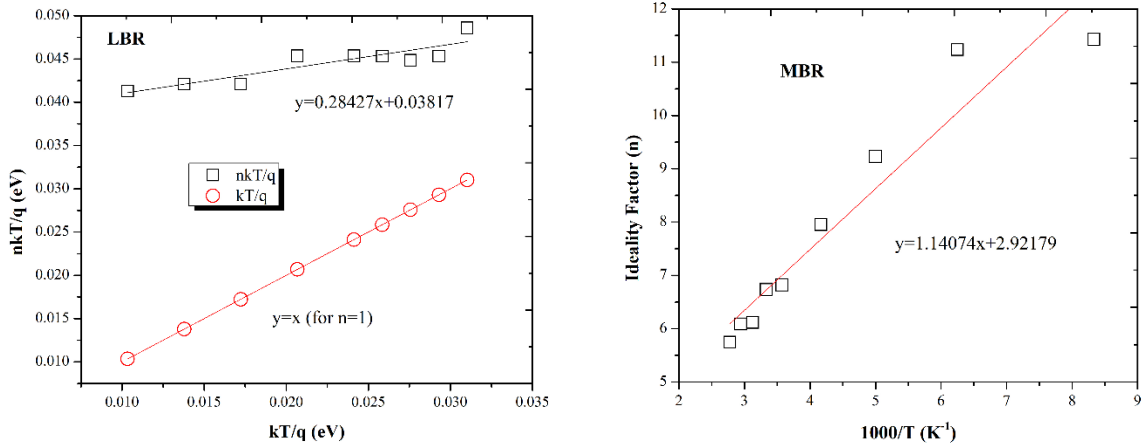


Figure 3. n-1000/T plots for Ag/TiO₂/n-InP/Au structure in LBR and MBR.

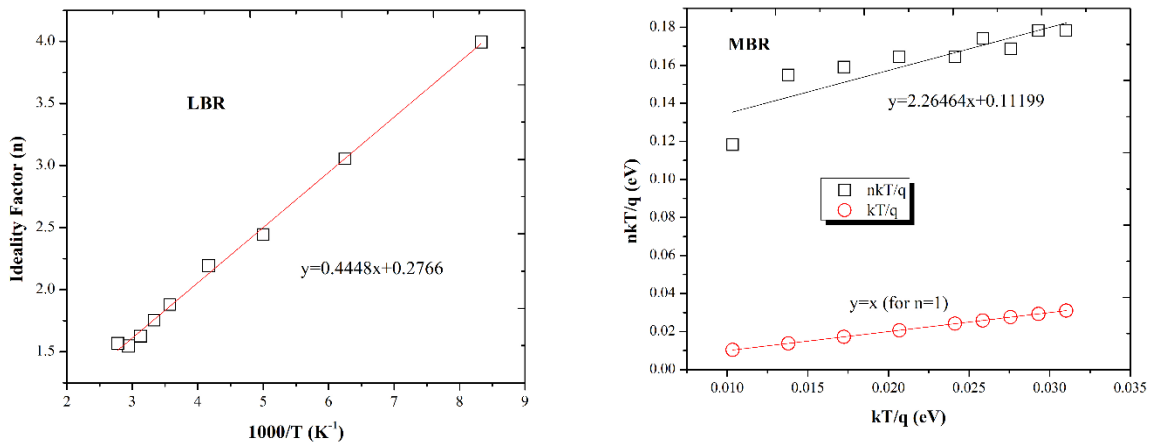


Figure 4. nkT/q-kT/q plots for Ag/TiO₂/n-InP/Au structure in LBR and MBR.

The significant increase in Φ_{B0} value and decrease in n with increasing temperature may stem from inhomogeneity of barrier at M/S interface. This variation in the values of Φ_{B0} and n , dependent on temperature, may be described with a mean barrier height at interface or many small barriers with a different name patches and their TE based Gaussian distribution. The reason for this inhomogeneity at interface may be attributed to polycrystal structure of metallic layer, different oriented crystallography, thermal operations, interface layer and inhomogeneity of it (Tecimer et al., 2013). This abnormal behaviour in barrier height, dependent on temperature, is explained by Song and co-workers with a private distribution of barrier height at interface (Song et al., 1986). Also, Schmitsdorf and co-workers found out that there is a linear relation between Φ_{B0} and n . As can be seen in Figure 5 Φ_{B0} versus n plot has two different linear regions for LBR and MBR. First of these regions is between 120-200 K and second is between 240-360 K temperature range and they are named as low temperature region (LTR) and high temperature region (HTR) respectively. Mean barrier height for ideal value of ideality factor ($n=1$) are found as 0.83 and 0.36 eV for first and second slopes in LBR and 0.80, 0.36 eV for MBR. In both plots the significant increase in Φ_{B0} and decrease in n with increasing temperature stems from inhomogeneity of barrier height at interface. In order to explain this abnormal deviation in pure TE, some researchers used TE based Gaussian distribution (Schmitsdorf et al., 1997). According to GD theory at M/S interface the relation between Φ_{B0} and T can be given with equation (8).

$$\phi_{B0} = \overline{\phi_{B0}}(T=0) - \frac{q\sigma_s^2}{2kT} \quad (8)$$

Here, Φ_{B0} is zero bias barrier height or apparent barrier height and σ_s is standart deviation of barrier height at zero bias. σ_s value dependent on temperature is generally small and can be neglected. In addition to this, variation of ideality factor dependent on temperature according to GD theory can be given with equation (9) (Tung., 2001).

$$\left(\frac{1}{n} - 1\right) = \rho_2 - \frac{q\rho_3}{2kT} \quad (9)$$

In the light of descriptions above, both Φ_{B0} and $(n^{-1}-1)$ versus $q/2kT$ plots are drawn as a clue for GD theory in Figure 5.

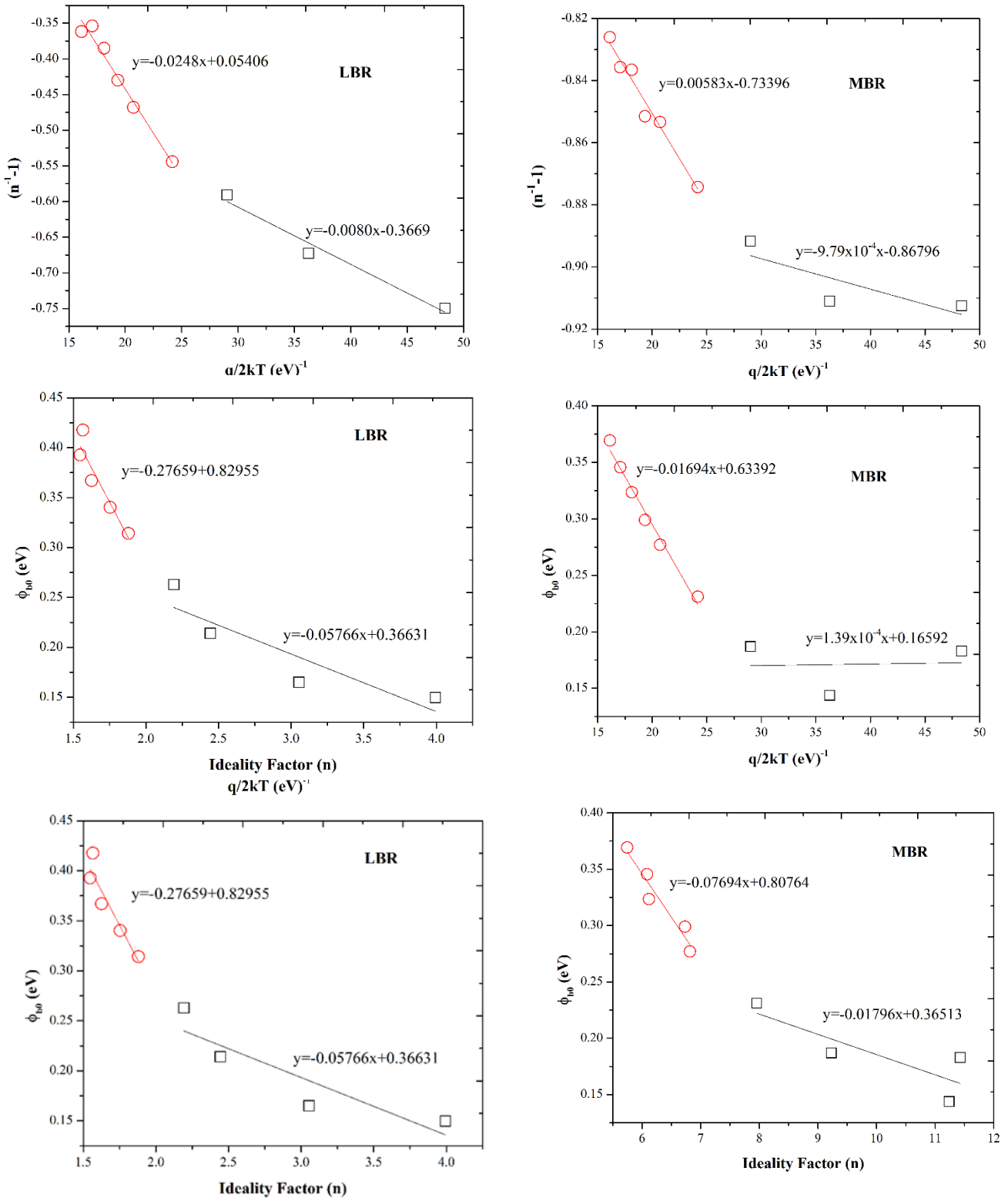


Figure 5. Φ_{B0-n} , Φ_{B0} and $(n^{-1}-1)$ versus $q/2kT$ plots for Ag/TiO₂/n-InP/Au structure in LBR and MBR.

As can be seen in Figure 5, $\Phi_{B0}-q/2kT$ plot has two different linear regions for LTR and HTR. For LBR and MBR regions, y axis intercept point and slope of these two regions give Φ_{B0} and σ_s .

They are found as 0.71 eV, 0.137 V and 0.63 eV, 0.13 V for HTR, 0.29 eV, 0.055 V and 0.16 eV, 0.51 V for LTR, respectively. Small value of σ_s implies inhomogeneity of barrier height.

$(n^{-1}-1)$ versus $q/2kT$ plot in Figure 5 also has two different linear regions corresponding to LTR and HTR. Y-axis intercept and slope of these two linear regions give ρ_2 and ρ_3 respectively. In LBR and MBR regions they are found as -0.0248, 0.054, 0.0058, 0.73 Volts and -0.008, -0.36, -9.8×10^{-4} , 0.86 Volts for HTR and LTR respectively. This behaviour of $(n^{-1}-1)$ vs $q/2kT$ plot implies there is a voltage deformation in barrier height. So, traditional Richardson plot can be modified by using σ_s values. This modification is shown in equation (10) (Hudait et al., 2001).

$$\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) - \left(\frac{q^2 \sigma_s^2}{2k^2 T^2}\right) = \ln(AS) - \frac{q\phi_{B0}}{kT} \tag{10}$$

$(\ln(I_0/T^2) - (q^2 \sigma_s^2 / k^2 T^2))$ versus q/kT modified Richardson plots are shown in Figure 6 for both LBR and MBR.

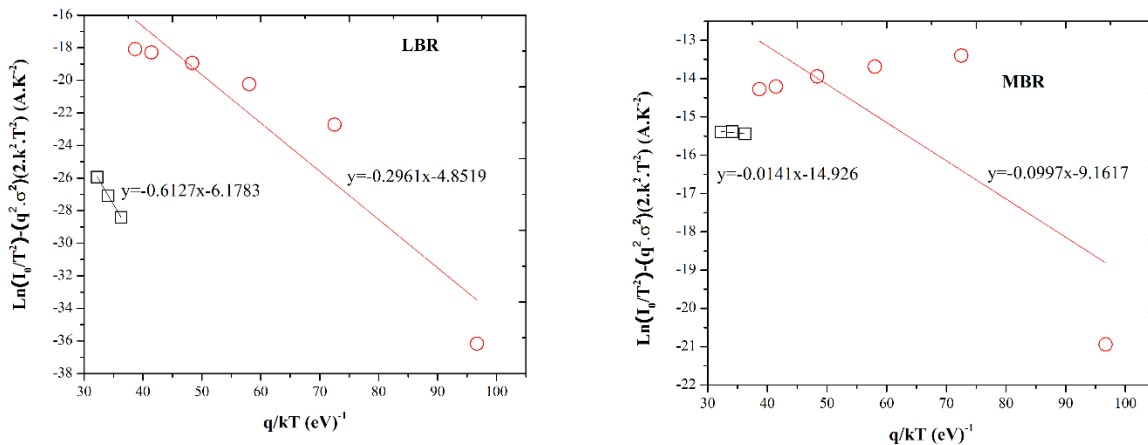


Figure 6. Modified Richardson plots for LBR and MBR.

As seen in Figure 6 modified Richardson plot for LBR and MBR has two different linear regions corresponding to LTR and HTR. Y-axis intercept and slope of these linear regions give $\ln(A^*S)$ and mean barrier height according to equation (10), respectively. Here S is the area of rectifying contact. In LBR, A^* and Φ_{B0} values are gained as $0.26 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$, 0.61 eV and $0.99 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$, 0.29 eV for HTR and LTR, respectively. In MBR, A^* and Φ_{B0} values are gained as $4.1 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$, 0.014 eV and $0.013 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$, 0.09 eV for HTR and LTR, respectively.

In the light of these results, it is noticed that deviation from TE theory stems from spacial distribution of barrier height at interface and carriers passing through metal from semiconductor shows energy low at low temperature (Chand et al., 1997). This situation results with a significant increase in ideality factor. At high temperatures, electrons gain more energy and they can pass the

barrier directly. That is, at high temperatures there is no need to use patches for electrons and they do not contribute to the current. As a result of this ideality factor decrease. In summary, high ideality factor gained at low temperatures can not be explained either with FE or TFE.

I-V-T characterisation results show that there is a significant deviation from ideal situation and TE. In other words, I-V-T results are not obeying TE theory. Because, I-V-T characteristics according to TE theory show that Φ_{B0} value increase linearly and ideality factor decrease exponentially with increasing temperature. Increase in Φ_{B0} value with increasing temperature is against negative temperature coefficient of forbidden energy band gap of the semiconductor. Furthermore, variation of Φ_{B0} and n at low temperatures results with deviation from linearity in classical Richardson plot. These deviations may have many reasons. The most important reasons are, preparation procedure of the sample, shape of barrier at MS interface and nature of interface layer, interface states, impurities in semiconductor and dislocations, density of dopant atoms, sample temperature, series resistance and applied voltage (Özdemir et al., 2006). High values of ideality factor are explained with existence of interface states (Janardhamal et al., 2009), barrier drop because of high electric field (Rhoderick et al., 1988), recombination of charges (Sze et al., 2009., Janarhamal et al., 2007) in literature. In this study, large values of n even at high temperatures can not be explained only with these reasons. Because the equation (11) for ideality factor in literaure is as (Rhoderick et al., 1988., Janardhamal et al., 2009),

$$n = 1 + \frac{d_i}{\varepsilon_i} \left[\frac{\varepsilon_s}{W_d} + qN_{ss} \right] \quad (11)$$

Here, d_i , ε_s , ε_i , W_d and N_{ss} are, thickness of insulator layer, dielectric coefficient of semiconductor, dielectric coefficient of interface, thickness of depletion region and density of interface states respectively. Ideality factor values gained for LBR and MBR can not be explained with equation (11) even at high temperatures. They can be explained with inhomogeneity of barrier (Shenoy et al., 2005). In other words inhomogeneity of barrier results with high ideality factor. Especially at low temperatures, because of obsenit current conduction mechanisms, Φ_{B0} and n values gained from TE are not so trustable. Because contribution of other obsenit current conduction mechanisms to measured current, increase with decreasing temperature (Tung., 2001). Similar results are gained by many researchers in recent years (Janardhanam et al., 2013).

4. Conclusion

As a result of this study, current conduction mechanism for Ag/TiO₂/n-InP/Au structure can be explained with double Gaussian distribution successfully. It is also seen that TFE and FE mechanisms are effective especially at low temperatures. In the light of experimental results gained, it can be said that investigation of I-V-T characteristics at low temperatures is extremely important. Because at temperatures above room temperature, TE theory is more dominant because of extra energy of carriers and decreasing barrier height. For this reason, in order to gain true and trustable knowledge on shape of barrier at interface and current conduction mechanisms, investigation of I-V-T characteristics at low temperatures is more suitable. Also, In LBR, A* and Φ_{B0} values are gained as 0.26 Acm⁻²K⁻², 0.61eV and 0.99 Acm⁻²K⁻², 0.29 eV for HTR and LTR, respectively. In MBR, A* and Φ_{B0} values are gained as 4.1x10⁻⁵ Acm⁻²K⁻², 0.014 eV and 0.013 Acm⁻²K⁻², 0.09 eV for HTR and LTR, respectively.

Deviation voltages from standart barrier height are found as in LBR and MBR regions -0.0248, 0.054, 0.0058, 0.73 Volts and -0.008, -0.36, -9.8x10⁻⁴, 0.86 Volts for HTR and LTR respectively

Acknowledgements

This work was supported by Presidency Strategy and Budget Directorate (Grants Number: 2016K121220)

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Chand S., Kumar, J. (1997). "Effects of barrier height distribution on the behavior of a Schottky diode." *Journal of Applied Physics* 82 (10) 5005.
- Çokduygular, E., Çetinkaya, Ç., Yalçın, Y. *et al.* (2020). "A comprehensive study on Cu-doped ZnO (CZO) interlayered MOS structure". *J Mater Sci: Mater Electron* **31**, 13646–13656 <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03922-6>
- Güzelçimen, F., Tanören, B., Çetinkaya, Ç., Kaya, M., Efker, H., Özen, Y., Bingöl, D., Sirkeci, M., Kınacı, B., Ünlü, M., Özçelik, S. (2020). "The effect of thickness on surface structure of rf sputtered TiO₂ thin films by XPS, SEM/EDS, AFM and SAM" *Vacuum*. doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109766
- Hudait, M.K., Venkateswarlu, P., and Krupanidhi, S.B. (2001). "Electrical transport characteristics of Au/n-GaAs Schottky diodes on n-Ge at low temperatures." *Solid-State Electronics*. 45 (1) 133-141.
- Janardhanam V., Ashok Kumar, A., Rajagopal Reddy V., Narasimha Reddy, P., (2009) "Study of current-voltage-temperature (I-V-T) and capacitance-voltage-temperature (C-V-T) characteristics of molybdenum Schottky contacts on n-InP (1 0 0)" *Journal of Alloys and Compounds* 485 (1) 467.
- Janardhanam, V., Jyothi, I., Ahn, K.S., Choi C.J., (2013) "Temperature-dependent current-voltage characteristics of Se Schottky contact to n-type Ge" *Thin Solid Films* 546 63.
- Özdemir, A. F., Turut, A., Kökçe, A. (2006). "The double Gaussian distribution of barrier heights in Au/n-GaAs Schottky diodes from I-V-T characteristics" *Semiconductor Science and Technology* 21 298.
- Padovani, F. A. and Stratton, R., (1966). "Field and Thermionic-Field Emission in Schottky Barriers." *Solid-State Electronics*. 9 (7) 695-707.
- Rhoderick, E.H., Williams, R.H. (1988). *Metal Semiconductor Contacts*. Oxford: Oxford Press, 257-264.
- Saxena, A.N. (1969). "Forward current-voltage characteristics of Schottky barriers on n-type silicon." *Surface Science*, 13 151-171.
- Schmitsdorf, R.F. Kampen, T.U. Mönch, W. (1997). "Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers." *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 15 (4) 1221.
- Shenoy, S.L., Bates, W.D., Frisch, H.L., Wnek, G.E. (2005). "Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit" *Polymer* 46 10 3372
- Song, Y.P., Van Meirhaeghe, R.L., Laflère, W.H., Cardon, F. (1986). "On the difference in apparent barrier height as obtained from capacitance-voltage and current-voltage-temperature measurements on Al/p-InP Schottky barriers." *Solid State Electronics*. 29 (6) 633-638.
- Sze, S.M., Kwok, K. Ng. (2007). *Physics of Semiconductor Devices* (3rd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, 362-390.
- Tecimer, H., Aksu, S., Uslu, H., Atasoy, Y., Bacaksız, E., Altındal, Ş. (2012). "Schottky diode properties of CuInSe₂ films prepared by a two-step growth technique" *Sensors and Actuators A: Physical*. 185 73-181.
- Tecimer, H., Türüt, A., Uslu, H., Altındal, Ş., Uslu, İ. (2013). "Temperatures dependent current-transport mechanism in Au/(Zn-doped)PVA/n-GaAs Schottky barrier diodes (SBDs)." *Sensors and Actuators A: Physical*. 199. 194-201.
- Tung, R.T., (2001) "Recent advances in Schottky barrier concepts." *Materials Science & Engineering R-Reports* 35 (1) 1.

Piyasada Satılan Bazı Poşet Çayların Toplam Fenolik, Flavonoid Bileşen İçeriği ve Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi

Zeynep Kübra MENEKŞE¹, Burcu MARANGOZ², Sibel KAHRAMAN^{3*}

Öz

Bu çalışmada marketlerde satılmakta olan üç farklı markaya ait poşet bitki ve meyve çaylarının toplam fenolik, toplam flavonoid bileşen içerikleri ve antioksidan kapasiteleri belirlenmiştir. Poşet çayların antioksidan aktivitelerinin tayininde, % DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) radikal giderme aktivitesi ve indirgeme gücü metotları kullanılmıştır. Poşet çayların toplam fenolik ve toplam flavonoid değerleri sırasıyla 6.46-83.87 (mg GAE/g) ve 3.54 - 35.16 mg CE/g olarak belirlenmiştir. Analizi yapılan her üç markada % DPPH radikal giderme aktivitesi % 63-95 arasında değişkenlik göstermiştir. İndirgeyici güç değeri ise 0.267-0.456 arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Fenolik, Flavonoid, Poşet Çay.

Determination of Total Phenolic, Flavonoid Content and Antioxidant Activity of Some Tea Bags in Markets

Abstract

Total phenolic, flavonoid and antioxidant capacity of some commercially bagged herbal and fruit teas which belong to 3 different labels in Turkey's markets were measured. % DPPH radical scavenging activity and reducing power were used for determining antioxidant activity. Total phenolic and flavonoid content of bagged teas were found as 6.46-83.87 (mg GAE/g) and 3.54 - 35.16 mg CE/g respectively. For all bagged herbal and fruit teas DPPH radical scavenging activity and reducing power were found as 63-95% and 0.267-0.456 respectively.

Keywords: Antioxidant, Flavonoid, Phenolics, Tea Bag

¹Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli, Türkiye, zkmenekse@ztu.edu.tr

²İstanbul Aydın Üniversitesi, Gıda Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, İstanbul, Türkiye, mrgzburcu@gmail.com

³İstanbul Aydın Üniversitesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları, Güzel Sanatlar Fakültesi, İstanbul, Türkiye, sibelkahraman@aydin.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-1158-7260> ²<https://orcid.org/0000-0002-2849-4300> ³<https://orcid.org/0000-0002-8625-5471>

1. Giriş

Çay dünyada sudan sonra en fazla tüketilen ikinci içecektir (Piljac-Žegarac ve ark., 2010). Son yıllarda sağlıklı yaşam arayışı ve beslenmeye artan ilgi nedeniyle bitkisel çayların kullanımı yaygınlaşmış ve popülaritesi giderek artmıştır. Bitkisel çaylar, antioksidan özellik taşıyan ve bunun yanı sıra sağlık üzerine olumlu etkileri bulunan biyoaktif bileşenler içermektedir. Kateşinler, flavonoller, flavonlar ve fenolik asitler gibi polifenolik bileşikler içeren çaylar antikarsinojenik, antimutajenik ve kardiyovasküler hastalıklara karşı koruyucu özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir (Shahidi ve Naczki, 1995). Antioksidanlar çeşitli mekanizmalarla açığa çıkan serbest radikalleri gidererek bu radikallerin DNA, proteinler ve lipidler gibi hücre bileşenlerinde yol açabileceği hücre hasarlarını engellemektedirler. Bu hücre hasarları yaşlanma, enflamasyon, arterosklerozis, iskemik yaralanmalar ve kansere yol açabilmektedir (Kähkönen ve ark., 1999).

Son yıllarda tüketicilerin bilinçlenmesi, sentetik gıdalara karşı tepki oluşması ve kullanım rahatlığı gibi etkenlerle fincan poşetleri (ipli) şeklindeki bitki-meyve çaylarının günlük yaşantıdaki kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu nedenle tüm dünyada gittikçe çeşitlenen ve üretim kapasitesi yüksek bir sektör ortaya çıkmıştır (Akgün ve Ünver, 2001). Bitkisel çay üretiminde, sayısız bitki türü tek başına ya da birkaç bitki bir arada kullanılabilirdiğinden, ürünlerin duyuşsal özellikleri ve sağlık üzerine etkileri son derece farklıdır. Poşet çaylar günümüzde sıklıkla tüketilmelerine rağmen marketlerde satılan poşet çayların fenolik bileşen içerikleri ve antioksidan aktiviteleri ve bunlar arasındaki korelasyonla ilgili çok fazla araştırma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı Türkiye’de marketlerde satılan farklı markalara ait poşet çayların toplam fenolik, flavonoid bileşen içeriğinin belirlenmesi ve antioksidan aktivitesinin incelenmesidir. Bu amaçla marketlerde satılan bazı poşet bitki ve meyve çaylarının toplam fenolik bileşen, toplam flavonoid içeriği belirlenmiştir. Poşet çayların antioksidan aktivitesi ise DPPH radikal inhibisyonu ve indirgeme gücü yöntemi ile tayin edilmiştir. Çayların toplam fenolik, flavonoid bileşen içerikleri kıyaslanmış ve antioksidan aktiviteleri arasındaki korelasyon hesaplanmıştır. Türkiye’de marketlerde satılan poşet çayların antioksidan profiline dair bu kadar geniş kapsamlı bir çalışma mevcut değildir.

2. Materyal ve Metot

Türkiye’deki market zincirlerinden 3 farklı markaya ait poşet çay numuneleri temin edilmiştir. Bu markalar Marka 1, Marka 2, Marka 3 olarak adlandırılmıştır. Markaların poşet çay içerikleri Tablo 1, 2 ve 3’de görülmektedir.

Tablo 1. Marka 1 poşet çay örneklerinin içindekiler

Bitki ve meyve çayları	İçindekiler
Adaçayı	Adaçayı
Meyve çayı 1 (M1MÇ1)	Limon otu, melisa yaprağı, kıvrıkcık nane, mandalina, portakal kabuğu, limon kabuğu, biberiye.
Meyve çayı 2 (M1MÇ2)	Karabaş otu, zeytin yaprağı, adaçayı, biberiye, dut yaprağı, anason, lavanta, üzüm suyu tozu
Böğürtlen	Elma, bamyacı çiçeğı, kuşburnu, böğürtlen yaprağı, portakal meyve kabuğı, stevya, mürver, tarçın, böğürtlen
Elma	Elma, bamyacı çiçeğı, tarçın, hindiba kökü
Bitki çayı 1 (M1BÇ1)	Sinameki yaprağı, rezene, böğürtlen yaprağı, mate yaprağı, biberiye, funda çiçeğı, kiraz meyve sapı, maydanoz, stevya, açai suyu konsantresi
Bitki çayı 2 (M1BÇ2)	Sinameki yaprağı, rezene, böğürtlen yaprağı, mate yaprağı, biberiye, funda çiçeğı, kiraz meyve sapı, maydanoz, zencefil, şeftali
Bitki çayı 3 (M1BÇ3)	Sinameki yaprağı, rezene, mate yaprağı, funda çiçeğı, biberiye, böğürtlen yaprağı, hindiba, kiraz meyve sapı, maydanoz, stevya, açai suyu konsantresi
Bitki çayı 4 (M1BÇ4)	Zahter, biberiye, elma, anason, nar kabuğı, meyan kökü
Ihlamur	Ihlamur, dut yaprağı, roybos, tarçın
Kuşburnu	Kuşburnu, bamyacı çiçeğı
Papatya	Mayıs papatyası
Rezene	Rezene, tıbbi nane
Yeşil çay	Yeşil çay
Zencefil Limon	Zencefil, limon otu, portakal kabuğı, meyan kökü, limon kabuğı

Tablo 2. Marka 2 poşet çay örneklerinin içindekiler

Bitki ve meyve çayları	İçindekiler
Adaçayı	Adaçayı yaprakları
Böğürtlen	Elma, bamyacı çiçeği, tarçın, böğürtlen yaprakları, mürver ağacı meyvesi, portakal kabuğu rendesi, kuşburnu
Elma	Elma, bamyacı çiçeği, tarçın, böğürtlen yaprakları
Ekinezya	Ekinezya, tarçın, limon kabuğu, melisa yaprağı, nane yaprağı, karanfily çiçeği
Bitki çayı 1 (M2BÇ1)	Sinameki yaprağı, biberiye yaprağı, adaçayı yaprağı, sarı kantaron, anason meyvesi, rezene meyvesi, kuşburnu meyvesi, ısırgan yaprağı, ardıç ağacı meyvesi, civan perçemi, funda yaprağı, fasulye kabuğu, kiraz sapı, kayısı parçacıkları
Ihlamur	Ihlamur
Kuşburnu	Kuşburnu, bamyacı çiçeği
Meyve çayı 1 (M2MÇ1)	Elma meyvesi parçacıkları, kuşburnu meyvesi, bamyacı çiçeği, üzüm çekirdekleri tohumu, nar meyvesi kabuğu, portakal kabuğu, böğürtlen yaprakları, çilek meyve parçacıkları
Bitki çayı 2 (M2BÇ2)	Tarçın kabuğu, siyah çay, zencefil, böğürtlen yaprakları, hindiba kökü, karanfily çiçek tohumu, kakule meyvesi, karabiber meyvesi, stevya yaprakları, meyan kökü
Papatya	Papatya çiçekleri
Rezene	Rezene
Yeşil çay	Yeşil çay

Tablo 3. Marka 3 poşet çay örneklerinin içindekiler

Bitki ve meyve çayları	İçindekiler
Adaçayı	Adaçayı yaprakları
Böğürtlen	Bamya çiçeği, elma, kuşburnu, böğürtlen yaprağı, portakal kabuğu, mürver meyvesi, tarçın, böğürtlen
Elma	Elma, bamya çiçeği, böğürtlen yaprağı, limon kabuğu, tarçın
Ekinezya	Ekinezya, böğürtlen yaprağı, ihlamur, roybos, karanfil, elma, adaçayı, limon kabuğu, portakal kabuğu, zerdeçal, karabiber, tarçın
Ihlamur	Ihlamur, karanfil, roybos, tarçın
Kuşburnu	Kuşburnu, bamya çiçeği
Rezene	Rezene, anason
Meyve çayı 1 (M3MÇ1)	Bamya çiçeği, kuşburnu, elma, mürver meyvesi, portakal kabuğu, yaban mersini
Yeşil çay	Yeşil Çay, böğürtlen yaprağı, Ginkgo yaprağı

2.1. Poşet Çayların Hazırlanması

Poşet çay numunelerine (2.1 g) 150 mL 85°C'ye ısıtılmış su ilave edilmiştir. 3 dakika bekletildikten sonra poşet çıkarılmış ve bu şekilde elde edilen çay infüzyonları analizlerde kullanılmıştır. Tüm poşet çay infüzyonları aynı içme suyu ile hazırlanmıştır.

2.2. Toplam Fenolik Bileşen Tayini

Hazırlanan poşet çay infüzyonlarından 0.1'er mL alınarak üzerlerine toplam hacim 4.5 mL olacak şekilde destile su ilave edilmiştir. Destile su ile 1:2 oranında seyreltilen Folin-Ciocalteu ayırıcından 0.1 mL ve ardından %2'lik Na₂CO₃ çözeltisinden 0.3 mL ilave edilmiştir. Tüpler vorteks ile karıştırılıp, karışımlar 2 saat karanlıkta ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kör çözelti ise 0.1 mL çay numunesi yerine distile su konularak hazırlanmıştır. 2 saatin sonunda tüplerde oluşan mavi-yeşil renkteki çözeltilerin absorbansı 760 nm'de köre karşı belirlenmiştir (Singleton ve Rossi, 1965).

Örneklerin toplam fenolik madde içeriği, gallik asit standardı kullanılarak oluşturulan standart kalibrasyon eğrisi yardımıyla mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g cinsinden ifade edilmiştir.

2.3. Toplam Flavonoid Bileşen Tayini

Poşet çay örneklerinin toplam flavonoid bileşen içeriği Zhishen ve ark., (1999) metoduna göre belirlenmiştir. Poşet çay numunelerinden 0.25 mL tüplere alınarak üzerlerine 1.25 mL destile su ilave edilmiştir. Tüplere % 5'lik NaNO₂ çözeltisinden 75 µL ilave edildikten sonra karıştırılmış ve 6 dakika boyunca bekletilmiştir. 150 µL %10'luk AlCl₃ çözeltisi ilave edilerek 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, her bir tüpe 1 M'lık NaOH çözeltisinden 0.5 mL konulmuştur. Son olarak da tüplere 275 µL distile su ilave edilmiştir. Kör çözelti, 0.25 mL çay numunesi yerine destile su konularak hazırlanmıştır. Örneklerin absorbanı 510 nm'de köre karşı ölçülmüştür.

Örneklerin toplam flavonoid bileşen içeriği, kateşin standardı kullanılarak oluşturulan standart kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak mg kateşin(CE) eşdeğeri/g olarak hesaplanmıştır.

2.4. Antioksidan Aktivite Tayini

2.4.1. DPPH Radikali İnhibisyonu Tayini

Poşet çay örneklerinin antioksidan aktivitesi, 2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil radikali kullanılarak belirlenmiştir (Brand-Williams ve ark., 1995). DPPH çözeltisi dayanıksız olduğundan günlük olarak 20 mg/L konsantrasyonun da metanol de çözülerek hazırlanmış ve işlem sırasında ışıktan korunarak muhafaza edilmiştir. DPPH radikalinden 1.5 mL alınmış, çay numunelerinden 0.75 mL hacminde üzerine eklenerek 517 nm'de 0. ve 30. dakikadaki absorban değerleri okunmuştur. % DPPH radikali inhibisyonu aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

0.dakikadaki absorban değeri = (A₀); 30.dakikadaki absorban değeri = (A)

$$\% \text{ İnhibisyon} = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

Standart olarak butillenmiş hidroksi anizol (BHA) kullanılmıştır.

2.4.2. İndirgeme Gücü Antioksidan Kapasitesi Tayini

Poşet çay örneklerinin indirgeme gücü kapasitesi Oyaizu (1986) metoduna göre tayin edilmiştir. 1 mL poşet çay numunelerinden tüplere alınarak üzerlerine 2.5 mL 0.2 M'lık fosfat tamponu (pH: 6.6) ve 2.5 mL %1'lik K₃Fe(CN)₆ çözeltisinden ilave edilmiştir. Hazırlanan bu karışımlar 50°C'deki su banyosunda 30 dakika süresince inkübe edilmiştir. 2.5 mL %10'luk trikloro asetik asit(TCA) çözeltisi eklendikten sonra 10 dakika 3000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası üst fazdan 5 mL alınarak 5 mL destile su ile seyreltilmiştir. Daha sonra 1 mL %0.1'lik FeCl₃ çözeltisi ile karıştırılarak, örneklerin absorbanı 700 nm'de kör çözeltiliye karşı belirlenmiştir. Kör

çözelti çay örnekleri yerine su kullanılarak aynı şekilde hazırlanmıştır. Standart olarak BHA çözeltisi kullanılmıştır.

2.5. İstatistiksel Analizler

Tüm deneyler iki kere tekrarlanmıştır. İstatistiksel analizler ve korelasyon ilişkisi IBM Statistics 19 programı kullanılarak yapılmıştır. Ortalamalar arasındaki korelasyon katsayıları Pearson ve Spearson korelasyon testi uygulanarak belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Toplam Fenolik Bileşen Tayini

Marketlerde satılan poşet bitki/meyve çaylarından bazılarının toplam fenolik bileşen miktarları Tablo 4'te görülmektedir. Marketlerde satılan analizi yapılan poşet çayların toplam fenolik bileşen içerikleri 6.46 ± 0.29 - 83.87 ± 0.8 mg GAE/g arasında değişiklik gösterdi. Buna göre en yüksek toplam fenolik bileşen değeri her üç markada da adaçayında bulunmuştur. Üç markanın adaçaylarında toplam fenolik bileşen içeriği marka 1, 2 ve 3 için sırasıyla 73.71 ± 0.63 , 83.87 ± 0.80 , 75.83 ± 2.1 mg GAE/g olarak belirlenmiştir. Miliauskas ve ark., (2004) tarafından yapılan bir çalışmada farklı adaçayı türleri için toplam fenolik bileşen içeriği 9.7- 24.0 GAE mg/g bitki ekstraktı olarak bulunmuştur.

En düşük toplam fenolik bileşen değeri ise papatya, ıhlamur ve rezene çayları için bulunmuştur. Toplam fenolik bileşen içeriği papatya poşet çayları için 6.46 ± 0.29 - 10.89 ± 0.17 mg GAE/g aralığında bulunmuştur. Literatürde papatya için toplam fenolik bileşen değeri mevsimsel değişimlere göre 2.81-3.57 mg GAE/100 mg kuru ağırlık olarak bildirilmiştir (Siatka ve Kasparova, 2010). Cavlak ve Yağmur (2016), bitki çayları ile ilgili yaptığı bir çalışmada en yüksek fenolik bileşen içeriği yeşil çay ve adaçayı için bulunmuş, en düşük fenolik bileşen içeriği ise rezene ve papatya çayları için bulunmuştur. Bizim çalışmamızdaki toplam fenolik bileşen sıralaması bu çalışmayla örtüşmektedir.

Tablo 4. Poşet çayların toplam fenolik bileşen içeriği

Örnek Adı	Konsantrasyon(mg GAE/g)		
	Marka 1	Marka 2	Marka 3
Adaçayı	73.71 ± 0.63	83.87 ± 0.80	75.83 ± 2.1
M1MÇ1	63.86 ± 0.84	-	-
Böğürtlen	18.27 ± 1.59	28.60 ± 0.38	26.46 ± 0.29
Elma	13.60 ± 0.46	30.59 ± 0.01	22.23 ± 0.46
Ekinezya	-	42.35 ± 0.21	33.69 ± 2.53
M1MÇ2	24.70 ± 0.06	-	-
M1BÇ1	21.61 ± 0.42	-	-
M1BÇ2	24.64 ± 0.08	-	-
M1BÇ3	16.88 ± 0.21	-	-
M2BÇ1	-	20.45 ± 0.72	-
M1BÇ4	37.32 ± 0.03	-	-
Ihlamur	7.02 ± 0.92	17.86 ± 0.21	-
Kuşburnu	28.18 ± 0.21	42.38 ± 0.59	33.21 ± 0.17
M2MÇ1	-	37.65 ± 0.88	-
M2BÇ2	-	45.77 ± 0.67	-
Papatya	6.46 ± 0.29	10.89 ± 0.17	-
Rezene	12.24 ± 0.21	17.86 ± 0.21	13.72 ± 3.58
M3MÇ1	-	-	31.37 ± 2.19
Yeşil çay	41.93 ± 0.21	46.10 ± 0.21	34.43 ± 2.15
Zencefil Limon	11.04 ± 0.38	-	-

Not: - ile gösterilen sütunlardaki çay türü belirtilen markada üretilmemektedir. Bu nedenle analizi yapılamamıştır.

Adaçaylarının toplam fenolik bileşen içerikleri analizi yapılan diğer tüm çay örneklerinden yüksek bulunmuştur. Her üç markada da fenolik bileşen içeriği yüksek bulunan bir diğer çay örneği de yeşil çaydır. Bir karışım olan M1MÇ1 meyve çayında ise yeşil çaydan daha yüksek oranda fenolik bileşen içeriği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra çeşitli bitki ve meyvelerin karıştırılmasıyla elde edilen bitki çaylarında fenolik bileşen içeriği daha düşük bulunmuştur. Karışım çaylar fenolik bileşen içeriğinde her zaman sinerjik bir etkiye sahip olmamaktadır.

Elma çaylarında ise değerler markalara göre oldukça değişkenlik göstermiştir. Bunun da sebebi elma çaylarının elmanın yanı sıra farklı bileşenler içermesi ve markaya göre bu karışımların kompozisyonlarının birbirinden farklı olmasıdır.

Fenolik bileşenler en önemli doğal antioksidan kaynakları arasındadırlar. Yapılarında içerdikleri hidroksil grupları sayesinde işleme, depolama sırasında gıdaların lipid peroksidasyonu nedeniyle olan bozulmaları, radikal süpürme yeteneği sayesinde azalttıkları bilinir. Aynı zamanda insan vücudunda serbest radikaller nedeniyle meydana geldiği bilinen hastalıkların önlenmesinde de rol oynarlar (Şahin, 2013).

3.2. Toplam Flavonoid İçeriği

Marketlerde satılan poşet çayların toplam flavonoid içerikleri Tablo 5’de görülmektedir. Buna göre analizi yapılan poşet çayların toplam flavonoid içerikleri 3.54 -35.16 mg CE/g arasında

değişmektedir. Şahin (2013), çeşitli meyve çayları ile ilgili yaptığı çalışmada meyve çaylarının toplam flavonoid içeriklerini 1.7-36.81 mg CE/g aralığında bildirmiştir. Toplam fenolik bileşen içerikleriyle uyumlu olarak, en yüksek flavonoid bileşen içeriğine adaçayı örneklerinde en düşük toplam flavonoid bileşen içeriğine ise papatya çaylarında rastlanmaktadır. Flavonoid bileşenler fenoliklerin alt sınıfları arasında yer almaktadır. Toplam fenolik ve flavonoid değerlerinin birbiriyle örtüşmesi çalışmamızda kullanılan çaylarda bulunan fenoliklerin önemli bir kısmının flavonoidlerden oluştuğu şeklinde yorumlanabilir. Bitki çaylarının hazırlanış biçimi ile flavonoid miktarı birbiriyle ilişkilidir (Cavlak ve Yağmur, 2016).

Tablo 5. Poşet çayların toplam flavonoid bileşen içeriği

Örnek Adı	Konsantrasyon(mg CE/g)		
	Marka 1	Marka 2	Marka 3
Adaçayı	35.16 ± 1.26	23.13 ± 1.14	23.24 ± 0.24
M1MÇ1	23.23 ± 0.43	-	-
Böğürtlen	9.04 ± 0.16	7.15 ± 0.77	10.25 ± 0.16
Elma	7.03 ± 0.28	8.92 ± 0.90	8.64 ± 0.47
Ekinezya	-	19.79 ± 0.46	18.04 ± 0.16
M1MÇ2	22.03 ± 0.69	-	-
M1BÇ1	15.41 ± 0.84	-	-
M1BÇ2	19.42 ± 0.13	-	-
M1BÇ3	12.25 ± 2.02	-	-
M2BÇ1	-	8.00 ± 0.74	-
M1BÇ4	16.76 ± 0.79	-	-
Ihlamur	4.89 ± 0.25	5.32 ± 0.24	-
Kuşburnu	12.05 ± 0.19	12.46 ± 0.22	16.15 ± 0.16
M2MÇ1	-	8.67 ± 0.62	-
M2BÇ2	-	13.47 ± 1.41	-
Papatya	4.22 ± 1.11	3.54 ± 0.30	-
Rezene	9.35 ± 0.92	6.15 ± 0.46	5.38 ± 0.35
M3MÇ1	-	-	10.71 ± 0.25
Yeşil çay	20.94 ± 0.35	12.10 ± 0.54	13.97 ± 0.06
Zencefil Limon	9.42 ± 1.14	-	-

Not: - ile gösterilen sütunlardaki çay türü belirtilen markada üretilmemektedir. Bu nedenle analizi yapılamamıştır.

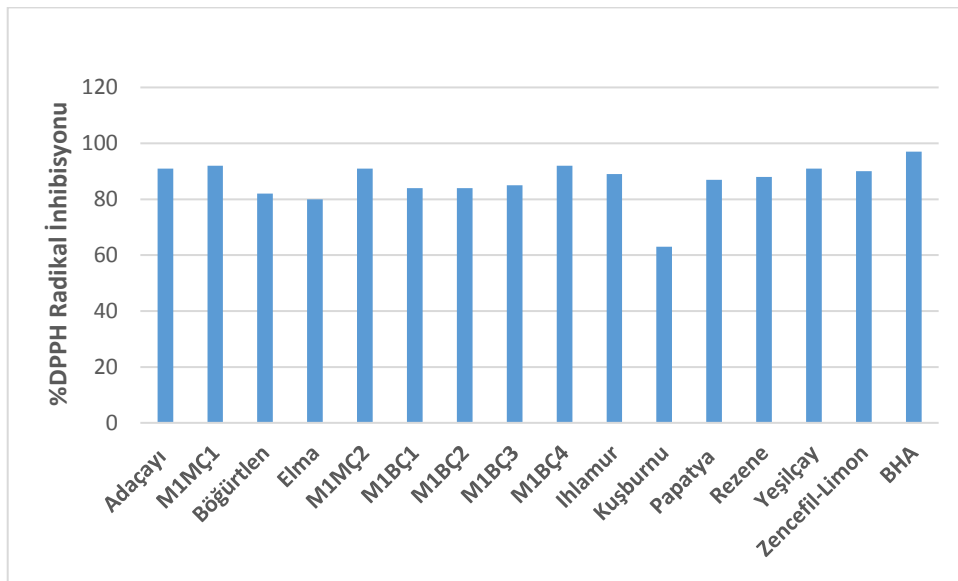
Kuşburnunda bulunan polifenolik bileşenler antosiyaninler, fenolik asitler ve flavonollerdir (Pérez-Ramírez ve ark., 2011, Sáyago-Ayerdi ve ark., 2014). Bu bileşenlerin yüksek antioksidan özellikleri sebebiyle sağlık üzerine olumlu etkileri bulunmaktadır (Sáyago-Ayerdi ve ark., 2014).

Aynı çayın farklı markalarda farklı flavonoid içeriğine sahip olması bitki veya meyvenin farklı toprak ve iklim şartlarına maruz kalmasından kaynaklı flavonoid kompozisyonunda farklılıklar göstermesiyle açıklanabilir.

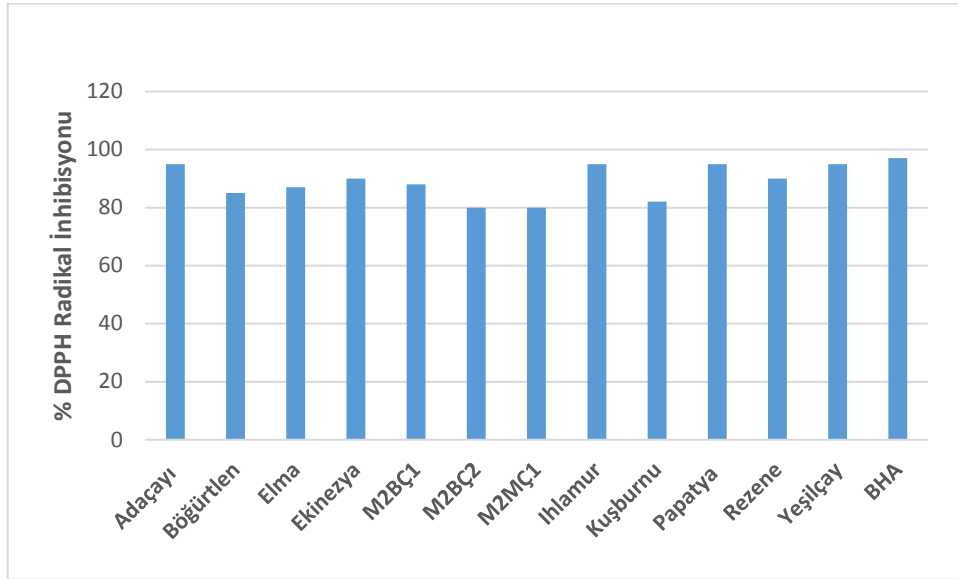
3.3. Antioksidan Aktivite Tayini

3.3.1. DPPH Radikali İnhibisyonu

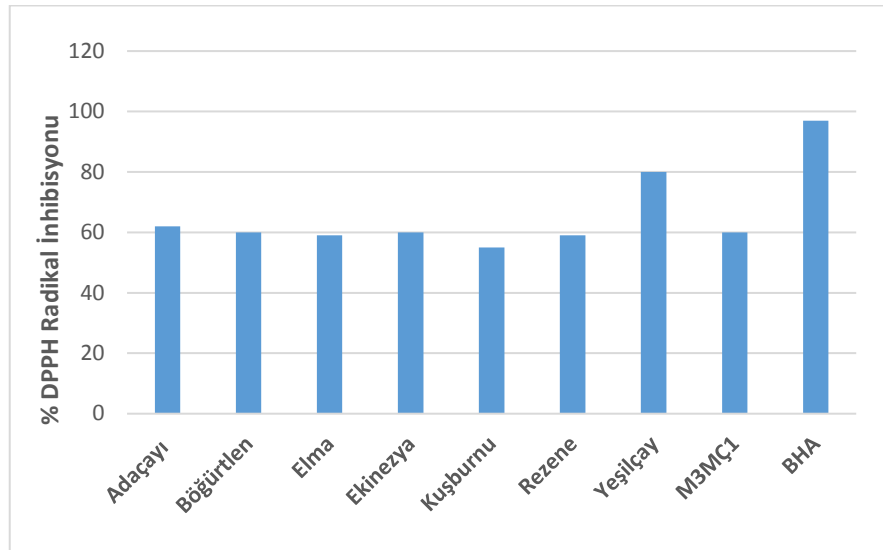
1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) radikali 517 nm’de absorbanı veren kararlı bir radikaldır ve antioksidanlar tarafından indirgenir. Bu indirgenme reaksiyonu kolaylıkla gerçekleştiğinden DPPH radikali inhibisyonu antioksidan aktivite tayininde sıklıkla kullanılan bir metottur (Brand-Williams, 1995). Marka 1, 2 ve 3’ün % DPPH radikali inhibisyonu sonuçları Şekil 1, 2, 3’te görülmektedir. Poşet çayların önemli oranda DPPH radikali inhibisyonu kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Marka 1’in % DPPH radikali inhibisyonu % 63-93 arasında bulunmuştur. Buna göre en düşük değer % 63 olarak kuşburnu çayında ölçülmüştür. En yüksek değer ise % 93 olarak meyve çayı karışımı olan M1MÇ1 çayında bulunmuştur. Marka 2’nin % DPPH radikal inhibisyon değerleri ise Marka 1’e göre daha yüksek olarak % 80-95 aralığında bulunmuştur. En düşük değer % 80 olarak M2BÇ2 için bulunurken en yüksek değer adaçayı, ıhlamur, yeşilçay ve papatya çaylarında % 95 olarak bulunmuştur.



Şekil 1. Marka 1’in % DPPH radikal inhibisyonu



Şekil 2. Marka 2'nin % DPPH radikal inhibisyonu



Şekil 3. Marka 3'ün % DPPH radikal inhibisyonu

Marka 3'te en yüksek DPPH radikal inhibisyonunu % 80 oranıyla yeşilçay gösterirken en düşük değer % 55 oranıyla kuşburnu çayı için bulunmuştur. Adaçayının değeri ise % 62 olarak belirlenmiştir. Adaçayının antioksidan özelliği içerdiği rosmarinik asit ve karnosik asitle ilişkilendirilmektedir (Cuvelier ve ark., 1994). Analizi yapılan tüm markalara ait çayların % DPPH radikal inhibisyonu sonuçları standart olarak kullanılan BHA'dan düşük bulunmuştur. Analizi yapılan tüm çay örneklerinde önemli ölçüde antioksidan aktivite bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar antioksidan aktivitenin sadece fenolik bileşenlerden değil bunun yanı sıra bitkilerde bulunan diğer biyoaktif bileşenlerden de kaynaklanabileceğini göstermektedir. Çaylarla ilgili yapılan bir araştırmada en yüksek antioksidan aktivite adaçayı için bulunmuştur (Ağagündüz, 2020). Yüce-Dursun (2017) çalışmasında ise en yüksek antioksidan aktiviteyi yeşil çay için bulmuştur. Bu sonuçlar

çalışmamızla benzerlik göstermektedir. Poşet çayların kullanımını pratik olduğundan günümüzde popülaritesi giderek artmaktadır. Bu nedenle bu çayların yüksek antioksidan kapasiteye sahip olmaları tüketimlerinin insan sağlığına da olumlu etkileri olduğunu gösterir.

3.3.2. İndirgeme Gücü Antioksidan Kapasitesi Tayini

İndirgeme gücü denemesi fenolik bileşenlerin elektron verebilme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Buna göre antioksidan aktivite belirlenmektedir. Bu metot da ortamdaki indirgen madde Fe^{3+} iyonlarını Fe^{2+} iyonlarına indirger ve $FeCl_3$ ilavesiyle oluşan Prusya mavisi rengindeki kompleksin absorbansı ölçülür. Yüksek absorbans değeri yüksek indirgeme gücü kapasitesinin göstergesidir.

Tablo 6. Marka 1, Marka 2 ve Marka 3'ün İndirgeme gücü sonuçları

Örnek Adı	ABS _{700nm}		
	Marka 1	Marka 2	Marka 3
Adaçayı	0.409	0.354	0.413
M1MÇ1	0.422	-	-
Böğürtlen	0.387	0.400	0.388
Elma	0.366	0.442	0.377
Ekinezya	-	0.437	0.388
M1MÇ2	0.413	-	-
M1BÇ1	0.383	-	-
M1BÇ2	0.413	-	-
M1BÇ3	0.382	-	-
M2BÇ1	-	0.323	-
M1BÇ4	0.418	-	-
Ihlamur	0.354	0.267	
Kuşburnu	0.437	0.427	0.456
M2MÇ1	-	0.374	-
M2BÇ2	-	0.391	-
Papatya	0.287	0.334	
Rezene	0.362	0.342	0.327
M3MÇ1	-	-	0.394
Yeşilçay	0.437	0.409	0.441
Zencefil Limon	0.354	-	-

Not: - ile gösterilen sütunlardaki çay belirtilen markada üretilmemektedir. Bu nedenle analizi yapılamamıştır.

Tüm markalara ait çayların indirgeme gücü sonuçları Tablo 6'da görülmektedir. Marka 1'in indirgeme gücü değeri en düşük papatya çayında 0.287, en yüksek ise kuşburnu çayında 0.437 olarak belirlenmiştir. Marka 2'nin indirgeme gücü değerleri 0.267-0.442 aralığında ölçülmüştür. Ihlamur çayı en düşük, elma çayı ise en yüksek değeri göstermiştir. Marka 3'ün indirgeme gücü değerleri diğer markalardan yüksek olarak 0.327-0.456 aralığında sırasıyla rezene ve kuşburnu çaylarında bulunmuştur.

3.4. İstatistiksel Analizler

Marka 1,2 ve 3'ün DPPH, toplam fenolik, toplam flavonoid ve indirgeme gücü değerleri arasındaki korelasyon Tablo 7'de gösterilmiştir. Marka 1'in DPPH ve toplam fenolik değerleri arasında korelasyon bulunmamıştır ($p>0.05$). DPPH ve toplam flavonoid değerleri arasında orta şiddette korelasyon ($r=0.567$) bulunurken, indirgeme gücü ile toplam fenolik değerleri arasında çok yüksek korelasyon ($r=0.899$), indirgeme gücü ile flavonoid içeriği arasında yüksek korelasyon ($r=0.729$) olduğu tespit edilmiştir.

Marka 2'nin DPPH değerleri toplam fenolik, toplam flavonoid ve indirgeme gücü değerleri ile korelasyon göstermezken ($p>0.05$), toplam fenolik ve flavonoid değerleri arasında çok yüksek korelasyon bulunmuştur ($r=0.907$). Toplam fenolik bileşen içeriğinin antioksidan aktiviteye katkısı yüksek olmakla birlikte bitkilerde bulunan karotenoid, vitamin ve uçucu yağların da önemli ölçüde etkisi olmaktadır (Şahin, 2013).

Marka 3'ün indirgeme gücü ve fenolik değerleri arasında yüksek korelasyon ($r=0.755$), fenolik ve flavonoid değerleri arasında çok yüksek korelasyon ($r=0.929$) olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7. Marka 1,2,3'e ait poşet çayların toplam fenolik, flavonoid, % DPPH ve indirgeme gücü değerleri korelasyonu

	DPPH	DPPH	Toplam	İndirgeme	İndirgeme
	Toplam Fenolik	Toplam Flavonoid	Fenolik Toplam Flavonoid	Gücü Toplam Fenolik	Gücü Toplam Flavonoid
Marka					
1	/	/	0.567	0.899	0.729
Marka					
2	/	/	0.907	/	/
Marka					
3	/	/	0.929	0.755	/

Bizim sonuçlarımıza benzer şekilde çeşitli bitki ekstraktlarının toplam fenolik bileşen içeriği ile antioksidan aktivitesi arasında korelasyon bulunmadığı literatürde bildirilmiştir (Kähkönen ve ark., 1999). Yine başka bir çalışmada flavonoid bileşen içeriği ve DPPH radikal inhibisyonu arasında düşük korelasyon bulunduğu bildirilmiş ve bunun flavonoidlerin hidrojen verme kapasiteleri alakalı olabileceği belirtilmiştir (Miliauskas ve ark., 2004). Bunun aksine başka bir çalışmada toplam fenolik bileşen içeriği ile indirgeme gücü arasında yüksek korelasyon olduğu belirtilmiştir (Hassas-Roudsari ve ark., 2009).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada marketlerde satılan günlük hayatlarımızda sıklıkla tükettiğimiz poşet çayların fenolik, flavonoid bileşen içeriği ve antioksidan aktivitesi araştırılmış ve birbirleriyle kıyaslanmıştır. Literatürde de yüksek antioksidan aktivite gösterdiği bildirilen adaçayı ve yeşil çayların poşet çaylarının da önemli ölçüde antioksidan aktiviteye sahip olduğu bulundu. Papatya, rezene, ıhlamur ve bunun yanı sıra çeşitli bitki-meyve karışımlarından oluşan poşet çayların fenolik ve flavonoid içerikleri düşük bulundu. Adaçayı ve karışım çayların radikal giderme aktiviteleri diğer çaylara göre yüksek bulundu. Marketlerde satılan bitki-meyve poşet çayları referans olarak kullanılan BHA ile kıyaslandığında önemli ölçüde antioksidan aktiviteye sahip olduğu bulundu. Çalışmamızda Türkiye’de marketlerde satılan farklı markalara ait toplam 36 farklı bitki-meyve çayı örneklerinde ilk defa bu kadar kapsamlı bir fenolik, flavonoid ve antioksidan çalışması yapılmıştır. İleriki çalışmalarla çaylarda bulunan biyoaktif bileşen profilleri analiz edilip bu sayede antioksidan aktiviteye sebep olan bileşenler belirlenebilir. İçerdikleri yüksek antioksidan aktiviteleri nedeniyle bitki ve meyve çaylarının kullanımının sağlık üzerine olumlu etkileri olduğu söylenebilir.

Yazarların Katkısı

Zeynep Kübra Menekşe deneysel kısımda, Burcu Marangoz istatistiksel verilerin değerlendirilmesi ve yazılması kısmında, Sibel Kahraman yayının deneysel tasarlama kısmında ve yazılmasında çalışmaya katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Ağagündüz D., (2020). Organik Çay İnfüzyonlarının Toplam Antioksidan ve Oksidan Kapasitelerinin Değerlendirilmesi, *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 48(2), 5-1.
- Akgun, A., Unver, A., (2001). Bitkisel çaylar. *Gıda Mühendisliği Dergisi*. 11 Aralık, 21-24.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M., Berset, C., (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, 28, 25-30.
- Cavlak, S., Yağmur, C., (2016). Bazı poşet çayların toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 34(4), 11-9.
- Cuvelier, M. E., Berset, C., Richard H.,(1994). *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 42 (3), 665–669.
- Hassas-Roudsari, M., Chang, P. R., Pegg, R. B., & Tyler, R. T., (2009). Antioxidant capacity of bioactives extracted from canola meal by subcritical water, ethanolic and hot water extraction. *Food Chemistry*, 114(2), 717–726.
- Kähkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J.-P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., & Heinonen, M., (1999). Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3954–3962.
- Miliauskas, G., Venskutonis, P. R., & Van Beek, T. A., (2004). Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. *Food Chemistry*, 85(2), 231–237.
- Oyaizu, M., (1986). Studies on Products of Browning Reactions: Antioxidative Activities of Product of Browning Reaction Prepared from Glucosamine. *Japan Journal of Nutrition*, 44, 307-315.
- Piljac-Žegarac, J., Valek, L., Stipčević, T. & Martinez, S., (2010). Electrochemical determination of antioxidant capacity of fruit tea infusions. *Food Chemistry*, 121, 820825.
- Pérez-Ramírez, I. F., Castaño-Tostado, E., Ramírez-De León, J. A., Rocha-Guzmán, N. E., & Reynoso-Camacho, R., (2015). Effect of stevia and citric acid on the stability of phenolic compounds and in vitro antioxidant and antidiabetic capacity of a roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) beverage. *Food Chemistry*, 172, 885–892.
- Shahidi, F., Naczki, M., (1995). *Food Phenolics, Chemistry, Effects, Applications*: Technomic Publishing Co, Lancaster, USA.
- Siatka, T., & Kašparová, M., (2010). Seasonal variation in total phenolic and flavonoid contents and DPPH scavenging activity of *Bellis perennis* L. flowers. *Molecules*, 15(12), 9450–9461.
- Singleton, V. L. and Rossi, J. A., Jr., (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16,144-158.
- Sahin, S., (2013). Evaluation of antioxidant properties and phenolic composition of fruit tea infusions. *Antioxidants*, 2, 206–215.
- Yüce-Dursun, B., (2017). Çeşitli bitki çaylarının monoamin oksidaz inhibisyonlarının ve antioksidan etkilerinin belirlenmesi. *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 18(2), 105-113.
- Zhishen, J., Mengcheng, T., Jianming, W., (1999). Research on antioxidant activity of flavonoids from natural materials, *Food Chemistry*, 64, 555-559.

Detecting Barriers Between Protected Areas to Restore Ecological Connectivity[†]

Huriye Simten SÜTÜNÇ

Abstract

Protected areas have two tasks on a global scale: First, to protect biodiversity and second, to ensure the continuity of ecosystem services. Identifying potential links between protected areas in a region and barriers between these links or restoration points is very important for the effective development and implementation of conservation strategies within the scope of biodiversity. In this study firstly, potential connectivity corridors between 10 different protected areas were determined to support the biological diversity in the Rize landscape, then the barriers that could block the ecological flows in these corridors were determined by using 100 m, 500 m, 300 m radii. Least Cost Path and Cost Weighted Distance methods were used for both analyses. The most suitable corridors have been identified between Kaçkar Mountains National Park-1st Degree Natural Protected Areas-Wildlife Protection and Development Area and Firtina Creek. Improvement scores were calculated by considering the radii determined for the barriers. As a result, the highest improvement scores at 100 m, 500 m 300 m radii were calculated as 21.1, 4.49, and 7.0, respectively, and according to these scores, it showed that there were barriers between Karadere, Handüzü Nature Park, Uzungöl Special Environmental Protection Area and Kaçkar Mountains National Park. The method used in this study is important in terms of generating protection strategies for protected areas in the Rize landscape. The results of this study will guide not only protected areas in Rize landscape, but also conservation priority planning studies.

Keywords: Landscape connectivity, Protected areas, Barriers, Restoration opportunities, Improvement score, Biodiversity.

Ekolojik Bağlantılılığı İyileştirmek İçin Korunan Alanlar Arasındaki Bariyerlerin Belirlenmesi

Öz

Korunan alanların küresel ölçekte iki görevi vardır: Birincisi, biyolojik çeşitliliği korumak ve ikincisi, ekosistem servislerinin devamlılığını sağlamak. Bir bölgedeki korunan alanların birbirleri arasındaki potansiyel bağlantıların ve bu bağlantılar arasındaki engellerin ya da restorasyon noktalarının belirlenmesi, biyolojik çeşitlilik kapsamında koruma stratejilerinin etkin bir şekilde geliştirilmesi ve uygulanması açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada, Rize peyzajındaki biyolojik çeşitliliği desteklemek için önce, 10 farklı korunan alan arasındaki potansiyel bağlantı koridorları belirlenmiş, sonra bu koridorlardaki ekolojik akışları engelleyebilecek bariyerler 100 m, 500 m ve 300 m'lik tarama yarıçapları kullanılarak tespit edilmiştir. Her iki analiz için Least Cost Path ve Cost Weighted Distance yöntemleri kullanılmıştır. En uygun koridorlar, Kaçkar Dağları Milli Parkı-1. Derece Doğal Sit Alanları-Yaban Hayatı Koruma ve Geliştirme Sahası ile Firtina Deresi arasında tespit edilmiştir. Bariyerler için belirlenen tarama yarıçapları dikkate alınarak iyileştirme puanları hesaplanmıştır. Sonuçta, 100 m, 500 m ve 300 m'lik yarıçaplarda en yüksek iyileştirme puanları sırasıyla 21.1, 4.49 ve 7.0 olarak hesaplanmış ve bu puanlara göre Karadere, Handüzü Tabiat Parkı, Uzungöl Özel Çevre Koruma Alanı ve Kaçkar Dağları Milli Parkı arasında bariyerlerin olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan yöntem, Rize peyzajındaki korunan alanlar için koruma stratejileri üretmek açısından önemlidir. Bu çalışmanın sonuçları sadece Rize peyzajındaki korunan alanlar için değil, öncelikli planlama çalışmalarında da yönlendirici olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Peyzaj bağlantılılığı, Korunan alanlar, Bariyerler, Restorasyon fırsatları, İyileştirme puanı, Biyoçeşitlilik.

[†]This study was presented as abstract at 2nd International Symposium on Biodiversity Research, Rize, Turkey, 18-20 November 2020

1. Introduction

Protected areas play a critical role in protecting biodiversity. Well-planned, and managed protected areas help maintain ecosystem services by effectively protecting species and ecosystems. Connectivity of protected areas is a necessity for ecological and evolutionary processes (gene flow, migration, species movement, etc.) (Bingham et al., 2019; Castillo et al., 2020; Saura et al., 2018). All these processes are essential for all species facing climatic and environmental changes that increasingly transform and disintegrate landscapes. Therefore, ensuring the connectivity between protected areas is a fundamental problem for the effective protection and management of biological diversity (Corrigan et al., 2018; Jalkanen, Toivonen, & Moilanen, 2020; Santini, Saura, & Rondinini, 2016; Stewart, Darlington, Volpe, McAdie, & Fisher, 2019).

The term barrier is defined as a landscape feature that prevents movement between ecologically important areas and whose removal will increase the movement potential between these areas (Carroll, McRae, & Brookes, 2012; Panzacchi et al., 2016). Barriers can be man-made (roads, etc.) or natural (rivers, streams, canyons, etc.) and, unlike corridors, it has the feature of blocking movement and ecological flow. As it is the case in other ecological situations, what constitutes a barrier to species and habitats may differ (Taylor, Fahrig, Henein, & Merriam, 1993; Tischendorf & Fahrig, 2000). Identifying barriers that exist along corridors that enable the movement of species is an integral part of corridor/linkage analysis. Knowing where barriers have the greatest impact will help practitioners how to invest in what protection resources to maintain and improve connections. For example, it may be more appropriate to restore a barrier that blocks the movement corridor across public land than to permanently maintain a functioning corridor that runs through private land (Baldwin, Perkl, Trombulak, & Burwell, 2010). Analysing such risks and gains will be necessary to integrate 1st, link restoration into systematic conservation-planning analysis aimed at improving conservation investments (Margules & Pressey, 2000; Wilson et al., 2007). 2nd, barrier analysis can reveal risk-acquisition situations, allowing practitioners to distinguish a land according to its characteristics, directing the work to be done to more appropriate action points.

In this study, potential corridors between 10 different protected areas in the Rize landscape and barriers that could prevent the movement of species along these corridors were analysed. Linkage Mapper programme (McRae & Kavanagh, 2011) was used to identify links/corridors between protected areas. The programme integrates Least-Cost-Path (LCP) and Cost-Weighted-Distance (CWD) methods with core area data and resistance maps, calculates the least costly distances between existing core areas and determines connectivity corridors. Barriers between corridors connecting protected areas are identified with the Barrier Mapper programme (McRae, Hall, Beier, & Theobald, 2012). The programme obtains barrier effect or restoration improvement scores for a link by

estimating reductions in the least-cost-distance with the lowest cumulative cost of movement between the respective core pair. It uses different scan radii to calculate these scores. Where the improvement score is maximum, removing the barrier will re-route the best course of action, for example by building a wildlife crossing structure. In the study in question, 100 m, 500 m, and 300 m radius values were used to determine the barriers between protected areas. As a result, the highest improvement scores at 100 m, 500 m, and 300 m radii were calculated as 21.1, 4.49, and 7.0, respectively. It has been determined that there are barriers between Kaçkar Mountains National Park, Uzungöl Special Environmental Protection Area (SEPA) in the southwest, Karadere and Handüzü Nature Park. At the same time, the LCP values of the links between these areas are also very high. High LCP means low connectivity. The method used in this study is important for generating conservation strategies for protected areas in the Rize landscape. The results of this study will guide not only protected areas in the Rize landscape but also conservation priority planning studies.

2. Materials and Methods

2.1. Material

Rize is located in the Eastern Black Sea Region of Turkey, at 41.0255 north, and 40.5177 south latitudes (Figure 1). In this study, honey production forest, gene protection areas, seed stands, natural protected areas, nature parks, natural areas, national park, wildlife protection and development areas, and SEPA within the provincial borders are evaluated within the scope of the protected areas. The protected areas selected for barrier analysis are shown in Figure 2.

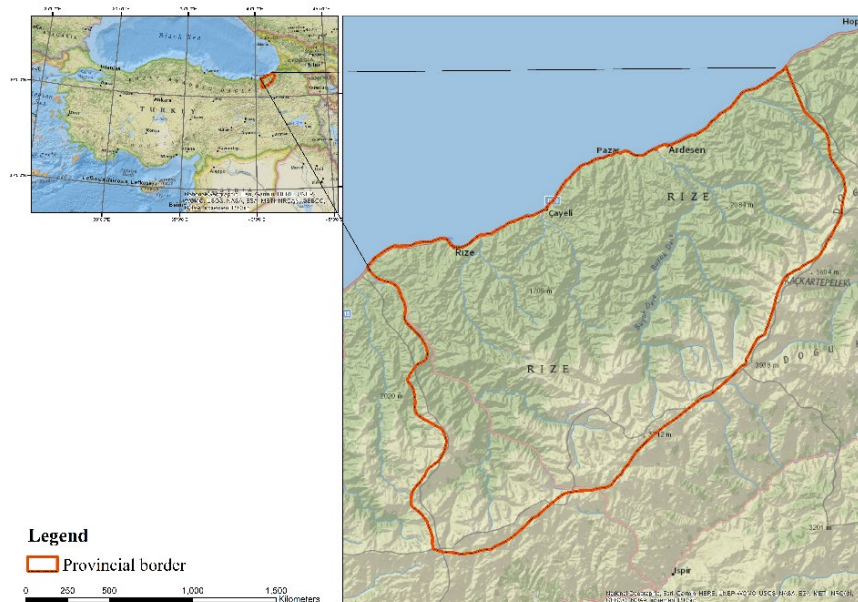


Figure 1. Geo-location of Rize.

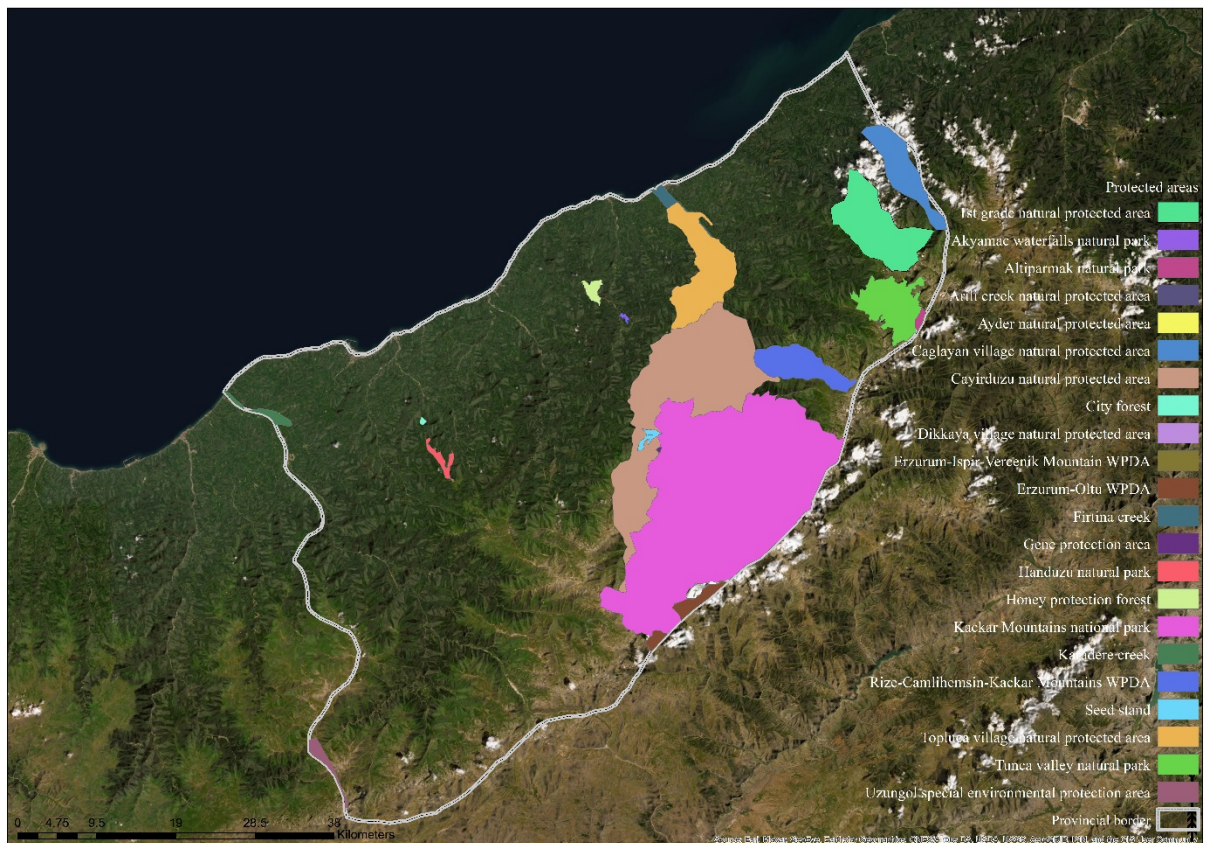


Figure 2. Protected areas of Rize.

2.2. Methods

Barriers are areas where landscape features inhibit wildlife movement between core areas and habitats. For barrier analysis, it is essential to determine the corridors first. The LCP analysis has been performed in order to maintain connectivity and prioritise important areas in this regard (Adriaensen et al., 2003; Carroll et al., 2012; Knaapen, Scheffer, & Harms, 1992; Singleton, Gaines, & Lehmkuhl, 2002). Linkage Mapper programme developed by McRae and Kavanagh (2011) was used for the corridor analysis. In the first step of the method, core area data -protected areas are defined as core areas in this study- and resistance map is used as input. Resistance surfaces in the resistance map represent the difficulty for wildlife movement. Energy cost or risk of death associated with movement along each pixel (Zeller, McGarigal, & Whiteley, 2012). The LCP methods used to create corridors create a raster of CWD values by calculating the CWD of all pixels to the source area. Combining CWD raster obtained from the distance between the two areas, a corridor is created that shows the paths with the lowest cumulative movement cost (Adriaensen et al., 2003). The lowest value of the corridor raster is the LCP, this represents the cumulative resistance encountered when moving along the path best suited from one location to another and is considered a common insulation measure for the areas concerned (Chardon, Adriaensen, & Matthysen, 2003; Cushman, McKelvey, Hayden, &

Schwartz, 2006; Graham, 2001; Schwartz et al., 2009). Barrier analysis was carried out in conjunction with the method used for corridor analysis. For this, the Barrier Mapper programme developed by (McRae et al., 2012) was used. In addition to the inputs used for corridor analysis, the programme asks the user to specify a scan radius. The lower the LCP values at the nodes where the most suitable corridor between the patches/core areas is connected in the previous stage, the lower resistance values will be. In a landscape, systematically low measurement of LCP values within the specified scanning radii will ensure the determination of the areas that will provide the most gain at the lowest cost of the restoration. The lowest CWD between each protected area, which is the subject of this study, were calculated by determining the scanning radii of 100 m, 500 m, and 300 m. Then, the cumulative resistance between the areas within the scanning radius was calculated and the lowest CWD values were added to this cumulative resistance (McRae et al., 2012). As a result of this calculation, improvement scores were calculated. Removing the barriers in the places where the improvement score is the highest provides the re-orientation of the connectivity between the two areas.

3. Findings and Discussion

3.1. Landscape Connectivity Analysis

LCP and CWD values measured across protected areas determine the basis of the corridor connections. Low LCP (path where least resistance accumulates) value means easier movement and ecological flow for the species. Connections and corridors created by calculating CWD and LCP values using the Linkage Mapper programme (McRae & Kavanagh, 2011) are shown in Figure 3. The CWD value between Kaçkar Mountains National Park – Çayırüzü 1st Degree Natural Protected Area and Arılı Stream 1st Degree Natural Protected Area and Erzurum-Oltu Wildlife Development Area – Arılı Stream 1st Degree Natural Protected Area (10 m). The cumulative resistance in these areas is very low and seems quite suitable for the wildlife corridor. Cumulative resistance has been calculated the most among Karadere – Uzungöl SEPA – Çayırüzü 1st Degree Natural Protected Area. The links between these areas pose a risk for the movement of the species. The areas seen in pink (108.684 m), in the raster CWD map created with the calculations are areas that are impossible in terms of connectivity and are at risk of death for the movement of the species. The same result can be seen in the LCP map. The red coloured areas (186.819 m) on the relevant map indicate the risky areas for corridor formation. Areas with a value of 0 (zero) in both maps are potential corridors where links can be created. LCP values also support CWD values. LCP values between Karadere – Uzungöl SEPA – Kaçkar Mountains National Park were calculated as 48.250 m and 41.344 m, respectively. The links between these areas cover the riskiest paths for species movement. The links where the

movement will be the easiest and the most risk-free are calculated between the National Park – Natural Protected Areas – Wetlands – Wildlife Development Areas. LCP values between these areas are 10 m.

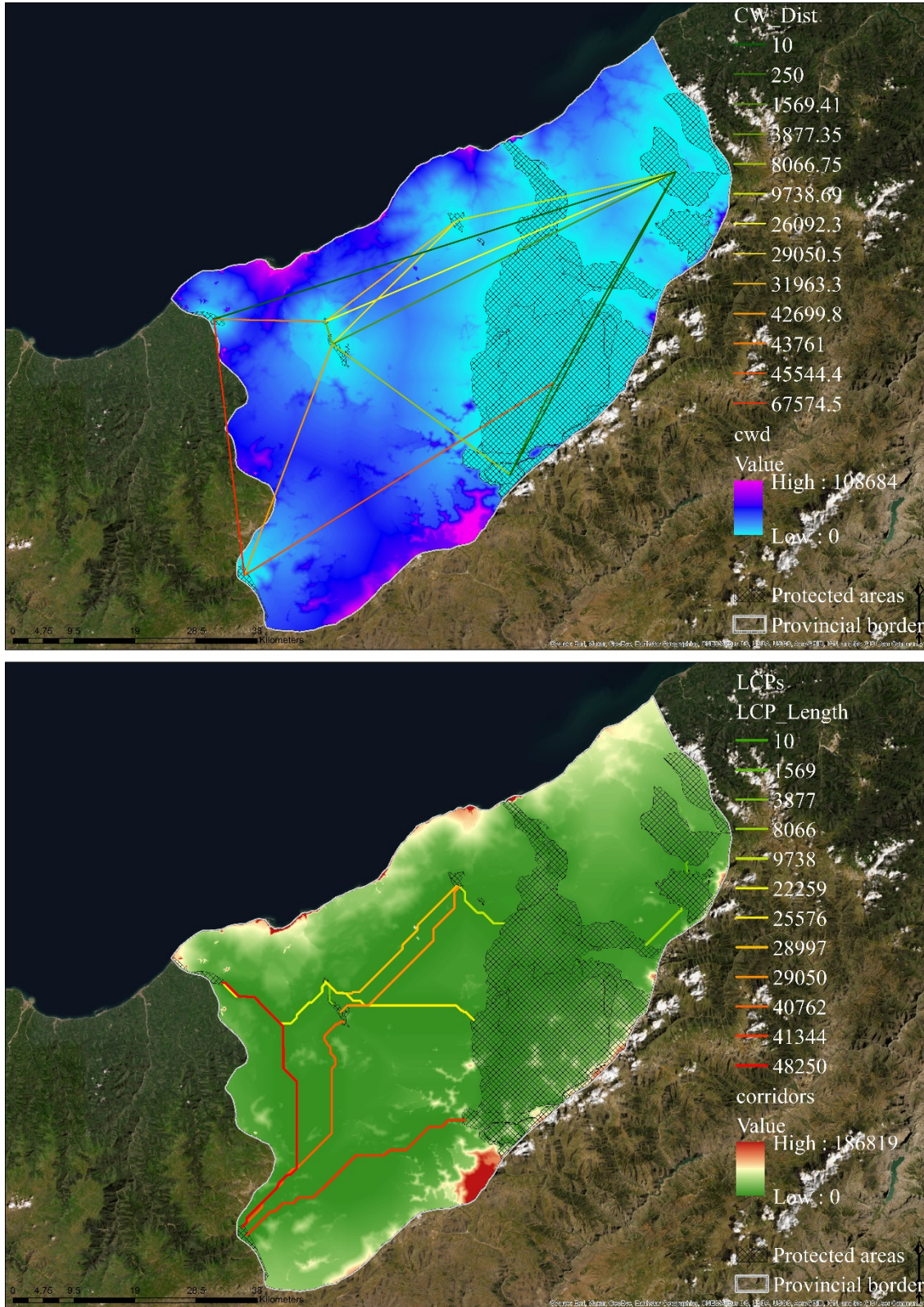


Figure 3. CWD and LCP values of protected areas, respectively.

The results of this study regarding the connectivity of the landscape reveal that the cumulative resistance of the corridors between the interlocking protected areas is less and the connectivity value is higher. In the concept of connectivity, the functional link between populations is facilitated while structurally similar patches and habitats are connected to each other (Stewart et al., 2019). Calculation of LCP and CWD values shows to what extent the resistances along the corridor can affect the ecological flow (McRae & Kavanagh, 2011). LCP and CWD values calculated for National Park, 1st Degree Natural Protected Areas, Wetland, and Wildlife Development Area show the shortest corridor that can be created between the areas, the smoothest ecological flow and therefore the easiest connection. The further the fields are from each other and the more structures that serve as stepping stones are missing, the more difficult the movement and flow of species will be (Figure 4).

The distance and cumulative resistance between the Wetland, SEPA, and 1st Degree Natural Protected Area is the highest. Stepping stones are structures by which species can move short distances between patches found in the landscape matrix. Species moving in a matrix without a stepping stone will travel longer along the matrix and face greater risk (Forman, 1995; Stewart et al., 2019). When the connectivity between protected areas in the study area is examined, it has been revealed that the connection between the protected areas is more easily established due to the existence of structures whose boundaries are within each other and serve as stepping stones.

On the other hand, the connection between the protected areas, where the distance between them and therefore the cumulative resistance is high, was weak. It can be counted among the results that a single protected area in a matrix has little effect on landscape connectivity. Ensuring the continuity and therefore the ecological integrity of protected areas is critical for species to establish connections in the landscape to support biological diversity (Castillo et al., 2020; Jalkanen et al., 2020; Santini et al., 2016; Saura et al., 2018).

Another factor affecting the connectivity between protected areas is land cover/land use (Tesfaw et al., 2018). When the map in Figure 5 is examined, it is seen that the land cover/land use type with the best connecting protected areas is forest matrix (coniferous, broad-leaved and mixed). Transitional woodland-shrub, pastures, fruit trees and berry plantations, and agricultural areas have negatively affected the potential corridor to be created between the fields in areas of distance.



Figure 4. LCP and CWD values for protected areas, respectively.

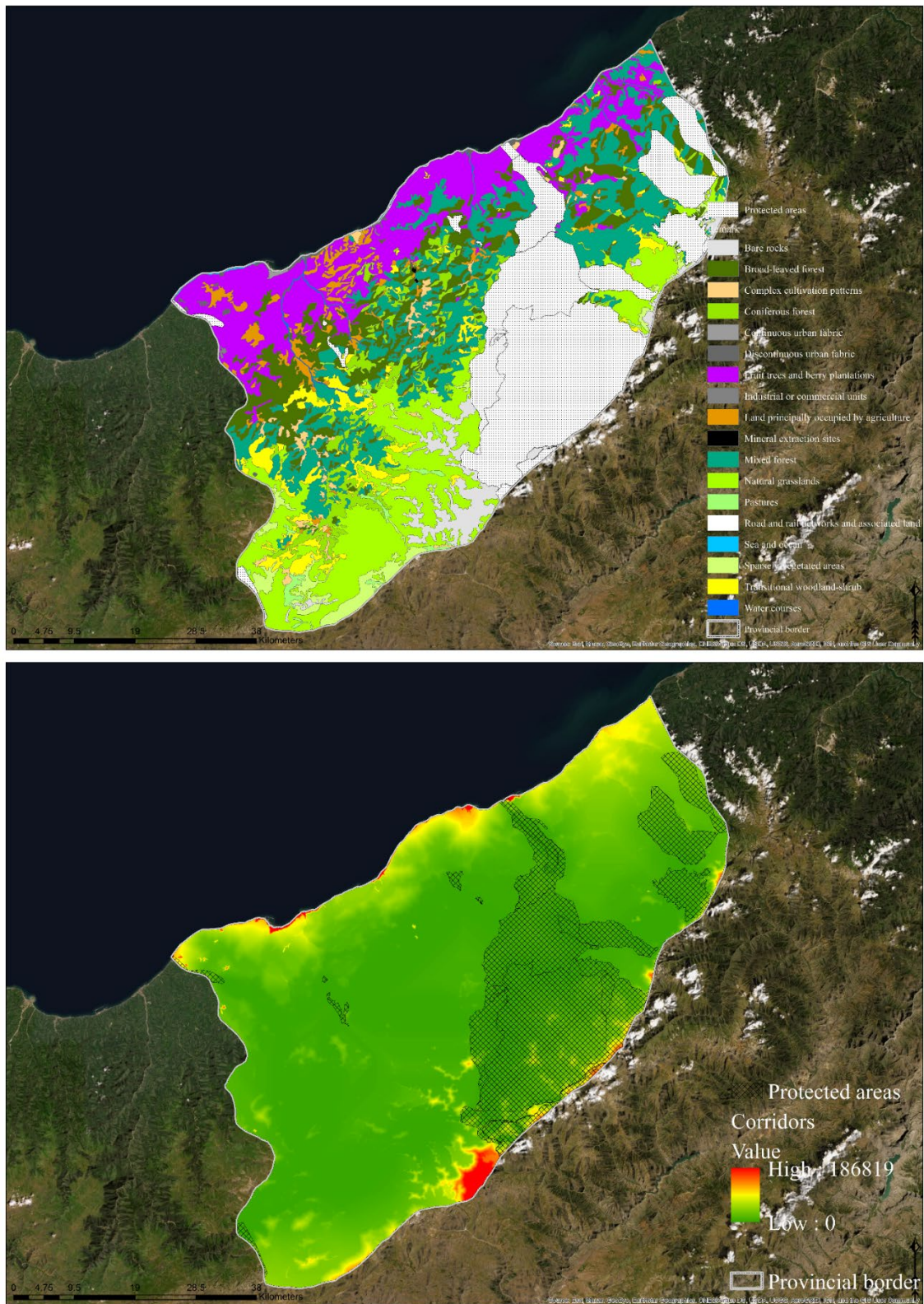


Figure 5. Land use/land cover and connectivity corridors between protected areas.

3.2. Barrier Analysis

Barrier is a landscape feature that prevents movement between ecologically important areas and its removal will increase the movement potential between these areas. Barrier means the opposite of corridors. Scanning radii of 100 m, 500 m, and 300 m were created in order to determine the barriers between the protected areas selected for analysis. The improvement scores were calculated to include both the centre of the resistive pixel and the scan radius according to the LCP values at each radius. It was observed that barriers were formed in the southwest of Kaçkar Mountains National Park, in the northeast and west of Handüzü Nature Park in a scanning radius of 100 m. The highest improvement score for this scan radius is calculated as 21. Improvement score in the same scanning radius compared to the LCP value is 0.1% as a percentage.

In the calculation in which the scanning radius was selected as 300 m, barriers were found in the southeast of Karadere, southeast of Kaçkar Mountains National Park, and east and west of Handüzü Nature Park. In this scanning radius, the improvement score is 7.0 and as a percentage, it is 0.02%.

In the case the radius is 500 m, it is seen that the barrier calculations made with a radius of 300 m gain precision. The barriers between Karadere, Handüzü Nature Park, and Kaçkar Mountains National Park have become quite effective. In addition to these, it was revealed that barriers were formed between Akyamaç Waterfall Nature Park and Honey Production Forest. The highest improvement score in this radius was 4.49, the percentage reflection of this score on the LCP value was 0.01%. The status of the barriers between the protected areas in the scanning LCP value was 0.01%. The status of the barriers between the protected areas in the scanning radii of 100 m, 300 m, and 500 m and the LCP values between the protected areas are shown in Figure 6.

The results of the barrier analysis of this study showed that there are barriers and new barriers between Kaçkar Mountains National Park, Handüzü Nature Park, Karadere and Uzungöl SEPA. It is noteworthy that the barriers especially follow the streams and river lines. It can be concluded that the negative effects caused by the Hydroelectric Power Plant (HEPP) projects, especially in the Black Sea Region, show itself as a barrier between the protected areas in Rize (Figure 7).

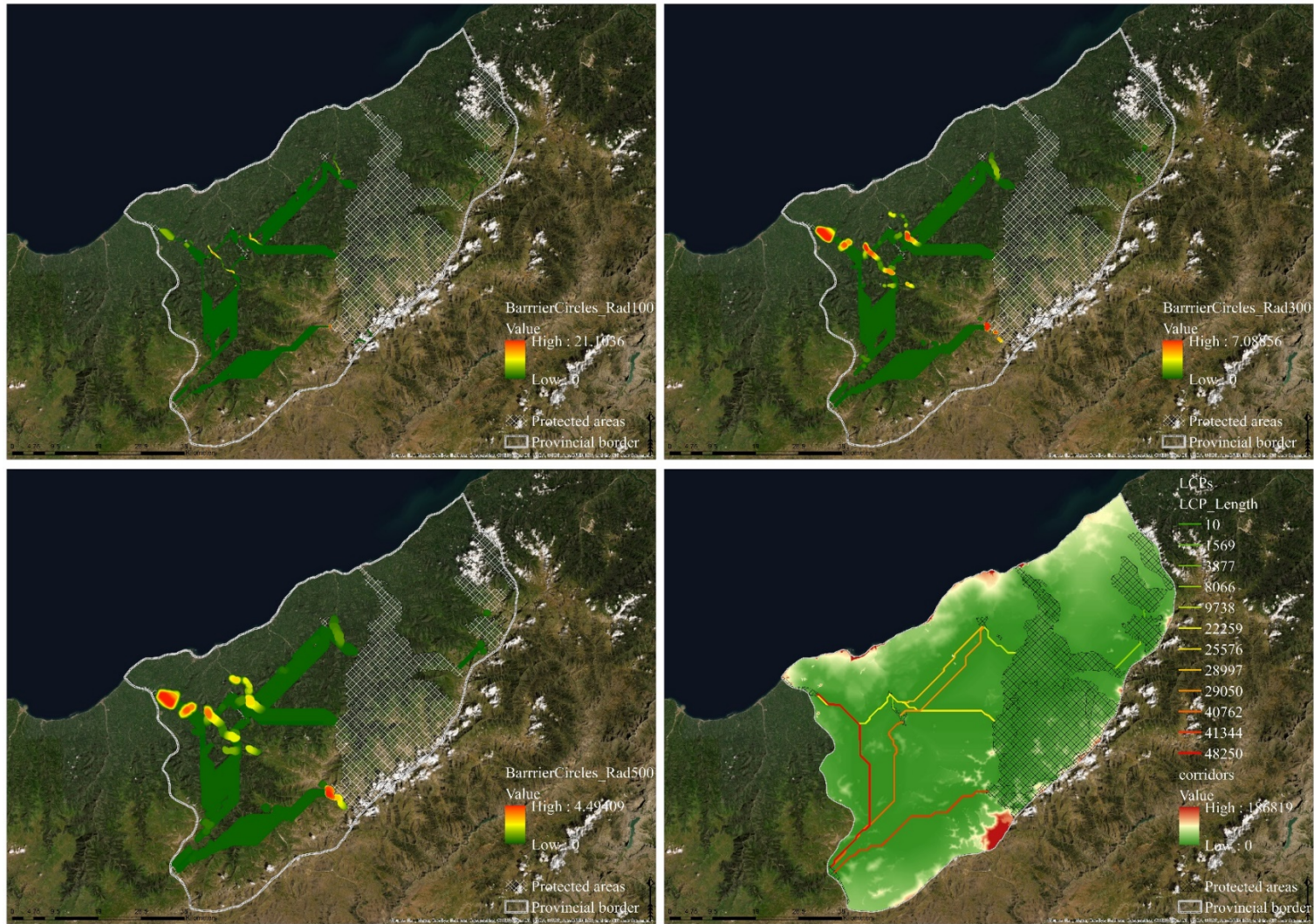
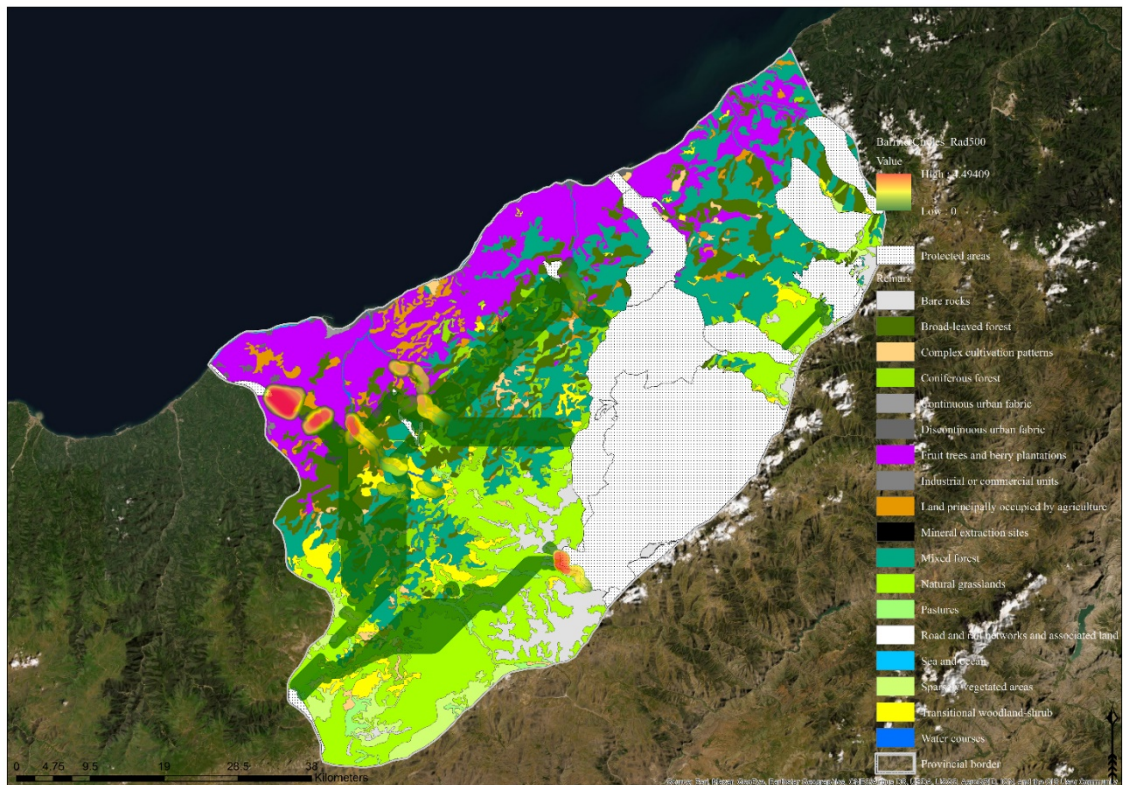
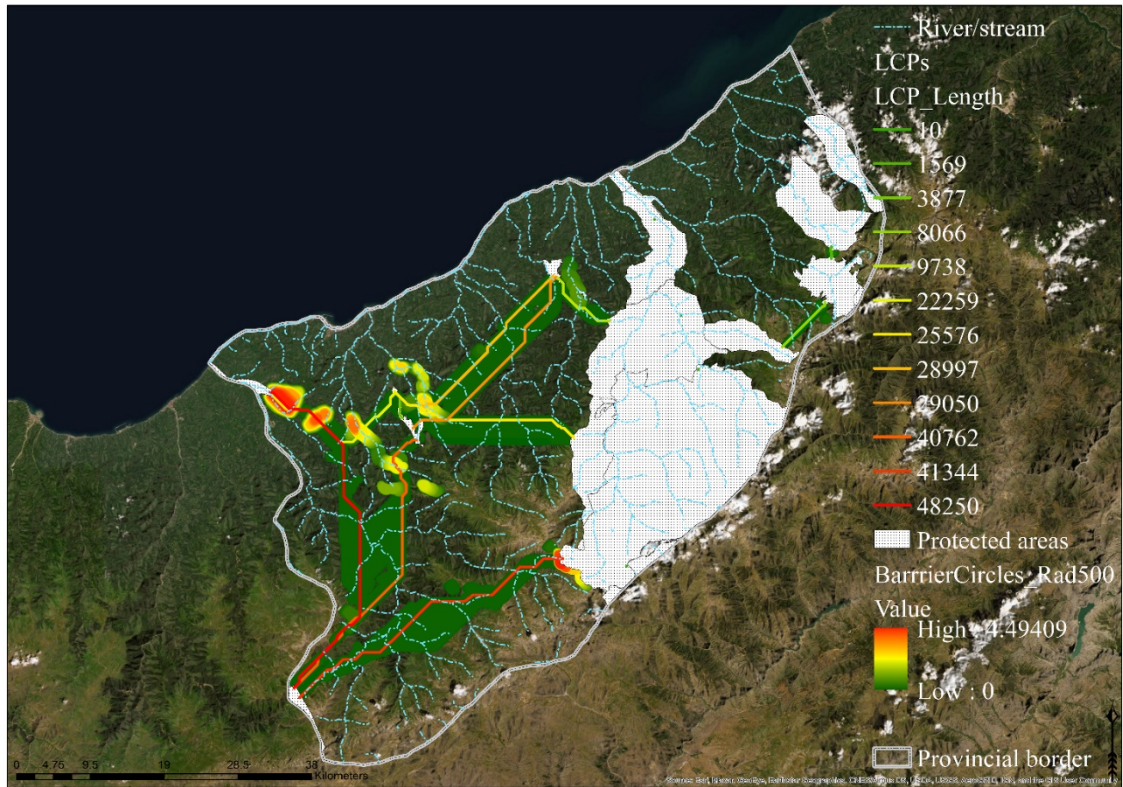


Figure 6. Land use/land cover and connectivity corridors between protected areas.



As long as the natural system interacts with each other, it is in balance. One or more barrier effects can be mentioned at the points where the interaction is interrupted. In addition, these barriers can be either natural or man-made (McRae et al., 2012). On the other hand, there was no restrictive effect among the natural sites in the east of Rize. Although barrier literally refers to a barrier, its use

for landscape refers to areas that make the passage of wildlife difficult, but where the ecological flow will be the best when restored. Therefore, the barrier areas analysed in the Rize landscape are areas where energy, material, etc. flows between species will be best when an ecological restoration applications are made. Identifying these areas shows how to increase the protection options available to practitioners, provide a better understanding of analysis products and result in more robust conservation plans. The most important result of the analysis is that a new corridor has been formed between Akyamaç Waterfall Nature Park, Honey Production Forest, and Çayırüzü 1st Degree Natural Site. This is an important consequence because organisms/species rarely achieve movement using a single link, and the extra linkages help ensure sustained connectivity in the face of unpredictable environmental changes (McRae, Dickson, Keitt, & Shah, 2008; Pinto & Keitt, 2009). The analysis also, showed that maintaining the link between protected areas and conservation strategies need not be limited to a small part of the landscape, opens much more space for actions that can preserve or improve links, and that a balance between different conservation strategies and objective can be achieved.

4. Conclusions and Recommendations

From the moment it started to exist until today and in the future, the human has prioritised and will keep its own needs in order to survive. The depletion of natural resources on a global scale and the decrease in biological diversity also support this idea. The rapidly decreasing natural vegetation, increasing intensive land uses cause the loss of landscape connectivity necessary for the continuation of wildlife and biodiversity and manifests itself as an element of pressure in landscape. Hence, restoring connectivity is important to maintain the system and to support biodiversity. Protected areas are areas where biological diversity is found in the widest sense. On the other hand, just conducting connectivity analysis is not enough to rebuild ecosystem functioning. An existing barrier (man-made or natural) between corridors will also disrupt the continuity of the system.

In this study, potential landscape connectivity corridors between protected areas in the Rize landscape and possible barriers in these corridors were determined. In addition to its negative meaning as “obstacle”, the term barrier has taken its place in this analysis as the structure that increases the restoration opportunities at the point where it is removed and the ecological flow in the corridor connectivity will be optimised. In the landscape of Rize, it is noteworthy that there are barriers along the stream/river structures that connect the protected areas and functions as natural corridors. This is thought to be due to the increasing construction of HEPP structures in recent years and the changing land cover/land uses. Making the blockages at the barrier points re-permeable by taking effective measures such as ecological restoration will mean that the whole system working together will regain

its functionality. On the other hand, the system also tended to create different connections in order to keep itself in balance. The formation of a new corridor between Akyamaç Waterfall Nature Park, Honey Production Forest and Çayırdüzü 1st Degree Natural Site is an example. It is a fact that the strategies implemented regarding protected areas, whose protection is guaranteed by agreements made at both national and international levels, are not sufficient on a global scale. Actively, including the decisions with protection priority in the legal and administrative processes of the countries and measuring the success of the implementations with an effective control mechanism will bring positive results in terms of protected areas and biodiversity.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Adriaensen, F., Chardon, J. P., De Blust, G., Swinnen, E., Villalba, S., Gulinck, H., & Matthysen, E. (2003). The application of 'least-cost' modelling as a functional landscape model. *Landscape and Urban Planning*, 64(4), 233-247. doi:[https://doi.org/10.1016/S0169-2046\(02\)00242-6](https://doi.org/10.1016/S0169-2046(02)00242-6)
- Baldwin, R. F., Perkl, R. M., Trombulak, S. C., & Burwell, W. B. (2010). Modeling Ecoregional Connectivity. In S. C. Trombulak & R. F. Baldwin (Eds.), *Landscape-scale Conservation Planning* (pp. 349-367). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Bingham, H. C., Juffe Bignoli, D., Lewis, E., MacSharry, B., Burgess, N. D., Visconti, P., . . . Kingston, N. (2019). Sixty years of tracking conservation progress using the World Database on Protected Areas. *Nature Ecology & Evolution*, 3(5), 737-743. doi:10.1038/s41559-019-0869-3
- Carroll, C., McRae, B. H., & Brookes, A. (2012). Use of linkage mapping and centrality analysis across habitat gradients to conserve connectivity of Gray wolf populations in Western North America. *Conservation Biology*, 26(1), 78-87.
- Castillo, L. S., Correa Ayram, C. A., Matallana Tobón, C. L., Corzo, G., Areiza, A., González-M.R., . . . Godínez-Gómez, O. (2020). Connectivity of protected areas: Effect of human pressure and subnational contributions in the ecoregions of tropical Andean Countries. *Land*, 9(8), 239. Retrieved from <https://www.mdpi.com/2073-445X/9/8/239>
- Chardon, J. P., Adriaensen, F., & Matthysen, E. (2003). Incorporating landscape elements into a connectivity measure: a case study for the Speckled wood butterfly (*Pararge aegeria* L.). *Landscape Ecology*, 18(6), 561-573. doi:10.1023/A:1026062530600

- Corrigan, C., Bingham, H., Shi, Y., Lewis, E., Chauvenet, A., & Kingston, N. (2018). Quantifying the contribution to biodiversity conservation of protected areas governed by indigenous peoples and local communities. *Biological Conservation*, 227, 403-412. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biocon.2018.09.007>
- Cushman, S. A., McKelvey, K. S., Hayden, J., & Schwartz, M. K. (2006). Gene flow in complex landscapes: testing multiple hypotheses with causal modeling. *The American Naturalist*, 168(4), 486-499. doi:10.1086/506976
- Forman, R. T. T. (1995). *Land mosaics : The Ecology of Landscapes and Regions* Cambridge ; New York: Cambridge University Press.
- Graham, C. H. (2001). Factors influencing movement patterns of Keel-Billed Toucans in a fragmented tropical landscape in Southern Mexico. *Conservation Biology*, 15(6), 1789-1798. Retrieved from <http://www.jstor.org/stable/3061279>
- Jalkanen, J., Toivonen, T., & Moilanen, A. (2020). Identification of ecological networks for land-use planning with spatial conservation prioritization. *Landscape Ecology*, 35(2), 353-371. doi:10.1007/s10980-019-00950-4
- Knaapen, J. P., Scheffer, M., & Harms, B. (1992). Estimating habitat isolation in landscape planning. *Landscape and Urban Planning*, 23(1), 1-16. doi:[https://doi.org/10.1016/0169-2046\(92\)90060-D](https://doi.org/10.1016/0169-2046(92)90060-D)
- Margules, C. R., & Pressey, R. L. (2000). Systematic conservation planning. *Nature*, 405(6783), 243-253. doi:10.1038/35012251
- McRae, B. H., Dickson, B. G., Keitt, T. H., & Shah, V. B. (2008). Using circuit theory to model connectivity in ecology, evolution, and conservation. *Ecology*, 89(10), 2712-2724. doi:10.1890/07-1861.1
- McRae, B. H., Hall, S. A., Beier, P., & Theobald, D. M. (2012). Where to restore ecological connectivity? Detecting barriers and quantifying restoration benefits. *PLOS ONE*, 7(12), e52604. doi:10.1371/journal.pone.0052604
- McRae, B. H., & Kavanagh, D. M. (2011). Linkage Mapper Connectivity Analysis Software. Retrieved from <http://www.circuitscape.org/linkagemapper>.
- Panzacchi, M., Van Moorter, B., Strand, O., Saerens, M., Kivimäki, I., St. Clair, C. C., . . . Boitani, L. (2016). Predicting the continuum between corridors and barriers to animal movements using Step Selection Functions and Randomized Shortest Paths. *Journal of Animal Ecology*, 85(1), 32-42. doi:10.1111/1365-2656.12386
- Pinto, N., & Keitt, T. H. (2009). Beyond the least-cost path: evaluating corridor redundancy using a graph-theoretic approach. *Landscape Ecology*, 24(2), 253-266. doi:10.1007/s10980-008-9303-y
- Santini, L., Saura, S., & Rondinini, C. (2016). Connectivity of the global network of protected areas. *Diversity and Distributions*, 22(2), 199-211. doi:10.1111/ddi.12390
- Saura, S., Bertzky, B., Bastin, L., Battistella, L., Mandrici, A., & Dubois, G. (2018). Protected area connectivity: Shortfalls in global targets and country-level priorities. *Biological Conservation*, 219, 53-67. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biocon.2017.12.020>
- Schwartz, M. K., Copeland, J. P., Anderson, N. J., Squires, J. R., Inman, R. M., McKelvey, K. S., . . . Cushman, S. A. (2009). Wolverine gene flow across a narrow climatic niche. *Ecology*, 90(11), 3222-3232. doi:10.1890/08-1287.1
- Singleton, P. H., Gaines, W., & Lehmkuhl, J. (2002). *Landscape permeability for large carnivores in Washington: a geographic information system weighted-distance and least-cost corridor assessment*.
- Stewart, F. E. C., Darlington, S., Volpe, J. P., McAdie, M., & Fisher, J. T. (2019). Corridors best facilitate functional connectivity across a protected area network. *Scientific Reports*, 9(1), 10852. doi:10.1038/s41598-019-47067-x
- Taylor, P. D., Fahrig, L., Henein, K., & Merriam, G. (1993). Connectivity is a vital element of landscape structure. *Oikos*, 68, 571-573.
- Tesfaw, A. T., Pfaff, A., Golden Kroner, R. E., Qin, S., Medeiros, R., & Mascia, M. B. (2018). Land-use and land-cover change shape the sustainability and impacts of protected areas. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(9), 2084-2089. doi:10.1073/pnas.1716462115
- Tischendorf, L., & Fahrig, L. (2000). On the usage and measurement of landscape connectivity. *Oikos*, 90(1), 7-19. doi:10.1034/j.1600-0706.2000.900102.x
- Wilson, K. A., Underwood, E. C., Morrison, S. A., Klausmeyer, K. R., Murdoch, W. W., Reyers, B., . . . Possingham, H. P. (2007). Conserving biodiversity efficiently: What to do, where, and when. *PLOS Biology*, 5(9), e223. doi:10.1371/journal.pbio.0050223
- Zeller, K. A., McGarigal, K., & Whiteley, A. R. (2012). Estimating landscape resistance to movement: a review. *Landscape Ecology*, 27(6), 777-797. doi:10.1007/s10980-012-9737-0

Harita Disiplininin Çeşitli Kademelerindeki Programlarına İlişkin Öğretim Materyali Geliştirme

Yakup Emre ÇORUHLU^{1*}, Emre KARAAGAÇ²

Öz

Haritacılık Dünya'nın en eski mesleklerinden biridir. Son yıllarda hızlı şekilde gelişen teknolojik imkânlar ile haritacılık uygulamaları bilişim teknolojilerine doğru yönelmektedir. Bu sektördeki insan kaynağını yetiştiren eğitim kurumlarında ise bilgi genellikle klasik anlatım yöntemi ile verilmektedir. Öğretmen merkezli olan bu yaklaşım öğrenmede yetersiz kalmaktadır. Öğrenci merkezli ve öğrencinin daha aktif olduğu bir eğitim ortamı ile geliştirilen ders materyalleri öğrencilerin daha iyi yetişmesine katkı sağlayacaktır. Bu amaçla çalışmada öncelikle uygulama yapılacak ortaöğretim kurumu belirlenmiş, ortaöğretim, ön lisans ve lisans seviyelerinde verilen dersler ve bu derslerin öğretim strateji, yöntem ve tekniklerle ilişkileri kurulmuştur. Örneklem grubu oluşturularak öğrencilerin eksik olduğu konular belirlenmiştir. Bu öğrencilerin mevcut bilgi eksikleri sınav analizleri ile ortaya çıkartılmış, eksiklikleri gidermek için materyaller geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Buna ilaveten performans dayalı farklı ölçme değerlendirme araçlarıyla materyallerin beceri kazandırma düzeyleri belirlenmiştir. Sonuç olarak çalışma ile geliştirilen materyallerin, ilgili konular hakkında öğrencilerin becerilerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu bağlamda, derslerin öğretim strateji yöntem ve tekniklerine uygun olarak planlanması ve işlenmesi, öğrencilerin bilgi eksikliklerinin farklı ölçme ve değerlendirme araçları ile tespit edilmesi, öğrencilerdeki bilgi eksikliklerinin giderilmesi için materyal geliştirilmesi, derslerin işlenmesinde ve materyallerin uygulanmasında öğrenci merkezli yaklaşım benimsenmesi, önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Haritacılık, öğretim tekniği, bilgi eksikliği, materyal geliştirme

Developing Instructional Material Related to the Programs of Various Levels of Geomatics Discipline

Abstract

As one of the oldest professions of the world, geomatics is evolving towards information technologies with rapidly developing technological opportunities in recent years. In the educational institutions that train human resources in this sector, classical expression method is mostly used. This teacher-centred approach is inadequate in learning. However, a student-centred and more active educational environment and course materials developed in this environment will make a great contribution to the better upbringing of students. For this purpose, firstly the secondary education institution to be applied was determined, the courses given at secondary, associate and undergraduate levels and the relations of these courses with instructional strategies, methods and techniques were established. A sample group was formed to identify the missing students. Existing knowledge deficiencies of these students were revealed by exam analysis, materials were developed and applied to eliminate deficiencies. Then, the skill acquisition levels of the materials were determined with different measurement and assessment tools based on performance. As a result, it was observed that the materials developed by the study increased the students' skills about the related subjects. In this context, it is recommended that planning and processing of courses in accordance with instructional strategy methods and techniques, determination of students' information deficiencies with different measurement and evaluation tools, development of materials for the elimination of information deficiencies in students, adopting a student-centred approach in the processing of courses and application of materials.

Keywords: Geomatics, teaching technique, lack of knowledge, material development

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, yecoruhlu@ktu.edu.tr, karaagacemre@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-8673-603X> ²<https://orcid.org/0000-0002-5246-5219>

1. Giriş

Arazi feodalizm dönemlerinde sadece mali değeri olan bir zenginlik kaynağı iken günümüzde bilindiği üzere kıt bir kaynak haline gelmiştir (Çoruhlu vd., 2021; Başer vd., 2016). Bu kıt kaynağı en iyi şekilde işleyen haritacılık, ilk çağlardan beri modern dünyanın gereksinimlerine cevap verebilen dünyanın en eski bilimlerinden biridir ve konuma dayalı veriler ürettiğinden disiplinlerin ara kesitinde önemli bir yere sahiptir. Bu konumundan dolayı geniş bir yelpazede uygulama sahası vardır. Bu anlamda harita hayattır sloganı insan hayatının vazgeçilmez veri kaynağı olması adına ifade edilmiş yerinde bir söylemdir (Başer vd., 2011).

Günümüzde, harita sektörü yetişmiş insan gücünü farklı seviyelerdeki eğitim kurumları sayesinde yetiştirmektedir. En temel eğitim kurumu, ortaöğretim seviyesinde meslek lisesi içindeki harita tapu kadastro alanında verilmektedir. Bu eğitim seviyesi Mesleki Yeterlilik Kurumu dördüncü seviyesine denk gelmektedir. Ardından üniversitelerin meslek yüksekokullarında Ön lisans olarak harita ve kadastro programı ile verilen eğitim beşinci seviye, harita mühendisliği lisans programı ile verilen eğitim 6. seviye olarak tanımlanmaktadır (Yıldırım ve Başer, 2020).

Tarihsel süreç içerisinde eğitimin tanımı kişilere, dönemlere, ülkelere ve felsefelere göre farklılıklar göstermektedir. Eğitim; bireyin davranışlarında kasıtlı olarak ve kendi yaşantıları yoluyla istendik davranış değişikliği meydana getirme sürecidir (Ertürk, 1972). Günümüzde psikolog ve eğitimcilerin büyük bölümü öğrenmeyi, yaşantı ürünü kalıcı izli davranış değişikliği olarak tanımlamaktadır. Öğrenme, eğitim almış bir kişinin bir şeyi bilme veya yapabilme durumu olarak nitelendirilebilir. Bu bağlamda öğrenme için formal veya informal bir eğitim gereklidir (Erden, 1997). Diğer taraftan öğretme, öğrenmeyi sağlama etkinliklerine denir. Öğretme faaliyetinin gerçekleşmesi için bilgiye sahip olan kişi veya kaynak ile bilgiye ihtiyaç duyan bir kişinin varlığı yeterlidir. Benzer şekilde öğretim ise öğretme faaliyetlerinin okullarda yapılan planlı ve kontrollü haline denir. Öğretme faaliyeti bilgi sahibi olan her insan tarafından yapılabildiği halde, öğretim faaliyetini gerçekleştirmek ise yalnızca öğretmenler tarafından yapılmaktadır (Çepni vd., 2008). Güncel ve yeni hazırlanan öğretmen eğitimi programlarının teoriye dayalı öğretmen merkezli yaklaşım yerini uygulamaya dayalı öğrenci merkezli yaklaşıma bırakmıştır. Bu durum öğretim yöntem ve tekniklerinin daha aktif kullanılması gerektiğini gösterir (Oddens, 2004; Kılıç ve Acat, 2007).

Eğitim öğretim alanında öğretim yöntem ve teknikleri ile materyal kullanımı öğrenme ortamının iyileştirilmesine son derece katkı sağlamaktadır. Zamanla değişen ve gelişen teknolojiyi de göz önüne alarak haritacılık alanında da bu yöntem ve tekniklerin kullanılması, öğrencilerin yaparak ve yaşayarak öğrenmelerini sağlayacaktır. Yapılan çalışmalarda görülmektedir ki, daha çok duyu organına hitap eden öğrenme, daha kalıcı etkilere sahiptir. Öğrenmede etkin olan duyu organlarının

sayısı çoğaldıkça öğrenmenin kalıcılığı da aynı oranda yükselmektedir. Bu durumda yaparak yaşayarak öğrenme en aktif öğrenme yöntemlerindedir (Kırbaş, 2010).

Günümüzde, artık öğrencilere bilgiyi depolamaktan ziyade bilgiye nasıl ulaşacakları ve herhangi bir problem durumunda problemi çözmek için probleme nasıl yaklaşacaklarını öğretmeye yönelik bir eğitim anlayışı içine girilmiştir. Öğrenmeyi kalıcı hale getirebilmek için birçok öğrenme modeli oluşturulmuş, bu modellere uygun yöntem ve teknikler geliştirilmiştir (Çelikkaya, 2008).

Eğitim ve öğretimde, öğretmen dersi uygulayacağı strateji, yöntem ve teknik ile daha kalıcı ve eğlenceli duruma getirebilmektedir (Ergani, 2010). Öğretmenlerin bilgiyi direkt olarak öğrenciye aktarmak yerine, öğrencileri öğrenmeye yönlendirecek şekilde derslerini düzenlemesinin ve bu aşamada farklı strateji, yöntem ve teknikleri kullanmasının bir hayli önemli olduğu söylenebilir. Fakat yapılan araştırmalar, öğretmenlerin öğrencilerinin derse aktif katılımını sağlayacak farklı öğretim strateji, yöntem ve teknikler konusunda yetersiz kaldıklarını göstermektedir (Gönen ve Kocakaya, 2006). Ders sürecinde az sayıda duyu organına hitap edilmesi, öğrenme sürecini zorlaştırmaktadır. Bu anlamda daha çok duyu organına hitap eden çalışmalar yapılmalıdır. Öğrenme sürecinde materyal kullanım eksikliği öğrenme sürecini zorlaştırmakta ve kavram yanlışlarını artırmaktadır (Çoruhlu vd., 2019a, b, c). Öğrenci kazanımlarına uygun olarak kullanılacak olan materyaller hem öğrenci merkezli öğrenme anlayışını geliştirilebilmekte, hem de yaparak yaşayarak öğrenme ile daha kalıcı hale gelebilmektedir.

Bu bağlamda çalışma haritacılık eğitiminin temel basamaklarından olan 4. seviyedeki ortaöğretim müfredatında çalışma kapsamında uygun görülen dersler özelinde ele alınan müfredat materyalleri ile birlikte incelenmiştir. Bu inceleme de materyallerin varlığı ve yeterliği noktasında sorunlar tespit edilmiştir. Öğretimin daha kalıcı hale gelmesi için materyallerin öğretmen rehberliğinde öğrenciler tarafından geliştirilmediği, bu durumda öğrencilerin müfredatı kalıcı bir şekilde öğrenememesine sebebiyet verdiği görülmüştür.

1.1. Problemin Tanımı

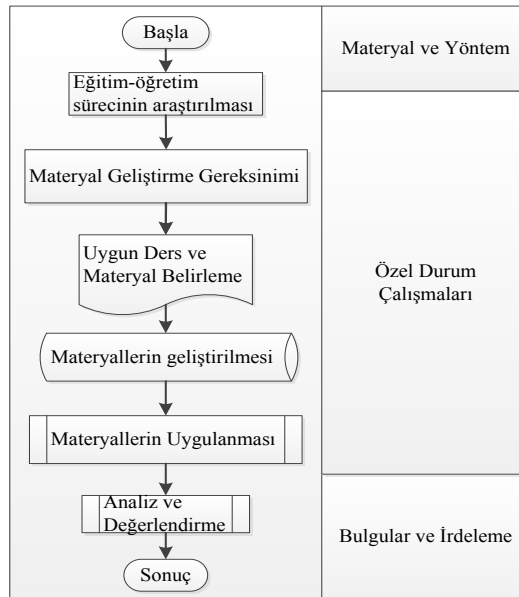
Haritacılık eğitiminin en temel basamağı olan 4.seviyedeki ortaöğretim müfredatında çalışma kapsamında uygun görülen dersler özelinde ele alınan müfredat materyalleri incelendiğinde; materyallerin varlığı ve yeterliği noktasında sorunlar tespit edilmiştir. Öğretimin daha kalıcı hale gelmesi için materyallerin öğretmen rehberliğinde öğrenciler tarafından geliştirilmediği, bu durumda öğrencilerin müfredatı kalıcı bir şekilde öğrenememesine sebebiyet verdiği görülmüştür. Bu durum, çalışma özelinde problem tanımı olarak değerlendirilmiştir.

1.2. Çalışmanın Amacı

Problem tanımı olarak ifade edilen soruna ilişkin olarak öğrencilerin ders materyali geliştirmeleri amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda; öğrencilerde bilgi eksikliklerini giderme, kalıcı öğrenmenin sağlanması, öğrenci merkezli öğrenme yaklaşımının öğrenci düzeyine uygun olarak aktarılması, yaparak yaşayarak öğrenmenin öğrencinin bilgi durumunu daha kalıcı hale getirilmesi, öğrencilerin bilgiyi sıkılmaksızın eğlenceli bir hale getirerek kendi çabalarıyla öğrenmesi, gerek bireysel öğrenme ile kendini geliştirmesi, gerekse de öğrenci gruplarıyla iletişim halinde bu çalışmaları gerçekleştirmesi, hem iletişim yönünden kendini geliştirmesi hem de grup çalışmasıyla birlikte öğrencinin daha aktif olması ve sosyolojik açıdan da kendini daha iyi ifade etmesi hedeflenmiştir.

2. Yöntem

Bu çalışmada vaka çalışması bir yöntem olarak kullanılmıştır. Materyal olarak, giriş bölümünde verilen verinin yanında mevcut durum analizinde haritacılığın eğitim boyutlu analizi yapılacaktır. Bu bağlamda, mevcut eğitimin eksiklikleri ortaya konulacaktır. Mevcut eğitim öğretimin derslerin öğretim strateji yöntem ve tekniklerine uygun olarak planlanması ve işlenmesi, öğrencilerin bilgi eksiklikleri farklı ölçme ve değerlendirme araçları ile tespit edilmesi (Çoruhlu ve Uzun, 2018), öğrencilerdeki bilgi eksikliklerinin giderilmesi için materyal geliştirilmesi, derslerin işlenmesinde ve materyallerin uygulanmasında öğrenci merkezli yaklaşım üzerine analizler yapılacaktır. Çalışma kapsamında Şekil 1’de hazırlanan işlem adımları izlenmiştir.



Şekil 1. Metodoloji ve çalışma planı

2.1. Haritacılıkta Eğitim Analizi

Haritacılık alanında en alt seviyede eğitim ortaöğretimde verilmektedir. Bu disiplin üniversite eğitimi ile birlikte gerek ulusal ve gerek uluslararası alanda birçok alt bilim dallarına ayrılmaktadır. Her bir bilim dalı haritacılık faaliyet alanının farklı konuları ile ilgilenmektedir (Karaağaç, 2019). Bu disiplin, uluslararası seviyede geomatics engineering, surveying engineering, geodesy and photogrametry engineering gibi isimlerle bilinmektedir. Türkiye’de ise; Türkçe olarak “Harita Mühendisliği”, “Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği”, “Geomatik Mühendisliği” olmak üzere üç farklı isimle anılmaktadır (Yildirim ve Baser, 2020).

Son yıllarda uydu teknolojilerinde yaşanan hızlı gelişmeler, başta jeodezik altyapı olmak üzere, harita üretim faaliyetlerini hızlandırmıştır. Konum belirleme çalışmaları GNSS teknolojisi ve teknikleri ile daha hızlı ve yüksek doğrulukta yapılabilir hale gelmiştir. Ayrıca veri toplama yeteneklerini geliştirmek için fotogrametri ve uzaktan algılamada daha sofistike kameralar ve sensörler kullanılmaktadır (Gong vd., 2017). Görüntü yorumlama ve bilgi çıkarma için yeni teoriler ve metodolojiler uygulanmaktadır. Bulut bilişim, büyük ölçekli dizi veritabanları ve nesnelerin interneti gibi yeni gelişen teknolojiler, mekansal bilgi biliminin erişimini genişleterek, daha önce çeşitli bilimsel etki alanlarını aşan yanıtlanamayan soruları yanıtlamamıza izin vermektedir (Yue vd., 2016). Diğer taraftan harita mühendisliği disiplini, arazi yönetimi uygulamaları olarak bilinen kadaströ, imar, kentsel ve kırsal alan düzenlenmesi faaliyetleri de gerçekleştirmektedir. Türkiye’de son yıllarda hızlı bir şekilde kentsel dönüşüm uygulamaları ve taşınmaz değerlendirme çalışmaları da yürütülmektedir. Bu çalışmalarda uygun yer seçimi için yapılan konumsal analizler sıkça kullanılmaktadır. Kültür ve tabiat varlıklarının korunması, vakıf arazilerinin yönetilmesi gibi birçok alan haritacılık ile ilişkilidir.

Türkiye’de harita alanında eğitim veren birçok eğitim kurumu bulunmaktadır. Haritacılık eğitimi mesleki seviye açısından 4. seviyeden başlamaktadır. Bu seviyede mesleki/teknik liselerde dört yıl süreyle eğitim verilmektedir. Ardından üniversitelerin meslek yüksekokulları (iki yıl) ve mühendislik fakültelerinde (dört yıl) eğitimler verilmektedir. Bunların dışında mesleki anlamda derinlemesine bilgi ve araştırmalar için enstitülerin bünyesinde yüksek lisans ve doktora programları mevcuttur. Ayrıca bunlara ilaveten yaşam boyu öğrenme de eğitimin sürdürülebilir olması için önemli bir parçadır.

2.1.1. Ortaöğretimde Harita Disiplini Eğitimi

Harita tapu kadaströ alanı altında yer alan haritacılık, kadaströculuk ve tapuculuk dalların yeterliklerini kazandırmaya yönelik eğitim ve öğretim verilen alandır. Harita tapu kadaströ alanı

altında yer alan mesleklerde sektörün ihtiyaçları, bilimsel ve teknolojik gelişmeler konusunda gerekli olan mesleki yeterlikleri kazanmış nitelikli meslek elemanları yetiştirmek ve bu elemanları sektöre kazandırmak amaçlanmaktadır. Haritacılık dalı, haritacının sahip olması gereken arazi ölçümü, harita çizimi ve harita hesaplamaları yapma yeterliklerini kazandırmaya yönelik eğitim ve öğretimin verildiği daldır. Tapuculuk dalı, tapucunun sahip olması gereken tapu siciline konu olan tüm işlemleri yapma yeterliklerini kazandırmaya yönelik eğitim ve öğretim verilen daldır. Kadastroculuk dalı, kadastrocunun sahip olması gereken gayrimenkullerin sınırlarını arazi ve harita üzerinde belirleme, hukuki durumlarını ve üzerindeki hak ve yükümlülükleri belirleme ve kadayoyu yenileme yeterliklerini kazandırmaya yönelik eğitim ve öğretim verilen daldır (URL-1, 2019). Ülkemizde Mesleki ve Teknik Anadolu Liseleri (MTAL) içinde Harita, Tapu ve Kadastro programları mevcuttur. Öğrenim süreleri 4 yıldır. Bu liselerden mezun olanlar 'Harita Teknisyeni' unvanı almaktadır

2.1.2. Ön lisans Harita Disiplini Eğitimi

Üniversiteler bünyesinde Harita ve Kadastro Meslek Yüksekokulları iki yıl süreli ön lisans eğitimi vermektedir. Meslek yüksekokulundan mezun olan öğrenciler 'Harita Teknikeri' unvanını almaktadırlar. Ülkemizde ara eleman ihtiyacı ön lisans mezunu harita teknikerleri ile karşılanmaktadır. Birçok mühendislik projelerinin harita ve harita bilgilerini oluşturan ve bunları yerine uygulayan harita teknikerliğinin kentsel ve kırsal alan düzenlemeleri başta olmak üzere tüm haritacılık faaliyetlerinde önemli görevleri vardır. Meslek yüksekokulları, her devirde çağdaş teknolojileri kullanarak kamunun ve özel sektörün ihtiyaç duyduğu arazi ve endüstri ölçmeleri, taşınmaz değerlendirme ve konum belirleme, coğrafi ve kent bilgi sistemi kurma ve sorgulama, konum bilgilerini yerine uygulama, taşınmaz mal mülkiyeti ile ilgili hukuki ve teknik bilgileri değerlendirme vb. konularda kendini geliştirmiş, teknik elemanların yetiştirilmesini hedefler (Boztoprak vd., 2017).

2.1.3. Lisans ve Lisansüstü Harita Disiplininin Eğitimi

Türkiye'de bayındırlık ve imar faaliyetleri ile teknik hizmet ihtiyacının artması sebebiyle Milli Eğitim Bakanlığı'nın 07 Haziran 1949 tarihli kararıyla Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Harita ve Kadastro Mühendisliği Bölümü kurulmuştur. Türkiye'de bu alanda mühendis yetiştiren ilk bölüm olarak 1949 yılında eğitim-öğretime başlamıştır. Daha sonra yıllar içinde İstanbul Teknik Üniversitesi ve Karadeniz Teknik Üniversitesi gibi köklü üniversitelerde de Harita ve Kadastro Mühendisliği Bölümü kurulmuştur. Bölümün adı önceden, Jeodezi ve Fotogrametri Mühendisliği olarak kullanılırken günümüzde bu isim Harita Mühendisliği veya Geomatik Mühendisliği olarak

kullanılmaktadır. Ülkemizde, Harita Mühendisliği veya Geomatik Mühendisliğinin bazı bölümlerinde yüksek lisans ve doktora eğitimi de verilmektedir.

2.1.4. Harita Tapu Kadastro Alanı Meslek Dersleri

Öğrencilere, çerçeve öğretim programı ile alan ve dallar ile ilgili temel bilgi ve becerileri kazandırma dışında, öğrencinin teknolojiye, değişime uyum sağlayabilen, çevresindeki insanlarla iletişim becerisi yüksek, hedeflerini belirleyip bunlara ulaşmak için girişimlerde bulunabilen, yaratıcı, her türlü eleştiriye açık ve mesleki bilgiye sahip bireyler yetiştirilmesi hedeflenmiştir. Harita tapu kadastro alanı dört yıl olarak belirlenmiş ve program Anadolu meslek lisesi ve Anadolu teknik lisesi olmak üzere iki okul türünde okutulmaktadır. Anadolu teknik liselerine giriş, liselere giriş sınavlarıyla belirlenmektedir. Programın temel yapısını dokuzuncu sınıfta ortak dersler, onuncu sınıfta ortak dersler ile alan ortak dersleri, 11. ve 12. sınıflarda ortak dersler ile öğrencinin tercihte bulunduğu dallara ilişkin ders modülleri oluşturmaktadır. Bu kapsamda öğrenme süresi 40 saat olarak planlanmıştır. Tablo 1’de Alan/dal dersleri içinde (*) ile belirtilen dersler, öğrencilerin geçmekle yükümlü oldukları zorunlu derslerdir. Bu dersler Millî Eğitim Bakanlığı Ortaöğretim Kurumları Sınıf Geçme ve Sınav Yönetmeliği’nin 33. maddesi uyarınca yılsonu başarı ortalaması ile başarılı sayılmayacak derslerdir. Yani öğrencinin bu dersleri geçebilmesi için yılsonu başarı ortalamasının 50 ve üzerinde olması gerekir. Öğrencinin bu koşulu sağlayamaması durumunda bir sonraki eğitim öğretim yılı içerisinde yapılacak sorumluluk sınavlarına girmesi gerekmektedir. Sorumluluk sınavları her sene eğitim öğretim yılının ilk haftası ve ikinci dönemin ilk haftasında olmak üzere yapılmaktadır. Harita tapu kadastro alanında yer alan tüm dallar için geçilmesi zorunlu olan dersler Tablo 1’de verilmiştir (URL-1, 2019).

Tablo 1. Harita Tapu Kadastro alanı başarılmaması zorunlu dersler (URL-1, 2019)

Alana ait alt dallar	Geçmesi Zorunlu Dersler	
	Meslek Lisesi ve Anadolu Meslek Lisesi	Teknik Lise ve Anadolu Teknik Lisesi
Harita	* Temel Mesleki Uygulamalar	* Temel Mesleki Uygulamalar
	* Arazi Ölçme ve Hesapları	* Arazi Ölçme ve Hesapları
	* İşletmelerde Beceri Eğitimi	* İmar Uygulamaları
Kadastro	* Temel Mesleki Uygulamalar	* Temel Mesleki Uygulamalar
	* Kadastro Hukuksal İşlemleri	* Kadastro Hukuksal İşlemleri
	* İşletmelerde Beceri Eğitimi	* Kadastral Kontroller
Tapu	* Temel Mesleki Uygulamalar	* Temel Mesleki Uygulamalar
	* Akitli-Akitsiz İşlemler	* Akitli-Akitsiz İşlemler
	* İşletmelerde Beceri Eğitimi	* Resmî Yazışmalı İşlemler

2.1.5. Harita Disiplini Eğitiminin Karşılaştırılması

Lisans seviyesindeki Harita Mühendisliği ile ortaöğretim düzeyindeki harita tapu kadastro alanını karşılaştırdığımızda benzer dersler ve benzer konular göze çarpmaktadır. Harita Mühendisliği bölümünde yer alan Ölçme Bilgisi dersinin birçok konu kazanımı, ortaöğretim harita tapu kadastro alanında Arazi Ölçme ve Hesapları dersi kapsamında aynen verilmektedir. Yine Mühendislik Ölçmeleri, Jeodezik Ölçmeler, Kadastro Bilgisi, Yükseklik Ölçmeleri, GNSS (Global Navigation Satellite System-Küresel Konumsal Uydu Sistemi) Ölçmeleri, Kentsel Alan Düzenlemesi, Kırsal Alan Düzenlemesi gibi mühendislik dersleri, ortaöğretim alanında Harita Hesapları, Temel Mesleki Uygulamalar, İmar Uygulamaları, Yol Uygulamaları, Özel Ölçmeler gibi derslerle aynı ya da benzer konu kazanımlarını içermektedir. Bu kazanımlara yönelik olarak öğretmenler tarafından öğrencilere yaptırılan, ölçümler, çizimler ve diğer uygulamalar da benzerlik göstermekte hatta zaman zaman birebir olarak bu kazanımların örtüştüğü görülmektedir (URL-1, 2019).

2.2. Eğitim Öğretim Stratejileri

Strateji, öğretimin psikolojik durumlarının da dikkate alındığı, dersin önceden belirlenen hedeflerine ulaşmayı amaçlayan, öğretim sürecine temel olarak yön veren faaliyetler şeklinde tanımlanabilir. Strateji, yöntem ve tekniği içine alır. Sunuş, buluş, araştırma inceleme, kubaşık (işbirlikçi) ve tam öğretim stratejisi olmak üzere beşe ayrılır (Taşpınar ve Atıcı, 2002).

Öğretim yöntemleri öğrenmeyi sağlamak için yapılan uygulamalardır. Uygulamaların başarısı öğretmenlerin yöntemleri kullanma becerisine bağlıdır (Çiçek, 2012). Tümevarım ve tümdengelim, tanımlar yardımıyla öğretim, analizle öğretim, sözlü anlatım, drama, tartışma, yazılı anlatım, problem çözme, bilgisayar destekli eğitim, örnek olay gibi çeşitleri vardır.

Öğrenmeyi kolaylaştıracak bu öğretim teknikleri etkinlikleri belirleme, öğrencilere rehber olma, herhangi bir konuda öğrencilere farklı yollarla bilgiyi aşlamak amacıyla kullanılır. Altı şapkalı düşünce, altı ayakkabılı uygulama, gösteri, soru cevap, rol oynama, drama, benzetim, analogi, mikro öğretim, eğitsel oyun, deney, istasyon, konuşma halkası, balık kılçığı, bilişsel çıraklık, beyin fırtınası, gösterip yaptırma, gezi, gözlem, görüşme, ödev, sergi gibi çeşitleri vardır (Sönmez, 2009).

Öğretim materyalleri, ders araç ve gereçlerinden faydalanılarak yapılan ders sunum içerikleridir (Yanpar, vd., 2006). Önemli olan araçları derste öğrencilerin kazanımlarını gerçekleştirmek üzere yaratıcı bir biçimde sentezlemek, bu sentezleri materyal hazırlama ve tasarım ilkelerini kullanarak geliştirmektir. Eğitimin niteliğini arttırmada öğretim materyalleri, çok önemlidir (Yanpar, vd., 2006).

Teknoloji ne kadar gelişirse gelişsin insan eliyle üretilen materyaller bireylerin öğrenme yaşantılarının kalıcılığında etkili bir rol oynamaktadır (Yanpar, 2009).

Öğretim aracı eğitim ortamında kullanılırken, materyal ise öğretim ortamında kullanılmak üzere öğretmen tarafından hazırlanan malzeme ya da araçtır. Bir malzemenin öğretim ortamında etkili bir araç olarak kullanılması için öncelikle amaca uygun olarak hazırlanmış olması gerekir.

Öğrenilenlerin yaşantı konisi içinde basitten karmaşığa somuttan soyuta çok sayıda duyu organı ile edinilenden az sayıda duyu organıyla edinilene doğru bir süreç içinde edinildiği görülmektedir. Duyu organı sayısının fazlalığı öğrenme işlemini o kadar etkili kılmaktadır (Çilenti, 1991).

Materyal ile öğrenmenin faydalarından biride dikkat eksikliğini minimize etmesidir (Çelik ve Şahin, 2013). Materyaller, öğrencileri pasif durumdan aktif duruma geçirmeleri nedeniyle dikkat üzerinde önemli bir etkiye sahiptir Materyal, bir eğitim aracı olup, eğitimin bütün dallarında öğretim için hem metot hem de araçtır. Materyalle eğitim ile öğrenilenler daha iyi hafızada kalır, mukayeseli düşünme, karar verme ustalığı gelişir ve davranışları olumlu yönde etkiler (Çelik ve Şahin, 2013).

Kendi ders materyallerini kendi hazırlayan öğrencinin, üretilcek materyal hakkında, materyalin ait olduğu ders ve konu hakkında bilgi sahibi olacağından bilişsel; materyali üretme aşamasında devinişsel; ortaya özgün ve ona ait bir ürün koyduğu zaman da duyuşsal kazanımları en üst seviyede olacaktır (Demirel, 2007).

Öğretim materyali amaçlı ve planlı olarak hazırlanmalı ve kullanılmalıdır. Hazırlanacak olan öğretim materyali dersin hedef ve davranışlarına, öğrenci grubunun özelliklerine ve hazır bulunuşluk seviyelerine uygun bir halde olmalıdır. Materyalde kullanılacak nesnelere öğrenci yapısına uygun, öğrenci açısından rahatça anlaşılabilir nitelikte olmalıdır. Materyal içerik açısından basit, sade ve anlaşılır olmalıdır. Materyal içindeki detaylar birbirleriyle bütünlük halinde olmalıdır. Yazılı metinler ve görsel işitsel öğeler, öğrencinin gelişim ve öğrenim düzeylerine uygun olmalıdır. Öğretim materyali öğrenciyi öğrenme etkinliğine katacak, öğrencinin derse katılımını teşvik edecek özelliklerde olmalıdır. Öğretim materyali her öğrencinin kullanımına açık olmalıdır. Hazırlanacak olan materyali, öğrenci tek başına da kullanabilmelidir. Materyal dayanıklı olmalı, tekrar tekrar kullanılmaya yönelik sağlam bir şekilde tasarlanmalıdır. Gerektiğinde günümüz şartlarına uygun, geliştirilebilir ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak güncelleştirilebilir olmalıdır (URL-2, 2019).

2.3. Materyal Hazırlama İlkeleri

Öğretim materyalleri hazırlarken öğrenmede belirtilen hedeflere ulaşmada en hızlı ve en etkin öğrenmeyi sağlayacak detayların seçimi ve düzenlenmesi gerekmektedir. Materyalde kullanılan her türlü unsur bir bütünlük içinde olmalıdır. Objeleri seçerken renkler dâhil en küçük detay dahi dikkate

alınmalıdır (Vural, 2004). Materyaller öğrencinin konuyu öğrenmesine ve yapılan öğretime verimli bir biçimde katkıda bulunduğu ölçüde etkilidir, anlamlıdır (URL-2, 2019).

Görsel nesnelere sözlü mesaj iletmek için kullanılabilir. Renkli bir fotoğraf, anlatılmak istenen nesnenin gerçekliğini yüksek bir düzeyde yansıtabilir. İyi bir şekilde tasarlanmış materyal ile dil ve kültür sınırları aşarak farklı kültürlerdeki insanlarla iletişim kurulabilir. Fotoğraflar, resimler, çizimler, sözcükler; somuttan soyuta doğru devamlılık gösterir. Öğretim materyalleri kullanırken, öğretmen planında hangi araç ve gereçleri, hangi konu ve kazanım için materyali hangi zaman diliminde kullanacağını belirtmeli ve zamanı gelince bu araç gereci kullanmalıdır. Alanla ilgili davranışlar öğrencilere kazandırılırken her bir öğrenciye öğretim materyalleri sağlanmalıdır. Öğretim materyalleri kullanımı kolay olmalı, öğrenci en az çaba ile en hızlı zamanda materyal ile öğrenilmesi istenilen bilgiye ulaşmalıdır (URL-2, 2019).

3. Bulgular

Çalışma, Giresun Tirebolu Şehit İsmail Kefal Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi harita tapu kadastro bölümünde gerçekleştirilmiştir. Bu bölümdeki, onuncu sınıf Harita Hesapları ve Temel Mesleki Uygulamalar dersleri, 11. sınıf, Arazi Ölçme ve Hesapları ve Harita Çizimi dersleri, 12. sınıf, Yol Uygulamaları, İmar Uygulamaları, Özel Ölçmeler ve Bilgisayarlı Harita Çizimi dersleri için materyal geliştirilmesi planlanmıştır. Zira bu derslerin bazı bölümleri lisans seviyesinde harita/geomatik mühendisliği bölümünde okutulmaktadır. Bunlar; Ölçme Bilgisi, Yükseklik Ölçmeleri, Jeodezik Ölçmeler, Mühendislik Ölçmeleri, GNSS Ölçmeleri, Arazi Uygulaması, Bilgisayar Destekli Harita dersleridir. Materyal geliştirilmesi planlanan ortaöğretim dersleri için sınav analizleri sonucu ortaya çıkan kavram yanlışlarını içeren konuların ele alınması hedeflenmiştir. Böylece benzer konular lisans müfredatında da ele alınarak benzer yaklaşımlarla materyaller hem uygulanabilir ve hem de geliştirilebileceği düşünülmüştür.

3.1. Bilgi Eksikliği Olan Konuların Sınav Analizi ile Belirlenmesi

Çalışma kapsamında Tirebolu Şehit İsmail Kefal Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi harita tapu kadastro alanı harita hesapları, temel mesleki uygulamalar, arazi ölçme ve hesapları, harita çizimi, yol uygulamaları, imar uygulamaları, özel ölçmeler ve bilgisayarlı harita çizimi derslerine ait sınav analizi ve başarı değerlendirmesi yapılmıştır.

Çalışma kapsamında onuncu sınıf Harita Hesapları ve Temel Mesleki Uygulamalar dersleri, 11. sınıf, Arazi Ölçme ve Hesapları ve Harita Çizimi dersleri, 12. sınıf, Yol Uygulamaları, İmar

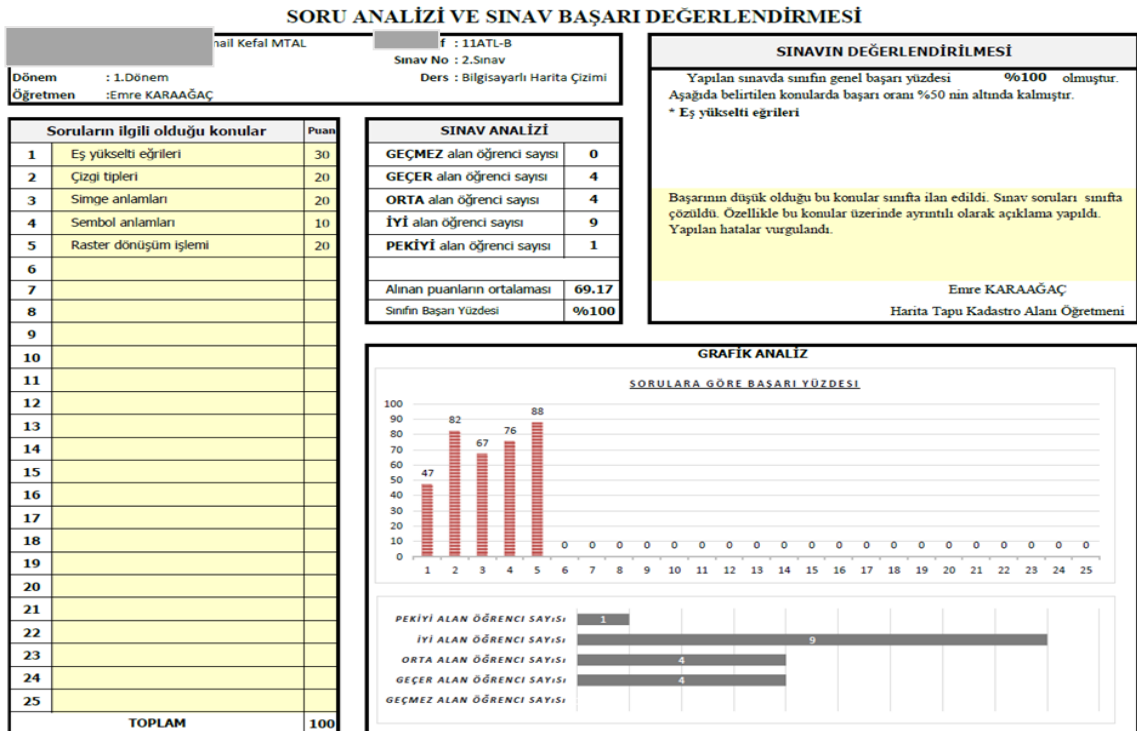
Uygulamaları, Özel Ölçmeler ve Bilgisayarlı Harita Çizimi dersleri kapsamında sınav analizi ve değerlendirmeleri yapılmıştır. Bu değerlendirmeler harita tapu kadastro alanında okuyan tüm sınıf düzeyleri ve öğrencileri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda;

onuncu sınıf öğrenci sayısı 34 kişi,

11. sınıf öğrenci sayısı 18 kişi,

12. sınıf öğrenci sayısı 22 kişi olmak üzere toplamda 74 öğrenci bu çalışmalara aktif bir şekilde dâhil edilmiştir.

Yapılan çalışma, soru analizi ve sınav başarı değerlendirme başlıklı olmak üzere analiz edilmiştir. Analiz dâhilinde, sınav sorularının ilgili olduğu konular, sorulara göre başarı yüzdeleri ve bunların grafik analizleri, sorulan tüm sorular için öğrencilerin bireysel anlamda her sorudan aldıkları puanlar ve alınan puanların ortalaması, sınıfın başarı yüzdesi, sınava katılan öğrenciler ve bu öğrencilerin sınavdan aldıkları puanlar ve başarı yüzdesinin düşük olduğu (%50'nin altında) konular belirlenmiştir. Bu bağlamda Bilgisayarlı harita çizimi dersi sınavında sorulan soruların analizinde (Şekil 2); eş yükselti eğrileri konusuna ilişkin materyal çalışması amacıyla yöneltilen birinci soru analiz edilmiştir. Bu analize göre bu sorudan öğrencilerin başarı ortalamasının % 47 olduğu görülmektedir. Aynı şekilde diğer dersler içinde analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Bilgisayarlı harita çizimi dersi sınav analizi

Şekil 2'ye benzer şekilde, Harita Hesapları dersi sınav analizinde; uzunluk, alan, hacim birimleri konusuna ilişkin materyal çalışması amacıyla yöneltilen sorudan öğrencilerin başarı

ortalamasının % 36 olduğu görülmektedir. Derece açılı birimi sistemi konusuna ilişkin materyal çalışması amacıyla yöneltilen sorudan öğrencilerin başarı ortalamasının % 28 olduğu görülmektedir. Temel Mesleki Uygulamalar dersi sınav analizinde; elektronik uzaklıkölçer parçaları ve işlevleri materyal çalışması amacıyla yöneltilen soru ile ölçek konulu materyal çalışması amacıyla yöneltilen soru analiz edilmiştir. Bu analizlere göre öğrencilerin başarı ortalamasının sırasıyla % 35 ve % 49 olduğu görülmektedir. Arazi Ölçme ve Hesapları dersi sınav analizinde; detay ölçmeleri konulu materyal çalışması amacıyla yöneltilen soru analiz edilmiştir. Bu analize göre sorudan öğrencilerin başarı ortalamasının % 23 olduğu görülmektedir. Elektronik uzaklıkölçer parçaları ve işlevleri konusu ile ilgili materyal çalışması amacıyla yöneltilen sorudan öğrencilerin başarı ortalamasının % 39 olduğu görülmektedir. Nirengi nokta tesisi – pilye konusu ile ilgili materyal çalışması amacıyla yöneltilen sorudan öğrencilerin başarı ortalamasının % 27 olduğu görülmektedir. GPS sistemi ve çalışma prensibi konusu ile ilgili materyal çalışması amacıyla yöneltilen sorudan öğrencilerin başarı ortalamasının % 12 olduğu görülmektedir. Yol Uygulamaları dersi sınav analizinde; dever konusuna ilişkin materyal çalışması amacıyla yöneltilen soru analiz edilmiştir. Bu analize göre bu sorudan öğrencilerin başarı ortalamasının % 45 olduğu görülmektedir. Bu başarı durumlarının materyal geliştirildikten sonra ne oranda değiştiği ödev notu başarı oranı ile elde edilerek materyalin etkinliği bulgular ve irdeleme bölümünde ele alınmıştır.

3.2. Bilgi Eksikliği Giderme Amaçlı Oluşturulacak Materyal Geliştirme Kapsamında Seçilen Dersler ve Kazanımlar

Kavram yanlışlığını giderme amaçlı çalışma kapsamında oluşturulacak materyal geliştirme için seçilen dersler ve kazanımları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Bu tablo sınav analizi ve başarı değerlendirmeleri kapsamında belirlenen kavram yanlışlıklarını gidermek amacıyla hazırlanmıştır. Kavram yanlışlığı olan konuların, üniversitede yer alan hangi dersin karşılığına ve konusuna denk geldiği Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Bilgi eksikliği olan ders, konu ve kazanımlar

Lisede Okutulan Ders Adı	Kavram Yanlışlığı Olan Konu	Üniversitede Okutulan Ortak Ders Adı	Üniversitede Okutulan Ders Kazanımı
Arazi Ölçme ve Hesapları	Detay Ölçmeleri	Arazi Uygulaması	Çeşitli koordinat hesaplamaları
	GPS sistemi	GNSS Ölçmeleri	Konum belirleme sistemleri - GPS
	Nirengi nokta tesisi-pilye	Jeodezik Ölçmeler	C3 derece noktaların arazide yerlerinin seçimi ve oluşturulması
	Nivelman hesabı ve nokta tesisi-bronz	Yükseklik Ölçmeleri	Geometrik yükseklik tayini

Harita Çizimi	Eş Yükselti Eğrileri	Yükseklik Ölçmeleri	Eş yükselti eğrilerinin özellikleri ve çizimi
Harita Hesapları	Birimler arasındaki dönüşümler, açı ve dönüşümleri	Ölçme Bilgisi	Uzunluk, alan, açı ve yay birimleri
Temel Mesleki Uygulamalar	Elektronik alet, parçaları ve işlevleri	Ölçme Bilgisi	Elektronik uzaklıkölçer ve ölçme prensipleri
	Ölçek	Ölçme Bilgisi	Harita ve Ölçek
	Harita Çizim Özel İşaretleri	Arazi Uygulaması	Çizim İşleri

3.3. Bilgi Eksikliği Gidermek Amaçlı Geliştirilen Materyal Çalışmaları

Kavram yanlışlarını gidermek amaçlı çeşitli materyaller hazırlanmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda Şekil 3, 4 ve 5’de gösterilmiştir. Şekil 3’te yer alan eş yükseklik eğrileri ve bunların yükseltileriyle bağlı olarak değişen renklerin gösterimi yapılmıştır. Bu çalışmada iki boyutta çizilen eş yükseklik eğrilerinin, üç boyutlu olarak ne anlam ifade ettiği, yükselti basamakları, arazinin topoğrafik durumunun yorumlanması, yükseğe çıkıldıkça renklendirme yöntemiyle hangi yükselti basamağının hangi renkte olması gerektiğini öğrencilere aktarmak ve bu konulardaki kavram yanlışlarını gidermek amaçlanmıştır. Materyali oluşturmada; maliyeti az, kullanılabilirliği yüksek ve öğrencide kalıcı izli davranış değişikliği oluşturabilecek şekilde materyal kullanılmaya özen gösterilmiş ve öğrenciler bu ilkeler göz önünde tutularak yönlendirilmiştir. Materyalleri oluştururken; köpük, sulu boya, çöp şiş, alçı, yapıştırıcı, mukavva ve kâğıt kullanılmıştır.



Şekil 3. Eş yükseklik eğrileri – Renklendirme yöntemi materyal çalışması

Şekil 4'deki detay ölçmeleri ve harita çizim özel işaretleri materyal çalışmasında ilk olarak birçok arazi detayını içeren üç boyutlu maket tasarlanmıştır. Bu detay noktaları; cami, okul, bina, sokak lambası, elektrik direği, telefon direği, spor sahası, rögar kapağı, yol, köprü, toplu mezarlık, ağaçlık alan, inşaat halinde bina, sera ve çeşmedir. Üç boyutlu olarak oluşturulan bu materyal üzerinde aynı zamanda detay ölçmelerinin nasıl yapılması gerektiği rahat bir şekilde anlatılabilmektedir. Materyalde oluşturulan detayların, bir hâlihazır haritada nasıl gösterildiği, hangi sembollerin kullanılması gerektiği de diğer bir materyalde gösterilmiştir. Böylece öğrenci her bir arazi detayına ait üç boyutlu nesneyi görecektir ve bu nesnenin haritada nasıl gösterilmesi/çizilmesi gerektiğini de bir alttaki materyalde eş zamanlı olarak tespit edebilecektir. Böylece öğrencide üç boyuttan, iki boyuta geçiş mantığı oluşturulmuş olacak ve bu gösterim şekilleri akılda kalacak biçimde öğrencilerde bilinç oluşturacaktır. Son materyalde de öğrencinin konuyu tekrar etmesi ve öğrendiklerini pekiştirmesi amacıyla bir oyun materyali hazırlanmıştır. Hazırlanan materyal üzerine arazi detaylarına ait fotoğraflar yapıştırılmış ve bu detayların harita çizimindeki karşılıkları da renkli kâğıtlara çizilerek karışık olarak oluşturulmuştur. Bu çizimlerin hepsine 1'den başlayarak numara verilmiştir. Öğrenci hangi fotoğrafın haritada hangi sembole gösterileceğini bularak, o numaralı kâğıdı harita iğnesi ile ilgili fotoğrafın altına iğneleyecektir. Böylece hem eğlenceli hem öğretici hem de birçok duyu organına hitap eden, öğrenmeyi kalıcı hale getiren, yaparak yaşayarak öğrenme oluşturulacaktır. Bu materyallerde sadece belli bir ders saatine değil, tüm yıllar için kullanılabilir ve geliştirilebilir olarak tasarlanmıştır. Yapılan çizim özel işaretleri çöp şiş, kürdan, yapıştırıcı gibi malzemelerden oluşturularak, öğrenciye yaparak yaşayarak öğrenme sağlanmış ve bilginin daha kalıcı hale getirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4. Detay ölçmeleri ve harita çizim özel işaretleri materyal çalışması

Şekil 5’de GPS sistemi materyal çalışması gözükmektedir. Materyal yapımında plastik bir top Dünya’yı anımsatacak şekilde tasarlanmış ve üzerine tutkal ile kâğıtlar yapıştırılarak boyanmıştır. GPS sisteminin yörünge sayısı 6 olduğu için Dünya etrafına gelecek şekilde altı tane demir teli kullanılarak köpüğe sabitlenmiştir. Her bit yörünge düzlemi üzerine dört adet GPS uydu tasarımı çöp şiş ve oyun hamuru kullanılarak yapılmış ve toplam da sistemdeki 24 uydu yörüngeye sabitlenmiştir. Ayrıca kullanıcı bölümü amaçlı sabit GPS ve gezici GPS maketleri de yeryüzündeki detaylarını gösterecek olan maket üzerine hazırlanmıştır. Arazi yüzeyindeki detayları oluşturulan maket, hem sistemin nasıl ölçüm yaptığını anlatmada, hem de sinyali kesici durumları materyal üzerinde göstermede kullanılabilir. Bu çalışma kapsamında; köpük, demir teli, çöp şiş, oyun hamuru, mukavva, yapıştırıcı, plastik top, ip, renkli kum, sulu boya ve tutkal kullanılmıştır.



Şekil 5. GPS sistemi materyal çalışması

Benzer şekilde; Uzunluk, alan, hacim birimleri ve aralarındaki dönüşümleri belirtmek için oyuncak bir araba materyali hazırlanmıştır. Bunun sebebi arabanın mekanizmada yukarıya doğru

çıkarken yavaş gideceği mantığıyla, birimler arasındaki dönüşümlerde de üst basamağa doğru gidildikçe bölme işlemi yapılacağını belirtmektir.

Derece açı birimi kavramlarını belirtmek için sınıf kapısından faydalanılmış, sınıf kapısı açıldıkça kapı ile duvar arasında kaç derecelik bir açı meydana geldiği uygulamalı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kapı aralığı artırıldıkça aradaki açı artacak, kapı aralığı azaldıkça da açı azalacaktır. Bu materyal kullanılarak derece açı birim sistemi rahatlıkla öğrencilere kavratılacak, öğrenciler, grad açı birim sistemi ile derece açı birim sistemi arasındaki farklılıkları daha kolay bir şekilde ayırt etme fırsatı bulacaktır.

Ölçek kavramını öğrencilere kalıcı olarak aktarabilmek için okul binasının iki kez çelik şerit metre ile öğrencilere ölçümü yaptırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak ölçülen değerler 1:100 ölçekli maket tasarıma dönüştürülmüştür. Buradaki amaç hem ölçek kavramını öğrencilere öğretmek, hem de 1:100 ölçekli bir haritada oluşabilecek hata miktarının arazide kaç metrelik bir hataya tekâmül edeceğini görmektir.

Elektronik uzaklıkölçer parçaları ve işlevleri belirtmek için maket elektronik uzaklıkölçer materyali geliştirilmiştir. Materyal elektronik alet parçalarını, her bir parçanın ölçmede hangi işlevi ifade ettiğini, elektronik alette dikkat edilmesi gerekenleri öğrencilere maket üzerinde anlatmak amacıyla tasarlanmıştır.

Bir yol platformunda, araçların savrulmasını önlemek amacıyla yapılan dever uygulamasını öğrencilere aktarmak amacıyla maket bir yol materyali hazırlanmıştır. Öğrencilerde kavram yanılığısına sebebiyet verdiği gözlemlenen bu uygulama basit malzemeler kullanılarak öğrencide kalıcı hale getirilmiştir.

Nivelman nokta tesisi materyal çalışması ile arazide nivelman bronz tesisi yapılmıştır. Bu anlamda çalışmada yer alan öğrenciler öncelikle nivelman bronzunun ebatlarını BÖHKBÜY'den (Resmi Gazete, 2005) alarak demirci atölyesinde üretmişlerdir. Nivelman tesisi yerden yüksekliği yaklaşık 50 cm olacak şekilde okul duvarına sabitlenmiştir. Tesis yerleştirildikten sonra nivelman noktasının numarası için mukavva ile şablon oluşturulmuş ve kırmızı yağlı boya boyanmıştır.

Nirengi nokta tesisi pilye materyal çalışmasında öncelikle pilye tesisinin yapılacağı alan belirlenmiştir. Bu alan mümkün olan en çok detayı görecektir şekilde seçilmiştir. Yaklaşık 1 metrekare genişliğinde ve 50 cm derinliğinde bir çukur açılmıştır. Çukurun etrafına parke taş döşenmiştir. Pilyenin sağlamlığını artırmak amacıyla tahta bir parçaya beş adet demir çubuk sabitlenerek, boru kalıbının içine yerleştirilmiştir. Pilye yeşil yağlı boya ile boyanarak, numaralandırılmıştır. Ayrıca pilyenin coğrafi enlemi, boylamı ve denizden yüksekliği de levhaya yazılmıştır.

4. Bulgular

4.1. Eş Yükseklik Eğrili Materyal Çalışmasından Elde Edilen Bulgular

Eş yükseklik eğrileri, onların yükselti basamaklarını ve yükselti basamaklarının olması gereken renkleri gösteren materyal çalışmasında öğrencilerin daha önce üç boyutlu arazi yapısından, iki boyutta bulunan eğri çizimi arasındaki ilişkiyi kavramada ki yanılgılar bu materyalin yaptırılmasıyla giderilmiştir.

Öğrencilerin materyalleri oluşturma aşamasını en başından sonuna kadar kendilerinin yapması, konuyu kavramada etkili olan en önemli durumdur. Materyalin her bir aşamasını öğrencinin kendisinin yapması ve bizzat konuyu yaşayarak öğrenmesi hem öğrenmeyi kalıcı kılmış hem de öğrenci de özgüven oluşturmuştur. Ayrıca materyali oluşturma da verilen uğraşının öğrenciyi motive ettiği ve öğrenmeyi eğlenerek, severek yaptığı gözlemlenmiştir.

Öğrenci bu materyal ile ayrıca eş yükseklik eğrilerinin gösterilme biçimlerinden biri olan renklendirme yöntemini de öğrenmiştir. Bu kapsamda; 0-200 m açık yeşil, 200-500 m yeşil, 500-1000 m sarı, 1000-1500 m turuncu, 1500-2000 m açık kahverengi, 2000 m ve yukarısı kahverengi renkte olacak şekilde materyali kuralına uygun şekilde tasarlamış ve olması gereken yükseklik aralıklarını materyal üzerinde göstermiştir. Ayrıca deniz mavi renkte ve olası buzullara karşı materyalin tepe noktası beyaz renkle ifade edilmiştir.

Öğrencinin daha önce anlamakta zorlandığı her eş yükseklik eğrisi kendi içinde aynı yükseklikte özelliğini materyal üzerinden giderdiği gözlemlenmiştir.

4.2. Detay Ölçmeleri ve Harita Çizim Özel İşaretleri Materyal Çalışmasından Elde Edilen Bulgular

Detay ölçmeleri ile bu konuyla bağlantılı çizim özel işaretlerinin bir bütün olarak irdelendiği çalışmada daha önce öğrencide oluşan detay noktalarının nasıl ölçülmesi gerektiği, detay noktalarının ölçümünde hangi ayrıntıların yer alması konusu ve bunların harita çiziminde semboller nasıl ifade edilmesi gerektiğinin anlaşılmasında yaşanan problemler şekil 6'da ki materyal ile ortadan kalkmıştır.

Her bir arazi detayının üç boyutlu olarak öğrenciler tarafından yapılması ve aynı detaya ait çizim veya sembol ile ifade edilen ayrıntının haritada nasıl çizilmesi veya yerleştirilmesi gerektiği materyal üzerinden rahatça okunabilir hale gelmiştir. Her öğrenci üç boyut ve iki boyut arasındaki ilişkiyi kavramıştır.

Üç boyutlu materyal üzerine poligon ve nivelman noktası da konulmuştur. Detay noktalarının ölçülmesinde poligon noktalarından görünemeyen yerler olduğu zaman, elektronik uzaklıkölçer ile kör poligon noktası atılması gerektiğini de öğrenci ayrıca materyal üzerinde öğrenmiştir.

Çalışma kapsamında öğrencileri araziye çıkarmadan da konuyu öğretebilme imkânı sağlanmıştır. Örneğin yağışlı ve ölçüm yapılması güç bir havada dışarıda anlatılması gereken bu konu sınıf ortamında da rahatlıkla anlatılır hale gelmiştir.

Materyal üzerinde ayrıca röper ölçü krokisinin nasıl alınması gerektiği de anlatılabilmiş ve öğrenciler materyal üzerinden araziye çıkmadan röper ölçü krokisi düzenleyebilmiştir

Materyal kapsamında çöp şiş, yapıştırıcı ve çeşitli malzemeler kullanılarak oluşturulan harita çizim özel işaretlerinin öğrencilerin kendilerinin yapması bu işaretlerin anlamlarını rahat bir şekilde aklında tutmalarını sağlamıştır. Öğrenilen bilgi bu uygulama ile kalıcı hale gelmiştir.

Yapılan bu çalışmalara ek olarak konunun pekiştirilmesi amacıyla öğrencilere şekil 7’de ki oyun materyali geliştirilmiştir. Bu materyal ile hangi detayın hangi sembol veya işaretle gösterildiğini öğrencilerin öğrenip öğrenemediğinin tespiti yapılmıştır. Bu kapsamda öğrenciler sırayla tahtaya kaldırılmış ve fotoğraflardaki arazi detayları ile bu detayın haritada olması gereken çizime ait numarayı harita iğnesi ile tabloda işaretlemiştir. Yapılan gözlemlerde öğrencilerin başarılı oldukları tespit edilmiştir.

4.3. GPS Sistemi Konulu Materyal Çalışmasından Elde Edilen Bulgular

GPS sistemini oluşturan materyal çalışmasında özellikle anlaşılmasında güçlük yaşanan ve yanılırlara düşülebilen, GPS ölçme sisteminin mantığı ve yörünge düzlemi konusundaki eksikliklerin giderilmesine çalışılmıştır. Bu anlamda köpük üzerine 6 tane demir teli yardımıyla yörünge oluşturulmuş ve plastik topun etrafına döşenmiştir. Böylece öğrenci 6 yörünge düzlemini ve her yörünge üzerinde yer alan 4 adet uydu sayısını net bir şekilde görmüş ve öğrenmiştir.

GPS sisteminin üç boyutlu bir koordinat elde edebilmesi için en az 4 uydu görmesi gerektiği, GPS sisteminin her durumda sinyal alamadığı, tünel, yüksek binalar ve yüksek ağaçlıklı alanlarda bu sinyalin kesintiye uğradığını da yine bu materyal üzerinde öğrenci gözlemleyebilmiştir. Böylece hayal ederek anlamaya çalıştığı konuyu, maket üzerinde öğrenebilir hale gelmiştir.

Sabit GPS ve kinematik GPS ölçüm yöntemi de yine materyal üzerinden anlatılmış ve öğrenciler tek tek tahtaya kaldırılarak, öğrendiklerinin tekrarı niteliğinde bu konuları sınıfa kendileri anlatmıştır. Öğrencilerin meraklı oldukları ve konuyu öğrenme istekleri tespit edilmiştir.

5. Sonuç ve Öneriler

Haritacılık meslek olarak çok eskilere dayanan bir miras ve bilgi birikimine sahiptir. Son yıllarda hızlı şekilde gelişen teknolojik imkânlar ise meslek alt uzmanlık alanlarının uygulamalarını kolaylaştırmakla birlikte mesleği farklı alanlara yönlendirmektedir. Bu farklı alanlar da mesleği farklı eğitim seviyelerinde yetiştirmiş insan kaynağı icra etmektedir. Bunlar haritacılık mesleğinin icrası ile uğraşırken bu insan kaynağını yetiştiren eğitim kurumları da hem mesleğin ve hem de eğitim-öğretim sisteminin daha da iyi noktalara getirmekle uğraşmaktadır. Harita eğitimi veren kurumlar sırasıyla orta öğretim de Mesleki ve Teknik Anadolu Liselerinde harita tapu kadastro bölümleri, üniversitelerin meslek yüksekokullarında harita ve kadastro programları ve mühendislik fakültelerinde harita mühendisliği bölümleri ile yüksek lisans ve doktora eğitimi verebilen üniversitelere bağlı enstitüler yer almaktadır. Bu eğitim kurumlarında, hem sektör için insan kaynağı ihtiyacı karşılanmakta ve hem de bilimsel araştırmalar yürütülmektedir. İnsan kaynağının iyi yetişmesi ve mesleki konulara hâkim olması sektör için büyük önem arz etmektedir. Bunun başta eğitim kurumları ile sağlanması, devamında ise yaşam boyu öğrenme gibi kavramlarla sürekli hale getirilmesi gerekliliği bilinmektedir. Burada eğitim kurumları öğrencilere mesleki konuları verirken öğrenci merkezli ve yenilikçi yöntemler kullanmalıdır. Eğitim biliminin konusu olan bu yöntemler sayesinde, daha kaliteli insan kaynağı yetiştirileceği aşikârdır.

Günümüzde haritacılık eğitimi öğretmen merkezli kalmaktadır. Öğrenci merkezli ve öğrencinin daha aktif olduğu bir eğitim ortamı verimi arttırabilir. Bu eksikliğin giderilmesi, eğitim kurumlarında eğitim verecek olanların mesleki konularına hâkim olması yanında, yeterli pedagojik formasyonu alması gereklidir. Ayrıca, öğretim ilke ve yöntemlerini iyi özümsemesi gerekmektedir. Buna ilaveten eğitimciler, öğrencilerde kalıcı izli öğrenme oluşturabilme amaçlı ne tür çalışmalar yapılabileceği hakkında bilgi sahibi de olmalıdırlar. Konu kavrama düzeyini artırıcı ve bilgi eksikliklerini giderici materyal kullanımına önem verilmelidir. Bu materyallerin geliştirilmesi ve etkisi analiz edilerek ne kadar başarılı oldukları da test edilmelidir.

Her ders için çeşitli öğretim yöntem ve tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Çünkü her insanın zekâ türü aynı değildir. Kimilerinin sözel zekâsı daha güçlü iken, kimilerinin sayısal zekâsı, ritimsel zekâsı, görsel zekâsı daha iyi olabilmektedir. Bu amaçla öğrenme tek bir yöntem ve teknikten oluşmamalı, farklı zekâ türlerinin olduğunu bilerek yöntem ve teknik çeşitliliğinin artırılması sağlanmalıdır. Ayrıca konularla ilgili olarak mümkün mertebe çok ve farklı uygulamalar yaptırılmalı ve bunlar öğrenci merkezli uygulamalar olmalıdır. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda verilen eğitimin kalitesi artacak, öğrencilerin öğrenme konusundaki eksiklikleri giderilmiş olacak, aynı zamanda kalıcı öğrenen ve öğrendiğini unutmayan, bilgi eksikliği ortadan kalkmış veya asgari düzeye inmiş bir eğitim anlayışıyla öğrenci yetiştirmiş olacaktır.

Yapılan çalışmada 10.sınıf, 11.sınıf ve 12. sınıf öğrencilerinden bazıları örneklem grubu olarak belirlenmiştir. İlk adım olarak zorunlu derslerde yapılan sınavlar analiz edilmiştir. Bazı sorulara verilen yanıtların ortalama başarıları değerlendirilmiştir. Bu başarıların %50 altında olduğu sorulara ilişkin beceriler materyal geliştirilmesi için seçilmiştir. Materyaller sorumlu öğretmen rehberliğinde alanında uzman nitelikli diğer öğretmenler ve akademisyenler ile birlikte geliştirilmiştir. Geliştirilen bu materyallerin analiz edilmesi için aynı örneklem gruplarına materyallere ilişkin ödevler verilmiştir. Öğrenciler hem materyal geliştirme ve hem de geliştirilen materyali açıklama ve soruların sorularını yanıtlama sonucu performans notu verilmiştir. Ödev notlarının başarısının %50 üzerinde olduğu materyallerin öğrencilere arzu edilen becerileri kazandırma da etkili olduğu değerlendirilmiştir. Farklı öğretim, yöntem ve tekniklerinin kullanılması, öğrenci merkezli çalışma ve uygulamaların yaptırılması hem öğrenmeyi kolay ve kalıcı hale getirmiş hem de öğrenciler eğlenerek konuları öğrenme imkânı bulmuştur. Bilgi direkt öğretmen tarafından öğrenciye aktarılmamış, ipucu ve güdüleme ile bilgiyi öğrencinin kendisinin elde edebilmesi sağlanmıştır.

Çalışma kapsamında haritacılık mesleğinin temel konuları ele alınarak orta öğretim, ön lisans ve lisans seviyelerinde verildikleri dersler sunulmuştur. Bu derslerin öğretim ilke yöntem ve stratejileri ile ilişkileri kurulmuştur. Uygulama alanı olarak ortaöğretim kurumları seçilmiştir. Belirli konulara yönelik geliştirilen materyaller öğrencilere uygulanmış ve uygulama sonuçları materyallerin etkin olduğu ispatlamıştır. Araştırma yapacak olan araştırmacılara, özellikle ön lisans ve lisans seviyesindeki derslerde, farklı öğretim ilke ve yöntemlerini kullanmaları ve materyal geliştirmeleri önerilmektedir.

Bilgi

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Harita Mühendisliği Anabilim Dalı tezli yüksek lisans programında Doç. Dr. Yakup Emre ÇORUHLU danışmanlığında, Harita Tapu Kadastro Alan Öğretmeni Harita Mühendisi Emre KARAAĞAÇ tarafından tamamlanan yüksek lisans tezinden geliştirilerek üretilmiştir.

Yazarların Katkısı

Yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Başer, V., Bıyık, C., ve Demir, O. (2011). Kıyı ve Denizel Alanlarda Harita Mühendisliği Uygulamaları. 7. *Kıyı Mühendisliği Sempozyumu*, Trabzon.
- Başer, V., Bıyık, C., Uzun, B., Yıldırım, V., & Nişancı, R., (2016). A recommendation of decision-support model based on geographical information systems for generating real estate evaluation maps: kaşüstü/trabzon example. *Sigma Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 34(3), 349-363.
- Boztoprak T., Demir O., Çoruhlu Y.E. (2017), Harita (Geomatik) Mühendisliği Öğretim Üyelerinin Bölüm, Eğitim ve Öğrenci İlişkileri Hakkındaki Görüşlerinin Değerlendirilmesi, *Yükseköğretim ve Bilim Dergisi*, 7, 1-11.
- Çelik, L. (2007). *Öğretim Materyallerinin Hazırlanması ve Seçimi. Öğretim Teknolojileri ve Materyal Geliştirme*, Ankara: Pegem Yayıncılık.
- Çelik, A., ve Şahin, M. (2013). Spor ve çocuk gelişimi. *International Journal of Social Science* 6(1), 467-478.
- Çelikkaya, T. (2008). *Yapılandırıcı Yaklaşımın Sosyal Bilgiler Öğretiminde Başarı, Tutum ve Kalıcılığa Etkisi (5.Sınıf Örneği)*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Erzurum.
- Çepni, S., Ayas, A., Ekiz, D.& Akyıldız, S. (2008). Öğretim İlke ve Yöntemleri. Trabzon: Celepler Matbaacılık.
- Çiçek, S. (2012). *Öğretim Yöntem ve Teknikleri*, Ankara: Ayrıntı basımevi.
- Çilenti, K. (1991). *Eğitim Teknolojisi ve Öğretim*. Ankara: Kadioğlu Matbaası
- Çoruhlu, Y. E., Baser, V. and Yıldız, O., (2021). Object-based geographical data model for determination of the cemetery sites using SWOT and AHP integration, *Survey Review*, 53(377), 108-121, DOI: 10.1080/00396265.2020.1747843
- Çoruhlu, Y. E. , ve Uzun, B., (2018). Investigation the Accreditation Process and Development an Object-Oriented Database: Case Study for Department of Geomatics Engineering. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 36(4), 1097-1124.
- Çoruhlu, Y. E. , Er Nas, S., Uzun, B., Yıldız, O., & Şahin, F., (2019a). Vakıflar Kanununun 30. Maddesinin Uygulanması Konusunda Materyallerin Geliştirilmesi. *Uluslararası Fen, Matematik, Girişimcilik ve Teknoloji Eğitimi Kongresi*, 878-887. İzmir.
- Çoruhlu, Y. E. , Er Nas, S., Uzun, B., Yıldız, O., & Şahin, F., (2019b). Harita Mühendisliği Öğrencilerinin Bilgi Eksikliklerinin ve Kavram Yanılgılarının Belirlenmesi: “Vakıf ve Mülkiyet İlişkisi” Örneği. *İksad III. Uluslararası Sosyal Bilimler Kongresi*, 414-426. Adana.
- Çoruhlu, Y. E. , Uzun, B., Yıldız, O., & Şahin, F., (2019c). Harita Mühendisliği Öğrencilerinin Vakıf ve Mülkiyet İlişkisi Üzerine Kavram Yanılgılarının Belirlenmesi, *EJONS 6. International Congress on Mathematics, Engineering, Natural and Medical Sciences* (Pp.148-158). Adana.
- Demirel, Ö. (2007). *Alternatif Ders Materyalleri Geliştirme. Öğretim Teknolojileri ve Materyal Geliştirme*, Ankara: Pegem Yayıncılık.
- Erden, M. (1997). *Sosyal Bilgiler Öğretimi*, Ankara: Alkım Yayınevi.
- Ertürk, S. (1972). *Eğitimde program geliştirme*, Ankara.
- Ergani, K. (2010). *İlköğretim 4. ve 5. Sınıf Sosyal Bilgiler Dersi Öğretim Yöntem ve Teknikleri İle Materyal Kullanımına İlişkin Öğretmen Görüşleri*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İlköğretim Anabilim Dalı, Kütahya.
- Gong, J., Yue, P., Woldai, T., Tsai, F., Vyas, A., Wu, H., ... & Musikhin, I. (2017). Geoinformatics education and outreach: looking forward. *Geo-spatial information science*, 20(2), 209-217.
- Gönen, S., ve Kocakaya, S. (2006). Fizik Öğretmenlerinin Hizmet İçi Eğitimler Üzerine Görüşlerinin Değerlendirilmesi, *Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*.
- Karaağaç. E., (2019). *Harita Tapu Kadastro Programında Öğrenci Başarısını Arttırmaya Yönelik Materyal Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Trabzon.

- Kılıç, A. ve Acat, M. B. (2007). Öğretmen adaylarının algılarına göre öğretmen yetiştirme programlarındaki derslerin gereklilik ve işe vuruluk düzeyi. *Sosyal Bilimler Dergisi*, 17, 21-37.
- Kırbaş, A. (2010). *İşbirlikli öğrenme yönteminin ilköğretim sekizinci sınıf öğrencilerinin dinleme becerilerini geliştirmesine etkisi*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Erzurum.
- Oddens, D. A. M. (2004). Kişilik Nitelikleri Açısından Hollanda'da Mesleki Eğitim İçin Öğretmen Eğitimi Eğilimleri. *Mesleki ve Teknik Eğitimde Öğretmen Eğitimi Uluslararası Konferansı*, 37-44. Ankara.
- Resmi Gazete, Büyük Ölçekli Harita ve Harita Bilgileri Üretim Yönetmeliği, 9070, Ek 102, 104.
- Sönmez, V. (2009). *Öğretim İlke ve Yöntemleri*, Ankara: Anı yayıncılık.
- Taşpınar, M. & Atıcı, B. (2002). Öğretim model, strateji, yöntem ve becerileri/teknikleri, *Kavramsal boyut. Eğitim Araştırmaları*, 2(8), 207-215.
- Vural, B. (2004). *Eğitim Öğretimde Teknoloji ve Materyal Kullanımı*, Hayat Yayıncılık: İstanbul.
- Yanpar, T., Koray, Ö., Parmaksız, R. Ş., Arslan, A. (2006). İlköğretim Öğretmen Adayları Tarafından Hazırlanan El Yapımı ve Teknoloji Temelli Materyallerin Yaratıcılık Boyutları Açısından İncelenmesi. *Kuram ve Uygulamada Eğitim Yönetimi Dergisi*, 12(1), 129-148.
- Yanpar, T., (2009). Öğretmen adaylarının portfolyoları üzerinde grup olarak yaratıcılık temelli materyal geliştirmenin etkileri. *Eğitim ve Bilim*, 34(153).
- Yıldırım, F., and Baser, V. (2020). Analysis the Geomatics Discipline in Turkey. *Sigma Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 38(2), 889-906.
- Yue, P., R. Ramachandran, P. Baumann, S. Khalsa, M. Deng, and L. Jiang. 2016. "Recent Activities in Earth Data Science." *IEEE Geoscience and Remote Sensing Magazine* 4(4), 84-89.
- URL-1: <http://www.megep.meb.gov.tr/?page=ogretimProgramlari>. (Erişim Tarihi: 29/03/ 2021).
- URL-2: <http://fehmtu.blogcu.com/materyal-tasarimi-hazirlama-ilkeleri/10586224>. (Erişim Tarihi: 21/10/2019).

22 Ağustos 2020 Tarihli Taşkın Neden Olan Dereli Deresi (Giresun) Havza Analizleri, Taşkın Nedenleri ve Sonuçları

Ahmet APAYDIN

Öz

Giresun'un Dereli ilçesinde 22 Ağustos 2020 tarihinde meydana gelen taşkında ilçe merkezinde Dereli Deresi üzerinde bulunan iki köprü tıkanmış ve sediment yüklü dere ilçenin caddelerine yönelmiştir. Motorlu araçlar dahil olmak üzere önüne gelen her şeyi sürükleyen suyun getirdiği binlerce ton sediment cadde ve sokaklar ile binaların giriş katlarına yığılmıştır. Yapılan çalışmada, 39,5 km² yağış alanına sahip Dereli Havzası'nın alansal ve rölyef morfometrisi, kalın toprak ve ayrılmış kayalık örtüsü nedeniyle sediment üretim ve taşkın potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak taşkın asıl nedeni, Dereli Deresi yatağının yerleşime açılarak daraltılması ve buna bağlı olarak köprü açıklıklarının dar tutulmasıdır. Ayrıca, birbirine 5-6 m mesafede bulunan iki köprüden aşağıdakinin yatağa eğimli konumda olması derenin enerjisinin kırılarak sedimentin Aksu'ya boşalmasını yavaşlatmış ve köprülerin tıkanmasını kolaylaştırmıştır. Yeniden inşa çalışmaları devam eden Dereli'de benzer bir olayın tekrar yaşanmaması için Dereli Deresi'nin Aksu ile birleşim yerinden başlamak üzere yukarı doğru yatağın yerleşim öncesi doğal halindeki gibi geniş ve düz hat halinde bırakılması, ilçeye giriş yerinden başlamak üzere havzada sediment tutucu yapılar inşa edilmesi, dere içlerinden giden yolların yatağı daraltılmayacak şekilde yeniden inşa edilmesi ve yol dolguları altında aşınmayı önleyici yapılar inşa edilmesi gerekir. Ayrıca, köprü açıklıkları akarsuların sediment yükleri hesaba katılarak mümkün olduğunca geniş bırakılmalı, yerleşim içi ve yukarısında yatak ve köprü altlarına biriken malzeme gerektiğinde temizlenmelidir.

Anahtar Kelimeler: Şiddetli yağış, Taşkın, Sediment Taşınımı, Havza morfometrisi, Dereli, Giresun

Analysis of Dereli Basin (Giresun) that Caused the Flood dated 22 August 2020, Causes and Results of the Flood

Abstract

Due to the flood that occurred on 22 August 2020 in Dereli district of Giresun, two bridges on Dereli Stream in the district centre were blocked and the sediment-laden stream flowed into the streets of the district. Thousands of tons of sediment transported by the water that swept everything including motor vehicles, deposited on the streets and on the ground floors of the buildings. With this study, it was concluded that the Dereli Basin, which has 39.5 km² drainage area, has high sediment production and flood potential due to the areal and relief morphometry, thick soil and weathered rock cover. However, the main reason for the flood is the narrowing of the Dereli Stream bed due to the settlement and consequently the narrow span of the bridge. In addition, the fact that the lower one of the two bridges, which are 5-6 m apart, is inclined to the bed, slowed the discharge of the sediment into the Aksu by breaking the energy of the water and facilitated the clogging. In Dereli, where reconstruction works are continuing as of 2021, it is necessary to construct the bed in a wide and straight line, starting from the junction of Dereli Creek with Aksu, as in its natural state before the settlement. Starting from the entrance of the creek to the district, sediment storage structures should be constructed in the basin, the roads near or passing through the streams should be reconstructed in a way that does not narrow the bed, and anti-erosion structures should be built under the road embankments. In addition, bridge spans should be kept as wide as possible, taking into account the sediment loads of the rivers, and the material accumulated along the stream beds and under bridges in and above the settlement should be cleaned as needed.

Keywords: Heavy rainfall, Flooding, Sediment transport, Basin morphometry, Dereli, Giresun.

1. Giriş

Giresun, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde taşkınların sıklıkla meydana geldiği illerimizden biridir. Son otuz yılda can ve ciddi mal kaybı ile sonuçlanan on civarında taşkın meydana gelmiştir (Yüksel ve ark 2008; Yurt 2013; Avcı ve Sunkar 2015). Buna göre, Giresun'da her üç yılda bir büyük bir taşkın meydana geldiği görülmektedir. Yörede meydana gelen taşkınlar can kayıpları ile birlikte çoğunlukla yerleşim merkezlerinde ve yollarda hasara ve zarara yol açmaktadır.

Giresun'da 22 Ağustos 2020 tarihinde şiddetli yağışlar sonucu Dereli, Yağlıdere, ve Doğankent ilçelerinde (Şekil 1) taşkın meydana gelmiştir. Taşkın tehlikesi yönüyle birbirine az-çok benzeyen bu ilçeler Karadeniz'e dökülen akarsu (sırasıyla Aksu Çayı, Yağlıdere ve Harşıt Çayı) vadileri içinde, dar şeritler halindeki alüvyon düzlükleri üzerinde bulunan küçük yerleşimlerdir. Üç yerleşim birimi de taşkınlardan daha önce de zarar görmüştür. Üçü askeri personel olmak üzere 16 kişinin hayatını kaybettiği 22 Ağustos 2020 tarihli taşkınlardan, Dereli taşkını meydana geliş şekli ve sonuçları yönüyle dikkate değer özelliktedir. İlçede birkaç saat içinde taşıtlar dahil olmak üzere önüne ne geldiyse sürükleyen, bazı binalara zarar veren, binaların alt katlarını ve dükkanları moloz malzeme ile dolduran, caddeleri moloz yığını haline getiren taşkın Dereli'de hayatı felç etmiştir. Dereli taşkını ile ilgili olarak medyada ve basında önce Aksu Çayı'nın (Dereli'nin içinden geçen ana akarsu) taşıdığı şeklinde haberler çıkmış ancak daha sonra düzeltilerek Dereli Deresi (Aksu'nun yan kolu) kastedilerek Akkaya Deresi zikredilmiştir. Bazı köşe yazıları (Bayram, 2020a,b; Güntekin, 2020), meslek odaları basın açıklamaları (TMMOB, 2020; JMO, 2020; İMO, 2020; TOD, 2020), ve siyasi parti açıklamalarında (BBC News, 2020; Sözcü, 2020), "dere yataklarının yerleşime açılması" ve "hidroelektrik santraller" taşkınların ana nedeni olarak gösterilmiştir. Taşkından en fazla zarar gören Dereli'ye, Bakanlar başta olmak üzere yetkililerin ilgisi yüksek olmuş ve Dereli'de hızlı bir onarım ve kentsel dönüşümün uygulamaya konulacağı ve yeni Dereli'nin kısa zamanda inşa edileceği yetkililer tarafından kamuoyuna duyurulmuştur.

Bu çalışmada, 22 Ağustos 2020 tarihli Dereli taşkınının nedenleri, meydana geliş şekli ve sonuçları incelenerek ortaya konmaya çalışılmıştır. Çalışmanın odak noktası Dereli ilçe merkezi olarak görünse de, araştırılması gereken öncelikli konunun, taşkına neden olan Dereli Deresi havzasının özellikleri olması gerçeğinden hareketle, havzaya ait sayısal topografik ve jeolojik haritalar, Google Earth görüntüleri, taşkından sonraki fotoğraflar incelenmiştir. Havzanın alansal ve rölyef morfometrisi özellikleri 1/25000 ölçekli sayısal haritalardan analiz edilmiştir. Ayrıca, arazide incelemeler yapılarak elde edilen bütün bilgilere göre havzanın sel ve taşkın potansiyeli değişik parametrelere göre ortaya konmaya çalışılmıştır. Çalışma kapsamında Dereli ilçesi ve Dereli Deresi havzası (bu makalede Dereli Havzası olarak kullanılacaktır) taşkından birkaç hafta sonra başlamak üzere çeşitli tarihlerde (13 Eylül 2020, 18 Ekim 2020, 25 Ekim 2020, 16 Mart 2021) incelenmiştir.

Taşkının meydana gelişi ve sonuçları ile ilgili yayımlanan fotoğraflar ve özellikle video görüntüleri çok faydalı olmuştur.



Şekil 1. Dereli ilçesi ve Dereli Havzası bulduru haritası.

2. Dereli’de (Giresun) Meydana Gelen Taşkınlar

1955-2020 yılları arasındaki kayıtlara göre 25.06.1965, 18.06.2002, 17.03.2010 ve en son 22.08.2020 tarihlerinde ciddi taşkın olayları yaşanmış, can ve mal kayıpları meydana gelmiştir. Ayrıca, halkın verdiği bilgilere göre kayıt altına alınmayan ve can kaybına yol açmayan başka taşkın olayları da söz konusudur.

Dereli dahil olmak üzere Giresun’un büyük bir bölümünde 25 Haziran 1965’de başlayan şiddetli yağmur nedeniyle Aksu, Yağlıdere ve Gelevera derelerinin taşmasıyla meydana gelen taşkında suların sürüklediği evlerin sayısı 150’yi bulmuştur. Orman İşletmesi’ne ait tomruklar denize sürüklenmiş, yaylalarda çok sayıda büyük ve küçükbaş hayvan telef olmuştur. Dereli, Aksu,

Camiyanı, Yağlıdere ve Harşit bölgelerindeki halk, evlerin damında ve ağaçlarda mahsur kalmıştır. Sular, Dereli ilçesinde 10 evi denize sürüklerken 25 ev ve çok sayıda dükkânı da yıkmıştır. Denize sürüklenen ev sayısı Aksu'da 5, Camiyanı merkezinde 40'tır. Aynı zamanda Dereli'de sellerin sürüklediği büyük bir kaya parçası bir evi yıkmış ve içinde bulunan iki çocuk da hayatını kaybetmiştir. Giresun Valiliği sel bölgelerine gidilemediğini, telefon ve telgraf direkleri yıkıldığından haberleşmenin de kesildiğini belirtmiştir (Yadi, 2014). Çok şiddetli ve yıkıcı olan 1965 taşkınında, Aksu Çayı halkın ifadesi göre tarihi taş köprü'nün üzerine kadar çıkmıştı. Bunun doğru olması demek, Dereli'de 22 Ağustos 2020 taşkınına maruz kalan şehir merkezinin tamamının sular altında kalması demektir. Dereli'ye göre yüksekte yer alan Cami Yanı ve Aksu Çayı'nın doğduğu yer olan ve ona adını veren Aksu köyünde bile evlerin suya kapılması, bu taşkın çok ciddi bir afete dönüştüğünü göstermektedir.

18-20 Haziran 2002 tarihlerinde meydana gelen taşkınlarda Keşap, Bulancak, Dereli, Yağlıdere ve Espiye İlçelerinde şehir alt yapısı zarar görmüş ve 10 adet bina yıkılmış, onlarca bina hasar görmüştür. Giresun-Dereli karayolu büyük zarar görmüş olup, Valiliğin beyanına göre 30 trilyon Lira maddi hasar meydana gelmiştir. Dereli Orman İşletme Müdürlüğü'ne ait bir kamyon sele kapılarak parçalanmış, Dereli İlçesi'nde yaklaşık 500 ev ve işyerini su basmıştır (hurriyet.com.tr; erişim tarihi 31.10.2020).

Dereli'de 17.10.2010 tarihinde meydana gelen taşkında 1 kişi hayatını kaybetmiştir (www.memurlar.net). Bu taşkında, 22 Ağustos 2020 tarihinde meydana gelen son taşkında tıkanan ve malzeme yüklü derenin ilçe merkezine yönelmesine neden olan Dereli Deresi köprülerinin tıkanıdığı yerel halk tarafından ifade edilmektedir. İlçede son taşkın ise bu çalışmanın konusu olan 22 Ağustos 2020 tarihli büyük taşkındır.

3. Dereli Havzasının Özellikleri ve Hidrografik Analizler

3.1. Havzanın Yeri ve Sınırları

Dereli ilçe merkezi, Giresun'un 32 km güneyinde, bölgenin önemli akarsularından Aksu havzası içinde, kuzeye doğru akan Aksu Çayı'nın batı tarafındaki düzlük ile vadinin doğu ve batı yamacına yerleşmiştir. Nüfusun artmasıyla birlikte yerleşim hem yamaçlara, hem de vadi boyunca ilçe merkezine göre daha dar bir şerit halinde akış yukarıya ve akış aşağıya yayılmıştır. Yerleşim, Aksu Deresi'nin bir kolu olan ve Dereli Deresi içine doğu da girmiştir (Şekil 2). Dereli'nin Aksu Çayı kenarındaki düzlükteki merkezinin denizden yüksekliği ortalama 250 m'dir. Çayın iki yamacında yerleşim 400 kotuna kadar çıkar. Dereli 1926'da nahiye, 1958 yılında ilçe olmuştur. Daha önceleri aynı yerde birkaç ev ile dükkânların bulunduğu Dölçukuru denen bir köy bulunmaktaydı. İlçenin

Dereli, Kuşluhan, Sütluce, Kuzca ve Bahçeli mahallesi olmak üzere toplam 5 mahallesi bulunmaktadır (www.dereli.bel.tr). Taşkın, Aksu ve onun kolu olan Dereli deresi kenarında bulunan Dereli mahallesinde meydana gelmiştir. Dereli’de 22 Ağustos 2020 tarihli taşkına neden olan Dereli Havzası 39,5 km² yağış alanına sahiptir. Doğu-batı uzanımlı olan havzanın yüzeysel akışını Dereli Deresi Aksu Çayı’na boşaltmaktadır.



Şekil 2. Dereli ilçe merkezinin Ağustos’2019 tarihine ait Google Earth görüntüsü.

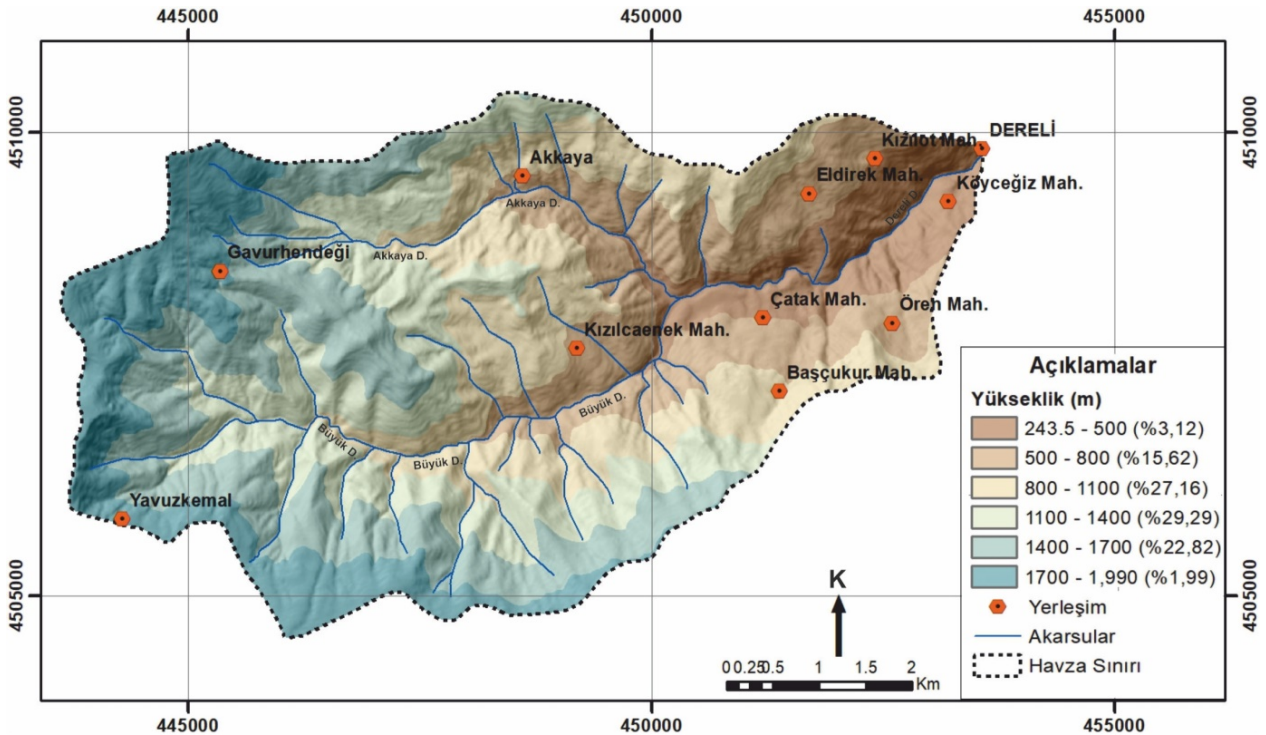
3.2. Jeolojik-Jeomorfolojik Özellikler

Dereli havzasında volkanik ve volkano-tortul kayalar yaygın olarak bulunmaktadır. Bu kayalar andezit, bazalt, tuf, aglomera, kumtaşı, siltaşı, kiltası ve kireçtaşlarıdır. Havzanın orta, güney ve doğu bölgesini kaplayan bu formasyonda dik yamaçlarda ve yol şevlerinde heyelanlar meydana gelmiştir. Havzanın aşağı bölgesinde (Dereli ve yakın batısı) Jura-Kretase yaşlı kireçtaşları bulunmaktadır. Bu kireçtaşlarında akarsu taban aşındırması ve yol şevlerine bağlı heyelanlar oluşmuştur. Havzanın batı sınırındaki yüksek bölgelerde şist, amfibolit ve gnayslar (Paleozoyik), diyorit-grabro bileşimli plütonik kayalar ve güney sınırını oluşturan sırtlarda dar alanlarda

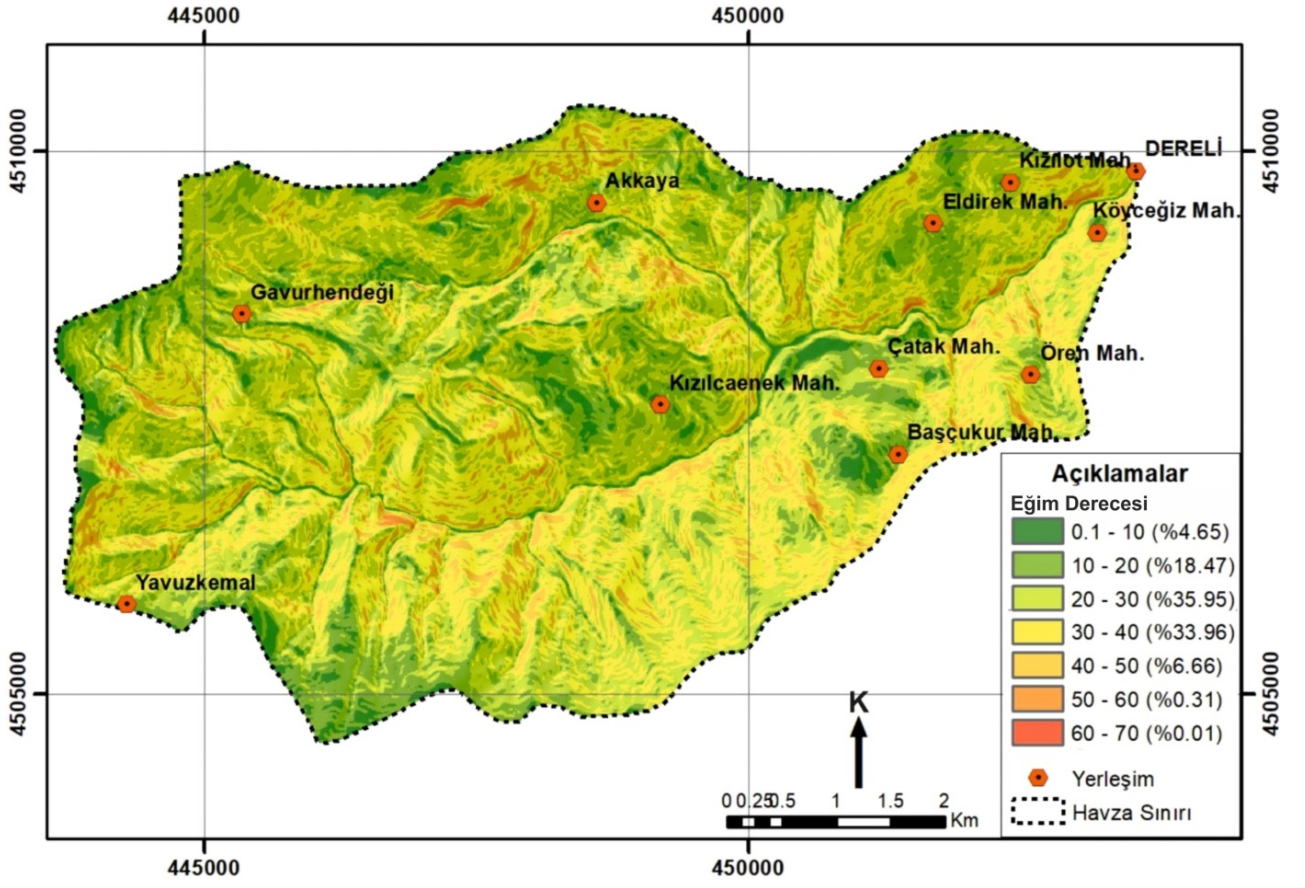
mermerler yer almaktadır (Altun ve ark. 1994; Altun, 2013). Havzadaki bütün kayalarda bölgenin yağışlı ve nemli iklimi nedeniyle özellikle fiziksel bozunma (alterasyon) belirgindir. Özellikle çatlaklı-kırıklı yapıya bağlı olarak bozunma daha fazla gerçekleşmiş ve toprak örtü ile birlikte altındaki bozunmuş zon kalınlığı yer yer 5-6 m'ye ulaşmıştır. Akarsu yataklarında ve Dereli'de taşkınla gelen sediment malzeme üzerinde yapılan incelemelerde, taşınan malzemenin çoğunlukla volkanik kayalardan kopup gelmiş olduğu, iri blokların sert ve sağlam bazalt-andezit olduğu görülmüştür.

Doğu Karadeniz Bölgesi'nin önemli akarsularından olan Aksu Çayı havzası içinde bulunan Dereli Havzası, komşu havzalara benzer şekilde çok engebeli ve eğimli topoğrafyaya sahiptir (Şekil 3). Ortalama kotun 1050 m olduğu havzada Aksu Çayı'na birleşim yerinde 243 m olan kot, havzanın en yüksek noktası olan Çal Dağı'nda 2030 m'ye çıkmaktadır. Havzadaki diğer belirgin yükseltiler Belen T. (1713 m), Maden T. (1531 m)'dir.

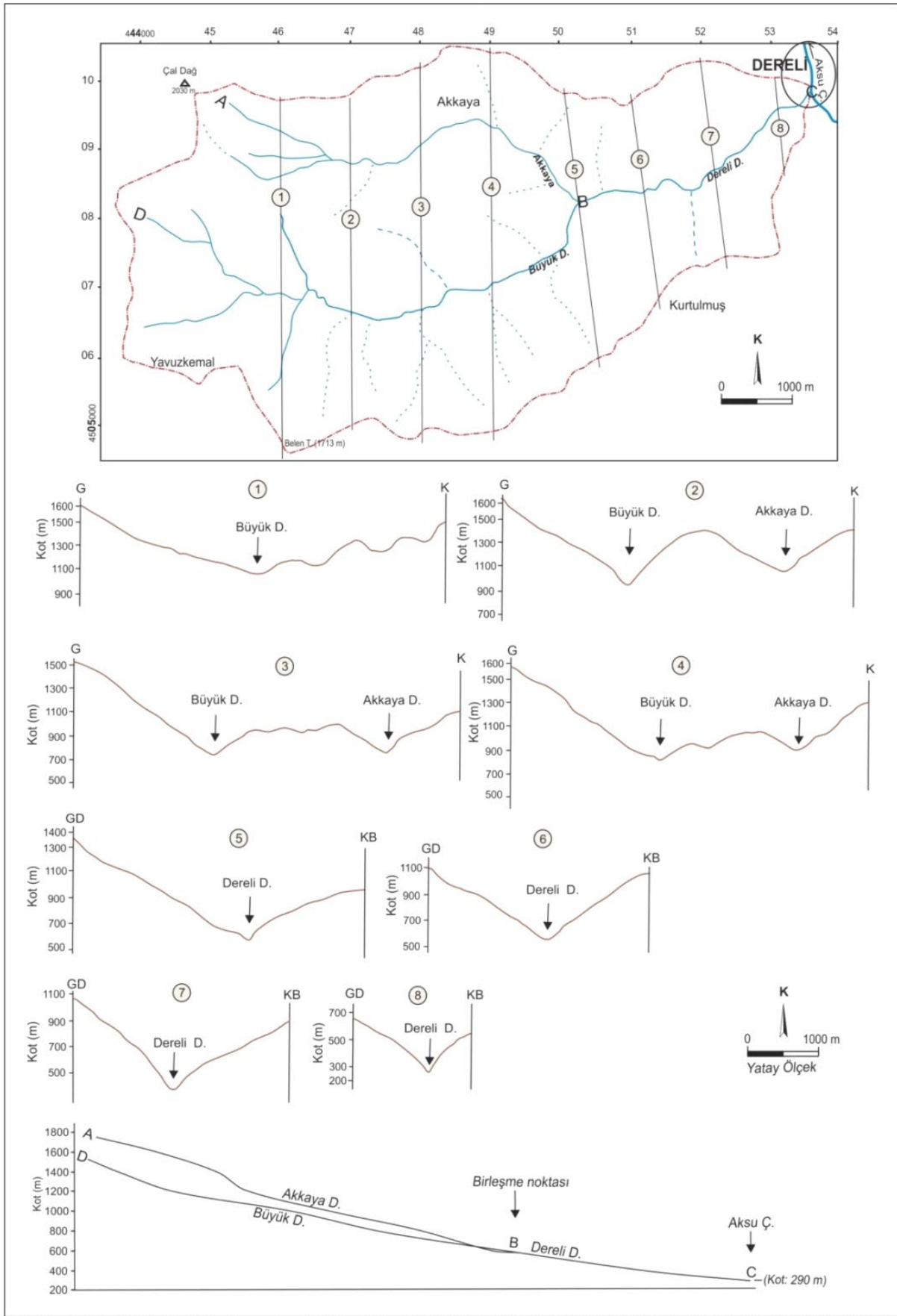
Havzanın uzun eksenini (yaklaşık 11 km) boyunca ortalama eğim %15'dir. Havza geneli için ortalama eğim %27'dir. Havza alanının %40'ında %30'un üzerinde olan eğim, bazı yerlerde %50'nin (45°) üzerine çıkmaktadır. (Şekil 4). Havzanın yüzeysel akışını Aksu Çayı'na taşıyan Dereli Deresi ve onun iki ana kolu olan Akkaya Deresi ve Büyük Dere vadisi boyunca değişik yerlerden alınan enine topografik kesitlere (Şekil 5) göre akış aşağı gidildikçe vadi kesiti daralmakta ve yamaç eğimleri artmaktadır. Büyük Dere yatağı Akkaya Deresi yatağına göre kazınma sonucu biraz daha derinleşmiştir. Bunun sonucunda yatak eğimi nispeten daha düşüktür. Ancak iki derenin birbirine yakın kottaki kesitlerinde vadi kesiti benzerdir.



Şekil 3. Dereli havzasının rölyef haritası.



Şekil 4. Dereli havzası eğim haritası.



Şekil 5. Akarsu yatak profilleri ve havzanın değişik yerlerinden alınan topoğrafik kesitler.

3.3. İklim Özellikleri

Dereli ilçesi ve taşkına neden olan Dereli Havzası Giresun'un Karadeniz'e bakan yamaçlarındadır. Yöre iklimi, genel olarak her mevsim yağışlı ılıman iklim şeklinde tanımlanır. Bölgenin iklimi Aydeniz Kuraklık Katsayısı'na, Thortnthwaite İklim Sınıflaması'na ve De Martonne'a göre "nemli", Erinç Yağış Etkinlik İndeksi'ne göre "çok nemli", Köppen İklim Sınıflandırması'na göre "kışı ılık, yazı çok sıcak ve her mevsim yağışlı", Köppen-Trewartha İklim Sınıflandırması'na göre "subtropikal nemli" iklim sınıfına girmektedir (MGM, 2021). MGM kayıtlarına göre (mgm.gov.tr) Giresun ilçe merkezinde 1929-2020 yılları arasında kaydedilen verilere göre ortalama yağış 1288 mm, 1959-2020 yılları arasındaki verilere göre yıllık ortalama sıcaklık 14,6 °C'dir. En yağışlı ay Ekim, en kurak ay ise Mayıs'tır. Ortalama değerlere göre yılın 163 günü yağışlı geçmektedir. Bugüne kadar kayıtlara geçen en yüksek günlük yağış 13.06.1975 tarihinde 171,3 mm'dir (mgm.gov.tr).

Dereli ilçesi sahilden kabaca 30 km içeridedir ve sahildeki 1300 mm civarındaki yıllık ortalama yağış, burada kayda değer miktarda azalmaktadır. Dereli'de yıllık ortalama yağış 693 mm'dir (Kaymaz, 2019).

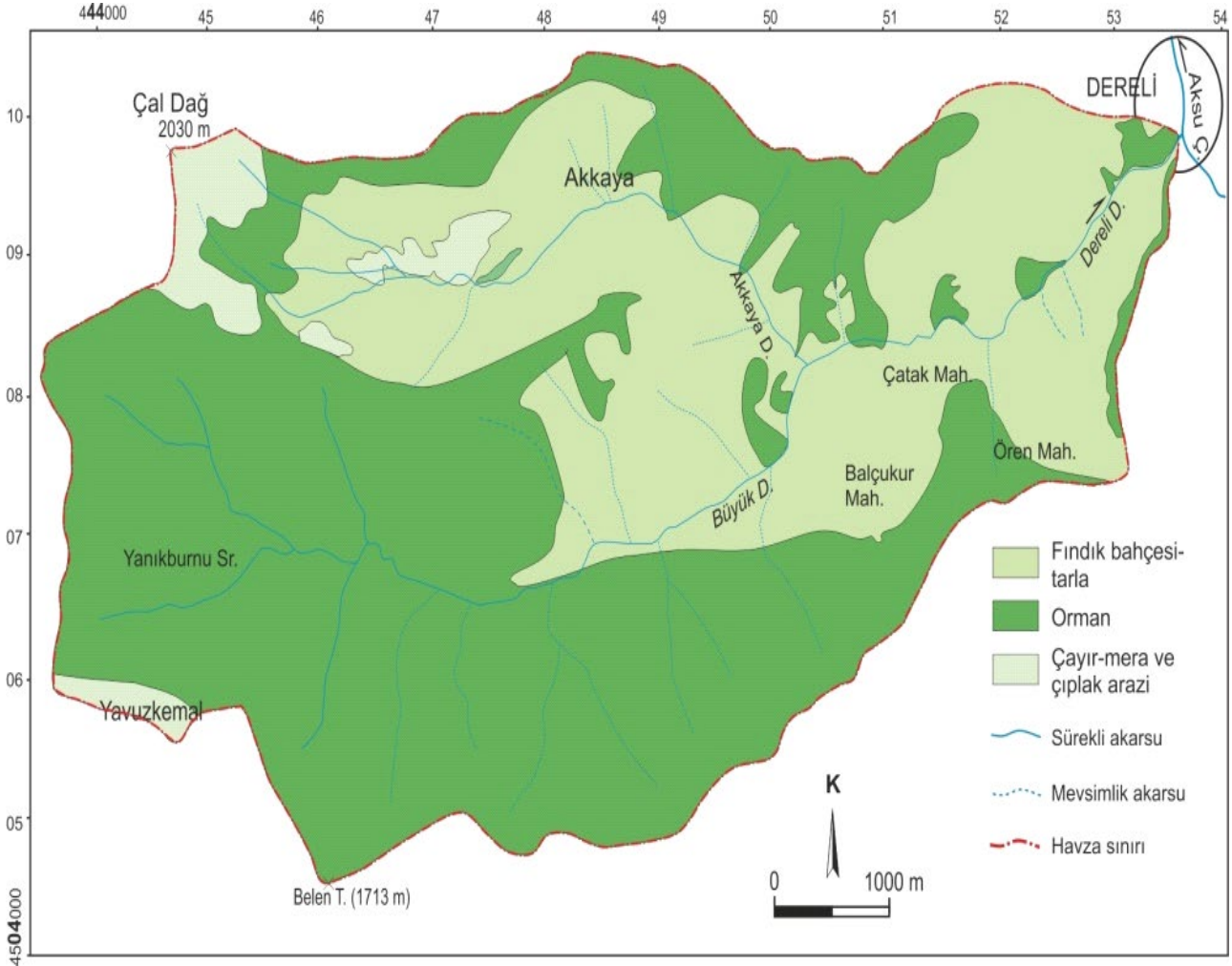
3.4. Hidrografik Özellikler

Dereli'de taşkına neden olan havzayı drene eden Dereli Deresi, Aksu Çayı ile birleştiği noktadan 4 km yukarıda Akkaya Deresi ve Büyük Dere olmak üzere iki kola ayrılmaktadır. Çal Dağı'nın doğu yamaçları ve Yavuzkemal yaylasının kuzey yamaçlarındaki kaynaklarla beslenen Akkaya ve Büyük Dere Çatak mahallesi mevkiinde 600 kotunda birleşerek Dereli Deresi adını alır ve 243 kotunda Aksu Çayına boşalır. Debi ölçümleri yapılmamakla birlikte, yerel halkın ifadelerine göre Dereli Deresi her mevsim az da olsa akışa sahip olan bir akarsudur. Çalışma kapsamında 13 Eylül 2020, 18 Ekim 2020, 25 Ekim 2020 ve 16 Mart 2021 tarihlerinde yapılan incelemede, Dereli ilçesine giriş yerinde dereye akış olduğu gözlenmiştir. Havzada dendritik drenaj söz konusudur. Yan kollar çoğunlukla dik veya dike yakın açılarla Dereli Deresi, Büyük Dere ve Akkaya Deresi'yle birleşmektedir.

3.5. Bitki Örtüsü Özellikleri

Dereli Havzası'nın %60'ı orman, %35'i fındık bahçesi, %4'ü çayır-meradır. Tarlalar, yollar, akarsu yatağı ve yerleşim alanı toplamı % 1 civarındadır. Ormanlar nispeten düşük kotlarda sık ve gür kayın, gürgen, meşe ağaçlarından oluşmuştur. Ortalama 1600 kotunun üzerindeki bölgelerde

(Yavuzkema doğusundaki zirve bölgesi ve Yavuzkema-Çaldağ arası) ladin ormanları yer almaktadır. Çaldağ ve Akaya-Çaldağ arasındaki küçük bir bölge ile Yavuzkema beldesi çok seyrek ladin ağaçları da bulunan çayır-mera alanlarıdır (Şekil 6).



Şekil 6. Dereli Havzası genel bitki örtüsü haritası (Ağustos, 2019 tarihli Google Earth haritası ve arazi incelemelerine göre hazırlanmış, tarla ve fındık bahçesi kenarlarındaki orman ağaçları dikkate alınmamıştır).

3.6. Hidrografik Analizler

Bir akarsu havzasında aşınma, akarsu ağı ve diğer havza özellikleri o bölgenin iklim, zemin ve bitki örtüsü şartlarına bağlı gelişmektedir. Bu şartlar sel ve taşkın oluşumunda doğrudan etkili olduğu için, havzaların öncelikle morfolojik özelliklerinin belirlenmesi taşkın açısından önemlidir. Havzanın morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde drenaj tipi (akarsu ağı), havza şekli ve yükselti durumu ilk analiz edilen unsurlar arasında yer almaktadır. Avcı ve Sunkar (2015) çalışmasında Aksu ve Batlama havzalarının morfometrik analizleri yapılarak, elde edilen bulgular sel ve taşkınla ilişkilendirilmiştir. Dereli havzası, söz konusu çalışmada incelenen Aksu havzasının sadece %6,4'üdür. Dereli alt havzası

topoğrafik eğim, engebe, bitki ve toprak örtüsü, arazi kullanımı vb. hususlarda Aksu Havzası'nın genel özelliklerini yansıtsa da, konum ve bakı yönüyle farklıdır. Dereli Havzası doğu-batı uzanımlı olup, akarsular batıdan (Batlama havzası ile sınır oluşturan yükseltilerden) doğuya doğru akmaktadır. Havzada bakı, ana akarsuların (Dereli Deresi ve onun kolları olan Büyük Dere ve Akkaya Deresi) kuzeyinde güneye, güneyinde ise kuzeye doğrudur.

Bu çalışma kapsamında Dereli havzasının önemli morfometrik özellikleri Avcı ve Sunkar (2015 ve 2018)'e benzer şekilde alansal ve rölyef (engebe) yönüyle incelenmiştir. Analiz edilen parametreler Drenaj Yoğunluğu (Horton 1932; 1945); Akarsu Sıklığı (Verstappen, 1983; Strahler, 1964; Reddy ve ark. 2004), havza şekli Horton, 1932; 1945), uzunluk oranı (Schumm, 1956), Gravelius indeksidir (Gravelius, 1914).

Yukarıdaki parametreler havzanın yatay doğrultudaki özelliklerini yansıtmaktadır. Hidrografik analizlerde havzanın eğim, yükseklik, engebe gibi düşey doğrultudaki, yani üçüncü boyuttaki bazı özellikler de incelenmektedir. Bunlar havza rölyefi (Schumm, 1956), engebелilik değeri (Melton, 1957), akım toplanma (Kirpich, 1940), hipsometrik eğri (Strahler, 1952) ve hipsometrik integraldir (Keller ve Pinter, 2002; Strahler, 1952).

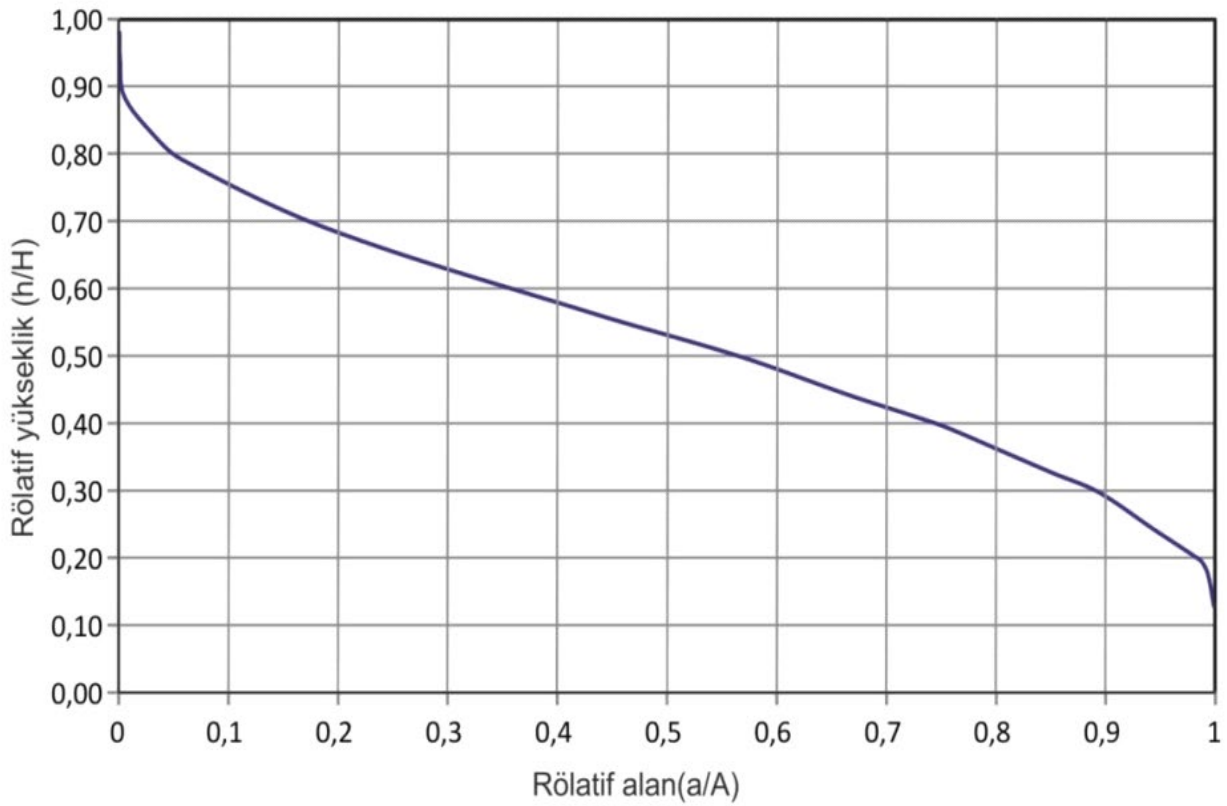
Dereli Havzası'nın daha önce Avcı ve Sunkar (2015) tarafından çalışılan Aksu Havzası içinde bulunması ve yine o çalışmada incelenen Batlama havzası ile sınır oluşturması nedeniyle, elde edilen bulgular o çalışma ile karşılaştırılarak Bölüm 4.3'de yorumlanmıştır. Yapılan hesaplamalar ve sonuçlar Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Dereli havzası alansal morfometrik özellikler.

Özellik Adı	Parametreler		Hesaplamalar	Sonuç
Drenaj yoğunluğu (D_d)	Drenaj uzunluğu (L): 33,5 km	Havza Alanı (A): 39,5 km ²	$D_d = L/A = 33,5/39,5$	0,84 km/km ²
Akarsu sıklığı (F_s)	Akarsu dizin sayısı (N): 72	Havza Alanı: 39,5 km ²	$F_s = N/A = 72/39,5$	1,82
Havza şekli (R_f)	Havza Alanı (A): 39,5 km ²	Maksimum Havza uzunluğunun karesi (10,7 ²): 114,49	$R_f = 39,5/114,49$	0,34
Uzunluk oranı (R_e)	Daire Çapı (R): 7,73 km	Havza uzunluğu (L_b): 10,7 km	$(R_e) = R/L_b = 7,73/10,7$	0,72
Gravelius Indexi (K_G)	Havzanın çevre uzunluğu (L_c): 29 km	Havza Alanı (A): 39,5 km ²	$K_G = 0,28 \times 29/(39,5)^{0,5} = 8,12/6,29$	1,29

Tablo 2. Dereli havzası rölyef morfometrisi özellikleri.

Özellik Adı	Parametreler		Hesaplamalar	Sonuç
Havza Rölyef Değeri (B_h)	$H_{maks.}: 2030$ m	$H_{min} : 260$ m	$B_h = H_{maks} - H_{min} = 2030 - 260$	1770 m
Rölyef Oranı (R_h)	Maksimum rölyef: 1770 m	Havza uzunluğu: 10,7 km = 10700 m	$R_h = H (m) / L (m) = 1770/10700$	0,16
Engebelilik Değeri (R_n)	Rölyef değeri: 1,77 km	Drenaj yoğunluğu: 0,84 km/km ²	$R_n = B_h * D_d = 1,77 * 0,84$	1,48
Akım Toplanma Zamanı (T_c)	Ana akarsu uzunluğu (L): 12500 m	Harmonik eğimi (S) = $[(10/\sum (1/S_i))^2 = [(10/\sum (1/1,38))]^2 = 141,66$	$T_c = 0,0195 * L^{0,77} / S^{0,385} = 0,0195 * 12500^{0,77} / 141,66^{0,385}$	4,1 saat
Hipsometrik Eğri			Şekil 7'de	Dışbükey
Hipsometrik integral			Hipsometrik eğrinin altında kalan alan	0,527

**Şekil 7.** Dereli havzası hipsometrik eğrisi.

4. 22 Ağustos 2020 Tarihli Taşkın Oluşumu ve Nedenleri

4.1. Taşkın Oluşumu

Dereli taşkını, 22 Ağustos 2020 günü akşam saat altı ile dokuz arasında gerçekleşmiştir. Öğleden sonra saat üç sularında başlayan yağmur saat altıdan sonra şiddetlenmiştir. Yağmurun şiddetlenmesinden bir süre sonra, Dereli Deresi, Dereli-Şebinkarahisar karayolu altındaki ve onun

birkaç metre üst tarafındaki köprülerin tıkanması sonucu ilçe merkezine yönelmiş, debi kısa zamanda yükselerek caddelerdeki taşıtları, otobüs durağını, bankamatik kulübelerini vb. malzemeleri sürüklemeye başlamış, getirdiği sediment malzeme ile binaların giriş ve bodrum katlarına dolmuştur. Günün ilerleyen saatlerinde sular kısmen çekildiğinde, ilçe merkezindeki cadde, sokak ve ticarethanelerin su ve sediment malzeme ile dolduğu, malzemenin ana caddede 2,5 m kalınlığa ulaştığı görülmüştür. Taşkında cadde kenarlarında park halindeki araçların sürüklenerek aşağıdaki ilçe meydanına ve hatta Aksu Çayı'na doğru gittiği, çoğunun kısmen veya tamamen sediment malzeme içinde gömülerek kaybolduğu, başta gıda marketleri olmak üzere ticarethanelerde ürün ve malzemelerin telef olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8). Taşkın, Dereli havzasında bulunan kırsal yerleşimlerde de (Özellikle Akkaya köyü) etkili olmuştur (Şekil 9). Taşkının hemen sonrasında yetkili kurumlar tarafından hasar tespit, cadde-ve sokakları temizleme, yardım ve hayatı normale döndürme konusunda çalışmalar başlamıştır (Şekil 10).



Şekil 8. Dereli’de 22 Ağustos, 2020 tarihli taşkın sonrası görüntüler (a: Malzeme ile tıkanan köprülere Aksu Çayı üzerinden bakış, b: Köprülerin arkasında çökelen malzeme, c: İlçenin Dereli havzasına doğru uzanımı ve vadi içinde çökelen malzeme, d, e, f: Çamur, kum, çakıl ve iri blok boyutlarındaki sediment malzemenin ilçe merkezindeki caddelerde çökerek dükkanların giriş kat tavanına kadar yükselmesi, g: ana caddedeki malzeme yığına aşağı taraftan bakış, h, i: malzeme içine gömülmüş araçlar, foto a,b,c,d,e DSİ 226. Şube, f: gundemebakis.com, g: egedesonsoz.com, h,i: ensonhaber.com).



Şekil 9. 22 Ağustos, 2020 tarihli taşkında Dereli havzasında bulunan Akkaya köyü merkezinde (Dereli Deresi'nin Akkaya ve Büyük Dere olarak iki kola ayrıldığı yerde) hasardan görüntüler (c: eski hali, d: aynı yerin taşkından sonraki hali, fotoğraflar www.akkayakoyu.org sitesinden).



Şekil 10. Dereli’de sediment malzemenin temizlenmesi ve ana caddede yeniden asfaltlama çalışmalarından görüntüler (foto a: DSİ 226. Şube, b,c,d,e,f: sanalbasin.com).

4.2. Sediment Malzemenin Taşınımı ve Birikimi

22 Ağustos 2020 tarihli taşkınının en önemli özelliği ilçenin cadde ve sokakları ile binaların giriş katlarının sediment malzeme ile dolması ve motorlu araçlar başta olmak üzere suyun taşıdığı her şeyin malzeme içine gömülmesidir. İlçede ve Dereli havzasında yapılan incelemede, malzemenin kaynağının havzanın doğal özellikleri ve antropojenik faktörler olduğu anlaşılmıştır. Topoğrafik eğimin yüksek ve ana kaya üzerinde ayrılmış kaya ve toprak örtünün fazla olduğu (arazi çalışmalarında kazı ve yol şevlerinde gevşek toprak örtünün yer yer 5-6 m’nin üzerine çıktığı görülmüştür) havzada şiddetli yağışlarla toprak erozyonu kolayca gerçekleşmekte ve bulunduğu yer

ile bağını koparan malzeme su ile ana vadilere taşınmaktadır. Özellikle yoğun ormanın bulunmadığı alanlarda (findık bahçesi, tarla, sürülmüş ve ekili-dikili olmayan alanlar) erozyon daha fazla gerçekleşmektedir. Yapılan incelemede, havzada ana akarsu yataklarına yakın olan dik yamaçlarda toprakla birlikte ayrılmış (bozunmuş) kaya parçaları ve aglomera içindeki blokların da hareket ederek akarsuya ulaştıkları görülmüştür.

Yapılan incelemede, Dereli Deresi'nin sediment yükünün artmasında yol dolgularının da etkin olduğu görülmüştür. Birçok bölgede şiddetli yağışla yollar tahrip olmuştur. Özellikle Dereli-Akkaya köyü arasında yolun dere içinden veya hemen kenarından geçtiği yerlerde Dereli Deresi yol dolgularını tamamen veya kısmen aşındırarak sediment yükünü arttırmıştır. Yol dolgularındaki tahribatın hem dolgu tabanının oyulması, hem de su seviyesinin yol seviyesi üzerine çıkarak dolguyu aşındırması şeklinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Söz konusu taşkında sediment yükünün artmasında etkili olan diğer bir faktör heyelanlardır. Özellikle Dereli ve Akkaya Deresi yatak seviyesine yakın kotlardan geçen ve yol şevlerine bağlı olarak oluşan eski heyelanlar, şiddetli yağışta aşınarak ana yatağa malzeme vermiştir. Bunun haricinde, yatak eğiminin fazla olduğu yerlerde akarsu yataklarına bitişik yamaçlarda, yatak ve yatak kenarı aşınmasına (kazınma) bağlı olarak küçük çaplı yeni heyelanlar oluşmuştur (Şekil 11). Bu heyelan kütlelerinden de akarsuya malzeme taşındığı tespit edilmiş olup, gelecekte gerçekleşebilecek şiddetli yağışlarda bu heyelanların büyüyeceği ve derenin sediment yükünü daha da arttıracığı anlaşılmaktadır.

Dereli Deresi'nin taşkında sediment yükünü muhtemelen etkileyen diğer bir faktör, yatak boyunca eğimin azaldığı ve nispeten yatağın genişlediği yerlerde (Akkaya köyü merkezinde Büyük Dere ve Akkaya Deresi'nin birleşim yeri ve birkaç yüz metre aşağısı, Dereli ilçe merkezinin 500 m yukarısında Kızılot ve Eldirek yol ayrımı bölgesi) önceden çökelmiş olan malzemenin, debisi ve akış hızı yükselen dere tarafından aşınarak taşınmasıdır. Dereli Deresi yatağı boyunca bazı yerlerde eski malzemenin oyularak yatak kotunun düştüğü, eğimli yerlerde ise malzemenin muhtemelen taşınarak yatağın tamamen temizlenmiş olduğu görülmüştür. Ancak, gerek eski fotoğraflar ve gerekse Google Earth görüntülerine göre, Akkkaya köyü merkezinde (Dereli Deresinin iki kola ayrıldığı düz bölge), DSİ tarafından yatak ıslahı yapılarak derelerin duvar içine alındığı kesimde yatak içinde çok fazla bir malzeme bulunmadığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla bu taşkında, yatak boyunca yer yer çökelmiş eski malzemenin katkısının az olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 11. Dereli Deresi'nin sediment yükünde etkili olan dik yamaçların erozyonu, heyelanlar ve aşınan yol dolgularından görüntüler (a,b: DSİ 226. Şube, c,d,h:A.Apaydın, e: medyatilkisi.com, ,f,g: akkayakoyu.org).

Basına da yansıyan video görüntülerinden, ilçeye yönelen derenin başlangıçta malzeme yükünün az (daha çok ağaç dal ve kökleri taşıdığı) ve hızının yavaş olduğu görülmektedir. Derenin zamanla debisi çoğalmış, malzeme yükü artmış ve ana caddeyi tamamen doldurarak birinci katın tavanına kadar (2,5 m) yükselmiştir. Hızı ve debisi arttıkça araçları, bankamatikleri, durakları,

dükkânlardaki beyaz eşyaları vb. sürüklemiştir. Görüntülerden ölçülebildiği kadarıyla akımın pik olduğu zamanda, yüzeyde hız 3 m/s'yi aşmıştır.

Taşkında derenin suyu yamaç kenarı boyunca uzanan ana cadde başta olma üzere bu cadde ile Aksu çayı arasında bulunan iki caddeye ve ara sokaklara girmiş, zamanla bütün boşluklar sediment malzeme ile dolmuştur. Binaların çoğunlukla bitişik olması nedeniyle aralarında boşluk olmayan caddeler birer su kanalı gibi çalışmıştır. Debinin ve hızın en yüksek olduğu süre içinde önüne kattığı her şeyi sürükleyip götüren su, bir süre sonra enerjisinin düşmesiyle içinde malzemeyi caddeler boyunca ve ara sokaklardaki boşluklarda çökelmiştir. Çapı yer yer 1 m'ye ulaşan büyüklükteki volkanik bloklar başta olmak üzere iri malzeme yukarı bölgede (köprülere yakın olan bölge) ince çakıl, kum ve kil-silt boyutlu çamur malzeme ise aşağı bölgede (Belediye ve Kaymakamlığın bulunduğu meydan ve ona yakın bölge) çökelmiştir (Şekil 12).

İlçenin en geniş caddesi boyunca hareket eden malzeme yüklü suyun davranışında, ilçe meydanının hemen alt tarafındaki köprü ve ona bitişik şekilde inşa edilmiş Halk Eğitim Merkezi binası etkili olmuştur. Aksu Çayı üzerindeki köprünün kotu meydanın kotundan yüksek olduğundan, meydana ulaşan su köprü boyunca akamamış, Halk Eğitim Merkezi binasının bariyer etkisiyle meydana yükselmiş ve binanın solundaki ara koridora doğru yönelmiştir. (Şekil 13). Epeyce dar olan (yaklaşık 10 m) bu koridorda taban aşınmasına neden olan ve soldaki konutların duvarlarına baskı yapan su, bir süre sonra bir konutun yıkılmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, ilçe merkezine yönelen ve ağırlıklı olarak en geniş cadde boyunca akarak araçları, durak ve bankamatik barakalarını, bazı beyaz eşya, çocuk parkı malzemeleri vb. her şeyi sürükleyen dere, sürüklediklerinin bir kısmını Aksu çayına kadar taşımış, bir kısmını caddelere dik olan ara sokaklara itmiş, bir kısmını ise ilçe meydanında ve çökelttiği sediment malzeme içine gömmüştür. Taşkından sonraki görüntülerden yapılan kaba hesaplamalara göre, Dereli'de cadde ve sokaklarda biriken ve makinelerle temizlenen malzeme (yer yer 2,5 m kalınlığa ulaşmıştır) miktarı 20 bin m³'ün üzerindedir.



Şekil 12. Dereli’de taşkınla ilçe cadde ve sokaklarını dolduran malzemeden görüntüler. İri taneli malzeme yukarı bölgede (a, b, c), ince taneli malzeme ise aşağı bölgede (d,e,f) çökmüştür (a,b: sondakika.com, c: politikam.com, d,e,f: hürriyet.com.tr).



Şekil 13. Dereli meydanında ve aşağısında sediment birikimi ve su akışını etkileyen unsurlardan, arkasındaki meydana göre kötü yüksek olan Aksu köprüsüne bitişik Halk Eğitim Binasının çeşitli açılardan görüntüleri ve akışın yönlendirilmesi (a, b, c) ve binanın solundaki boşluktan akan suyun etkisiyle yıkılan ve hasar gören binalar (d) (foto a: ihh.org.tr, b: twitter.com, c: hicrethaber.com, d: dogruhaber.com).

4.3. Taşkını Meydana Getiren Ana Etmenlerin Analizi

Seller havza yamaçlarından dere yataklarına ulaşan yüzeysel akışın hızla artması ve buna bağlı olarak yataktaki su seviyesinin kısa sürede yükselmesiyle meydana gelmektedir. Taşkın ise, sel olayına bağlı olarak suyun yatağına veya mecrasına sığmayarak yatak dışına taşması, ekip-dikilen arazileri, yerleşim yerlerini veya başka amaçlarla kullanılan arazileri, yapıları-tesisleri işgal etmesidir. Seller daha çok doğal nedenlerle meydana gelirken, taşkınlarda çoğunlukla insan faktörü ön plana çıkmaktadır. Selin ve taşkın oluşmasında etkili olan nedenleri anlamak için öncelikle yüzeysel akışı etkileyen faktörleri bilmek gerekir. Bir havzada akarsu akımını etkileyen ana faktör, o bölgenin iklimidir. Öncelikle yağış tipi, şiddeti, süresi, alansal dağılımı, hareket yönü, yağış öncesi toprak nemi, buharlaşma-terleme ve bitki örtüsü ile bitki türüne bağlı olan tutulma (interception) gibi özellikler belirleyicidir. Bu faktörler mevsimlere göre değişiklik gösterirler. Havzayı temsil eden akarsu akımında belirleyici olan ikinci faktör ise fizyografik yani havza örtüsüne ve akarsu yatağına bağlı özelliklerdir. Havzanın büyüklüğü ve şekli, ortalama yükseltisi, eğimi, genel bakışı drenaj

durumu, jeolojik yapı ve toprak özellikleri, arazi kullanımı (bitki örtüsü, arazinin kullanımı ve işleme şekli vb.) yatak (mecra) özellikleri, yatak genişliği ve derinliği, enkesit şekli ve alanı, yatak eğimi ve eğim kırıklıkları, kıvrımlılık ve yatağı oluşturan malzemenin cinsi de yüzeysel akımda belirleyicidir. Yağışın oluşturduğu yüzeysel akışın sele veya taşkına dönüşmesinde genellikle birden çok faktör etkin olmaktadır. Temel faktör şiddetli yağış veya hızlı kar erimesi gibi doğal faktörler olsa da, havza özellikleri ve insan kaynaklı faktörler tetikleyici olmakta, hatta Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki birçok olayda görüldüğü gibi, insan kaynaklı faktörler diğer faktörlerin önüne geçebilmektedir.

4.3.1. Yağış

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Karadeniz'e bakan havzaların dik eğimli olması yağış rejiminde belirleyicidir. Giresun'da sahilden başlayarak topoğrafyanın birden dikleşmesi ve yükseltinin yaklaşık 35-40 km gibi kısa mesafelerde 3000 m'ye çıkması orografik yağışların oluşması için belirleyicidir. Bu morfoloji, özellikle yaz aylarında Karadeniz'de yoğunlaşan bulutların kıyılardan yükselirken yoğun bitki örtüsünden kaynaklanan nemin de etkisiyle daha da yoğunlaşması ve yükselirken soğuması nedeniyle, fazla yükseğe çıkamadan yağmura dönüşmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, eğim ve bakı faktörünün de etkisiyle kuzeye bakan yamaçlar çoğu zaman şiddetli yağış almaktadır. Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki orografik karakterdeki bu yağışlar birçok havzada sel ve taşkınlar neden olmaktadır.

Giresun ve İlçelerinde 22.08.2020 tarihinde meydana gelen taşkına neden olan yağış Meteoroloji Genel Müdürlüğü ölçümlerine göre; 24 saat içinde Giresun Şehir merkezinde 48,2 mm, bazı yerlerde 100 mm'nin üzerinde ölçülmüştür. Bölgede ölçülen en yüksek yağışlar Yağlıdere'de 136,2 mm, Çanakçı da 120,6 mm, Dereli Kümbet Yaylasında 53,3 mm'dir (TOD 2020). Halkın ifadesine göre Dereli'deki yağış gündüz saat üç sıralarında başlamış, ancak saat altıdan itibaren şiddetlenmiştir. Yağışın şiddeti saat dokuzdan sonra tekrar düşmeye başlamıştır. Taşkın nedeniyle şehir içinde araçların sürüklenmesi ve sonrasında ilçenin malzeme ile dolması akşam saatlerinde, saat yediden sonra olmuştur.

Şekil 11'deki haritadan da görüleceği üzere, 22 Ağustos günü taşkına neden olan 24 saatlik yağış Dereli Havzası'nda bulunan Yavuzkemal beldesinde 23,5 mm, havzanın dışında ancak havza sınırına yakın bir yerde bulunan İnişdibi'nde 72,1 mm kaydedilmiştir. Bu yağış aynı gün ilin doğu bölgesinde Sınırköy-Yağlıdere-Çanakçı-Kürtün arasındaki bölgeye düşen yağıştan daha azdır (Tablo 3, Şekil 14). Havzaya o gün düşen yağış, Giresun'da 10 yıl tekerrürlü maksimum yağıştan (Tablo 4) çok daha azdır. Ancak ölçüm olmasa da, halkın ifadelerine göre o gün yağışın büyük çoğunluğunun 22 Ağustos günü akşam altı ile dokuz arasında meydana gelmiş olması, o üç saat boyunca yağışın

şiddetinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Taşkınım gerçekleştiği gün, bölgeye düşen yağışın Ağustos ayı ortalamasından (Giresun istasyonunda 89,6 mm) daha fazla olduğuna dikkat çekilmiştir.

Tablo 3. 22 Ağustos 2020 günü (22 Ağustos, saat 06:00 ile 23 Ağustos, saat 06:00 arası) Dereli ve çevresinde DMİ tarafından kaydedilen yağışlar (mm) (MGM, 2020).

Yer	Yağış (mm)	Yer	Yağış (mm)
Giresun	48,2	Yağlıdere	81,3
İnişdibi	72,1	Yağlıdere-Sınırköy	136,2
Yavuzkema	23,5	Tirebolu	20,3
Tamdere	29,9	Güce	54,1
Kümbet	53,3	Kürtün	51,5
Bulancak	82,5	Görel-Sis Dağı	98,3
Keşap-Yivdincik köyü	68,2	Çanakçı	120,6

Tablo 4. Giresun meteoroloji istasyonu verilerine göre Giresun'da 10 yıl tekerrürlü maksimum yağış (Orman-Su Bakanlığı, 2013).

1 Saatlik	2 Saatlik	6 Saatlik	24 Saatlik
57,7 mm	74,9 mm	91,4 mm	111,9 mm



Şekil 14. Tablo 2’de gösterilen yağış değerlerinin kaydedildiği lokasyonların dağılımı.

4.3.2. Havzanın Doğal Özellikleri

Son yıllarda sel ve taşkın olaylarının meydana gelmesi ve şiddeti üzerinde havzaların genel arazi kullanımı, nüfus ve yerleşme özellikleri ile ekonomik faaliyetler de önem kazanmıştır (Tonbul ve Sunkar, 2011). Kabul etmek gerekir ki, bir bölgede yağışın oluşması, şiddeti veya genel yağış rejiminde küçük bir havzanın etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Ancak yağışın sele veya taşkına dönüşmesinde havza özellikleri belirleyicidir.

Havzadaki yüksek eğim (ortalama %27 olan eğim bazı yerlerde %60'a ulaşmaktadır) ve havza ortasına kadar toplayıcı akarsuyun iki koldan gelmesi akımın toplanmasını 4 saat 6 dakika gibi kısa bir zaman dilimine sığdırmaktadır. Avcı ve Sunkar (2015) çalışmasında elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında, Dereli Havzası Aksu ve Batlama Havzası'na göre aşınma yönüyle daha genç, yani olgunluğa ulaşmamıştır. Bu durum, aşınmaya duyarlı jeoloji ve toprak örtüsü ile birleştiğinde, şiddetli yağışlarda sel ve taşkın oluşturma potansiyelinin devam edeceğini göstermektedir. Havzanın henüz olgunlaşmamış olması nedeniyle drenaj, yukarıda sözü edilen komşu havzalar kadar henüz sık değildir (drenaj yoğunluğu $0,84 \text{ km/km}^2$). Havza şekli diğer havzalara göre daha ovaldir. Havza şekli değerinin yüksek olması ve yan kolların boylarının uzun olması nedeniyle akım yüksek olacaktır. Yan kollardan gelen yüksek akımlarla ana akarsu üzerinde kısa süreli ancak çok yüksek akımlar görülecektir (Biswas ve ark. 1999; Reddy ve ark. 2004). Havzanın uzunluk oranı da diğer havzalara göre yüksektir (0,72). Bu duruma göre, Dereli Deresi'nin meydana getirdiği taşkınların kısa süreli, ancak çok yüksek debiyle gerçekleşebildiği sonucu çıkmaktadır.

Havza rölyefi, havzanın eğimi gibi akım ve taşkın oluşumunda önemli parametrelerden biri olup, havzadaki maksimum ve minimum yükselti değerleri arasındaki farka göre belirlenmektedir (Avcı ve Sunkar, 2015, 2018). Rölyef değerlerinin yüksek oluşu, yamaçların dikleşmesinin ve dere yataklarında eğimin yüksek oluşunun bir göstergesidir. Bu morfolojik özellik akımın toplanma zamanının azalmasına ve sonuçta taşkın pikinin artmasına neden olmaktadır (Özdemir, 2011). Dereli Deresi'nin maksimum uzunluğu düşünüldüğünde havza rölyef değerinin (1770 m) oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, yağışın kısa sürede yüzeysel akışa geçmesi anlamına gelmekte olup aşağı bölgelerde taşkın tehlikesinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Havzaların morfolojik özelliklerinden bir diğeri olan rölyef oranı, maksimum havza rölyefinin ana akarsuya paralel olan maksimum havza uzunluğuna bölünmesiyle elde edilmektedir (Schumm, 1956). Rölyef oranı, havzalardaki erozyon ve taşınan sediment miktarı üzerinde etkili olmaktadır. Dereli Havzası'nda rölyef oranı (0,16) Aksu Çayı ve Batlama Deresi havzalarına (sırasıyla 0,05 ve 0,08) göre çok yüksektir. Bu durum, sel ve taşkınların meydana gelmesinde etkilidir. Birçok morfometrik faktör yönünden sel ve taşkın oluşturma potansiyeli Batlama ve Aksu Havzası'nın tamamına göre yüksek olan Dereli Havzası'nda engebelilik değeri diğer havzalara göre düşüktür.

Bu da havzanın diğerlerine göre henüz olgunlaşma evresine geçmemiş olması, başka bir ifadeyle aşınmanın daha genç evrelerinde olması nedeniyle engebenin ve drenaj yoğunluğunun henüz artmamış olmasının bir sonucudur. Havzanın hipsometrik eğrisinin şekli ve konumu ile hipsometrik integral değerinin nispeten yüksek, yani 1'e daha yakın olması (0,53), havzanın olgunlaşmamış olduğunu göstermekte, bu da yüksek aşınma faaliyetinin gelecekte de devam edeceğine işaret etmektedir.

4.3.3. İnsan Kaynaklı Faktörler

Dereli taşkınında insan kaynaklı, yani antropojenik faktörler havzadan kaynaklanan ve Dereli'nin yerleşiminden kaynaklanan faktörler olmak üzere iki çeşittir. Havzaya bağlı faktörler arazi kullanımı-arazi örtüsü yönüyledir. Havza alanının çoğunluğu ormandır, ancak geçmişte orman olan bölgelerin gün geçtikçe fındık bahçesine ve tarlaya (sebze ve mısır ekimi) dönüştürülmesi şiddetli yağışlarda hem yağışın hızla ana akarsuya ulaşması hem de toprak erozyonunu arttırması yönüyle olumsuz bir gelişmedir. Google Earth görüntülerinden, son beş-altı yıl içinde bile orman alanların azalması fark edilebilmektedir. Günümüzde fındık bahçeleri havzada 1100 kotuna kadar çıkmaktadır. Özellikle genç fındık ağaçları dik yamaçlarda şiddetli yağışlarda, altındaki gevşek toprağın aşınması ile kolayca sökülerek yamaçlardan akarsu yataklarına taşınmakta, sediment malzeme için bir bariyer oluşturarak özellikle köprü ve daha küçük menfezlerin tıkanmasında etkin rol oynayabilmektedir. Dereli taşkınında hem Akkaya köyünde, hem de Dereli köprülerinde ağaç dallarının ve köklerinin (eskiden kesilmiş odun ve ağaçlar ile selde sökülmüş ağaçlar) tıkayıcı etkisi açıkça görülmektedir. Ayrıca, video görüntülerine göre, Dereli Deresi'nin ana caddeye akmaya başladığı ilk zamanlarda sediment malzemenin çok ağaç kök ve dallarının ve odun-kütük parçalarının taşındığı görülmektedir.

Havzada taşkını büyüten diğer bir antropojenik faktör, yol dolguları ve yol şevleridir. Yolların özellikle dere içinden veya hemen kenarından geçtiği kısımlarda, Dereli Deresi yolları aşındırarak malzeme yükünü arttırmıştır. Yukarı kotlarda yamaçlardan geçen yolların dike yakın şevleri ile stabilize veya toprak arazi yolları da şiddetli yağışta kolayca aşınarak, malzemenin yamaç sellenmeleri ile hızla derelere ulaşmasına neden olmuştur. Bunların haricinde, özellikle Dereli Deresi ve Akkaya Deresi yatak seviyesine yakın kotlardan geçen yol şevlerine bağlı olarak oluşan eski heyelanlar, şiddetli yağışta aşınarak ana yatağa malzeme vermiştir.

Yukarıda öz olarak değinilen yukarı havzadaki antropojenik faktörler taşkına neden olan Dereli Deresi'nin özellikle sediment taşınımı yönüyle etkilemiştir. Ancak, Dereli kent merkezindeki taşkının meydana gelmesinde baş etken Dereli Deresi'nin ana akarsu olan Aksu Çayı'na dökülmeden önce bulunan iki köprü'nün tıkanması ve bunun sonucunda yoğun malzeme yüklü derenin ilçe cadde ve sokaklarına doğru yönelmesidir. Burada, birbirine bir taraftan 5, diğer taraftan 8 m mesafede iki köprü

bulunmaktadır. Bu köprülerden yukarıdaki dere akış yönüne dik, aşağıdaki ise derenin sağa doğru kıvrıldığı yerde olup yatak doğrultusuna biraz açılıdır. Taşkın sonrasında yapılan makineli temizlikten sonra tarafımızdan yapılan ölçümde menfez açıklıkları yukarıdaki köprüde 8*2,5 m, aşağıdaki köprüde 9*2,5 m tespit edilmiştir. Köprüler, kentsel dönüşüm çalışmaları kapsamında yetkililer tarafından 2020 yılı Ekim ayı içinde yıkılmıştır. 22 Ağustos günü meydana gelen şiddetli yağışa bağlı olarak Dereli'den yukarıdaki bölgede yatağından taşarak etrafındaki yamaçları ve yol dolgularını aşındıran Dereli Deresi, köprülerin ağaç kök ve dallarının da katkısıyla iri bloklu malzeme ile tıkanması sonucu eğimin düştüğü ve ayrıca açı olarak da beklendiği gibi Dereli yerleşimine doğru yönelmiştir. Dereli'de söz konusu taşkın oluşmasında ve ilçede bu denli hasara neden olmasında diğer bir faktör, Dereli Deresi yatağının binalarla daraltılmasıdır (Şekil 15). Taşkın hemen sonrasında çekilen fotoğraflar ve yerinde yapılan incelemelere göre, iki taraflı duvar içine alınmış olan Dereli Deresi yatağında biriken malzeme köprü üstüne kadar yükseldikten sonra derenin ilçe içine doğru akarken Aksu Çayı'na doğru akmaya devam ettiği anlaşılmaktadır. Şiddetli yağışta derenin ilçeye doğru yönelmesinde köprülerin tıkanması sonucu yol kotuna kadar yükselen yatak eğiminin kısmen ilçeye doğru dönmesi ana etken olsa da, sağ tarafta yatağa bitişik bir dizi binanın doğal yatağı daraltmış olması ve ayrıca köprülerin alt tarafında yatağın sağ ve solundaki iki binanın Aksu'ya boşalım kesitini daraltması (Şekil 16) etkili olmuştur. Başka bir ifadeyle, Dereli Deresi'nin Aksu'ya boşalmasına karşı bu iki binanın kısmi bariyer oluşturması, caddelere daha fazla suyun ve malzemenin yönelmesini tetiklemiş görünmektedir.

Bu değerlendirmeler, taşkın anındaki mevcut duruma göre yapılmıştır. Ancak, taşkını meydana getiren temel sorun, Dereli'de taşkından etkilenen merkez bölgesinin Aksu Çayı taşkın alanında inşa edilmiş olması ve bu nedenle hem Aksu Çayı'nın, hem de onun ilçe içinde birleştiği kolu olan Dereli Deresi'nin tehdidi altında olmasıdır. Taşkına karşı bu denli tehlike altında bulunan ilçede, zamanla Dereli Deresi yatağının yerleşime açılarak daraltılması, daraltılan yatak nedeniyle köprü açıklıklarının dar tutulması bu sonucu doğurmuştur.



Şekil 15. Dereli Deresi yatağının binalarla işgalinden görüntüler (a: Ağustos'2019 tarihli Google Earth görüntüsü, b: Taşkından üç gün sonra temizleme ve binalarda yıkım başladığında mansaptan görünüm, c: Taşkının ertesi günü akış yukarıdan görünüm, d: Vadi girişinin Temmuz'2012'de çekilen fotoğrafta karşıdan görünümü, foto b ve c DSİ 226. Şube, d A.Apaydın).



Şekil 16. Tıkanan köprülerle birlikte, sediment yüklü derenin ilçeye yönelmesinde (kırmızı oklar) etkili olan binaların (B işaretli) çeşitli açılardan görüntüleri (fotoğraflar DSİ 226. Şube).

5. Taşkının Sonuçları

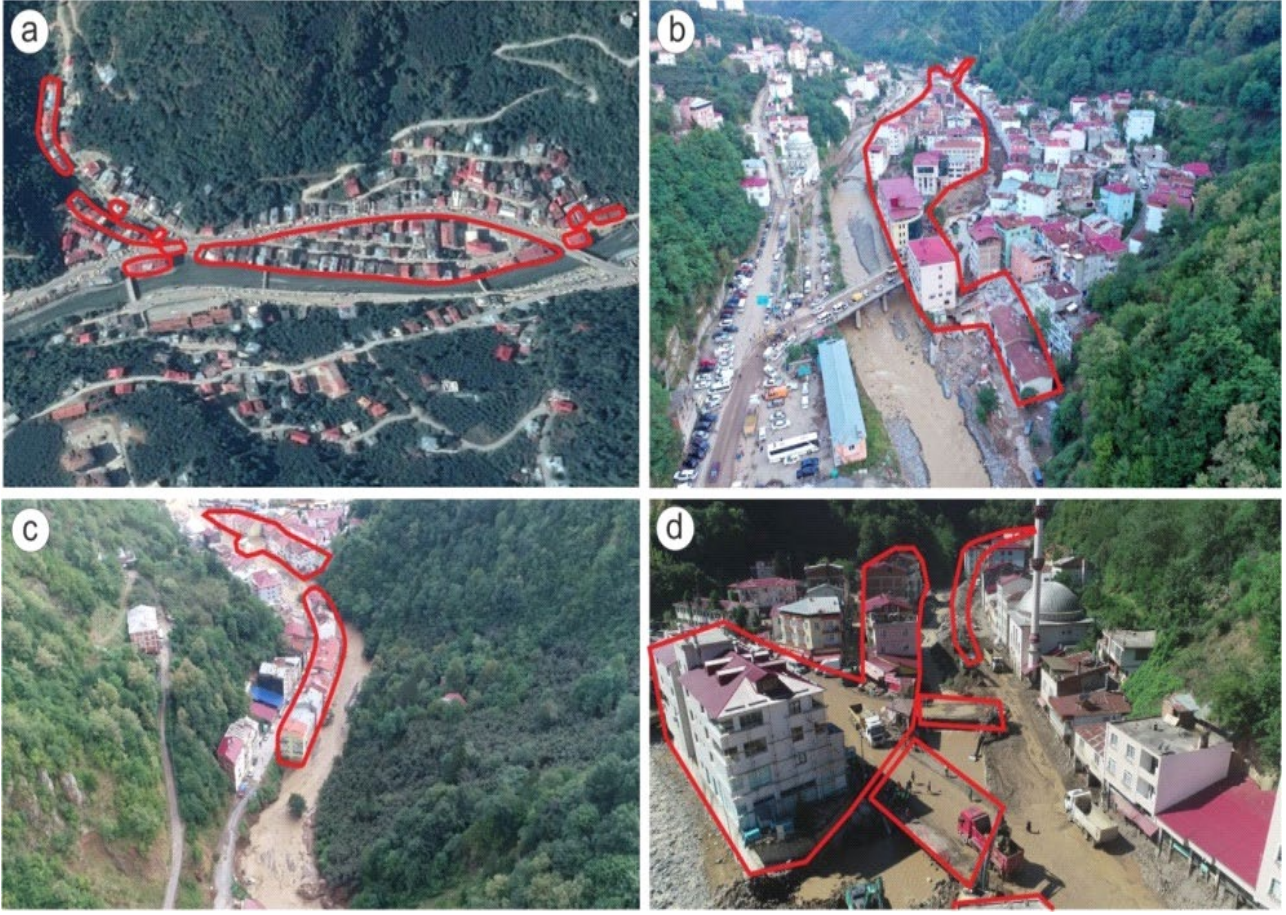
5.1. Can ve Mal Kayıpları

Dereli’de 22 Ağustos 2020 tarihinde meydana gelen taşkında 1 kişi hayatını kaybetmiş, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından kamuoyuna 3 yıkık ve 152 az hasarlı bina bulunduğu bilgisi verilmiştir. Aksu Çayı’na paralel uzanan üç cadde ve bütün binaların giriş katları (buralar çoğunlukla ticarethane, imalathane ve depo olarak kullanılıyordu) sediment malzeme ile dolmuş ve buralardaki malzeme telef olmuş ve makine ve araçlar tamamen kullanılamaz hale gelmiş veya kısmen hasar görmüştür. Basına yansıyan haberlere göre, 2021 yılı başı itibariye Dereli’de kamulaştırma bedeli, altyapı ve üstyapı çalışmaları için yaklaşık 100 milyon lira harcama yapıldığı duyurulmuştur (yesilgiresun.com.tr).

5.2. Taşkın Sonrası Çalışmalar

Dereli’de taşkın olayından hemen sonra akarsu yatakları ve kent içi cadde ve sokaklarda moloz yığınlarının temizlenmesi sonrasında, hasar görenle başta olmak üzere kentsel dönüşüm kapsamında belirlenen binalarda (Şekil 17) hızlı bir yıkım başlamıştır. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yapılan açıklamalarda, Dereli’de taşkın tehlikesi altında bulunan 120’nin üzerinde binanın yıkılacağı, evlerini kaybedenler için 200 konut inşa edileceği, evleri yıkılan vatandaşların geçici olarak ilçedeki kamu lojmanlarına, bazı vatandaşların ise güvenli olan binalardaki dairelere kira desteğiyle yerleştirildiği açıklanmıştır. Bazı aileler ise köylerde bulunan evlerine taşınmıştır.

Eylül ayı başından itibaren binalarda yıkım işlemi Dereli Deresi’nden başlayarak yukarıdan aşağıya doğru devam etmiştir. 13 Eylül tarihinde, Dereli Deresi içindeki binaların yıkım işleminin tamamlandığı, Aksu Çayı kenarındaki binaların yıkımına devam edildiği görülmüştür 18 Ekim tarihinde tekrar yapılan incelemede, planlanan binalarda (Dereli Deresi içinde ve ilçenin Aksu Çayı kenarı ve orta göbeğindeki bütün yapılar) yıkım işleminin tamamlandığı ve çıkan malzemenin başka yerlere taşındığı, taşkın olayında etkili olan alt köprüünün yıkıldığı görülmüştür (Şekil 18). 16 Mart 2021 tarihi itibariyle, ilçe merkezinde yeni konut ve dükkânların inşaatı devam etmektedir (Şekil 19).



Şekil 17. Dereli’de kentsel dönüşüm kapsamında yıkılan binalar ve köprüler (a: Google Earth görüntüsünde tamamı, b: ilçe merkezine kuzeyden bakış, c: Dereli havzasından giriş bölgesi, d: Dereli Deresi ile Aksu’nun birleşim bölgesine Aksu üzerinden bakış, fotoğraflar DSI 226. Şube).



Şekil 18. Dereli’de kentsel dönüşüm projesi kapsamında yıkım işlemlerinden görüntüler (a ve b: Aksu üzerinden Dereli Deresi tarafına, c: Aksu üzerinden aşağıya, d: Dereli Deresi üzerindeki üst köprüden aşağıya, köprüler yıkılmadan önce, e: yıkım işlemleri tamamlandıktan sonra ilçenin alt tarafındaki Aksu köprüsünden yukarıya, f: Yıkım işlemleri tamamlandıktan sonra Aksu üzerinden aşağıya bakış, fotoğraflar A.Apaydın, a,b,c,d 13 Eylül 2020, e,f 18 Ekim 2020).



Şekil 19. Dereli'nin yeniden inşasından görüntüler (a, b, c: Proje kapsamında yıkılan yapıların yerine inşa edilmeye başlanan yapılarla değişik cephelerden bakış, d: Dereli-Şebinkarahisar karayolu üzerindeki eski köprünün yerine inşa edilmekte olan yeni köprünün ayakları, fotoğraflar A.Apaydın, 16 Mart 2021)

6. Sonuç ve Öneriler

Dereli'de 22 Ağustos 2020 tarihinde meydana gelen taşkında ilçe merkezinde 1 can kaybı olmuş, 3 bina yıkılmış ve bütün dükkânlar-işyerleri su ve suyun getirdiği sediment malzeme ile dolarak kullanılamaz hale gelmiştir. Aynı taşkında Doğankent'te 4, Yağlıdere'de 10 bina yıkılmış, Dereli ile birlikte bu üç ilçede toplamda 361 binanın hasar gördüğü açıklanmıştır.

Karadeniz Bölgesi'nin sahile bakan havzalarında şiddetli yağış, morfolojik özellikler (özellikle yüksek eğim, yüksek engebe, yoğun akarsu ağı vb.), kolay aşınan toprak örtüsü nedeniyle sel olayı kaçınılmaz bir gerçektir. Dereli Havzası aşınma yönüyle olgunluğa ulaşmamış, rölyef değerleri yüksek, drenaj ağı sade bir havzadır. Bu özellikler akımın toplanma zamanının kısalması ve taşkın pikinin yüksek olması demektir. Bu durum, yağışın kısa sürede ana akarsuda toplanabildiği ve aşağı bölgelerde taşkın tehlikesi oluşturduğu anlamına gelmektedir. Yüksek rölyef oranı ile birlikte kalın

ve gevşek toprak örtüsü ve onun altında ayrıışmış kaya örtüsünün kalın ve yaygın olması ise havzanın aşınma ve sediment üretim potansiyelinin yüksekliği yönünden dikkate değer olduğunu göstermektedir. Bun bununla birlikte, Dereli Deresi'nin 22 Ağustos 2020 tarihindeki şiddetli yağışta taşmasının ve ilçede yoğun hasar bırakmasının ana nedeni yatağın yerleşime açılarak daraltılmasıdır.

Söz konusu taşkında, Dereli Deresi üzerinde birbirine neredeyse bitişik olan iki köprünün selle gelen ağaç kök ve dalları ile iri bloklar tarafından tıkanmasını köprülerin kısa ve menfez açıklıklarının dar olması, aşağıdaki köprünün yatağa dik inşa edilmemiş olması kolaylaştırmıştır. Ayrıca, derenin yöneliminin açı olarak ilçeye doğru olması, tıkanma sonucu malzemenin köprü seviyesi üzerine çıktıktan sonra değişen eğim gereği bundan sonra gelen su ve malzemenin ana akarsu olan Aksu'ya boşalmaya devam ederken eğime uygun olarak ilçe merkezine yönelmesine neden olmuştur. Bu yetmezmiş gibi, Dereli Deresi'nin Aksu'ya boşalım yerinde, alt köprünün sağında ve solunda bulunan binaların kesiti daraltarak Aksu'ya boşalım karşı kısmi de olsa birer bariyer oluşturmaları Dereli caddelerine daha fazla su ve malzeme taşınmasına vesile olmuştur.

Dereli'de kentsel dönüşüm ve yeniden inşa projesi kapsamında Dereli merkezinde ana cadde ile Aksu Çayı arasındaki bütün binalar ile Dereli Deresi içinde sağ ve sol şeritteki binalar ve taşkında tıkanan köprülerden biri yıkılmıştır (köprülerden diğeri yeni köprü inşa edilince yıkılacaktır). Alt köprünün bulunduğu yerde yüksek ve geniş açıklıklı viyadük inşa edilerek karayolu geçişinin bu şekilde sağlanacağı, merkezin bulunduğu düz alanda ana cadde kenarında konutlar ve önünde dükkanların inşa edileceği, Aksu kenarındaki şeritte kalıcı yapılar olmayacağı ifade edilmektedir. Bu çalışmalar genel olarak olumlu görülse de, Dereli Deresi'nin Aksu ile birleşim yerinden başlamak üzere yukarı doğru yatağın geniş geniş bırakılması, ilçeye giriş yerinden başlamak üzere havzada sediment tutucu yapılar inşa edilmesi (bu konuda DSİ tarafından çalışma başlatıldığı öğrenilmiştir), çoğu yerde dere içinden geçen Akkaya ve Yavuzkemal yollarının yatağı daraltmayacak şekilde yeniden inşa edilmesi ve yol dolguları altında taş tahkimat, duvar vb. aşınmayı önleyici yapılar inşa edilmesi gerekir. Bütün bunlar yapılsa bile, ilçe girişinden Aksu Çayı'na kadar olan kesimde (350-400 m) yatakta malzeme çökelişi sürekli izlenerek kesitin daralmaması için temizleme çalışmalarının düzenli olarak yapılması önem arz etmektedir.

Doğu Karadeniz'de Dereli'ye benzer konumda birçok ilçe ve belde bulunmaktadır. Bu yerleşimler sahilden 15-40 m içeride, dar vadilerin nispeten genişlediği küçük düzlüklerde (çoğunlukla da bu düz topoğrafya, ana vadiye sağdan-soldan ulaşan yan kolların taşıdığı alüvyal sediment birikimi ile oluşmuştur) bulunmaktadır. Bölgede arazinin dik-sarp oluşu nedeniyle toplu yerleşimler ancak bu özellikteki sınırlı alanlarda gerçekleşebilmiştir. Dereli'ye benzer bazı yerleşimler batıdan doğuya doğru, Duroğlu, Yağlıdere, Doğankent, Çanakçı, Şalpazarı, Tonya, Maçka, Köprübaşı, Dernekpazarı, Çaykara, İkizdere, Güneysu gibi yerlerdir. Alınan önlemler ve doğal faktörler yönüyle birbirinden az da olsa farklılık gösteren bu yerleşimler taşkın tehlikesi

altındadır. İklim değişikliğine bağlı olarak bölgede deniz suyu sıcaklıklarının ve nemin ani yükselmesiyle geçmişe göre daha sık ve daha şiddetli yağışlara bağlı sellerin eğer önlem alınmazsa gelecekte daha da fazla taşkına neden olacağı dikkate alınarak, son yaşanan Dereli taşkınından elde edilen deneyimlerin bu tür yerleşimlerde kentsel dönüşüm için uygulanması, bu yerleşimlerin üst havzalarında sel ve taşkın zararlarını azaltmaya yönelik çalışmaların “acil, kısa, orta ve uzun vadede yapılması gerekenler” şeklinde öncelik sırasına göre tamamlanması gerekir. 20.02.2010 tarih ve 27499 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan “Akarsu ve Dere Yataklarının Islahı” genelgesinde bu konu ile ilgili açıklayıcı hükümler yer almaktadır.

Teşekkür

CBS tabanlı haritaların hazırlanmasında katkıları için Ayşegül KIRMIZITAŞ’a (KIRMIZITAŞ JEOLJİK HİZMETLER) teşekkür ediyorum.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Altun, İ.E., Sevin, M., Akbaş, B., Keskin, H., Mengi, H., Köse, Z., Arslan, H., Deniz, N., Yaşar, T., Erdoğan, K., Acar, Ş. (1994). Giresun-Piraziz-Şebinkarahisar Arasında Kalan Bölgenin Jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor* No: 9697, Ankara, (yayımlanmamış).
- Altun İ.E. (2013). 1:100000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, No: 186 Giresun-G 40 Paftası, MTA Genel Müdürlüğü Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.
- Avcı, V., Sunkar, M. (2018). Bulancak’ta (Giresun) Sel ve Taşkın Olaylarına Neden Olan Pazarsuyu, İncüvez, Kara ve Bulancak Derelerinin Morfometrik Analizleri, *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi (The Journal of International Social Sciences)*, Cilt: 28, Sayı: 2, Sayfa: 15-41.
- Avcı, V., Sunkar, M. (2015). Giresun’da sel ve taşkın oluşumuna neden olan Aksu Çayı ve Batlama Deresi havzalarının morfometrik analizleri, *Coğrafya Dergisi*, İstanbul Üniv. Edebiyat Fak., Sayı 30, Sayfa 91-119, İstanbul, 2015 Basılı Nüsha ISSN No: 1302-7212.
- Balcı, H. A. ve Öztan, Y. (1987). *Sel Kontrolü*, Karadeniz Üniversitesi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No:113, Fakülte Yayın No: 12, Trabzon.
- Bayram, O. (2020a). Sel ve Taşkınlarla Karşı Yeni Dönem Planlaması ve Çözüm Önerileri, *Giresun Gündem Gazetesi*, 03.09.2020 (erişim tarihi, 15.09.2020)
- Bayram, O. (2020b). Sel ve Heyelan Afeti Üzerine, *Denge Gazetesi*, 28.08.2020, www.dengegazetesi.com.tr, erişim tarihi: 12 Kasım 2020.
- BBC News (2020). BBC Türkçe, haber: Ayşe Sayın, 24 Ağustos 2020, www.bbc.com (erişim tarihi: 31.10.2020)
- Biswas, S., Sudhakar, S. ve Desai, V. R. (1999). Prioritisation of Subwatersheds Based on Morphometric Analysis of Drainage Basin: A Remote Sensing and GIS Approach, *Journal of the Indian Society of Remote Sensing*, Vol. 27, No.3, p. 155-166.
- Gravelius, H. (1914). Grundrifi der gesamten Gewcisserkunde. Band I: Flufikunde (*Compendium of Hydrology*, vol. I.

- Güntekin, E. (2020). 18 Yıllık Yıkımın Faturası: Giresun Sel Felaketi, *Sosyalist Gündem*, 25 Ağustos 2020, www.sosyalistgundem.com, erişim tarihi: 12 Kasım 2020.
- Horton, R. E. (1932). Drainage basin characteristics. *Trans. Am. Geophys. Union*, 13, 350-361.
- Horton, R. E. (1945). Erosional development of streams and their drainage basins: hydrophysical approach to quantitative morphology. *Bull Geol Soc Am* 56:275- 370.
- İMO (2020). İnşaat Mühendisleri Odası Basın Açıklaması, www.imo.org.tr (erişim tarihi: 01.11.2020).
- JMO (2020). Jeoloji Mühendisleri Odası Basın Açıklaması, www.jmo.org.tr, (erişim tarihi: 01.11.2020).
- Kaymaz, H. (2019). *Dereli İlçe Merkezinin Coğrafyası*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Coğrafya Ana Bilim Dalı, 209 s.
- Keller, E. A., Pinter, N. (2002). *Active Tectonics Earthquakes, Uplift, and Landscape*, Second Edition, Prentice Hall, New Jersey.
- Kirpich, Z. P. (1940). Time of concentration of small agricultural watersheds. *Civil Engineering* 10 (6), 362.
- Melton, M. A. (1957). *An analysis of the relation among elements of climate, surface properties and geomorphology*, Tch. Rep. No. 11, Department of Geology, Columbia University, New York.
- MGM, (2020). Tarım ve Orman Bakanlığı, Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Gerçekleşen toplam yağışlar, <https://www.mgm.gov.tr/sondurum/toplam-yagis.aspx>, erişim tarihi, 23.08.2020)
- MGM, (2021). Tarım ve Orman Bakanlığı, Meteoroloji Genel Müdürlüğü, İklim Sınıflandırması Giresun, mgm.gov.tr/iklim/iklim-siniflandirmalari.aspx?m=GIRESUN (erişim tarihi: 15.05.2021)
- Orman-Su Bakanlığı (2013). *Yukarı Havza Sel Kontrolü Eylem Planı (2013-2017)*, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 117 s.
- Özdemir, H. (2011). Havza Morfometrisi ve Taşkınlar, Fiziki Coğrafya Araştırmaları: Sistematik ve Bölgesel (Ed: Deniz Ekinci), İstanbul: Türk Coğrafya Kurumu Yayınları No: 6, Sayfa: 507-526, İstanbul.
- Reddy, G. P. O., Maji, A. K. ve Gajbhiye, K. S. (2004). Drainage morphometry and its influence on landform characteristics in basaltic terrain, Central India—a remote sensing and GIS approach. *Int J Appl Observ Geoinf* 6:1-16.
- Schumm, S. A. (1956). Evolution of drainage Systems and slopes in badlands at Perth Amboy, New Jersey. *Geol. Soc. Am. Bul.* 67, 597-646.
- Sözcü, (2020). *Sözcü Gazetesi* 23.08.2020, sozcu.com.tr, (erişim tarihi: 01.11.2020).
- Strahler, A. N., (1952). Hypsometric (area-altitude curve) Analysis of Erosional Topography, *Geological Society of America Bulletin*, 63: 1117- 1141.
- Schumm, S. A. (1956). Evolution of drainage Systems and slopes in badlands at Perth Amboy, New Jersey. *Geol. Soc. Am. Bul.* 67, 597-646.
- Strahler, A. N. (1952). “Hypsometric (area-altitude curve) Analysis of Erosional Topography”, *Geological Society of America Bulletin*, 63: 1117- 1141.
- Strahler, A. N. (1964). Handbook of Applied Hydrology, Section 4-II Geology, part II. Quantitative Geomorphology of Drainage Basins and Channel Networks, (Editor V.T. CHOW) Mc Graw-Hill Company, NY.
- TMMOB (2020). Türk Mimar ve Mühendis Odaları Birliği Basın Açıklaması, 24.8.2020, <https://mmo.org.tr> (erişim tarihi, 30.8.2020)
- TOD (2020). 22.08.2020 Tarihinde Giresun’da Meydana Gelen Sel Felaketiyle İlgili Teknik Rapor, Türkiye Ormancılar Derneği, 5 s. (www.ormancilardernegi.org (erişim tarihi: 31.10.2020)
- Tonbul, S., Sunkar, M. (2011). Batman’da Yaşanan Sel ve Taşkın Olaylarının (31 Ekim-1 Kasım 2006) sebep ve Sonuçları, *Fiziki Coğrafya Araştırmaları; Sistematik ve Bölgesel*, Türk Coğrafya Kurumu Yayınları No:5, Sayfa: 237-258, İstanbul.
- URL-1: www.akkayakoyu.org (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-2: www.derele.bel.tr (Erişim tarihi, 19 Mayıs 2021)
- URL-3: www.dogruhaber.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-4: www.egedesonsoz.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-5: www.ensonhaber.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-6: www.gundembakis.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-7: www.hicrethaber.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-8: www.hurriyet.com.tr (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).

- URL-9: www.medyatilkisi.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-10: www.memurlar.net (Erişim tarihi:31.10.2020).
- URL-11: www.mgm.gov.tr, Tarım ve Orman Bakanlığı Meteoroloji Genel Genel Müdürlüğü web sayfası, (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-12: www.politikam.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-13: www.sanalbasin.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-14: www.sondakika.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-15: www.twitter.com (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- URL-16: www.yesilgiresun.com.tr (Erişim tarihi:19 Mayıs 2021).
- Verstappen, H. T. H. (1983). Applied geomorphology. ITC, Enschede.
- Yadi, A. (2014). Cumhuriyet Döneminde Giresun'da Meydana Gelen Doğal Afetler ve Alınan Tedbirler (1924–1981), *International Journal of Social and Educational Sciences Uluslararası Sosyal ve Eğitim Bilimleri Dergisi*, Cilt: 1 Sayı: 1 / Volume: 1 Sayı: 1, Haziran, www.ijoses.com
- Yurt, R. (2013). İklim değişikliği ve şehirleşmenin Giresun şehrinde yol açtığı sel felaketleri, *Taşkın ve Heyelan Sempozyumu*, 24-26 Ekim 2013, Trabzon, 173-190.
- Yüksel, Ö., Kankal, M., Önsoy, H., ve Filiz, M. H. (2008). Doğu Karadeniz Havzası Taşkınları Üzerine Bir Değerlendirme, 5. *Dünya Su Forumu Türkiye Bölgesel Hazırlık Toplantıları, Taşkın, Heyelan ve Dere Yataklarının Korunması Konferansı* Bildiriler Kitabı, Sayfa: 17-28, 7-8 Ağustos 2008, Trabzon.

Determination of Radionuclides and Elemental Concentrations in Black and White Tea Samples from Karadeniz in Turkey

Mirac KAMISLIOGLU^{1*}, Canel EKE², Tugba KAMAN³, Ismail BOZTOSUN⁴

Abstract

Tea is the second most consumed plant worldwide after water and it can be grown in humid climates. Considering the frequency of consumption, it is inevitable for the tea plant to become a very important field of study both in terms of commercial and public health. The tea plant appears in four different forms which are green tea, black tea, oolong tea and white tea depending on the production method. Especially white tea has started to attract the attention of science in recent years due to its antioxidant effect. The aim of this study is to examine radionuclides and elemental concentrations of black and white tea collected from Karadeniz in Turkey. Natural and artificial radionuclides concentrations were determined using gamma-ray spectrometry. ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K, ¹³⁷Cs were detected in both black and white tea samples. Elemental concentrations of the black and white tea were determined using energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were obtained for black and white tea samples. ²²⁶Ra and ¹³⁷Cs activity concentrations of black tea are higher than white tea however ²³²Th and ⁴⁰K activity concentrations of white are higher than black tea. Total dose value of white is higher than black tea.

Keywords: Natural and artificial radionuclides, White tea, HPGe detector.

Türkiye Karadeniz Bölgesinden alınan Siyah ve Beyaz Çay Örneklerinde Radyonüklid ve Elementel Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Öz

Çay, sudan sonra dünyada en çok tüketilen ikinci bitki türüdür ve nemli iklimlerde yetiştirilir. Tüketim sıklığı göz önüne alındığında çay bitkisinin hem ticari hem de halk sağlığı açısından çok önemli bir çalışma alanı haline gelmesi kaçınılmazdır. Çay bitkisi, üretim şekline göre yeşil çay, siyah çay, oolong çayı ve beyaz çay olmak üzere dört farklı biçimde karşımıza çıkar. Özellikle beyaz çay, antioksidan etkisi nedeniyle son yıllarda bilimin ilgisini çekmeye başlamıştır. Bu çalışmanın amacı, Türkiye'de Karadeniz Bölgesi'nden toplanan siyah ve beyaz çayın radyonüklitlerini ve elementel konsantrasyonlarını incelemektir. İncelenen örnek çayların doğal ve yapay radyonüklid konsantrasyonları gama ışını spektrometresi kullanılarak belirlendi. Hem siyah hem de beyaz çay örneklerinde ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K, ¹³⁷Cs konsantrasyon seviyeleri tespit edildi. Siyah ve beyaz çayın elementel konsantrasyonları, enerji ayırmalı x-ışını floresans (EDXRF) spektrometresi kullanılarak belirlendi. Siyah ve beyaz çay örnekleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrografları elde edildi. Siyah çayın ²²⁶Ra ve ¹³⁷Cs aktivite konsantrasyonları beyaz çaydan daha yüksek olduğu, ancak beyaz çayın ²³²Th ve ⁴⁰K aktivite konsantrasyonlarının siyah çaydan daha yüksek olduğu görülmüştür. Beyaz çayın toplam doz değeri siyah çaya göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal ve yapay radyonüklitler, Beyaz çay, HPGe dedektörü.

¹Bandırma Onyedil Eylül University, Department of Medical Imaging, Balıkesir, Turkey, mkamislioglu@bandirma.edu.tr

²Akdeniz University, Department of Mathematics and Science Education, Antalya, Turkey, ceke@akdeniz.edu.tr

³Uskudar University, Department of Medicinal and Aromatic Plants, İstanbul, Turkey, tugba.kaman@uskudar.edu.tr

⁴Akdeniz University, Faculty of Science, Antalya, Turkey, boztosun@akdeniz.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-0666-8832>

²<https://orcid.org/0000-0002-6672-6467>

³<https://orcid.org/0000-0002-5885-0193>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-9668-6307>

1. Introduction

Tea which is the old timer and widely used up drink in the world is very important for society to determine the amount of radioactivity it contains due to the prevalence of consumption (Silva et al., 2020). It is known that natural and artificial radioactivity triggers or activates cancer in living tissues. Therefore, it is very important to determine the radioactivity concentrations which has been taken from foods. International organizations state the necessity and importance of the determination of the level of the radioactivity amounts received by the population (UNSCEAR, 2000; Scheibel and Appoloni, 2007; Lopes et al., 2020). Turkey is among the leading countries in the world in terms of tea consumption. However, it has been observed that there are very few studies on black and white tea activity concentrations in the literature. Therefore, determining the health risks associated with ionizing radiation in black and white tea may be beneficial in preventing the risks that may arise in terms of public health (Silva et al., 2020).

Tea is a common drink produced from young shoots and leaves of the plant *Camellia sinensis* L. (O) Kuntze and is served as hot or cold all over the world. There are different varieties such as black tea, green tea, oolong tea, white tea, pu-erh tea according to the processing methods of the tea (Katiyar and Mukhtar, 1997). Tea, flavan-3-ol (catechin) family, e.g., epigallocatechin, epicatechin, epigallocatechin-3-o-gallate, epicatechin-3-o-gallate, (+) catechins and (+) contains a large number of polyphenolic compounds such as Gallo catechin (Csupor, 2015).

Tea has been shown to be protective against many diseases as various types of cancers such as coronary heart disease (CHD), stroke, cardiovascular diseases (CVD), hypertension (HT), esophagus, stomach, collateral, lung skin, breast and prostate, and neurological diseases such as Alzheimer's and Parkinson's disease, arthritis, antiviral and anti-inflammatory diseases. It is also stated that it has regulating effects on bone density. It is stated that both green and white tea is an antioxidant drink because of the polyphenolic compounds in its content and it provides its protective effect from chronic diseases in this way (Henning, 2003).

In epidemiological studies, it has been shown that a diet rich in flavonoids can reduce the risk of arteriosclerosis and other heart diseases, prevent cancers and aging and counteract radiation (Zhu, et al., 2006). White tea, unopened buds and leaves covered with silvery hairs It is a non-fermented tea obtained by harvesting once a year in early spring (Hilal and Engelhardt, 2007). White tea extracts has a high antioxidant property (Baublis et al., 2000; Sivritepe, 2000; Tosun and Karadeniz, 2005; Kinsella et al., 1993; Thring et al., 2009; Hajiaghaalipour et al., 2015) and show anti-proliferative activity and inhibit colon cancer cells to the HT-29 cell line (Hajiaghaalipour et al., 2015) also white and green tea have the highest free radical scavenging activity (Almajano et al., 2008) and white tea can act as a protective agent against a wide variety of health conditions caused by oxidative stress

due to their strong antioxidant activities and that white tea has significant antioxidant, antibacterial, anticarcinogenic and antimutagenic and antiallergic activities (Hajiaghaalipour et al., 2015; Mandel and Youdim, 2004; Santana-Rios, et al., 2001; Santana-Rios, et al., 2001; Almajano et al., 2008; Gondoin et al., 2010; Unachukwu et al., 2010; Damiani et al., 2014). In addition to the flavanol content of black tea, there are studies showing that black tea also has high antioxidant activity due to these secondary phenolic substances formed in the enzymatic oxidation stage (Tosun and Karadeniz, 2005). These antioxidants help eliminate harmful toxins from the body. As a result, since green tea contains catechin and other polyphenolic components on high levels, it has stronger anticarcinogenic effects than black tea, but it has been reported that the white tea has stronger effects in the fight against cancer because it contains the highest percentage of these components (Salman and Özdemir, 2018).

In addition to aforementioned studies, numerous recent studies have been conducted on the determination of the radioactivity concentration of tea (Baltas et al., 2016; Gökmen et al., 1995; Varinoğlu et al., 1995). In the study has been shown that radioactivity has been detected in the Black Sea region even after years by Varinlioglu et al., Furthermore, this study has been explained that the ^{137}Cs activity has not yet been determined (Varinoğlu et al., 1995).

Radioactive sources that reach nature in some way are first transmitted directly through plants. Moreover, plants absorb radioactive sources through their roots by indirect contamination from the soil. In plants consumed daily by humans, there are generally ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , and ^{137}Cs and radionuclides come from their roots. Since natural radionuclides are taken into the human body through plants, similar activity is expected in plants used for medicinal purposes (Gökmen, 1995). As a result of the Chernobyl disaster that occurred in April 1986, an increase in ^{137}Cs activity was determined in nature and especially in soil-derived nutrients (plants). In this study, we will calculate natural and artificial radionuclides concentration of black and white tea also elemental concentrations of black and white tea will be determined.

2. Materials and Methods

The black and white tea samples of this study were taken from the Black Sea in Rize region. The coordinates of the region chosen as the study area are given as for black tea (41,1602 latitude - 40,9473 longitude) and for white tea (41,1590 latitude- 40,9456 longitude). White tea was obtained by drying at 90 °C for approximately 15 minutes after withering in the shade for 3 days. Black tea was obtained by curling after 12 hours of withering, followed by oxidation for 55 minutes at 25 °C, followed by drying at 90 °C for 20 minutes (Carloni et al., 2012).

Activity concentration of natural radionuclides and artificial radionuclides were determined using gamma-ray spectrometry system. The black and white tea samples were weighed and put into

100 ml plastic containers. Black and white tea samples kept 30 days before the counted at air impermeable case to come secular equilibrium between ^{232}Th and ^{226}Ra and their decay products (Korkmaz et al.,2011).

Black and white tea samples were counted using high purity germanium (HPGe) detector from Akdeniz University, Department of Physics which is electrical cooled, p type, energy resolution and relative efficiency of the HPGe detector are 1.85 keV and 40%, respectively at 1332.5 keV of ^{60}Co . Details of the HPGe detector can be found in Ref. (Eke and Boztosun, 2015). The detector efficiency calibration was carried out using mixed reference material from Cekmece Nuclear Research and Training Center which was called IAEA 1364-43-2 in the energy range from 47 to 1836 keV by Ozmen et al. (Ozmen et al. 2014a, 2014b). Black and white tea samples were counted about a day using high purity germanium (HPGe) detector and a background count was taken from the detector one day without a sample to reduce the background effect of the tea samples. Obtained gamma-ray spectra of black and white tea samples were analyzed using Maestro-32 software (Maestro 2008). Background spectrum was subtracted from spectrum of black and white tea samples to obtain accurate counts. Minimum detectable activities (MDA) of each nuclide were calculated at the 95% confidence level using well known as follow Curie's equation (Chalmers, 1970);

$$MDA = \frac{2.71+4.66\sigma}{t.\varepsilon.I_{\gamma}.m} \quad (1)$$

Where σ is the background standard deviation, t is counting time, ε is the efficiency of the of the interested gamma-ray energy, I_{γ} is emission probability of interested gamma-ray energy and m is mass of sample. Activity of the radionuclides (A) were calculated using following equation (Canbazoglu and Dogru, 2013);

$$A(Bq/kg) = \frac{N}{m.t.\varepsilon.I_{\gamma}} \quad (2)$$

Where N is the number of gamma ray counts after background spectrum subtracted from tea sample spectrum, m is the mass of the sample, t is counting time, ε is efficiency of the interested gamma-ray energy and I_{γ} is emission gamma-ray probability.

To forecast of health effect of radionuclides on the humans, intake total dose from food should be calculated. Total ingestion dose is proportional to consumption ratio of food and activity concentration of the radionuclides (Korkmaz et al.,2011; Canbazoglu and Dogru, 2013). Total ingested dose ($H_{T,r}$) from foods are calculated using following equation (ICRP, 1996; Abojassim et al., 2014; Van et al., 2019):

$$H_{T,r} = \sum (U^i C_r^i) g_{T,r} \quad (3)$$

where i represents food category, $U^i (kg/y)$ is annual consumption rate parameter, $C_r^i (Bq/kg)$ is activity concentration of the interested radionuclide in sample, $g_{T,r}$ is dose transformation parameter for interested radionuclide in food sample. In this study annual consumption rate of tea is taken 3 kg per year (Kilic et al., 2012). Dose transformation parameters for adults are 4.5×10^{-8} (Sv/Bq), 2.3×10^{-7} (Sv/Bq), 6.2×10^{-9} (Sv/Bq) and 1.3×10^{-8} (Sv/Bq) for ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs , respectively (ICRP, 1996).

Scanning electron microscope (SEM) images of the acquired composites were saved on Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX. Elemental contents of components of black and white tea samples were determined using energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry in Marmara University.

3. Results and Discussion

Black and white tea samples were examined using gamma-ray spectrometry and EDXRF spectrometry. MDAs were calculated 2.365 Bq/kg for ^{214}Pb , 1.476 Bq/kg for ^{214}Bi , 1.936 Bq/kg for ^{228}Ac , 0.441 Bq/kg for ^{137}Cs and 6.997 Bq/kg for ^{40}K using background spectrum. ^{226}Ra activity concentration was determined using mean value of ^{214}Pb (351 keV) and ^{214}Bi (609 keV), ^{232}Th activity concentration was determined using ^{228}Ac (911 keV). Activity concentrations of ^{40}K and ^{137}Cs were determined directly using 1460 keV and 662 keV photon energies, respectively. Gamma-ray spectrum of black and white tea sample are given in Figure 1. EDXRF spectrum of black tea and white tea samples are presented in Figure 2.

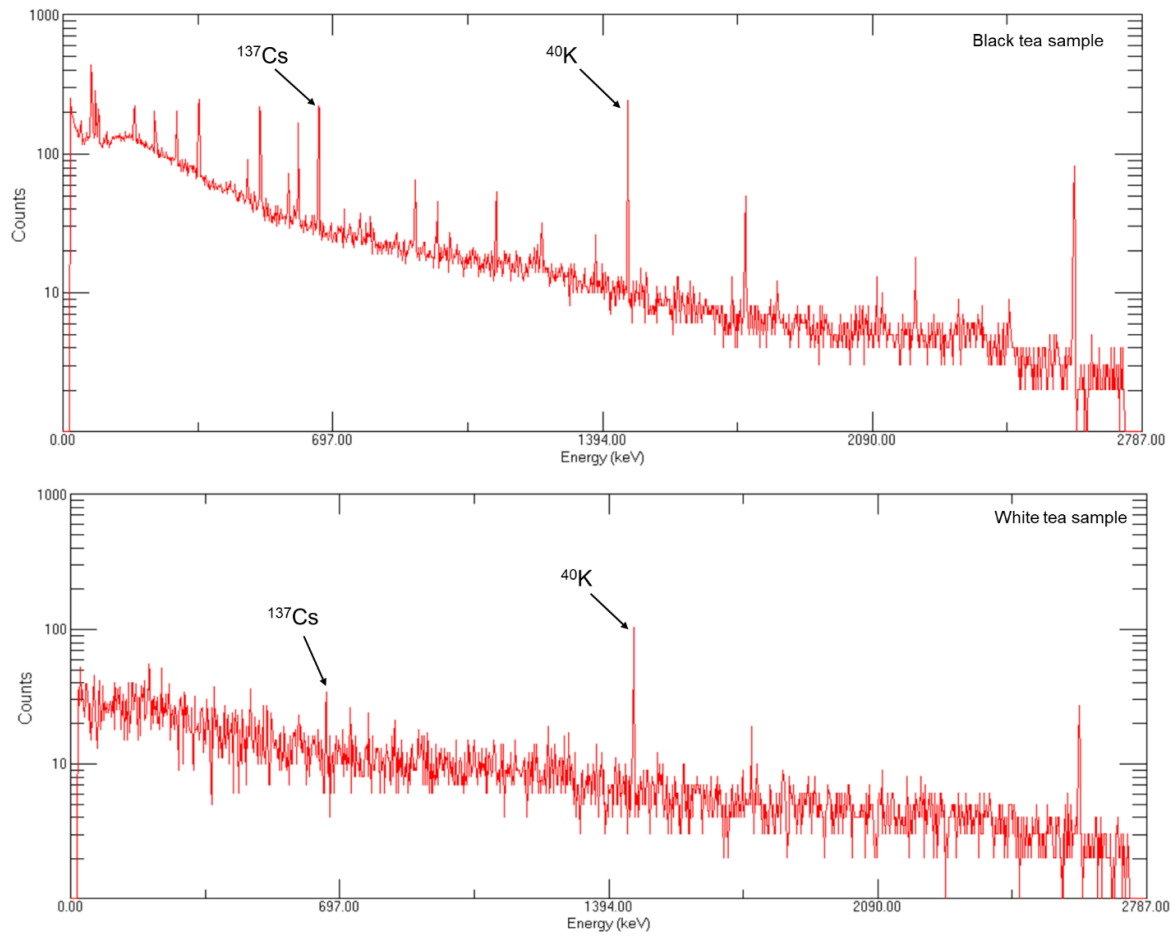


Figure 1. Gamma-ray spectrum of black and white tea sample

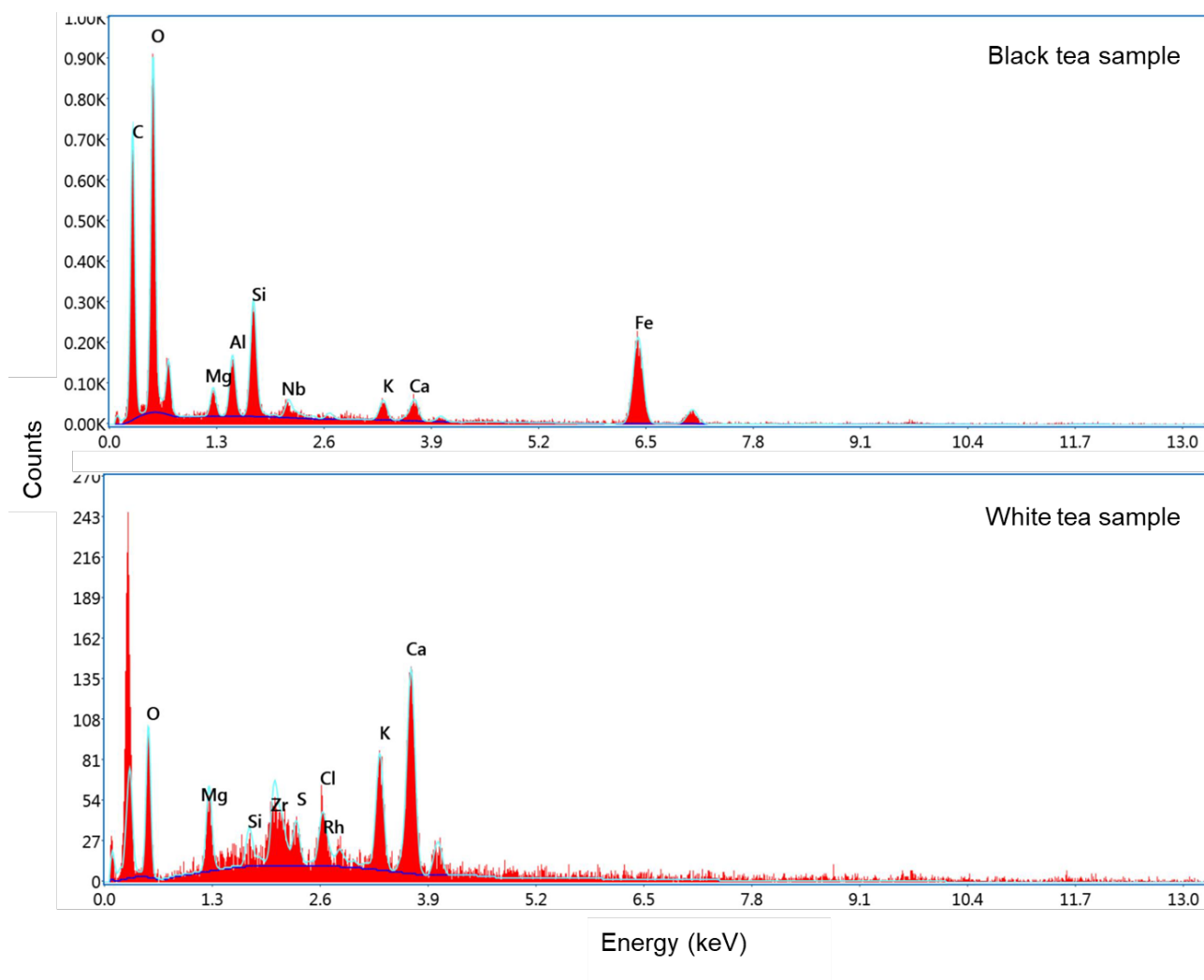


Figure 2. EDXRF spectrum of black tea and white tea samples.

Table 1. Activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , ^{137}Cs and total annual ingested dose value of tea samples.

Samples	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	^{137}Cs (Bq/kg)	H($\mu\text{Sv/y}$)
Black tea	17.63 \pm 2.47	15.25 \pm 6.73	902.88 \pm 59.60	76.18 \pm 6.64	33.67
White tea	9.70 \pm 2.14	28.27 \pm 9.51	1240.78 \pm 81.73	13.44 \pm 7.99	44.42

Table 2. Elemental components of black and white tea samples (wt.%).

Element	Black tea	White tea
Carbon (C)	25.25	n.d.
Oxygen (O)	39.9	40.58
Magnesium (Mg)	1.43	6.14
Aluminium (Al)	2.47	n.d.
Silicon (Si)	4.0	1.94
Niobium (Nb)	1.4	n.d.
Potassium (K)	1.08	10.44
Calcium (Ca)	1.38	22.96
Iron (Fe)	13.09	n.d.
Zirconium (Zr)	n.d.	9.16
Sulfur (S)	n.d.	2.82
Chlorine (Cl)	n.d.	3.83
Rhodium (Rh)	n.d.	2.13

* n.d: not detected

The activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , ^{137}Cs and total annual ingested dose values (H) of tea samples are presented in Table 1. ^{226}Ra and ^{137}Cs activity concentrations of black tea samples are higher than white tea samples while ^{232}Th and ^{40}K activity concentrations of the white tea sample is higher than black tea sample. ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , activity concentrations of the tea samples lower than reported limit values by UNSCEAR (UNSCEAR, 2000). Total annual ingested dose values of white tea sample are higher than black tea sample.

Elemental components of black and white tea samples are shown in Table 2 and Fig.2. Carbon (C), Oxygen (O), Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Silicon (Si), Niobium (Nb), Potassium (K), Calcium (Ca) and Iron (Fe) were detected in black tea sample. Oxygen (O), Magnesium (Mg), Sulfur (S), Chlorine (Cl), Potassium (K), Calcium (Ca), Zirconium (Zr), Rhodium (Rh) were detected in white tea sample. Zirconium (Zr), Rhodium (Rh) were not detected in black tea sample. Carbon (C), Phosphate (P) and Molybdenum (Mo) were not detected in white tea sample. Scanning electron microscope (SEM) micrographs of black tea and white tea samples were indicated in Figure 3.

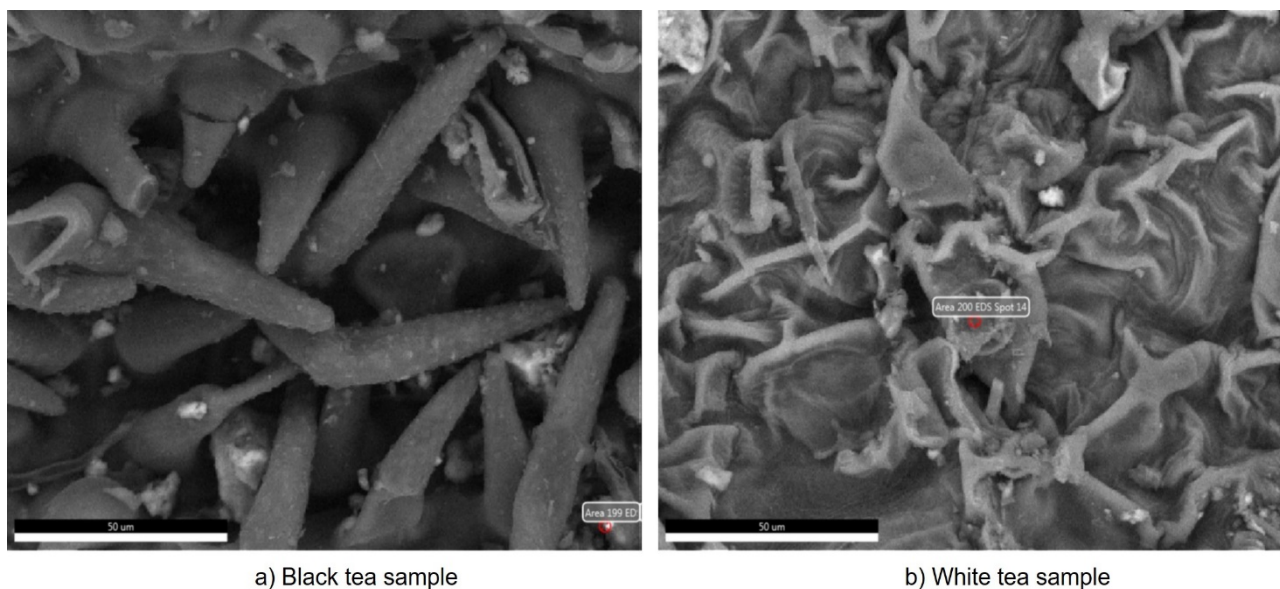


Figure 3. SEM micrographs of black and white tea samples.

Generally, studies conducted in Turkey have been mostly about measuring the radioactivity in the Black Sea region, but not on the tea plant. In study, conducted by Puchkova and Bogdanova in 2015, he took the tea plant as a reference plant when examining the characteristics of the medicinal plant, as it resembles a medicinal plant structurally. He made radioactivity analysis for ^{210}Po and ^{210}Pb (Puchkova and Bogdanova, 2015). After the Chernobyl disaster, it has been reported in the studies conducted by TAEK that the radiation activity increased in the Black Sea region especially for tea plants which are located in very high regions (Yeltepe et al., 2018).

In a study conducted by Mishra for white teas in 2006, he found that the amount of 10 kGy radiation due to radiation therapy did not affect the tea radioactively. It is important to know the level of radioactivity concentrations in tea to ensure consumer safety. The activity concentration in tea was evaluated in areas of high background radiation (Hamzah et al., 2011; Mitrović et al., 2014). Similarly, it is important to know the concentration of activity in the tea grown in risky regions for the necessity to assess radiological hazard indexes and estimate soil-plant transfer factors (Espiona et al., 2016; Aktar et al., 2018). The changes in activity concentrations of tea samples occur due to nuclear accidents and it is very important to determine the environmental effects (Jevremovic et al., 2011). In some cases, radioactivity in tea has been detected in places that have been affected and/or unexpectedly by the accident. Regular measurements of radioactivity are used as a monitor to help identify possible contaminant sources (Di Gregorio, et al., 2004). Dose estimates are also included in the determination of radiological hazards, therefore annual radionuclide distributions should be examined. Determination of total amount of radioactivity is very important for effective radioactivity analysis.

4. Conclusions and Recommendations

Activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , ^{137}Cs and total annual ingested dose value for black and white tea samples were calculated using gamma-ray spectrometry. MDAs of interested radionuclides were determined. Activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , ^{137}Cs were compared with other studies from scientific literature. Elemental concentrations of black and white tea samples were determined using EDXRF spectrometry. SEM micrographs were obtained for black and white tea samples. The obtained results indicate that ^{226}Ra and ^{137}Cs activity concentrations of black tea are higher than white tea however ^{232}Th and ^{40}K activity concentrations of white are higher than black tea. Total annual ingested dose value of white is higher than black tea. Also, we can deduce that in tea samples which are grown in the Black sea region can still observe the Chernobyl nuclear accident effect after 34 years because ^{137}Cs activity concentration which is artificial radionuclide was detected in both the black and white tea samples. According to the research made by Gökmen et al. (1995), it has been determined that the products most affected by the Chernobyl disaster in the Eastern Black Sea region are tea, hazelnuts and tobacco. This study has been shown that the most radioactive concentration belongs to the tea plant, as it has no protective shell (Gökmen et al., 1995). Compared to other studies, activity concentration values were found that to be within low limits (Zhu 2006, Hamzah 2011, Yeltepe 2018). In the next process, it has been revealed that in order to distinguish the basic level of radioactivity from the contamination, the measurements and analyzes should be made for the plants at the background level.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Silva, Roberto Cruz da, Jos´e Marques Lopes, Leandro Barbosa da Silva, Alessandro Mariano Domingues, Carla da Silva Pinheiro, Lucas Faria da Silva, Ademir Xavier da Silva. (2020). Radiological evaluation of Ra-226, Ra-228 and K-40 in tea samples: A comparative study of effective dose and cancer risk. *Appl Radiat Isot*, 165, 109326.
- UNSCEAR: (2000) United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly, with Scientific Annexes, New York, United Nations.
- Scheibel, V., Appoloni, C.R. (2007). Radioactive trace measurements of some exported foods from the south of Brazil. *J. Food Compos. Anal.* 20, 650–653. doi: 10.1016/j.jfca.2007.04.005.
- Lopes, J.M., Garc´ez, R.W.D., Silva, L.B., Silva, R.C., Domingues, A.M., Silva, A.X., Dam, R.S.F. (2020). Committed effective dose due to consumption of fruits and vegetables peels: analysis on cancer risk increase. *Radiat. Phys. Chem.* 167, 108243. doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.03.047.
- Katiyar, S.K., Mukhtar, H. (1997). Tea Antioxidants in Cancer Chemoprevention. *J Cellular Bioch Suppl.* 27: 59-67. doi:10.1002/(SICI)1097-4644(1997)27.
- Csupor, D. (2015). *Phytotherapy - a textbook for pharmacy students*. University of Szeged, ISBN. 978-963-306-409-2.
- Henning S M. (2003). Catechin content of 18 teas and a green tea extract supplement correlates with antioxidant capacity. *Nutrition and Cancer.* 45(2):226- 235. doi: 10.1207/S15327914NC4502_13.
- Zhu, Y.X., Haung, H., Tu, Y.Y. (2006). A review of recent studies in China on the possible beneficial health effects of tea. *Int. J. Food Sci. Technol.* 41 (4) 333–340. doi: 10.1111/j.1365-2621.2005.01076.x.
- Baublis, A.J., Clydesdale, F.M., Decker, E.A. (2000). Antioxidants in Wheat-Based Breakfast Cereals. *Cereals Foods World.* 45:71-74. doi: 10.1080/07315724.2000.10718966.
- Sivritepe, N. (2000). Asma, Antioxidants in Grape and Wine. *Food. World Publications.* 12: 73-78. doi: 10.1155/2019/1354382.
- Tosun, İ., Karadeniz, B. (2005). Antioxidant Activity of Tea and Tea Phenolics, *J. of Fac. of Agric., OMU.* 20(1):78-83. doi: 10.1111/j.1365-2621.2012.03173.
- Hajiaghaalipour, F, Kanthimathi, M, S., Sanusi, J., Rajarajeswaran, J. (2015). White tea (*Camellia sinensis*) inhibits proliferation of the colon cancer cell line, HT-29, activates caspases and protects DNA of normal cells against oxidative damage *Food Chem.* 169, 401-410. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.07.005.
- Almajano, M.P., Carbó, R., Jiménez, J.A.L., Gordon, M.H. (2008). Antioxidant and antimicrobial activities of tea infusions. *Food Chemistry.* 108(1), 55-63. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.10.040.
- Thring, T.S.A., Hili, P., Naughton, D.P. (2009). Anti-collagenase, anti-elastase and antioxidant activities of extracts from 21 plants. *BMC Complementary and Alternative Medicine.* 9-11. doi: :10.1186/1472-6882-9-27.
- Mandel, S., Youdim, M.B. (2004). Catechin polyphenols: neurodegeneration and neuroprotection in neurodegenerative diseases *Free Radic. Biol. Med.* 37, 304-317. doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2004.04.012.
- Santana-Rios, G., Orner, G.A., Amantana, A., Provost, C., Wu, S.Y., Dashwood, R.H. (2001). Potent antimutagenic activity of white tea in comparison with green tea in the Salmonella assay. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis.* 495(1–2), 61-74. doi: 10.1016/s1383-5718(01)00200-5.
- Hilal, Y., Engelhardt, U. (2007). Characterization of white tea–Comparison to green and black tea. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit,* 2(4), 414-421. doi: 10.1007/s00003-007-0250-3.
- Kinsella, J.E., Frankel, E German, B., Kanner J. (1993). Possible Mechanisms for the Protective Role of Antioxidants in Wine and Plant Foods. *Food Tech.* April, 85-89.
- Salman, S., Özdemir, F. (2018). White Tea: Its Production, Composition and Health Effects Review Paper *Academic Food.* 16(2) 218-223, doi: 10.24323/akademik-gida.449867.
- Unachukwu, U.J., Ahmed, S., Kavalier, A., Lyles, J.T. and Kennelly, E.J. (2010). White and green teas (*Camellia sinensis* var. *sinensis*): variation in phenolic, methylxanthine, and antioxidant profiles. *Journal of Food Science* 75(6), 541-548. doi: 10.1111/j.1750-3841.2010.01705.x
- Damiani, E., Bacchetti, T., Padella, L., Tiano, L., Carloni, P. (2014). Antioxidant activity of different white teas: Comparison of hot and cold tea infusions. *Journal of Food Composition and Analysis.* 33(1), 59-66. doi: 10.1016/j.jfca.2013.09.010

- Carlioni P, Tiano L, Padella L, Bacchetti T, Customu C, Kay A, Damiani E. (2012). Antioxidant activity of white, green and black tea obtained from the same tea cultivar, *Food Research International*. 4209;9.
- Korkmaz Gorur F, Keser R, Akcay N, Dizman S, Okumusoglu NT. (2011). Radionuclides and heavy metals concentrations in Turkish market tea. *Food Control*. 22:2065-2070. doi: 10.1016/j.foodcont.2011.06.005.
- Eke C, Boztosun I. (2015). Determination of activity concentration of natural and artificial radionuclides in sand samples from Mediterranean coast of Antalya in Turkey. *Kerntechnik*. 80(3):280-290. doi: 10.3139/124.110474.
- Chalmers, A.F. (1970). Curie's Principle, *British Journal Phil. Sci.* 21,133-148.
- Canbazoglu C, Dogru M. (2013). A preliminary study on 226Ra, 232Th, 40K and 137Cs activity concentrations in vegetables and fruits frequently consumed by inhabitants of Elazığ Region, Turkey. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295:1245–1249. doi: 10.1007/s10967-012-1995-4.
- International Commission on Radiological Protection (ICRP) (1996). Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: part 5. Compilation of ingestion and inhalation dose coefficients. *Annals of the ICRP* 26 (1). ICRP Publication 72. Pergamon Press, Oxford https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/ANIB_26_1 accessed 04 March 2021.
- Abojassim AA, Al-Gazaly HH, Kadhim SH. (2014). Estimated the radiation hazard indices and ingestion effective dose in wheat flour samples of Iraq markets. *International Journal of Food Contamination*. 1:6. doi: 10.1186/s40550-014-0006-7.
- Van TT, Bat LT, Nhan DD, Quang NH, Cam BD, Hung LV. (2019). Estimation of Radionuclide Concentrations and Average Annual Committed Effective Dose due to Ingestion for the Population in the Red River Delta, Vietnam. *Environmental Management*, 63:444–454. doi: 10.1186/s40550-014-0006-7.
- Kilic O, Gunduz O., Eryilmaz G, Emir M. (2012). Determination of the consumer behaviors in tea consumption: the case of Samsun province. *J.Agric. Fac. HR.U.* 16(4): 19-25.
- Puchkova, E.V., Bogdanova, O.G. (2015). 210Pb and 210Po in medical plants. 2, 213-223 doi: 1066-3622,
- Yeltepe E. N.K. Şahin, N. Aslan, M. Hult, G. Özçayan, H. Wershofen, Ü. Yücel. (2018). A review of the TAEA proficiency test on natural and anthropogenic radionuclides activities in black tea. 134, 40-44. doi: 10.1016/j.apradiso.2017.10.011.
- Hamzah, Z., Riduan, S.R., Saat, A. (2011). Assessment of radiation health risk in cameron highlands tea plantations. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 15 (2), 130–137.
- Mitrović, B.M., Grdović, S.N., Vitorović, G.S., Vitorović, D.P., Pantelić, G.K., Grubić, G. A. (2014). 137Cs and 40K in some traditional herbal teas collected in the mountain regions of Serbia. *Isot. Environ. Health Stud.* 50 (4), 538–545. doi: 10.1080/10256016.2014.964233.
- Espinosa, G., Golzarri, J.I., Navarrete, J.M. (2016). Determination of the natural and artificial radioactivity of a selection of traditional Mexican medicinal herbs by gamma spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307, 1717–1721. doi: 10.1007/s10967-015-4485-7.
- Aktar, M.N., Das, S.K., Yeasmin, S., Siraz, M.M.M., Rahman, A.F.M. (2018). Measurement of radioactivity and assessment of radiological hazard of tea samples collected from local market in Bangladesh. *J. Bangladesh Acad. Sci.* 42 (2), 171–176. Doi: 10.3329/jbas.v42i2.40049.
- Jevremovic, M., Lazarevic, N., Pavlovic, S., Orlic, M., (2011). Radionuclide concentrations in samples of medicinal herbs and effective dose from ingestion of 137Cs and natural radionuclides in herbal tea products from Serbian market. *Isot. Environ. Health Stud.* 47, 87–92. Doi: 10.1080/10256016.2011.556723.
- Di Gregorio, D.E., Huck, H., Aristegui, R., De Lazzari, G., Jeck, A. (2004). 137Cs contamination in tea and yerba mate in South America. *J. Environ. Radioact.* 76, 273–281. doi: 10.1016/j.jenvrad.2003.11.008.
- Ozmen, S.F., Boztosun, I., Yavuz, M., Tunc, M.R. (2014a) Determination of gamma Radioactivity Levels and Associated Dose Rates Of Soil Samples Of The Akkuyu/ Mersin Using High-Resolution Gamma-Ray Spectrometry. *Radiation Protection and Dosimetry*, 158(4): 461-465. <http://doi.org/10.1093/rpd/nct267>
- Ozmen, S.F., Cesur, A., Boztosun, I. Yavuz, M. (2014b). Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in beach sand samples from Mediterranean Coast of Turkey. *Radiation physics and chemistry*, 103: 37-44. <http://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.05.034>
- Baltas, H., Kiris, E., Dalgic, G., Cevik, U., (2016) Distribution of 137Cs in the Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*) in Eastern Black Sea Coast of Turkey. *Marine Pollution Bulletin*, 107: 402-407. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.032>

- Gökmen, İ.G., Birgül, O., Kence, A., Gökmen, A., (1995). Chernobyl Radioactivity in Turkish Tea and its Possible Health Consequences. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 198(2), 487-497. <https://doi.org/10.1007/bf02036565>
- Varinlioğlu, A., Köse, A., Çevik, U., Kopya, A.I., Altunbaş, M., Karal, H., (1995). Levels Of Natural and Artificial Radioactivity in Sediments in The Eastern Black Sea of Turkey, *J. Radional. Nucl. Chem.*, 201 (1): 31-37.

Bayesci Yaklaşım ile Regresyon Modellerinde Parametre Tahmini

Samet KAYA¹, Esin KÖKSAL BABACAN^{2*}

Öz

Regresyon analizi, aralarında sebep- sonuç ilişkisi bulunan iki veya daha fazla değişken arasındaki ilişkiyi modellemek ve incelemek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Klasik istatistikte, bilinmeyen parametreler sabit birer değer olarak alınırken Bayesci istatistikte birer rasgele değişken olarak göz önüne alınır ve bunların da kendilerine ait dağılımları olduğu varsayımı kullanılır. Önsel dağılım olarak adlandırılan bu dağılım bilgisi ve örneklem bilgisi kullanılarak parametrelere ilişkin sonsal dağılım elde edilir. Parametre ile ilgili her türlü sonuç çıkarımı bu sonsal dağılım kullanılarak yapılır. Bu çalışmada ilk olarak alınan bir model için simülasyonla veriler üretilmiş ve üretilen bu veriler kullanılarak model parametreleri klasik regresyon ve Bayesci regresyon kullanılarak tahmin edilmiş ve her iki yöntemin sonuçları karşılaştırılmıştır. Daha sonra literatürde verilen teslim süresi verileri için benzer karşılaştırma işlemi yapılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucunda her iki yöntemle elde edilen tahminlerin benzer olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Simülasyonlar için Matlab programı ve Bayesci regresyon sonuçları için Winbugs programı kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: MCMC (Markov Chain Monte Carlo), Bayesci çıkarım, Regresyon analizi, Winbugs

Bayesian Approach to Parameter Estimation in Regression Models

Abstract

Regression analysis is a statistical method used to model and analyze the relationship between variables. The main objective of regression analysis is to estimate unknown parameters in the regression model. In classical statistics, the least-squares estimation method is used to estimate these unknown parameters. On the other hand, in Bayesian statistics, parameters are considered as random variables and they have their distribution. By using this distribution information and sample information, the posterior distribution of the parameters is obtained. Any results related to the parameter are made by using this posterior distribution. This study aims to compare the estimation results which are obtained by classical regression and Bayesian regression. For this purpose, first, the data are obtained for the considering model by the simulation and the results of both methods are compared. Then, a similar comparison is made for the real dataset given in the literature. The Matlab program is used for the simulations and the Winbugs program is used for Bayesian regression results.

Keywords: MCMC (Markov Chain Monte Carlo), Bayesian Approach, Regression Analysis, Winbugs

¹Ankara Üniversitesi, İstatistik Bölümü, Ankara, Türkiye, sametky_1301@hotmail.com

²Ankara Üniversitesi, İstatistik Bölümü, Ankara, Türkiye, ekoksal@science.ankara.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6937-8138>

²<https://orcid.org/0000-0002-9649-5276>

1. Giriş

Bayes Teoremi ilk olarak 1793 yılında Bayes tarafından ortaya atılmıştır. Klasik istatistikten farklı olarak Bayesci istatistikte parametreler birer rasgele değişken olarak göz önüne alınır. Bu nedenle, parametrelerin de kendilerine ait dağılımları vardır. Bayes yaklaşımında, ilk aşamada modeldeki parametreler için alınan bu dağılımlar önsel dağılım olarak bilinir (Gelman and et al., 2004). Daha sonra örneklem bilgisi ve önsel dağılım bilgisi kullanılarak parametrelere ilişkin bilgiler güncellenir ve sonsal dağılımlar elde edilir. Parametrelere ilişkin tüm sonuç çıkarımları bu sonsal dağılımlar kullanılarak yapılır.

Regresyon analizine Bayesci yaklaşım önsel bilgi kullanımına izin verir. Bayesci regresyon ile örneklem sayısının az olduğu durumlarda bile iyi sonuçlar elde edilir (Wundervald, 2019). Bayesci sonuç çıkarımında, parametreler için bilgi vermeyen önseller kullanıldığında elde edilen sonuçlar klasik yöntemlerle elde edilen sonuçlara benzer olmaktadır (Gamerman and Lopes, 2006). Tek biçimli (uniform) önsel dağılımlar, düz (flat) önsel dağılımlar ve Jeffreys'in önsel dağılımları bu tür önsel dağılımlara örnek olarak verilebilir (Gamerman and Lopes, 2006). Bilgi veren önseller kullanıldığında ise birçok durumda sonsal dağılımın açık formunun elde edilmesinde zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle bilgi veren önsellerin kullanıldığı durumda Bayesci regresyonda sonuç çıkarımı yapabilmek için geliştirilen simülasyon yöntemleri kullanılır. Bu simülasyon yöntemleri ile analitik olarak elde edilemeyen sonsal dağılımlardan örneklem çekilir ve bu örneklem kullanılarak sonuç çıkarımına gidilir. Bu simülasyon yöntemleri Markov Chain Monte Carlo (MCMC) yöntemleri olarak bilinir (Gamerman and Lopes, 2006).

Bu çalışmanın amacı istatistiğin önemli bir konusu olan regresyon analizinde Bayesci sonuç çıkarımının nasıl yapıldığını araştırmak ve uygulama çalışması ile parametre tahmin sonuçlarını klasik yöntemlerle elde edilen sonuçlarla karşılaştırmaktır. Bu amaçla ikinci bölümde doğrusal regresyon analizi için basit ve çoklu doğrusal regresyon modelleri hatırlatılmıştır. Üçüncü bölümde Bayesci sonuç çıkarımı ana hatları ile verilmiştir. Dördüncü bölümde regresyon modellerinde Bayesci yaklaşım ile sonuç çıkarımının nasıl yapılacağı anlatılmıştır. Bilgilendirici ve bilgilendirici olmayan önsellerin kullanımı ile sonsal dağılımların nasıl elde edileceği verilmiştir. Beşinci bölümde Bayesci sonuç çıkarımında yaygın kullanıma sahip olan sonsal dağılımlardan örneklem çekme yöntemlerinden Gibbs algoritması verilmiştir. Altıncı bölüm uygulama çalışmalarına ayrılmıştır. İlk olarak alınan bir regresyon modeline ilişkin farklı parametre değerleri için simülasyonla veriler üretilip parametre tahminleri Bayesci yöntemle ve klasik en küçük kareler yöntemiyle yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Daha sonra literatürde bulunan gerçek veriler kullanılarak sonuç çıkarımları yapılmıştır. Son bölümde çalışmadan elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

2. Doğrusal Regresyon Analizi

2.1. Basit doğrusal regresyon modeli

x bağımsız değişken ve y bağımlı değişken olmak üzere basit doğrusal regresyon modeli,

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (1)$$

biçiminde ifade edilir. Bu denklemde, β_0 kesim noktası, β_1 eğim ve ε rasgele hata terimidir. Regresyon analizinin önemli bir amacı modelde bulunan bilinmeyen parametreleri tahmin etmektir. Buna göre uydurulan model,

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x \quad (2)$$

olur. Denklemdeki, \hat{y} , x değişkenine karşılık gelen y değişkeninin uydurulmuş ya da kestirilmiş değeridir. Regresyon modellerinde parametre tahmini yapabilmek için modelde yer alan hata teriminin sağlaması gereken bir takım varsayımlar vardır. Bu varsayımlar,

i. $E(\varepsilon) = 0$

ii. $Var(\varepsilon) = \sigma^2$

iii. $Cov(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0, i \neq j$ için

dir. Klasik yaklaşımda, β_0, β_1 bilinmeyen parametreleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak kestirilir. Bu yöntemde, β_0 ve β_1 bilinmeyen regresyon parametreleri, y_i gözlemleri ile uydurulacak regresyon doğrusu arasındaki farkların karelerinin toplamı minimum olacak şekilde kestirilir. Buna göre,

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x} \quad (3)$$

$$\hat{\beta}_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i(x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

olarak bulunur (Erar, 2013).

2.2.Çoklu doğrusal regresyon modeli

Çoklu doğrusal regresyon modelinde, y bağımlı değişken ve onunla doğrusal ilişkiye sahip k tane x bağımsız değişkeni göz önüne alınır. Buna göre model,

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \varepsilon \quad (5)$$

biçiminde ifade edilir. Burada ε , rasgele hata bileşeninin yukarıda verilen varsayımları sağlandığı kabul edilir. Çoklu doğrusal regresyon modelleri matris formunda yazıldığında sonuçlar daha kısa bir şekilde ifade edilir. Buna göre, $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k)'$ ile parametre vektörü gösterilmek üzere model,

$$y = X \beta + \varepsilon$$

biçiminde olup, bu matrisler

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik} \\ \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i \end{bmatrix}$$

gibidir. Buna göre β için en küçük kareler tahmin edicisi,

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad (6)$$

biçiminde elde edilir (Erar, 2013).

3. Bayesci Sonuç Çıkarımı

Bayesci yaklaşım, 1763'de Thomas Bayes tarafından ortaya konulan ve matematiksel istatistiğin önemli bir teoremi olan Bayes teoremine dayanır (Gelman and et al., 2004). Bayesci yaklaşımda, θ parametresi kendine ait dağılımı olan bir rasgele değişken olarak düşünülür. Bu amaçla, ilk olarak θ parametresi için $\Pi(\theta)$ ile gösterilen önsel (prior) dağılım belirlenir.

Daha sonra, göz önüne alınan model ile ilgili gözlenen y verileri kullanılarak $L(\theta|y)$ ile ifade edilen olabilirlik fonksiyonu oluşturulur. Alınan önsel dağılım bilgisi ve veri bilgisi güncellenerek θ

parametresine ilişkin sonsal dağılım elde edilir. Buna göre artık, θ hakkında tüm istatistiksel çıkarımlar elde edilen bu sonsal dağılım kullanılarak yapılır. Bayesci sonuç çıkarımı için bahsedilen adımlar Bayes teoremi kullanılarak

$$p(\theta|y) = \frac{p(\theta,y)}{p(y)} = \frac{L(\theta|y)\Pi(\theta)}{p(y)} = \frac{L(\theta|y)\Pi(\theta)}{\int L(\theta|y)\Pi(\theta)d\theta} \quad (7)$$

biçiminde ifade edilir. Burada, $\int L(\theta|y)\Pi(\theta)d\theta$ ifadesi sonsal dağılım için normalleştirme sabitidir ve integral sonlu olduğu sürece değeri sonsal dağılım hakkında herhangi bir ilave bilgi içermez. Bu nedenle sonsal dağılım önsel dağılım ve olabilirliğin çarpımı

$$p(\theta|y) \propto L(\theta|y)\Pi(\theta) \quad (8)$$

biçiminde orantısal olarak yazılabilir (Gamerman and Lopes, 2006). Yani, Bayesci yaklaşım kısaca var olan bilginin yeni bilgi ile güncellenmesi olarak ifade edilebilir.

Bayesci yaklaşımın klasik yöntemlere göre pek çok avantajı vardır. Daha önceki yıllarda Bayesci yaklaşımla sonuç çıkarımı yapabilmek için kullanılan uygulaması zor olan nümerik integrasyon yöntemleri bilgisayar teknolojileri geliştikçe yerini simülasyon tabanlı örnekleme yöntemlerine bırakmış ve bu sayede, Bayesci yaklaşım biyoistatistik, ekonometri, genetik haritalama gibi pek çok alanda uygulanmaya başlanmıştır (Albert ve Chib, 1993; Heath and et al., 1997). Bayesci yöntemler, model kestiriminde en kapsamlı ve sağlam yaklaşımı sağlarlar (Congdon, 2004). Bayesci yaklaşım ile yapılan tahminlerde en çok olabilirlikteki gibi asimptotik Normallik varsayımına ihtiyaç duyulmaz. Çünkü, Bayesci yaklaşımda örnekleme tabanlı yöntemler ile parametreler için tam bir dağılıma ulaşılır ve Normallik varsayımına ihtiyaç duyulmaz. Tüm çıkarımlar elde edilen sonsal dağılım kullanılarak yapılır. Ayrıca sonsal dağılım hesaplanırken önsel bilgiler de kullandığı için Bayesci yaklaşım klasik yöntemlere göre daha doğru tahminler verir.

4. Bayesci Regresyon

Bayesci sonuç çıkarımında parametreler birer rasgele değişken olarak kabul edildiğinden, regresyona ait $(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k)$ ve σ^2 parametreleri de birer rasgele değişkendir ve kendilerine ait olasılık dağılımları vardır.

4.1. Basit doğrusal regresyon modeline Bayesci yaklaşım

Bayesci yaklaşımın basit doğrusal regresyon modellerine uygulanması,

Sonsal dağılım \propto *önsel dağılım* \times *olabilirlik fonksiyonu*

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2 | y, X) = P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) \times P(y, X | \beta_0, \beta_1, \sigma^2) \quad (9)$$

biçimindedir (Ekici, 2005). Basit doğrusal regresyon modeli,

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (10)$$

olmak üzere, Bayesci sonuç çıkarımı için kullanılacak varsayımlar klasik doğrusal regresyon modeli için kullanılan varsayımlar ile aynıdır. $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$ dağılımına sahip rasgele hatalardır. Regresyon analizinde, x sabit ya da rasgele değişken olabilir. Eğer, X rasgele değişken ise hata terimi ε_i 'lerden bağımsız olduğu varsayımı yapılmalıdır. Yani bu gibi durumlarda, Bayesci sonuç çıkarımı için bir varsayıma daha ihtiyaç vardır. Bu varsayım, önsel dağılım parametrelerinin X 'lerden ve birbirlerinden bağımsız olmasıdır. Klasik regresyonda, X 'in veri olduğu durumda y 'nin koşullu olasılığı hakkında X 'in dağılımının bilgi sağlamadığı varsayılır. Bayesci sonuç çıkarımında ise model X 'in önsel dağılımı olan $g(X|\varphi)$ 'de içermelidir. Bu şekildeki bir model için ortak önsel dağılım,

$$P(y, X | \beta_0, \beta_1, \sigma^2, \varphi) = P(y | X, \beta_0, \beta_1, \sigma^2) \times g(X | \varphi) \times P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2, \varphi) \quad (11)$$

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2, \varphi) = P(\varphi) \times P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) \quad (12)$$

olarak ifade edilebilir. $P(y | X, \beta_0, \beta_1, \sigma^2)$ 'yi belirleyen $\beta_0, \beta_1, \sigma^2$ parametreleri ve $g(X | \varphi)$ 'yi belirleyen φ parametreleri birbirinden bağımsızdır. Bu durumda,

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2, \varphi | y, X) = P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2 | y, X) \times P(\varphi | X)$$

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2, \varphi | y, X) = [P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) \times P(y | X, \beta_0, \beta_1, \sigma^2)] \times [P(X | \varphi) \times P(\varphi)]$$

biçiminde yazılabilir. Önsel dağılımların bağımsız olması varsayımından faydalanarak, ortak sonsal dağılım çarpanlarına ayrılarak;

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2, \varphi|y, X) \propto P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) \times P(y|X, \beta_0, \beta_1, \sigma^2) \quad (13)$$

biçiminde yazılabilir. Sonsal dağılım, denklem (13)'deki gibi oransallık kullanılarak ifade edildiğinde, bilgi kaybı olmadan klasik regresyonda olduğu gibi X 'in dağılımına olan bağımlılık ortadan kaldırılmış olur (Ekici, 2005). X , β_0 , β_1 ve σ^2 veri iken, y 'nin ortalaması,

$$E(y_i|x_i, \beta_0, \beta_1, \sigma^2) = \beta_0 + \beta_1 x_i, i = 1, 2, \dots, n$$

ve varyansı,

$$Var(y_i|x_i, \beta_0, \beta_1, \sigma^2) = \sigma^2, i = 1, 2, \dots, n$$

olup bağımsız Normal dağılır. Bu varsayımlara göre olabilirlik fonksiyonu,

$$P(y|X, \beta_0, \beta_1, \sigma^2) \propto \frac{1}{\sigma^n} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2\right]$$

olarak ifade edilir.

4.1.1. Bilgi vermeyen önsel dağılım ile sonuç çıkarımı

Varyansın bilinmediği durumda β_0 , β_1 ve σ için en yaygın kullanılan bilgi vermeyen önsel dağılım;

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma) = P(\beta_0, \beta_1) \times P(\sigma) \propto \frac{1}{\sigma}, -\infty < \beta_0, \beta_1 < \infty, 0 < \sigma < \infty \quad (14)$$

biçimindedir. Buradan sonsal dağılım,

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma|y, X) \propto \frac{1}{\sigma^{n+1}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} [v s^2 + n \times (\beta_0 - \hat{\beta}_0)^2 + (\beta_1 + \hat{\beta}_1)^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2(\beta_0 - \hat{\beta}_0) \times (\beta_1 + \hat{\beta}_1) \sum_{i=1}^n x_i]\right\} \quad (15)$$

$$v = n - 2, \quad \hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}, \quad \hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i (x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2}{v}$$

biçiminde yazılır (Zellner, 1971). Denklem (15) ile sonsal dağılımın, $\hat{\beta}_0$ ve $\hat{\beta}_1$ ortalamalı $\sigma^2 (X'X)^{-1}$ varyans- kovaryans matrisli çok değişkenli normal dağılım olduğu görülür. Buradan β_0, β_1 için marjinal sonsal dağılım ortak dağılımın σ 'ya göre integrali alınarak,

$$P(\beta_0, \beta_1 | y, X) = \int_0^\infty P(\beta_0, \beta_1, \sigma | y, X) d\sigma \propto [vs^2 + n \times (\beta_0 - \hat{\beta}_0)^2 + (\beta_1 + \hat{\beta}_1)^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2(\beta_0 - \hat{\beta}_0) \times (\beta_1 + \hat{\beta}_1) \sum_{i=1}^n x_i]^{-\frac{n}{2}} \quad (16)$$

biçiminde elde edilir. Bu ifade, iki değişkenli *Student-t* dağılımı ile aynı yapıdadır. Başka bir deyişle β_0 ve β_1 parametrelerinin marjinal sonsal dağılımı, *Student-t* dağılımına uyum sağlamaktadır.

β_0 ve β_1 parametrelerine ilişkin sonuç çıkarımı yapılırken, parametrelerin her birinin marjinal sonsal dağılımı *Student-t* olasılık yoğunluk fonksiyonunun özelliklerine dayanarak,

$$P(\beta_0 | y, X) \propto \left[v + \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{s^2} (\beta_0 - \hat{\beta}_0)^2 \right]^{-\frac{(v+1)}{2}}, \quad -\infty < \beta_0 < \infty \quad (17)$$

$$P(\beta_1 | y, X) \propto \left[v + \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{s^2} (\beta_1 - \hat{\beta}_1)^2 \right]^{-\frac{(v+1)}{2}}, \quad -\infty < \beta_1 < \infty \quad (18)$$

gibi elde edilir (Zellner, 1971).

σ 'da bilinmeyen bir değişken olarak ele alındığından marjinal sonsal dağılımını elde etmek için, denklem (15) ile elde edilen birleşik sonsal dağılımın β_0 ve β_1 'e göre integrali alınır. Bunun sonucunda;

$$P(\sigma | y, X) \propto \frac{1}{\sigma^{v+1}} \exp\left(-\frac{vs^2}{2\sigma^2}\right), \quad 0 < \sigma < \infty \quad (19)$$

ifadesine ulaşılır. Burada σ 'nın Ters-Gamma dağılımına sahip olduğu görülür. Varyans bilindiği durumda, elde edilen sonsal dağılım modelinde parametre olarak katsayılar kalır. Model denklem (16) yapısında olur. Hataların Normal dağıldığı varsayımı altında lineer regresyon modellerinde parametrelerin sonsal dağılımının çok değişkenli *t* dağılımı olduğunu ve varyansın dağılımının Ters-Gamma dağılımı olduğunu 1973 yılında Box ve Tiao yaptıkları çalışmada ispatlamışlardır.

Genel olarak, bilgi vermeyen önsel dağılımla çalışıldığında, nokta tahmini ve aralık tahmini gibi sonuç çıkarımları, en küçük kareler yöntemi ile aynı olacaktır (Gamerman and Lopes, 2006).

4.1.2. Bilgi veren önsel dağılım ile sonuç çıkarımı

Birçok durumda, araştırmacı önceden yapılan araştırmalardan gelen önsel bilgiye sahiptir. Daha önceki denemelerden bilgi edinilmesi yoluyla oluşturulan önsel dağılım veriye dayalı önsel dağılım

iken, kişisel gözlemler veya teorik dayanaklar ile oluşturulan önsel dağılım ise veriye dayalı olmayan önsel dağılım olarak adlandırılır.

Önsel bilgiyi ifade eden önsel dağılım, olabilirlik fonksiyonu ile birleşebilecek uygunlukta bir matematiksel yapıya sahip olursa sonuç çıkarımı daha iyi yapılır. Çünkü, bu şekilde elde edilen sonsal dağılım da sonuç çıkarımı yapabilmek için uygun bir fonksiyonel yapıya sahip olur. Bu özellikte olan önsel dağılımlar “Doğal Eşlenik Önsel Dağılım” veya “Eşlenik Önsel Dağılım” olarak adlandırılır. Olabilirlik fonksiyonu ile birleştiğinde ortaya çıkan sonsal dağılım, önsel dağılım ile aynı dağılım sınıfına ait ise böyle dağılımlara “Eşlenik Önsel Dağılım” denir. “Doğal Eşlenik Önsel Dağılım” ise olabilirlik fonksiyonu ile birleştiğinde ortaya çıkan sonsal dağılım ile aynı dağılımdır ve buna ek olarak olabilirlik fonksiyonu ile de aynı yapıdadır. Doğal Eşlenik aile ile önsel dağılım oluşturulurken ilk olarak olabilirlik fonksiyonu yeterli istatistikler cinsinden yazılmalıdır (Raiffa and Schlaifer, 1968).

Varyans bilinmiyorken regresyon modeli için olabilirlik fonksiyonu,

$$P(y|X, \beta_0, \beta_1, \sigma) \propto P_1(y, \sigma|X, \beta_0, \beta_1) \times P_2(y|\sigma)$$

$$P_1(y, \sigma|X, \beta_0, \beta_1) = \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} [n(\beta_0 - \hat{\beta}_0)^2 + (\beta_1 - \hat{\beta}_1)^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2(\beta_0 - \hat{\beta}_0)(\beta_1 - \hat{\beta}_1) \sum_{i=1}^n x_i] \right\} \quad (20)$$

$$P_2(y|\sigma) = \frac{1}{\sigma^n} \exp \left\{ -\frac{y^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (21)$$

biçimindedir. (20) ile verilen dağılım Normal dağılıma uyar, β_0 ve β_1 yeterli istatistiktir. (21) ile verilen dağılım Ters- Gamma dağılımına uymaktadır ve burada, σ yeterli bir istatistiktir.

Yeterli istatistiklerin oluşturduğu bu yapıdan doğal eşlenik önsel dağılıma geçildiğinde, notasyonda da gerekli değişiklikler yapılarak doğal eşlenik önsel dağılım tahmin edicilerini ifade etmek gerekir. Buna göre yeterli istatistiklerin yerini alacak önsel dağılım tahmin edicileri $\bar{\beta}_0, \bar{\beta}_1, \bar{v}, \bar{s}^2$ ile, önsel dağılıma ait gözlem sayısı t ile ve gözlemler $\sum_{j=1}^t x_j$ ($j = 1, 2, \dots, t$) ile gösterilsin. Veriye-dayalı ön bilgi olduğu ve önsel dağılım ile örneklem dağılımının varyanslarının birbirine eşit olduğu varsayımı ile β_0, β_1 parametreleri için önsel dağılım,

$$P(\beta_0, \beta_1|y, X) = \frac{1}{\sigma^t} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} [t(\beta_0 - \bar{\beta}_0)^2 + (\beta_1 - \bar{\beta}_1)^2 \sum_{j=1}^t x_j^2 + 2(\beta_0 - \bar{\beta}_0) \times (\beta_1 - \bar{\beta}_1) \sum_{j=1}^t x_j] \right\} \quad (22)$$

standart sapma parametresi için önsel dağılım,

$$P(\sigma|y) = \frac{1}{\sigma^{\bar{v}+1}} \exp \left\{ -\frac{\bar{v}\bar{s}^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (23)$$

şeklinde elde edilir. Denklem (22) ve Denklem (23)'deki ifadelerin birleşmesiyle ve normalleştirme sabitlerinin atılmasıyla ortak önsel olasılık yoğunluk fonksiyonu elde edilir. Bu elde edilen dağılım, Normal-Gama dağılımı olur ve

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma|y, X) = \sigma^{-t-\bar{v}-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[\bar{v}\bar{s}^2 + t(\beta_0 - \bar{\beta}_0)^2 + (\beta_1 - \bar{\beta}_1)^2 \sum_{j=1}^t x_j^2 + 2(\beta_0 - \bar{\beta}_0) \times (\beta_1 - \bar{\beta}_1) \sum_{j=1}^t x_j \right] \right\} \quad (24)$$

biçiminde ifade edilir. Bu ifadenin σ 'ya göre integrali alınarak, β 'lar için marjinal önsel olasılık yoğunluk fonksiyonu elde edilir. Benzer şekilde, β 'ya göre integral alınarak σ için önsel olasılık yoğunluk fonksiyonu elde edilir. Yapılan işlemler sonucunda β parametreleri için elde edilen marjinal önsel yoğunluğun çok değişkenli *Student-t* dağılımı olduğu görülür (Zellner, 1971).

Sonsal dağılımın olasılık yoğunluk fonksiyonunu elde etmek için Bayes teoremine göre doğal eşlenik önsel dağılım ile olabilirlik fonksiyonu çarpılır. Buna göre,

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma|y, X) \propto \sigma^{-n} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[v\bar{s}^2 + n(\beta_0 - \hat{\beta}_0)^2 + (\beta_1 - \hat{\beta}_1)^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2(\beta_0 - \hat{\beta}_0) \times (\beta_1 - \hat{\beta}_1) \sum_{i=1}^n x_i \right] \right\} \times \sigma^{-t-\bar{v}-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[\bar{v}\bar{s}^2 + t(\beta_0 - \bar{\beta}_0)^2 + (\beta_1 - \bar{\beta}_1)^2 \sum_{j=1}^t x_j^2 + 2(\beta_0 - \bar{\beta}_0) \times (\beta_1 - \bar{\beta}_1) \sum_{j=1}^t x_j \right] \right\} \quad (25)$$

olup, parametrelere bağlı olmayan ifadelerin atılması ve gerekli işlemlerin yapılması sonucunda ortak sonsal dağılımın son hali,

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma|y, X) \propto \sigma^{-n-t-\bar{v}-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[(\bar{v}\bar{s}^2 + v\bar{s}^2) + T \left(\beta_0 - \frac{n\hat{\beta}_0 - t\bar{\beta}_0}{T} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{j=1}^t x_j^2 \right) \times \left(\beta_1 - \frac{(\hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2) + (\bar{\beta}_1 \sum_{j=1}^t x_j^2)}{\sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{j=1}^t x_j^2} \right)^2 \right] \right\} \quad (26)$$

($T=n+t$) olarak elde edilir.

Ortak sonsal dağılım, Normal- Gama dağılımı biçimindedir. Burada, β_0 ve β_1 için marjinal sonsal dağılım, $\bar{\beta}_0$ ve $\bar{\beta}_1$ ortalamalı ve $\sigma^2 \left(\frac{1}{(\sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{j=1}^t x_j^2)} \right)$ varyanslı Normal dağılım olur. σ için marjinal sonsal dağılım ise, $\bar{v} \bar{s}^2$ parametrelili Ters- Gama dağılımı olur (Zellner, 1971).

Varyans biliniyorsa, varyans artık bir parametre olmayacağından modelde sadece katsayı parametreleri için hesaplama yapmak gerekecektir. Bu nedenle bu kısımda sadece temel farklardan bahsedilecektir.

Normal dağılım için σ bilindiğinde olabilirlik fonksiyonunu denklem (20)'de,

$$P(y, \sigma | X, \beta_0, \beta_1) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} [n(\beta_0 - \hat{\beta}_0)^2 + (\beta_1 - \hat{\beta}_1)^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2(\beta_0 - \hat{\beta}_0) \times (\beta_1 - \hat{\beta}_1) \sum_{i=1}^n x_i] \right\} \quad (27)$$

gibi elde edilmişti. Bu yapıyla uygun düşecek olan önsel dağılım da Normal dağılımdır;

$$P(\beta_0, \beta_1 | y, X) = \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} [t(\beta_0 - \bar{\beta}_0)^2 + (\beta_1 - \bar{\beta}_1)^2 \sum_{j=1}^t x_j^2 + 2(\beta_0 - \bar{\beta}_0) \times (\beta_1 - \bar{\beta}_1) \sum_{j=1}^t x_j] \right\} \quad (28)$$

Bu iki dağılımın çarpımından elde edilecek sonsal dağılımın olasılık yoğunluk fonksiyonu ise;

$$P(\beta_0, \beta_1, \sigma | y, X) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[T \left(\beta_0 - \frac{n\hat{\beta}_0 - t\bar{\beta}_0}{T} \right)^2 + (\sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{j=1}^t x_j^2) \times \left(\beta_1 - \frac{(\hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2) + (\bar{\beta}_1 \sum_{j=1}^t x_j^2)}{\sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{j=1}^t x_j^2} \right)^2 \right] \right\} \quad (29)$$

olup görüldüğü gibi bu dağılım yine Normal dağılımdır ve elde edilen sonsal dağılımın ortalaması Bayesci tahmini verecektir.

4.2. Çoklu doğrusal regresyon modeline bayesci yaklaşım

β , $k \times 1$ boyutlu regresyon katsayıları vektörü olmak üzere,

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (30)$$

modeli göz önüne alınsın. β ve σ parametre ve X biliniyor iken y için olabilirlik fonksiyonu;

$$P(y|X, \beta, \sigma) \propto \frac{1}{\sigma^n} \exp \left[\frac{1}{2\sigma^2} (y - X\beta)'(y - X\beta) \right] \quad (31)$$

biçiminde ifade edilir.

$$s^2 = \frac{(y - X\hat{\beta})'(y - X\hat{\beta})}{v}, v = n - k, \hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y$$

olmak üzere olabilirlik fonksiyonu,

$$P(y|X, \beta, \sigma) \propto \frac{1}{\sigma^n} \exp \left\{ \frac{1}{2\sigma^2} [vs^2 + (\beta - \hat{\beta})'X'X(\beta - \hat{\beta})] \right\} \quad (32)$$

biçiminde yazılır (Ekici, 2005).

4.2.1. Bilgi vermeyen önsel dağılım ile sonuç çıkarımı

β ve σ için belirsiz önsel dağılım,

$$P(\beta, \sigma) \propto \frac{1}{\sigma} , \quad -\infty < \beta_i < \infty, \quad 0 < \sigma < \infty, \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (33)$$

biçiminde göz önüne alınsın. Bu durumda, sonsal dağılım olabilirlik fonksiyonu ve önsel dağılım göz önüne alınarak orantısal olarak,

$$P(\beta, \sigma|y, X) \propto \frac{1}{\sigma^{n+1}} \exp \left\{ \frac{1}{2\sigma^2} [vs^2 + (\beta - \hat{\beta})'X'X(\beta - \hat{\beta})] \right\} \quad (34)$$

biçiminde yazılabilir. Denklem (34)'den, σ ve β için koşullu sonsal olasılık yoğunluk fonksiyonunun, β ortalamalı ve $\sigma^2(X'X)^{-1}$ varyanslı (k -boyutlu) çok değişkenli Normal dağılım olduğu görülür.

Buradan σ 'ya göre integral alınarak β için marjinal sonsal olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$P(\beta|y) = \int_0^\infty P(\beta, \sigma|y) d\sigma = \int_0^\infty P(\beta|\sigma, y) P(\sigma|y) d\sigma$$

$$P(\beta|y) \propto \left[1 + \frac{1}{v} (\beta - \hat{\beta})' \frac{X'X}{s^2} (\beta - \hat{\beta}) \right]^{-\frac{(k+v)}{2}} \quad (35)$$

biçiminde elde edilir. Elde edilen bu dağılımın çok değişkenli *Student-t* dağılımı şeklinde olduğu görülür. Tek tek parametrelere göre çıkarım yapılmak isteniyor ise istenilen β_i parametresi dışındaki β 'lara göre integral alınmalıdır. σ için marjinal sonsal olasılık yoğunluk fonksiyonu ise,

$$P(\sigma|y) = \int_0^{\infty} P(\beta, \sigma|y)d\beta$$

$$P(\sigma|y) = \frac{1}{\sigma^{v+1}} \exp\left\{-\frac{vs^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (36)$$

biçiminde elde edilir (Ekici, 2005). Görüldüğü gibi, önsel bilgi dahil edilmediğinde yani bilgi vermeyen önsel dağılımlar kullanıldığında sonsal dağılımın ortalaması olan Bayes tahmin edicisi en küçük kareler tahmin edicisi ile aynı olacaktır.

4.2.2. Bilgi veren önsel dağılım ile sonuç çıkarımı

Regresyonun belirtilen varsayımlarından ve Bayesci sonuç çıkarımının doğasından dolayı doğal eşlenik önsel dağılım, *Normal-Gamma* formunda bir dağılımdır. Matris notasyonu ile doğal eşlenik önsel dağılımın yapısı,

$$P(\beta|\sigma) \propto \sigma^{-k} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} (\beta - \bar{\beta})' \Sigma (\beta - \bar{\beta})\right\} \quad (37)$$

$$P(\sigma|y) \propto \sigma^{-\bar{v}-1} \exp\left\{-\frac{\bar{v}s^2}{2\sigma^2}\right\}, \bar{v} = t - k \quad (38)$$

biçimindedir. Denklem (37) ve denklem (38) birleştirilerek ortak önsel dağılım,

$$P(\beta|\sigma) \propto \sigma^{-k-\bar{v}-1} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\bar{v}s^2 + (\beta - \bar{\beta})' \Sigma (\beta - \bar{\beta})\right)\right\} \quad (39)$$

olarak yazılır. $\bar{\beta}$, \bar{v} , \bar{s}^2 ve Σ önsel dağılımın parametrelerinin tahmin edicileridir. Burada, Σ pozitif tanımlı simetrik bir matrisidir.

σ biliniyor iken β vektörü, k değişkenli ortalaması $\bar{\beta}$ ve varyans-kovaryans matrisi $\sigma^2 \Sigma^{-1}$ olan *Normal* dağılımdır. β biliniyor iken σ 'nın dağılımı *Ters-Gamma* dağılımıdır. Buna göre olabilirlik fonksiyonu,

$$P(y|\beta, \sigma) \propto \frac{1}{\sigma^n} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \left(vs^2 + (\beta - \hat{\beta})' X'X (\beta - \hat{\beta})\right)\right\}, v = n - k \quad (40)$$

ve sonsal dağılım,

$$P(\beta, \sigma|y) \propto \sigma^{-n-k-\bar{v}-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} ((vs^2 + \bar{v}\bar{s}^2) + (\beta - \bar{\beta})' \Sigma (\beta - \bar{\beta}) + (\beta - \hat{\beta})' X'X (\beta - \hat{\beta})) \right\} \quad (41)$$

dır. Sonsal dağılımı tüm terimleriyle istenilen biçime getirmek için birkaç işlem yapılması gerekir. Denklem (41)'da önsel dağılımın tahmin edicileri ve en küçük kareler tahmin edicileri ile oluşturulan karesel ifadeler

$$W = (\beta - \bar{\beta})' \Sigma (\beta - \bar{\beta}) + (\beta - \hat{\beta})' X'X (\beta - \hat{\beta})$$

ile gösterilir ise bu terimler ayrı ayrı,

$$\begin{aligned} (\beta - \bar{\beta})' \Sigma (\beta - \bar{\beta}) &= \beta' \Sigma \beta - 2\bar{\beta}' \Sigma \beta + \bar{\beta}' \Sigma \bar{\beta} \\ (\beta - \hat{\beta})' X'X (\beta - \hat{\beta}) &= \beta' X'X \beta - 2\hat{\beta}' X'X \beta + \hat{\beta}' X'X \hat{\beta} \end{aligned} \quad (42)$$

biçiminde yazılır. Her iki satırda β 'yı içermeyen ifadeler göz ardı edilirse denklem (42) ile verilen iki ifadenin toplamı;

$$W = \beta' \Sigma \beta - 2\bar{\beta}' \Sigma \beta + \beta' X'X \beta - 2\hat{\beta}' X'X \beta = \beta' (\Sigma + X'X) \beta - 2(\bar{\beta}' \Sigma + \hat{\beta}' X'X) \beta \quad (43)$$

ile verilir. Burada,

$$M = \Sigma + X'X \text{ ve } m = \bar{\beta}' \Sigma + \hat{\beta}' X'X \quad (44)$$

alınmak üzere Denklem (44)'deki eşitliklerden faydalanarak, denklem (43) kısaca

$$W = \beta' M \beta - 2m' \beta \quad (45)$$

biçiminde ifade edilir. Denklem (45)'teki ifadenin $(b^2 - 2mb)$ 'ye benzer bir yapıda olduğu görülür. "Kareye tamamlama" işlemi ile $(b^2 - 2mb) = (b - m)^2 - m^2$ eşitliğine ulaşılır. Aynı mantık ile denklem (45)'teki ifade,

$$W = \beta' M \beta - 2m' \beta = (\beta - M^{-1}m)' M (\beta - M^{-1}m) - m' M^{-1}m \quad (46)$$

biçiminde olur. Burada,

$$M^{-1}m = \bar{\beta} \text{ ve } M^{-1} = (\Sigma + X'X)^{-1} \quad (47)$$

denilirse sonsal dağılımın ortalaması, $\bar{\beta} = (\Sigma + X'X)^{-1} (\bar{\beta}\Sigma + \hat{\beta}X'X)$ eşitliğini sağlar. Denklem (47) ile verilen ifadeye göre denklem (46)'daki ifade,

$$W = \beta'M\beta - 2m'\beta = (\beta - \bar{\beta})'(\Sigma + X'X)(\beta - \bar{\beta}) - (\bar{\beta}\Sigma + \hat{\beta}X'X)'\bar{\beta} \quad (48)$$

biçimini alır. Denklem (48) ile elde edilen sonuç, denklem (41)'de tekrar yerine koyulur ise,

$$P(\beta, \sigma|y) \propto \sigma^{-n-k-\bar{v}-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left((vs^2 + \bar{v}\bar{s}^2) + (\beta - \bar{\beta})'(\Sigma + X'X)(\beta - \bar{\beta}) - (\bar{\beta}\Sigma + \hat{\beta}X'X)'\bar{\beta} \right) \right\} \quad (49)$$

elde edilir. Parametreyi içermediği için denklem (42)'de göz ardı edilen ifadeler, denklem (49)'a ilave edilir ve

$$P(\beta, \sigma|y) \propto \sigma^{-n-k-\bar{v}-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left((vs^2 + \bar{v}\bar{s}^2) + (\beta - \bar{\beta})'(\Sigma + X'X)(\beta - \bar{\beta}) + \bar{\beta}\Sigma\bar{\beta} + \hat{\beta}X'X\hat{\beta} - (\bar{\beta}\Sigma + \hat{\beta}X'X)'\bar{\beta} \right) \right\} \quad (50)$$

elde edilir. Burada, Denklem (50) ile yapılan birkaç işlem sonucunda,

$$P(\beta, \sigma|y) \propto \sigma^{-n-k-\bar{v}-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left((vs^2 + \bar{v}\bar{s}^2) + (\beta - \bar{\beta})'(\Sigma + X'X)(\beta - \bar{\beta}) + \frac{\Sigma X'X(\bar{\beta} - \hat{\beta})'(\bar{\beta} - \hat{\beta})}{(\Sigma + X'X)} \right) \right\} \quad (51)$$

elde edilir. Denklem (51)'deki sonsal dağılımın varyansının parametrelerine ilişkin,

$$\bar{v}\bar{s}^2 = (vs^2 + \bar{v}\bar{s}^2) + \frac{\Sigma X'X(\bar{\beta} - \hat{\beta})'(\bar{\beta} - \hat{\beta})}{(\Sigma + X'X)}, \bar{v} = n + \bar{v} \quad (52)$$

eşitliği elde edilir. (51)'deki dağılım yeterli istatistiklerine göre yazılırsa,

$$\propto \sigma^{-k} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left((\beta - \bar{\beta})' (\Sigma + X'X) (\beta - \bar{\beta}) \right) \right] \cdot \sigma^{-\bar{v}-1} \exp \left(-\frac{\bar{v}\bar{s}^2}{2\sigma^2} \right) \quad (53)$$

elde edilir. Denklem (53)'e göre ortak sonsal dağılım, $\bar{\beta}$ ortalamalı ve $\sigma^2(\Sigma + X'X)^{-1}$ varyanslı çok değişkenli *Normal* dağılımdır. σ için marjinal sonsal dağılımın ise $\bar{v}\bar{s}^2$ parametrelili *Ters-Gamma* dağılımı olduğu görülür. β için marjinal sonsal olasılık yoğunluk fonksiyonu çok değişkenli *Student-t* dağılımıdır ve aşağıdaki gibi

$$P(\beta|y) \propto \left[1 + \frac{1}{\bar{v}} \left((\beta - \bar{\beta})' \frac{(\Sigma + X'X)}{\bar{s}^2} (\beta - \bar{\beta}) \right) \right]^{\frac{-\bar{v}-k}{2}} \quad (54)$$

edilir (Ekici, 2005).

Bu bölümde, doğrusal regresyon modellerinde Bayesci yaklaşım ile sonuç çıkarımı yapmak için kullanılacak teorik sonuçlar anlatılmıştır. Fakat bir önceki bölümde de ifade edildiği gibi günümüzde bilgisayar teknolojilerinin de gelişmesi ile birlikte Bayesci sonuç çıkarımı yapılırken MCMC olarak adlandırılan stokastik simülasyon yöntemlerinden faydalanılmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak sonsal dağılımın kapalı hali elde edilemese bile dağılımdan çok sayıda örneklem çekilebilmekte ve bu örneklem kullanılarak sonuç çıkarımı yapılabilmektedir. Bu çalışmada sonuç çıkarımı için MCMC yöntemlerinden Gibbs algoritması anlatılmıştır.

5. Gibbs örnekleme algoritması

İstenilen bir olasılık dağılımından birbirinden bağımsız rasgele sayılar üretmek için Monte Carlo simülasyon yöntemi kullanılır. MCMC yöntemleri ile ise, üretilen her yeni değer bir önceki değere bağlı olarak zincir değeri biçiminde üretilir. Eğer bu zincir yeterince uzun çalışırsa ilgilenilen sonsal dağılım istenilen halini bulur. Elde edilen örneklem kullanılarak sonsal dağılıma ilişkin ortalama, medyan gibi istenilen istatistikler hesaplanabilir, Bayesci güvenilir aralıklar bulunabilir.

En çok kullanılan MCMC yöntemleri Metropolis, Metropolis-Hasting ve Gibbs algoritmalarıdır. Metropolis ve Metropolis-Hasting algoritmasının özel bir hali olan Gibbs algoritması, ilk olarak Amerikalı fizikçi Josiah W. Gibbs, sonrasında ise Geman (1984) tarafından isimlendirilmiştir. Bayesci çıkarım için Gibbs örneklemesini ilk kez Gelfand ve arkadaşları kullanmıştır. Gibbs algoritması kullanılarak örnekleme yapılırken, değişkenler arasındaki ilişki ile

ilgili bilgiye ihtiyaç duyulur, çünkü Gibbs örnekleme koşullu olasılıklara dayanır. Metropolis algoritmasında olduğu gibi yardımcı bir dağılıma gerek duymaz.

$\theta = (\theta_1, \dots, \theta_k)'$ parametre vektörü, $p(y|\theta)$ olabirlik fonksiyonu, $\pi(\theta)$ önsel dağılım olsun. Buna göre, $\pi(\theta_i|\theta_j, i \neq j, y)$ sonsal dağılımı,

$$\pi(\theta_i|\theta_j, i \neq j, y) \propto p(y|\theta) \pi(\theta)$$

gibi yazılabilir. Gibbs örnekleme için algoritma adımları aşağıdaki gibidir:

1. $t = 0$ için keyfi bir $\theta^{(0)} = \{\theta_1^{(0)}, \dots, \theta_k^{(0)}\}$ başlangıç değeri seçilir.

2. θ' nın her bir bileşeni

$$\begin{aligned} &\pi(\theta_1|\theta_2^{(t)}, \dots, \theta_k^{(t)}, y)' \text{ den } \theta_1^{(t+1)}, \\ &\pi(\theta_2|\theta_1^{(t+1)}, \theta_3^{(t)}, \dots, \theta_k^{(t)}, y)' \text{ den } \theta_2^{(t+1)}, \\ &\dots\dots\dots \\ &\pi(\theta_k|\theta_1^{(t+1)}, \dots, \theta_{k-1}^{(t+1)}, y)' \text{ den } \theta_k^{(t+1)} \end{aligned}$$

şeklinde elde edilir.

3. $t = t + 1$ alınır ve T istenilen örneklem büyüklüğü olmak üzere $t < T$ ise 2.nci adıma gidilir değilse işlem bitirilir (Steyvers, 2015).

MCMC simülasyon yöntemlerinde, başlangıç değerlerinin etkileri zincirin ilk adımlarında görülür. Daha ileri adımlarda zincir yavaş yavaş başlangıç durumunu unuttur ve durağanlaşır. Analizlerde başlangıç değerlerinin etkisinden kurtulabilmek için zincirden elde edilen ilk gözlemler ihmal edilir. Bunlara, burn in (yakma) değerleri denir (Link and Barker, 2010). Literatürde, başlangıç değerlerinin etkisinden kurtulmak için zincir uzunluğunu belirlemeye yarayan birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı, çekilen örneklemin grafiğini inceleyerek zincir uzunluğuna karar vermektir (Gilks and et al., 1996; Walsh, 2004).

6. Uygulama Çalışması

Uygulama çalışmasında,

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon$$

biçiminde basit doğrusal regresyon modeli göz önüne alınmıştır. Sırasıyla, $\beta_0 = 1, 1.5, 3$ ve $\beta_1 = 2, 3, 2$ ve x değerleri için $\varepsilon \sim N(0,1)$ olmak üzere Matlab programı yardımıyla örneklem sayıları $n = 20, 30$ olarak alınmış ve y değerleri simülasyon ile türetilmiştir. İlk olarak, Matlab programı yardımıyla β_0 ve β_1 parametreleri klasik regresyon yöntemi ile tahmin edilmiştir. Daha sonra aynı veriler kullanılarak WinBugs programında bilgi veren önsel olarak β_0 ve β_1 lar için $Normal(0, 0.001)$ ve varyans için $Gamma(0.001, 0.001)$ dağılımları alınmış ve Bayesci yöntem ile parametre tahminleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 1 ile verilmiştir. Bayesci yöntemle parametre tahmininde kullanılan Markov zinciri için 11000 örneklem çekilmiş ve örneklemin baştan ilk 1000 verisi burn in değerleri olarak alınıp işlemlere dahil edilmemiştir. Tahmin sonuçlarını karşılaştırabilmek için klasik yöntemde güven aralıkları, Bayesci yöntemde ise güvenilir aralıklar hesaplanmıştır.

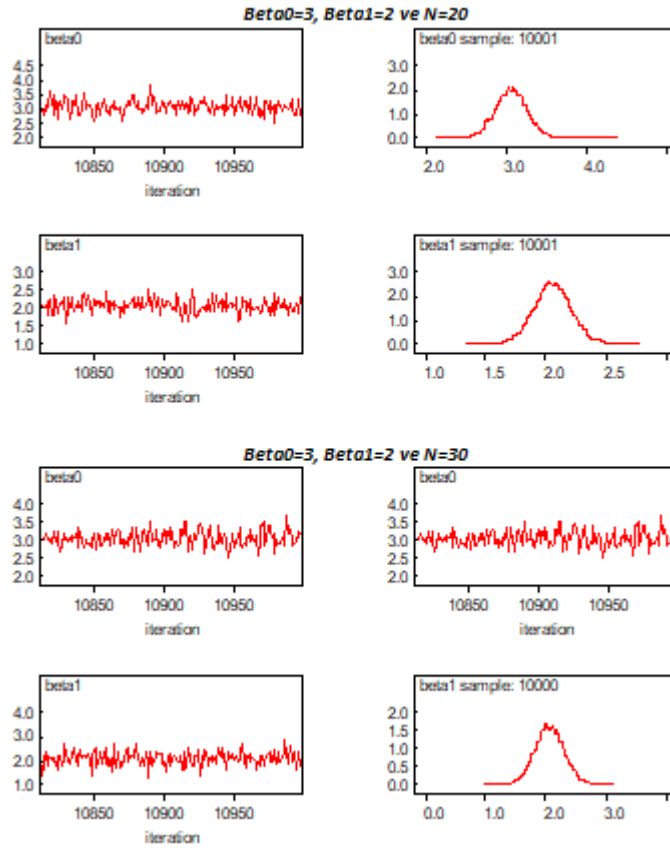
Tablo 1. Simülasyon sonuçları

Parametre Değerleri	n	Klasik Regresyon Yöntemi		Bayesci Regresyon Yöntemi	
		$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_1$	$\hat{\beta}_0$	$\hat{\beta}_1$
$\beta_0=1$ $\beta_1=2$	20	1.0516	2.0247	1.049	2.021
	GA	[0.6660, 1.4372]	[1.5183, 2.5311]	[0.6661, 1.430]	[1.513, 2.521]
	SH	0.18354	0.24104	0.002057	0.002773
	30	1.0685	2.0564	1.065	2.055
	GA	[0.6074, 1.5297]	[1.5524, 2.5604]	[0.6089, 1.529]	[1.552, 2.558]
	SH	0.12513	0.14604	0.002687	0.002463
$\beta_0=1.5$ $\beta_1=3$	20	1.5053	3.0666	1.503	3.063
	GA	[1.0848, 1.9257]	[2.5364, 3.5968]	[1.085, 1.918]	[2.535, 3.586]
	SH	0.20012	0.25237	0.002168	0.002903
	30	1.5265	3.0933	1.524	3.092
	GA	[1.1945, 1.8585]	[2.7628, 3.4239]	[1.195, 1.850]	[2.763, 3.421]
	SH	0.16207	0.16136	0.001965	0.001615
$\beta_0=3$ $\beta_1=2$	20	3.0673	2.056	3.064	2.054
	GA	[2.6586, 3.4760]	[1.7277, 2.3842]	[2.659, 3.470]	[1.731, 2.378]
	SH	0.19453	0.15624	0.002152	0.00178
	30	3.0499	2.0579	3.047	2.056
	GA	[2.6643, 3.4356]	[1.5569, 2.5590]	[2.667, 3.430]	[1.556, 2.550]
	SH	0.18827	0.14461	0.002275	0.002448

*SH: klasik yöntem için Standart Hata, Bayesci yöntem için MC Standart Hatası; GA: klasik yöntem için %95 güven düzeyinde güven aralığı, Bayesci yöntem için %95 lik güvenilir aralık

Tablo 1'e bakıldığında klasik yöntemle elde edilen basit doğrusal regresyon parametre tahminleri ile Bayesci yöntemle elde edilen parametre tahminleri benzer sonuçlar vermiştir ve elde edilen bu sonuçlar simülasyonla verilen gerçek değerlere oldukça yakındır. Bu parametre tahminlerine ilişkin güven aralıklarına bakıldığında Bayesci yöntemle elde edilen güvenilir aralıkların klasik yöntemle elde edilen güven aralıklarına göre daha dar bir aralık oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca, klasik ve Bayesci yöntemle elde edilen güven aralıkları 0 değerini içermediklerinden parametrelerin modele katkıları önemlidir sonucu çıkarılabilir.

Bayesci yöntemle elde edilen parametre tahminlerine örnek olması açısından, $\beta_0 = 3$, $\beta_1=2$ olduğu durum göz önüne alınmış ve $n=20$, 30 için elde edilen parametre değerlerine ilişkin grafik (iz grafiği) ve sonsal yoğunluk grafikleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir.



Şekil 1. $\beta_0 = 3$ ve $\beta_1=2$ ve $n=20$ ve 30 değerleri için iz ve sonsal yoğunluk grafikleri

Sonuçlara göre parametre değerleri belli bir ortalama etrafında (simülasyonla verilen gerçek değer etrafında) salınım göstermekte ve sonsal olasılık yoğunluk grafikleri de Normal dağılıma benzerlik göstermektedir.

Gerçek veri ile uygulama çalışması için ise (Erar, 2013)'te verilen teslim süresi verileri kullanılmıştır. Problem aşağıdaki gibidir.

“Bir meşrubat şişeleme fabrikası, dağıtım sistemindeki otomatik satış makinelerinin servis güzergâhlarını incelemektedir. Güzergâhtaki bir operatörün, satış mağazalarından birindeki otomatik

satış makinesine bakım yapılabilmesi için yaklaşık olarak gereken süre kestirilmek istenmektedir. Bakım hizmetleri, içecek ürünleriyle makineleri stoklama, küçük çaplı bakım ya da temizliği içermektedir. Bu çalışma için endüstri mühendisi iki önemli değişkenin teslim süresini (y) etkilediğini öne sürmüştür: Stoklanmış ürün sayısı (x_1 , teslim hacmi) ve güzergâhtaki operatörün yürüyerek kattettiği mesafe (x_2). Mühendis teslim süresi için 25 gözlem almıştır.” Bu gözlemler Tablo 2 ile verilmiştir. Teslim süresi verileri için,

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon$$

çoklu doğrusal regresyon modelinin uygun olduğu düşünülmektedir.

Tablo 2. Teslim süresi verileri

Gözlem verileri	Teslim süresi (y)	Teslim hacmi (x_1)	Mesafe (x_2)	Gözlem verileri	Teslim süresi (y)	Teslim hacmi (x_1)	Mesafe (x_2)
1	16.68	7	560	14	19.75	6	462
2	11.50	3	220	15	24.00	9	448
3	12.03	3	340	16	29.00	10	776
4	14.88	4	80	17	15.35	6	200
5	13.75	6	150	18	19.00	7	132
6	18.11	7	330	19	9.50	3	36
7	8.00	2	110	20	35.10	17	770
8	17.83	7	210	21	17.90	10	140
9	79.24	30	1460	22	52.32	26	810
10	21.50	5	605	23	18.75	9	450
11	40.33	16	688	24	19.83	8	635
12	21.00	10	215	25	10.75	4	150
13	13.50	4	255				

Burada, x_1 ile teslim hacmi, x_2 ile mesafe alınmak üzere, Bayesci sonuç çıkarımı için, WinBUGS programında, önsel olarak, modeldeki tüm parametreler için, ortalaması 0 ve kesinliği 0.001 (kesinlik= 1/varyans) olan Normal dağılım alınmıştır. Modelin kesinliği (tau) için, alfa ve teta parametresi çok küçük olan Gamma dağılımı alınmıştır. Bayesci yöntemle parametre tahmininde kullanılan Markov zinciri için 11000 örneklem çekilmiştir ve alınan örneklemin baştan ilk 1000 verisi burn in değerleri olarak atılmış, analize dahil edilmemiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

node	mean	sd	MC error	2.5%	median	97.5%
beta0	2.356	1.158	0.01253	0.09126	2.348	4.658
beta1	1.613	0.1787	0.001848	1.261	1.612	1.965
beta2	0.01441	0.003745	4.07E-5	0.007083	0.01439	0.02196
tau	0.09396	0.02862	3.218E-4	0.04629	0.09128	0.1576

Şekil 2. Özet istatistikler

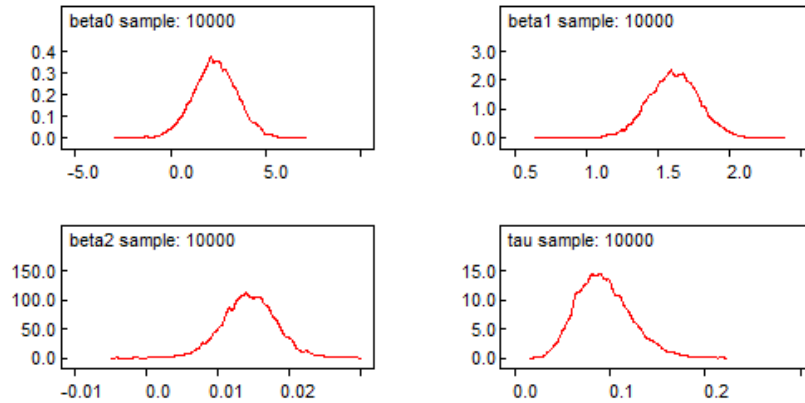
Modeldeki MC hataları oldukça küçük elde edilmiştir. Burada model aşağıdaki yapıda oluşturulmuş;

$$\hat{y} = \text{beta0} + \text{beta1} \times x1 + \text{beta2} \times x2$$

ve elde edilen sonuçlara göre parametre tahminleri;

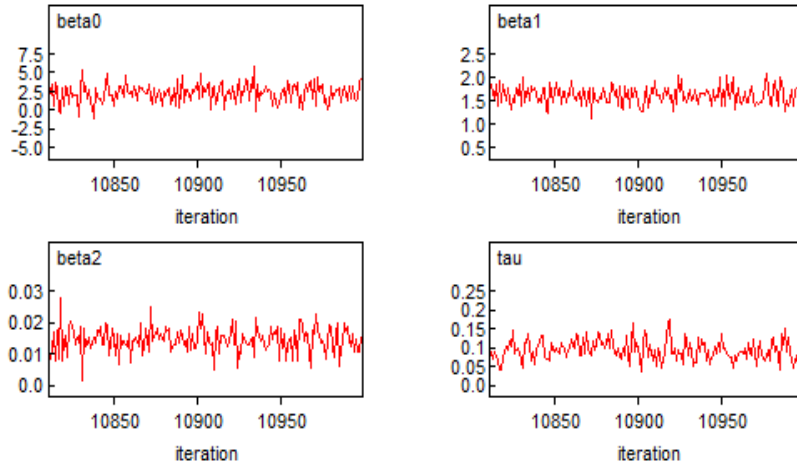
$$\beta = \begin{bmatrix} \text{beta0} \\ \text{beta1} \\ \text{beta2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2.356 \\ 1.61 \\ 0.01459 \end{bmatrix}$$

olarak bulunmuştur. Sonsal yoğunluk fonksiyonlarının grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 2. Tahmin edicilerin Yoğunluk Fonksiyonu

Şekillere göre parametrelerin sonsal dağılımlarının Normal dağılıma yakın olduğu görülmektedir. Kesinlik için ise çarpık bir dağılım olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Tahmin edicilerin İz Grafikleri

Şekil 3’te verilen iz grafiklerine bakıldığında örneklemenin belli bir ortalama etrafında gezindiği görülmektedir. Verilere ilişkin elde edilen klasik tahmin sonuçları ve Bayesci tahmin sonuçları aşağıda Tablo 3 ile özetlenmiştir.

Tablo 3. Teslim verilerine ilişkin sonuçlar

	Klasik Regresyon	%95 Güven Düzeyinde Güven aralıkları	p-değeri	Standart Hata	Bayesci Regresyon	%95 lik Güvenilir aralıklar	Monte Carlo Standart hatası
$\hat{\beta}_0$	2.341	[0.0658, 4.6161]	0.044	1.097	2.356	[0.1313, 4.658]	0.01253
$\hat{\beta}_1$	1.6159	[1.2618, 1.9700]	0.0001	0.1707	1.610	[1.266, 1.963]	0.001848
$\hat{\beta}_2$	0.01438	[0.00689, 0.0218]	0.001	0.00361	0.01459	[0.0077, 0.0224]	4.07E-5
R^2	0.9559				0.9609		

Bayesci yönteme göre elde edilen regresyon modeli,

$$\hat{y} = 2.356 + 1.610 \times x_1 + 0.01459 \times x_2$$

gibidir. Teslim süresinde kullanılan mesafe ve teslim hacmi değişkenlerinin önemli olduğu görülmüştür. Modele göre, diğer değişkenler sabit tutulduğunda operatörün yürüyerek kattığı mesafedeki bir birimlik artış teslim süresinde 1.610’luk bir süre artışına sebep olur. Modele göre, diğer değişkenler sabit tutulduğunda stoklanmış ürün sayısındaki bir birimlik artış teslim süresinde 0.01459’luk bir süre artışına sebep olur.

7. Sonuç

Bu çalışmada, ilk olarak basit ve çoklu doğrusal regresyon modelleri verilmiştir. Bu regresyon modellerine ait varsayımlar hatırlatılmış ve en küçük kareler yöntemi ile parametrelerin tahmin edicileri elde edilmiştir. Daha sonra Bayesci yaklaşım anlatılmıştır. Bayesci sonuç çıkarımı için gerekli adımlar kullanılarak regresyon modellerinde parametrelere ait sonsal dağılımların elde edilişi açıklanmıştır. Daha sonra Bayesci sonuç çıkarımında yaygın olarak kullanılan MCMC yöntemlerinden Gibbs örnekleme algoritması anlatılmıştır.

Simülasyon çalışması için Matlab programı kullanılarak göz önüne alınan basit doğrusal regresyon modeli için (x, y) ikilileri türetilmiştir. Bu veriler kullanılarak klasik ve Bayesci yöntemler ile regresyon parametreleri tahmin edilmiş ve güven aralıkları hesaplanmıştır. İki yöntem kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 1 ile verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde her iki yöntemle elde edilen tahmin sonuçlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bayesci yaklaşım ile bulunan güvenilir aralıkların klasik yöntemle elde edilenlere göre daha dar bir aralık oluşturduğu gözlenmiştir.

Simülasyon çalışmasından sonra literatürde verilmiş olan gerçek veriler için hem klasik hem de Bayesci regresyon ile sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre Bayesci yaklaşımla bulunan güvenilir aralıkların klasik regresyon modeline göre elde edilenden daha dar olduğu görülmüştür.

Simülasyon ve gerçek veri sonuçlarına göre, Bayesci regresyon modeli ile elde edilen tahmin sonuçları klasik yöntemle elde edilen tahmin sonuçlarına oldukça yakındır. Fakat Bayesci yöntemle elde edilen tahmin aralıkları klasik yöntemle göre daha dardır. Bu sonuçlara göre, Bayesci regresyon modeli yaklaşımının klasik regresyon modeline alternatif olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Albert, J., H., Chib, S. (1993). Bayesian Analysis of Binary and Polychotomous Response Data, *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 88, No. 422, pp. 669- 679.
- Box, G., E., P., Tiao, G.,C. (1973). *Bayesian Inference in Statistical Analysis*, John Wiley And Sons, Inc.
- Congdon, P. (2004). *Bayesian Statistical Modelling*. John Wiley& Sons Inc., West Sussex.
- Ekici, O. (2005). *Bayesyen Regresyon ve WinBUGS ile Bir Uygulama*, İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 115s, İstanbul.
- Erar, A., M. (2013). *Doğrusal Regresyon Analizine Giriş*. Nobel Yayıncılık, Ankara
- Gamerman, D., Lopes, H. F. (2006). *Markov Chain Monte Carlo Stochastic Simulation for Bayesian Inference* (Second Edition), London.
- Geman, S., Geman, D. (1984). Stochastic Relaxation, Gibbs Distributions, and the Bayesian Restoration of Images. *IEEE Transactions On Pattern Analysis And Machine Intelligence*, 721-741
- Gelman A., Carlin, J., B., Stern, H., S., Rubin, D., B. (2004). *Bayesian Data Analysis*. Chapman-Hall, Florida.
- Gilks, W., R., Richardson, S., Spiegelhalter, D. J. (1996). *Markov Chain Monte Carlo in Practice*, London.
- Heath, S., Snow, G., Thompson, E., Tseng, C., Wijsman, E. (1997). MCMC segregation and linkage analysis. *Genet. Epidemiol.*, 14: 1011-1016. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2272\(1997\)14:6<1011:AID-GEPI75>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2272(1997)14:6<1011:AID-GEPI75>3.0.CO;2-L)
- Link ,W. A., Barker, R. J. (2010). *Bayesian Inference With Ecological Applications*, Academic Press, Boston, United States.
- Raiffa, H., Schlaifer, R. (1968). *Applied Statistical Decision Theory*, America, MIT Press.
- Steyvers, M. (2015). *Advanced Matlab: Exploratory Data Analysis and Computational Statistics*.
- Walsh, B. (2004). *Markov Chain Monte Carlo and Gibbs Sampling*. <http://nitro.biosci.arizona.edu/courses/EEB519A-2007/pdfs/Gibbs.pdf>
- Wundervald, B. (2019). *Bayesian Linear Regression*, Technical Report, June 2019, <https://Brunaw.Com/Phd/Bayes-Regression/Report.pdf>, doi: 10.13140/RG.2.2.28385.97121
- Zellner, A. (1971). *An Introduction to Bayesian Inference in Econometrics*. John Wiley & Sons, New York.

Classification of the Foot Movements with Inertial Measurement Sensor for Ankle-Foot Prosthesis

Selin AYDIN FANDAKLI^{1*}, Halil Ibrahim OKUMUS²

Abstract

Today, Inertial Measurement Units is used for control in lower extremity prosthesis studies. In this article, an application related to the analysis and classification of foot movements such as dorsiflexion, plantarflexion, inversion and eversion is presented. This study aims to perform the classification of foot movements to recognize the movement pattern and to adapt to abnormal walking conditions for the robotic foot system. Nine parameters are measured with motion data from the IMU sensor connected to the metatarsal of the foot from eleven volunteers aged 20-34 years. Size is reduced by extracting statistical properties such as sum, mean, standard deviation, covariance, skewness and kurtosis from these parameters. Classification process is performed with classifiers such as Decision Tree, Linear Discriminant Analysis, Naïve Bayes Classifier, K-Nearest Neighbor and Support Vector Machine separately for each person. The classification accuracies obtained for 11 volunteers are averaged and the highest accuracy is obtained with 97.2% for KNN.

Keywords: prosthesis, gyroscope, support vector machine, k-nearest neighbor, accelerometer, magnetometer

Ataletsel Ölçüm Sensörü ile Ayak Protezi için Ayak Hareketlerinin Sınıflandırılması

Öz

Günümüzde Atalet Ölçüm Birimleri alt ekstremitte protez çalışmalarında kontrol amaçlı kullanılmaktadır. Bu yazıda dorsifleksiyon, plantarfleksiyon, inversiyon ve eversiyon gibi ayak hareketlerinin analizi ve sınıflandırılması ile ilgili bir uygulama sunulmuştur. Bu çalışma, robotik ayak sistemi için hareket modelini tanımak ve anormal yürüme koşullarına uyum sağlamak için ayak hareketlerinin sınıflandırılmasını amaçlamaktadır. 20-34 yaşları arasındaki on bir gönüllünün ayağının metatarsalına bağlı IMU sensöründen gelen hareket verileriyle dokuz parametre ölçülür. Bu parametrelerden toplam, ortalama, standart sapma, kovaryans, çarpıklık ve basıklık gibi istatistiksel özellikler çıkartılarak boyut küçültülür. Karar Ağacı, Doğrusal Ayrım Analizi, Naïve Bayes Sınıflandırıcı, K-En Yakın Komşu ve Destek Vektör Makinesi gibi sınıflandırıcılar ile her kişi için ayrı ayrı sınıflandırma işlemi yapılır. 11 gönüllü için elde edilen sınıflandırma doğruluklarının ortalaması alınmış ve en yüksek doğruluk KNN için % 97.2 ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: protez, jiroskop, destek vektör makinesi, k-en yakın komşu, ivmeölçer, manyetometre.

¹Karadeniz Technical University, Department of Electrical and Electronics Engineering, Trabzon, Turkey, selinaydin@ktu.edu.tr

²Karadeniz Technical University, Department of Electrical and Electronics Engineering, Trabzon, Turkey, okumus@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-3117-7795> ²<https://orcid.org/0000-0002-4303-5057>

1. Introduction

Surgical cutting of any body part from the body is called amputation, while the person who has undergone amputation is called amputee. Prostheses are artificial devices used by amputees who suffer congenital or subsequent limb loss due to illness and trauma, instead of missing body parts. In the United States, a total of 185000 amputations are performed each year on the lower and upper extremities. 85% of all amputations are in the lower extremities. According to the study, the number of people with limb loss is 1.6 million in 2005, and it is estimated that it will increase to 3.6 million in 2050 (Ziegler-Graham, 2008). In a study involving all inpatient cases with lower extremity amputation from 2005 to 2015, there were 55595 people with lower extremity amputation detected in Germany in 2015. This rate is quite high compared to other European countries (Spoden et al., 2019). One of the most important causes of all lower extremity amputations is peripheral arterial disease, which occurs when blood flow to the limbs is restricted (McDermott et al., 2001). It is estimated to occur in one in five people over the age of 60 in the UK, according to the study in (Meffen et al., 2020). The amputation rate in these patients is thought to be 3% - 4% (Steffen et al., 2008).

In the study, Gao et al. uses Inertial Measurement Unit (IMU) to recognize locomotion modes such as level-ground walking, up slope, down slope, stair descent and stair ascent for three healthy and three below-knee amputees. The data transferred to the computer with the IMU is then used for offline processing. As a result, an average accuracy of 98.5% is achieved in these five locomotion modes (Gao et al., 2020).

Jiang et al. conduct a preliminary study to determine the ankle position of 3 healthy volunteers using force myography (FMG) signals. In this study, they obtain an average prediction accuracy of 94% with the cross-validation evaluation with the LDA classifier and 85% with the cross-trial evaluation (Jiang et al., 2016).

Quraishi et al. perform electromyography-based control of foot movements such as dorsiflexion, plantarflexion, adduction, and abduction with 15 male and 5 female volunteers. For this, three classifiers, LDA, KNN and naive bayes, are used. These classifiers are evaluated in terms of both logarithmic transferred time-domain features (LTD) and traditional time-domain features (TTD). The highest performance is achieved with an average classification accuracy of 97.23% using the LDA classifier and LTD (Quraishi et al., 2016).

In the study, joint angle calculation method based on IMUs is used to perform human motion analysis with nonlinear least squares techniques (Seel, 2014). In a study involving 17 transtibial amputees, 16 transfemoral amputees, and 14 healthy controls, acceleration and angular velocity data are collected during ground walking using an IMU sensor with 3-axis accelerometer and a 3-axis

gyroscope. The collected data are analyzed using 3 different algorithms, and as a result they show that the IMU step demarcation algorithms provide more consistent step demarcation (Fleck et al., 2018).

Parkka and his team examine the classification of daily physical activities such as walking, running, and cycling using wearable sensors in their study with 16 subjects. They use custom decision tree, automatically generated decision tree and artificial neural network as classifiers and achieve a total classification accuracy of 82%, 86%, and 82%, respectively. The results show that many daily activities can be recognized with good accuracy using sensors (Parkka et al., 2006).

Li et al. propose an adaptive and online algorithm based on a triple Markov model using a single IMU sensor to detect movement activities such as walking, running, stair ascent and stair descent. They have clearly demonstrated that this method performs well with the help of IMU sensors, achieving an accuracy rate of up to 99.2% with the proposed algorithm (Li et al., 2019).

In this study, the raw data obtained from IMU sensor from the foot of 11 volunteers are classified extracting features with Decision Trees, Naïve Bayes, Linear Discriminant Analysis (LDA), K-Nearest Neighbor (KNN) and Support Vector Machine (SVM). According to the classification accuracy, the results are compared and KNN is obtained as the most suitable classifier for human movement classification.

2. Materials and Methods

Gait analysis data obtain at the Mechanical Engineering Biomechanics Laboratory of the Middle East Technical University, using the Inemo inertia module LSM9DS1 working on an NRF52 containing 9 degrees of freedom, triaxial gyroscope, triaxial accelerometer and triaxial magnetometer, as seen in Figure 1.

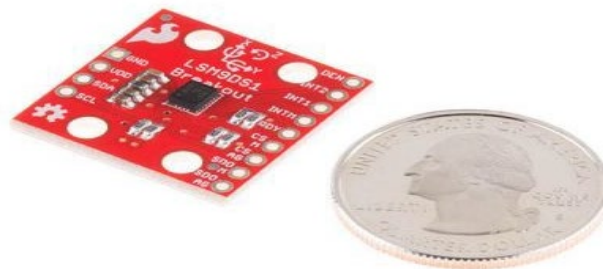


Figure 1. 9 degrees of freedom IMU-LSM9DS1

Figure 2 shows the axis direction of the LSM9DS1 and Table 1 shows the measuring range of the sensors.

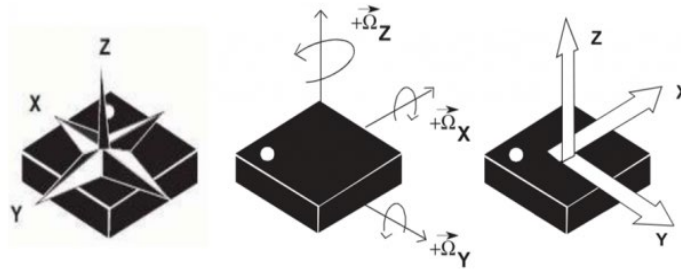


Figure 2. Axis orientations of LSM9DS1

Table 1. Measuring Range of LSM9DS1

Linear Acceleration	Gauss Magnetic	Dps Angular Rate
$\pm 2/\pm 4/\pm 8/\pm 16$ g	$\pm 4/\pm 8/\pm 12/\pm 16$	$\pm 245/\pm 500/\pm 2000$

Gyroscope is a sensor that measures angular velocities in degrees/second. Filters are used to prevent angles from shifting, which calculates angular velocity even in a stationary object. The magnetic field from the magnetometer is used to obtain the yaw orientation angle (Yuliani and Saputra, 2016).

The sensor graph obtained by the analysis of the dorsiflexion, plantarflexion, inversion and eversion movements of the subject 1 is given in Figures 3, 4, 5 and 6, respectively.

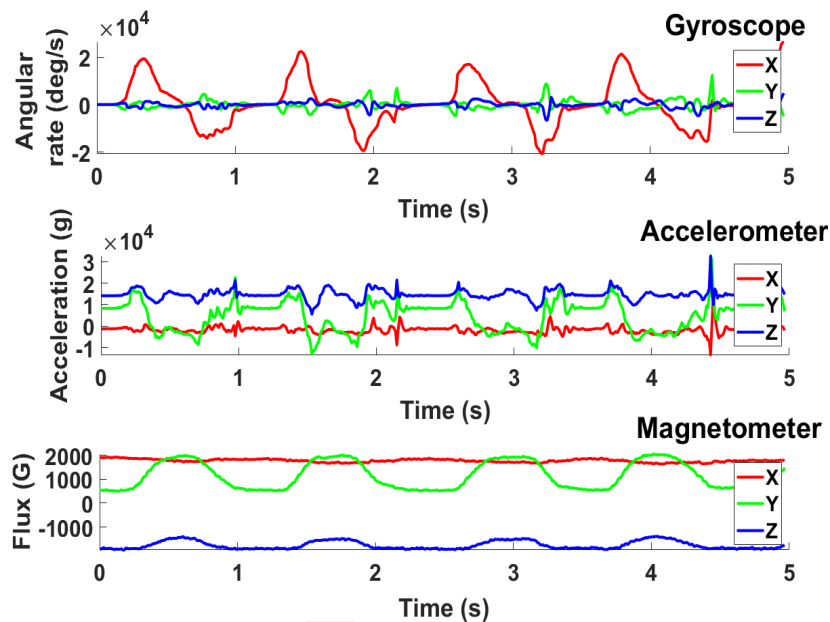


Figure 3. Sensor raw data obtained as a result of dorsiflexion movement of subject 1

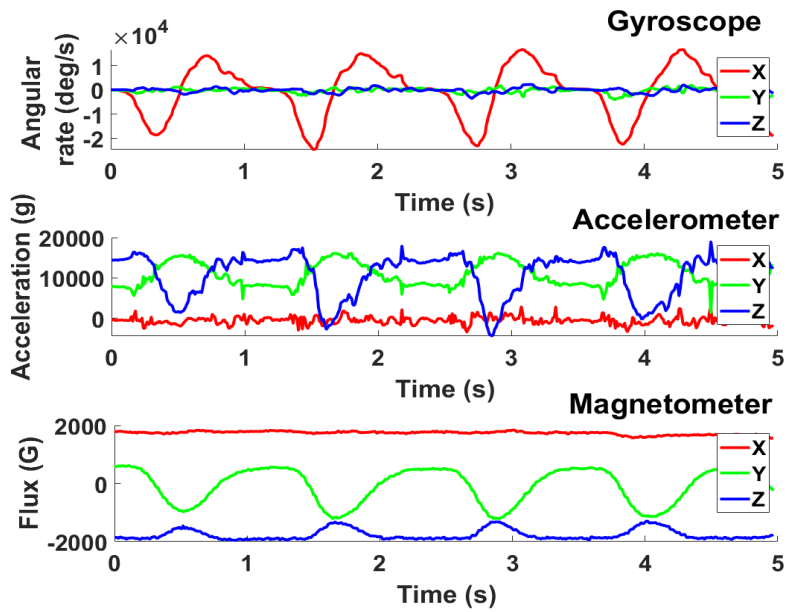


Figure 4. Sensor raw data obtained as a result of plantarflexion movement of subject 1

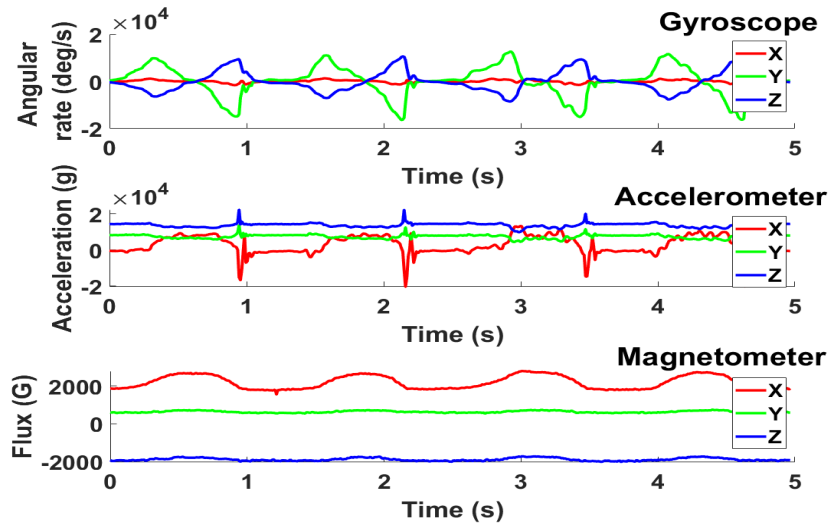


Figure 5. Sensor raw data obtained as a result of inversion movement of subject 1

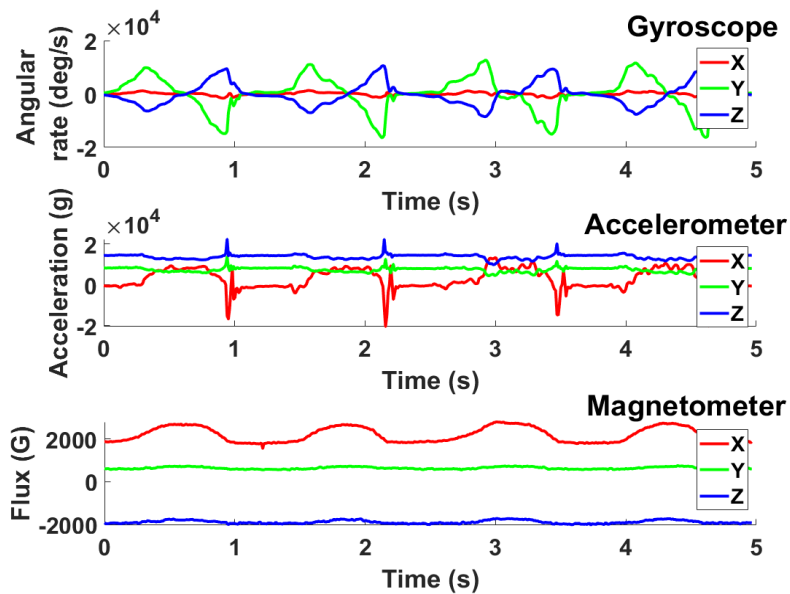


Figure 6. Sensor raw data obtained as a result of eversion movement of subject 1

2.1. Data Set Description

Eleven healthy subjects, consisting of 8 men and 3 women, complete each of the Dorsiflexion, Plantarflexion, Inversion and Eversion movements by performing 50 trials at their own pace on the force plate. Data are acquired using four inertial sensors connected to the right and left leg (lower lateral leg) and right and left metatarsals (foot) and transferred to the PC with the USB-6212 Multifunction I / O Device from National Instruments are analyzed offline using MATLAB. Raw data are sampled at 100 Hz. The hardware specifications of the computer used in the experimental studies are as follows: Windows 10 Pro, Intel ® Core™ i7-4500U CPU @ 1.80 GHz 2.40 GHz, 64-bit OS.

In this study, the data collected by the inertial sensor from the subjects' right metatarsal is used. Whereas angular velocity, acceleration and magnetic field data are collected from inertial sensors, force data are simultaneously collected from B force platform. An ethics committee report is obtained for the subjects who participate in the study, and then the informed consent form is signed by these subjects. Anthropometric measurements of 11 volunteers who participate in the study are given in Table 2.

Table 2. The characteristics of the volunteer subjects

Subject	Height (m)	Weight (kg)	Age (years)
1-Male	1.78	90	20
2-Male	1.81	83	20
3-Male	1.80	86	20
4-Male	1.75	67	20
5-Female	1.72	60	26
6-Male	1.90	150	29
7-Female	1.64	68	30
8-Male	1.80	77	34
9-Male	1.80	68	31
10-Male	1.62	80	20
11-Female	1.65	55	31

7 classifiers such as Decision Tree, Linear Discriminant Analysis (LDA), Gaussian Naïve Bayes, Linear Support Vector Machine (L-SVM), Quadratic Support Vector Machine (Q-SVM), Fine K-Nearest Neighbor (F_KNN), Weighted K- Nearest Neighbor (W-KNN) are used to determine foot movements as Dorsiflexion, Plantarflexion, Inversion, Eversion.

2.2. Feature Extraction

In the first stage, feature extraction, which is a dimension reduction process in which the large data set with many variables is reduced to more manageable groups in order to process.

The data received from the 3rd sensor connected to the metatarsal is first passed through the feature extraction stage. The features used in this study are sum, mean, standard deviation, covariance, skewness and kurtosis. The statistical features used in the study are given in Equation (1), (2), (3), (4), (5), (6), respectively.

$$X = \sum_{i=1}^n (x_1 + x_2 + \dots + x_n) \quad (1)$$

$$\bar{X} = \frac{X}{n} \quad (2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (3)$$

$$cov(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})}{n-1} \quad (4)$$

$$S = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^3}{\left(\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2} \right)^3} \quad (5)$$

$$k = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^4}{\left(\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2} \right)^2} \quad (6)$$

2.3. Classification

In the study, 5 general classifiers, namely Decision Tree, LDA, Naive Bayes, KNN and SVM, are used. All classification operations are performed using 5-fold cross validation. In classification, observations are 20, predictors are 9 and response classes are 4. Maximum number of splits is 100 and split criterion is Gini's diversity index for Decision Tree. Covariance structure is full for LDA. Distribution name for numeric predictors is Gaussian and distribution name for categorical predictors is MVMN for Naïve Bayes. Kernel functions are linear and quadratic, kernel scale is automatic, box constraint level is 1 and multiclass method is one-vs-one for SVM. Number of neighbors are 1 and 10, distance metric is Euclidean and distance weights are equal and squared inverse for KNN.

2.3.1. Decision Tree Classifier

The decision tree algorithm, one of the most common algorithms in practice, is a predictive model. Its users don't need to be technical, as it is easy to interpret and explain. Decision tree is an algorithm that allows data sets to be split into smaller data sets, and consists of internal nodes that determines the split criteria and leaf nodes where the results are represented (Dev and Eden, 2019; Kotu and Deshpande, 2019; MTech and Rajput, 2019; McClean, 2003).

2.3.2. Linear Discriminant Analysis

LDA, an algorithm that assumes that all classes can be separated linearly, is used to distinguish classes by maximizing the distance between two classes. Aiming to project the original data matrix into a lower dimensional area, LDA is one of the most common methods used in dimension reduction. In a two-class dataset, the probabilities for class 1 and class 2 are p_1 and p_2 , the mean of the classes are μ_1 and μ_2 , respectively. The global mean is μ and is calculated as in equation (7). Class-scatter matrix S_w and scatter matrix between classes S_b are calculated using mean values μ . Then, the aim is to find a distinctive plane J_{LDA} which is calculated as in equation (8) to maximize scatter-matrix between classes divided by class-scatter matrix distribution rates, w in that equation is the projection vector (Vaibhaw and Pattnaik, 2020; Witten et al., 2017; Stanimirova et al., 2013; Subasi et al., 2020).

$$\mu = p_1 \times \mu_1 + p_2 \times \mu_2 \quad (7)$$

$$J_{LDA} = \frac{w S_b w^T}{w S_w w^T} \quad (8)$$

2.3.3. Naïve Bayes Classifier

It is a probability-based classifier that assumes that each feature is independent from each other. Since there are no associated features, it performs well even in high-dimensional data sets. Parameters for each term can be learned separately and the processing speed is high (Misra and Li, 2020; Mushtaq, 2017)

2.3.4. K-Nearest Neighbor

KNN, which is frequently used in artificial intelligence and biomedical signal analysis, performs the classification process by comparing the test data with the training data. KNN is applied to an unknown set searches for the nearest k training set in its n -dimensional space. The closest k values are calculated using distance measurements. Although it is a simple approach, it has a robust theoretical structure and can outperform much more complex methods (Subasi, 2020; Subasi et al., 2020).

2.3.5. Support Vector Machines

SVM, a controlled training algorithm used for classification and regression, has become popular in recent years in neuroimaging analysis, brain disorders and diagnosis of brain diseases such as schizophrenia and Alzheimer's (Pisner, 2020; Malek and Mellouk, 2019).

2.4. Classification Results

While calculating the classification accuracies, K-fold cross validation is applied in all studies and the average of 5 trials is taken. In the first stage, the sum is used as a feature for all parameters and the results of 5 trials are recorded. In the second stage, the mean feature is used and again 5 trial results are recorded. In the 3rd stage, mean, standard deviation, skewness and kurtosis are used, and in the 4th stage, the results of 5 trials are recorded using the standard deviation, skewness and covariance. Then, the values in the table are obtained by taking the average of these four results again. These steps are repeated for all classifiers. After obtaining separate results for Linear SVM and Quadratic SVM, a single table is created for SVM by taking their average. Classification accuracies of the raw test data for foot are given in Figure 7, 8, 9, 10, and 11, respectively. Classification accuracy (CA) is given in Equation (9).

$$CA = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN}$$

Where TP = True Positives, TN = True Negatives, FP = False Positives, and FN = False Negatives.

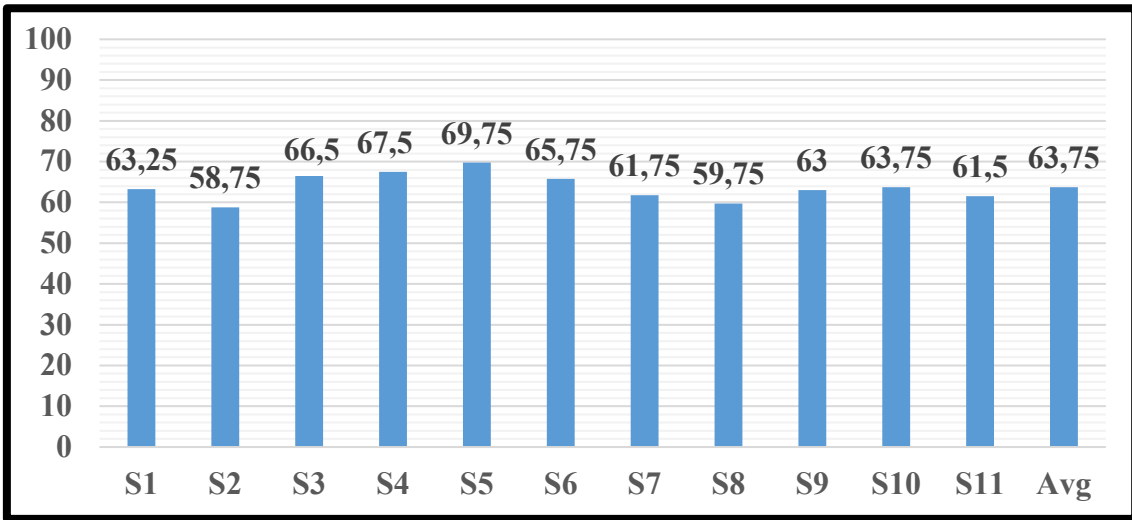


Figure 7. The Decision Tree classification accuracy of the raw test data for foot

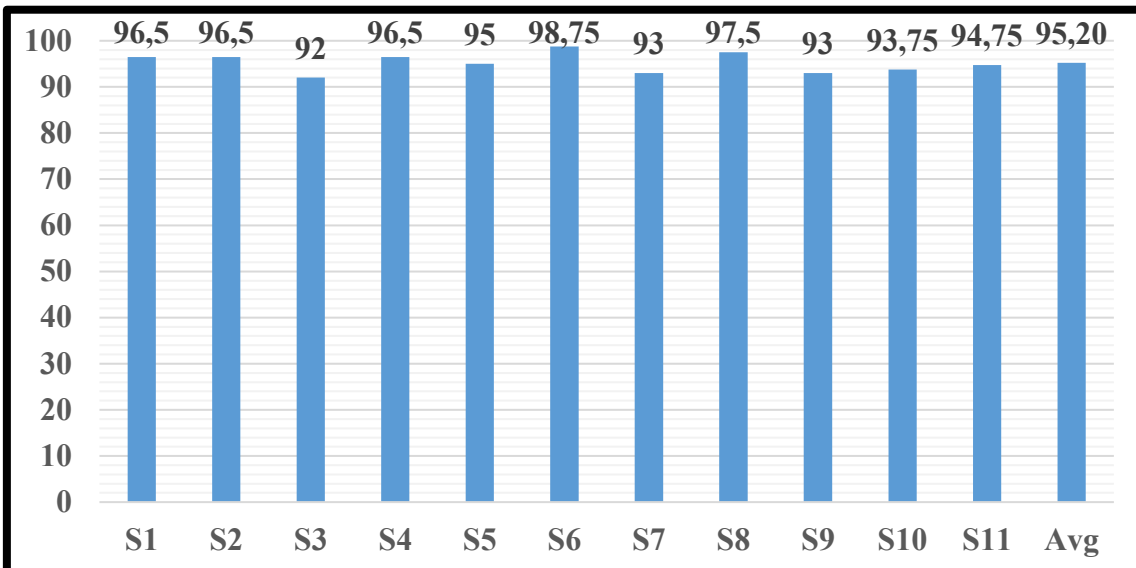


Figure 8. The Linear Discriminant Analysis classification accuracy of the raw test data for foot

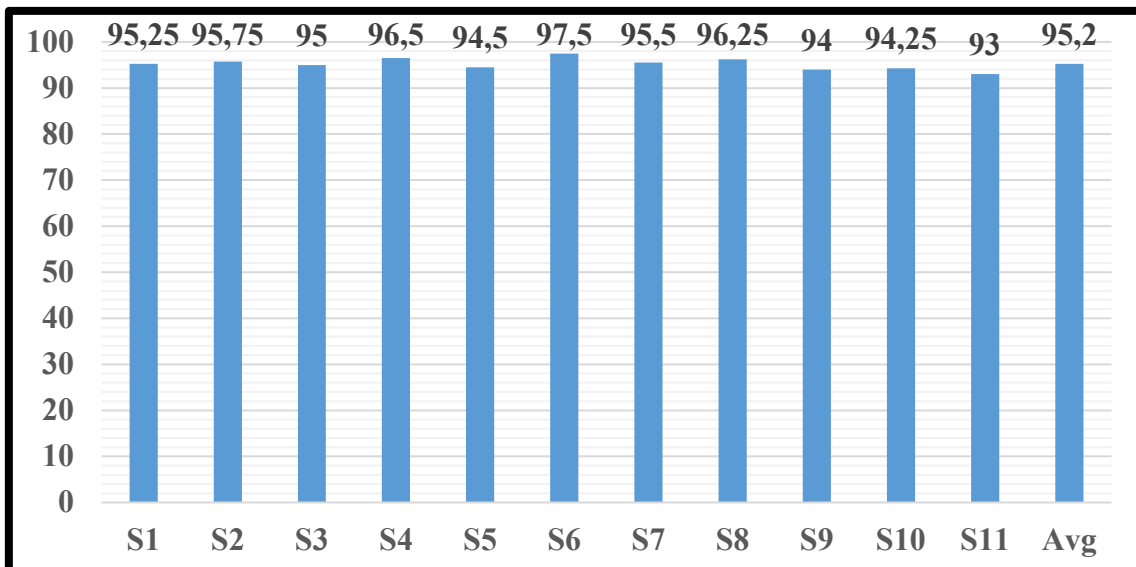


Figure 9. The Gaussian Naïve Bayes classification accuracy of the raw test data for foot

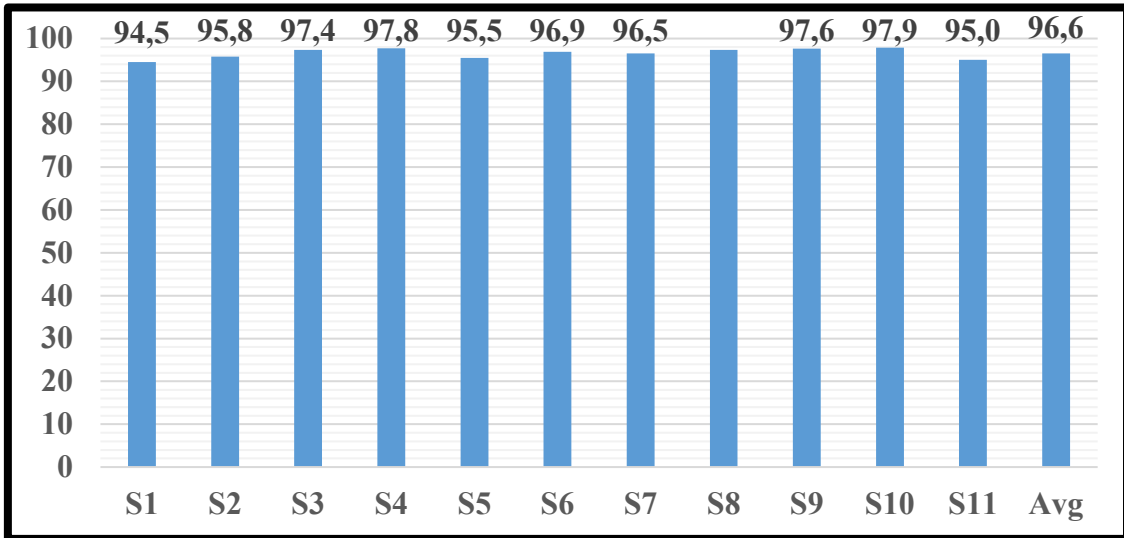


Figure 10. The Support Vector Machine classification accuracy of the raw test data for foot

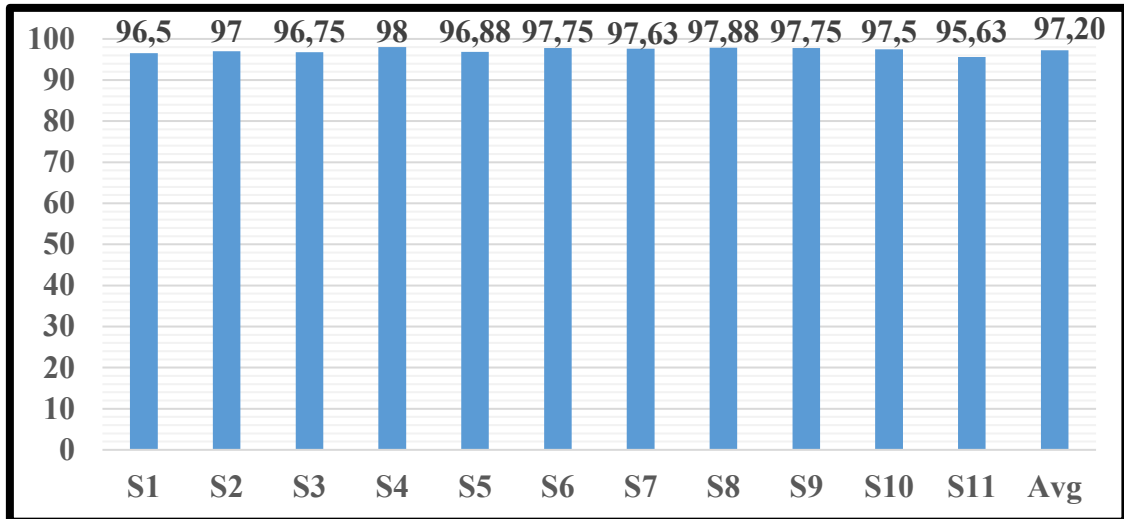


Figure 11. The K-Nearest Neighbor classification accuracy of the raw test data for foot

When we look at the average values of the results of all subjects in the tables, we see that the highest accuracy is obtained for KNN with 97.2%, and the lowest accuracy is obtained for Decision Trees with 63.75%. It is seen that the accuracy success for LDA, Bayes Classifier and SVM is over 95%. Looking at the results, it is clear that decision trees are not suitable for human motion classification, while other classifiers have good performance and can be used in motion classification.

3. Conclusion

In this study, 9 parameters related to the analysis of foot movements are measured from 11 volunteers with IMU sensors. The raw data obtained from the sensor are passed through the feature extraction and size reduction stages. Classification accuracies are obtained by classifying data with

reduced size. Classifiers such as Decision Tree Classifier, Linear Discriminant Analysis, Naïve Bayes Classifier, K-Nearest Neighbor and Support Vector Machines are used in classification. When all studies are examined, it is observed that the KNN algorithm worked better in the classification of foot movements. The methods used are basic artificial intelligence methods. It is aimed to use advanced artificial intelligence methods in future studies. The contribution of this study is that it is a preliminary study on motion detection for use in advanced robotic studies. Perceived movements constitute the reference input of the prosthetic foot control system.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Dev, V. A., Eden, M.R. (2019). Computer Aided Chemical Engineering, Gradient Boosted Decision Trees for Lithology Classification, Vol. 47, 113-118. doi: 10.1016/B978-0-12-818597-1.50019-9.
- Fleck, J. J., Peters, R. A., Zelik, K. E. (2018). IMU-Based gait analysis in lower limb prosthesis users: comparison of step demarcation algorithms. *Gait&Posture*, 64, 30-37. doi: 10.1016/j.gaitpost.2018.05.025
- Gao, F., Liu, G., Liang, F., Liao, W. H. (2020). IMU-Based locomotion mode identification for transtibial prosthese, orthoses, and exoskeletons. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering*, Vol. 28, No.6, pp.1334-1343.
- Jiang, X., Chu, H. T., Xiao, Z. G., Merhi, L. K., Menon, C. (2016) Ankle Positions Using Force Myography: an Exploratory Investigation, *IEEE Healthcare Innovation Point-Of-Care Technologies Conference*, 29-32. doi: 10.1109/HIC.2016.7797689.
- Kotu, V., Deshpande, B. (2019). Data Mining (Second Edition), Chapter 4: Classification, 65-163. doi: 10.1016/B978-0-12-814761-0.00004-6.
- Li, H., Derrode, S., Pieczynski, W. (2019) An adaptive and on-line IMU-based locomotion activity classification using a triplet Markov mode, *Neurocomputing*, 362, 94-105.
- Malek, S., Hui, C., Aziida, N., Cheen, S., Toh, S., Millow, P. (2019). Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology, Ecosystem monitoring through predictive modeling, Volume 3, 1-8. doi: 10.1016/B978-0-12-809633-8.20060-5.

- McClean, S. I. (2003). Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Data Mining and Knowledge Discovery, 229-246. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00845-0.
- McDermott, M. M., Greenland, P., Liu, K. (2001). Leg symptoms in peripheral arterial disease: associated clinical characteristics and functional impairment. *JAMA* 2001, 286(13), 1599-606. doi: 10.1001/jama.286.13.1599.
- Meffen, A., Pepper, C. J., Sayers, R. D., Gray, L. J. (2020). Epidemiology of major lower limb amputation amputation using routinely collected electronic health data in the UK: a systematic review protocol. *BMJ Open* 2020, 10(6):e037053. doi:10.1136/bmjopen-2020-037053.
- Misra, S., Li, H. (2020). Machine Learning for Subsurface Characterization, Chapter 9- Noninvasive fracture characterization based on the classification on sonic wave travel times, 243-287. doi: 10.1016/B978-0-12-817736-5.00009-0.
- MTech, S. M., Rajput, D. S. (2019). Deep Learning and Parallel Computing Environment for Bioengineering Systems, Nonlinear Decision Tree Regression, 153-164. doi:10.1016/B978-0-12-816718-2.00016-6.
- Mushtaq, M. S., Mellouk, A. (2017). Quality of Experience Paradigm in Multimedia Services, 2-Methodologies for Subjective Video Streaming QoE Assessment, 27-57. doi: 10.1016/B978-1-78548-109-3.500002-3.
- Parkka, J., Ermes, M., Korpiainen, P., Peltola, J., Korhonen, I. (2006). Activity classification using realistic data from wearable sensors. *IEEE Transaction on Information Technology in Biomedicine*, Vol. 10, 119-128.
- Pisner, D. A., Schnyer, D. M. (2020). Machine Learning Chapter 6- Support vector machine, 101-121. doi: 10.1016/B978-0-12-815739-8.00006-7.
- Seel, T., Raisch, J., Schauer, T. (2014). IMU-Based Joint Angle Measurement for Gait Analysis. *Sensors*, 14, 6891-6909. doi: 10.3390/s140406891.
- Spoden, M., Nimptsch, U., Mansky, T. (2019). Amputation rates of the lower limb by amputation level - observational study using German national hospital discharge data from 2005-2015. *BMC Health Services Research*, 19(8), 1-9. doi.org/10.1186/s12913-018-3759-5.
- Stanimirova, I., Daszyowski, M., Walczak B. (2013). Data Handling in Science and Technology, Chapter 8- Robust methods in analysis of multivariate food chemistry data, Volume 28, 315-340. doi:10/1016/B978-0-444-59528-7.00008-9.
- Steffen, L. M., Duprez, D. A., Boucher, J. L. et al. (2008) Management of peripheral arterial disease. *Diabetes Spectrum*, 21:171-7.
- Subasi, A. (2020). Practical Machine Learning for Data Analysis Using Python, Chapter 3-Machine learning techniques. 91-202. doi: 10/1016/B978-0-12-821379.7.00003-5.
- Subasi, A. (2020). Artificial Intelligence in Precision Health, Chapter 11- Use of artificial intelligence in Alzheimer's disease detection, 257-278. doi:10/1016/B978-0-12-817133-2.00011-2.
- Subasi, A., Khateeb, K., Brahimi, T., Sarriete, A. (2020). Innovation in Health Informatics, Chapter-5 Human activity recognition using machine learning methods in a smart healthcare environment, 123-144. doi: 10.1016/B978-0-12-819043-2.00005-8.
- Quraishi, M. A., Ishak, A. J., Ahmad, S., Hassan, M. K., Qurishi, M. A., Ghapanchizadeh, H., Alamri, A. (2016) Classification of ankle joint movements based on surface electromyography signals for rehabilitatin robot applications. *Medical and Biological Engineering*, 55(5). doi: 10.1007/s11517-016-1551-4.
- Vaibhaw, J. S., Pattnaik, P. K. (2020), An Industrial IoT Approach for Pharmaceutical Industry Growth, Chapter 2 Brain- computer interfaces and their applications, 31-54. doi:10.1016/B978-0-12-821326-1.00002-4.
- Witten, I. H., Frank, E., Hall, M. A., Pal, C. J. (2017) Data Mining (Fourth Edition), Chapter 8-Data transformations, 285-334. doi: 10.1016/B978-0-12-804291-5.00008-8.
- Yuliani, S., Saputra M. (2016). Collaboration of Kalman Filter with Complementary Filter to Optimize the Results of Gyroscope and Accelerometer Sensors (*In Bahasa Indonesia*) in *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa dan Desain Itenas*, 1, 1-6.
- Ziegler-Graham, K., MacKenzie, E. J., Ephraim, P. L., Trivison, T. G., and Brookmeyer, R. (2008). Estimating the prevalence of limb loss in the United States: 2005 to 2050. *Arch. Phys. Med. Rehabil.*, 89(3), 422-429. doi:10.1016/j.apmr.2007.11.005.
- Figure-1: <https://www.robotistan.com/sparkfun-9-dof-imu-9-degrees-of-freedom-imu-breakout-lsm9ds1>, (Date Accessed: 25 August 2021)
- Figure-2: https://cdn.sparkfun.com/assets/learn_tutorials/3/7/3/LSM9DS1_Datasheet.pdf, (Date Accessed:25 August 2021)

Giresun-Karagöl Yaylası Karayosunlarında Kurşun Kirliliğinin Bir İncelemesi

Bahadır KOZ

Öz

Bu çalışmanın amacı, Giresun-Karagöl yaylasındaki karayosunlarında kurşun analizi gerçekleştirmek, bölge havasının kurşun kirliliği açısından bir değerlendirilmesini yapmaktır. Bu amaç doğrultusunda bölgeden 17 tane karayosunu numunesi toplandı. Toplanan numunelerin tür teşhisleri, çeşitli flora kitapları yardımıyla gerçekleştirildi ve Etüv'de 85°C'de kurutuldu ve Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometer (ICP-MS) cihazında analiz edilmesi için Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına numuneler gönderildi. Analiz sonucu Kurşun ortalaması 14.47 mg/kg belirlendi. Bu ortalama, Türkiye'de şehir bölgelerindeki yapılan çalışmalardan elde edilen kurşun ortalamalarının oldukça altında olduğu tespit edildi. Numunelerdeki kurşun miktarının Türkiye'de ve Dünyada yapılmış çalışmalardaki kurşun miktarları ile kıyaslaması yapıldı. Elde edilen sonuçların ekosistem ve insan sağlığı üzerindeki muhtemel etkileri tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, ICP-MS, Karayosunu, Giresun, Karagöl yaylası.

An Investigation of Lead Pollution in Giresun-Karagöl Plateau Mosses

Abstract

The aim of this study is to carry out lead analysis in the mosses in Giresun-Karagöl plateau and to make an evaluation of the air in the region in terms of lead pollution. For this purpose, 17 moss samples were collected from the region. The species identification of the collected samples was carried out with the help of various flora books and dried in an oven at 85°C and samples were sent to Giresun University Central Research Laboratory to be analyzed in an Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS) device. As a result of the analysis, the average Lead was determined to be 14.47 mg / kg. This average is the average obtained from studies conducted in the lead of cities in Turkey were found to be significantly below. In Turkey, the amount of lead in the samples and performed a comparison with the amounts of lead in studies conducted around the world. The possible effects of the obtained results on the ecosystem and human health were discussed.

Keywords: Heavy Metal, ICP-MS, Mosses, Giresun, Karagöl plateau.

1. Giriş

Atmosferik ağır metallerin birikimini ölçmek amacıyla karayosunlarını kullanma fikri, 1960'ların sonlarında (Ruhling ve Tyler, 1968) tarafından geliştirilmiştir. Özellikle halı şeklindeki karayosunları besinlerinin çoğunu çökeltme ve kuru birikim olarak elde ederken, buldukları substrat'dan çok az metal alımı vardır. Karayosunu analizi tekniği, diğer analiz sistemlerine göre daha ucuz ve daha verimli bir sistemdir (Berg ve Steinnes, 1997).

Hava kirliliğinin monitörlenmesi son 30-40 yılda giderek önem kazanmıştır. Hava kirliliğinin teknik ölçümleriyle ilişkili yüksek maliyetlerden dolayı, alternatifler geliştirilmiştir. Biyomonitörleme, kullanılarak biyosferin muhtevastındaki elde edilecek bilgi için doğal metoloji ve verim Wolterbeek tarafından teklif edildi (Wolterbeek, 2002). Böyle çalışmalarda kullanılan karayosunlarının gerçek manada kök, gövde ve yaprakları olmaması dolayısıyla hassas biyoindikatörler olarak bazı avantajlara sahiptir. Ayrıca Karayosunlarının, Yapraklarında kütikül ve epidermis'te yoktur, bu nedenle hücre içerisine ağır metal iyonları kolayca nüfuz edebilir (Grodzinska ve Szarek-Lukaszewska, 2001).

Araçlardan çevreye verilen sadece akaryakıtta bulunan kurşun değil, aynı zamanda, motor yağlanması ve motor gövdesi, araba gövdesi, fren yapma ve lastik aşınmalarından kaynaklanan emisyonların da göz önünde bulundurulması gerekir (Zechmeister ve ark., 2003).

Trafikten kaynaklanan hava kirliliğinde öncelikle belirlenmesinde Pb (Kurşun), emisyonları çalışılmıştır (Jaradat ve ark., 1999). Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada'da 1990 yılından itibaren araçlarda kurşunsuz benzin kullanma zorunluluğu getirilmiştir (Berg ve ark., 1997, Ruhling ve ark., 1984, Masadeh ve ark., 2002). Türkiye'de de 2007 yılından itibaren kurşunsuz benzin kullanılmaktadır (URL-1).

Bu çalışmanın amacı, Giresun ili Karagöl yaylasındaki karayosunlarında Pb (Kurşun) miktarlarını belirleyerek bölgenin kurşun kirliliği bakımından durumunu ortaya koyabilmektir. Bu amaç için bölgeden 2019 Yaz döneminde toplanan 17 karayosunu numunesi önce Giresun Üniversitesi Biyoloji Laboratuvarına getirilip çeşitli Flora kitapları yardımıyla Tür teşhisleri gerçekleştirildi ve daha sonra Ion Coupled Plasma-Mass Spektrometre'si (ICP-MS) cihazında analiz edildi. ICP-MS cihazından elde edilen sonuçlar Literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslandı, elde edilen sonuçlar, insan sağlığı ve ekosisteme etkileri açısından tartışıldı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma Alanı

40° 07 ve 41° 08 kuzey enlemleri ile 37° 50 ve 39° 12 doğu boylamları arasında yer alan Giresun İli, Türkiye'nin Doğu Karadeniz bölgesinde yer almaktadır. Doğuda Trabzon ve Gümüşhane illeri, güneydoğuda Erzincan, güney ve güney batıda ise Sivas ve batıda da Ordu ili ile komşudur, kuzeyde ise Karadeniz bulunmaktadır.

Karadeniz kıyısına paralel uzanan Giresun Dağlarından dolayı, dağların kuzey kısımlarında Karadeniz iklimi görülürken, dağların güney kısımlarında ise kısmen Karadeniz ve kısmen karasal iklim görülmektedir.

Karagöl yaylası, İnsan kaynaklı kirlilikten uzak olup yaz aylarında insanların hayvanlarını otlatmak amacıyla çıkarttığı bir yayladır. Bölgede herhangi bir sanayi tesisi veya maden gibi çevrede hava kirliliği oluşturacak bir tesis bulunmamaktadır. Bölgenin rakımı 2000 m'nin üzerinde olduğundan yüksek bitkilerin varlığı görülmemekte ve alpin zon görülmektedir. Bölge yılın 6 ayı kar altındadır.

2.2. Örnekleme ve Hazırlama

Çalışma alanı olan Karagöl yaylası yılın 6 ayı kar altında olduğundan arazi çalışmaları yaz aylarında yapılmıştır. Bölgeye Haziran 2019 ve Eylül 2019 aylarında arazi gezileri düzenlenmiş ve bu geziler esnasında 17 tür karayosunu toplanmıştır. Çalışma alanının Türkiye'deki konumu Şekil 1'de ve Çalışma alanı haritası da şekil 2'de görülmektedir. Toplanan numunelerle ilgili, lokasyon ve habitat bilgi kayıtları tutularak polietilen poşetlere konuldu. Numuneler Laboratuvara getirilip mikroskopla incelendi ve (Smith, 2004) tarafından yazılan The Moss Flora of Britain and Ireland, (Frey ve ark., 1985) tarafından yazılan Die Moos-und Farnpflanzen Europas ve (Pedrotti, 2001), tarafından yazılan Flora dei Muschi D'Italia gibi karayosunu Flora kitapları yardımıyla numunelerin türleri belirlendi. Tablo 1'de çalışma alanı istasyonları ve toplanan numunelerin tür isimleri verilmektedir.



Şekil 1. Çalışma Alanı Türkiye haritası



Şekil 2. Çalışma Alanı haritası

Tablo 1. Giresun-Karagöl yaylası istasyonları ve Karayosunu Türleri

Örnek No	İstasyon	Numune ismi
1	İstasyon1	<i>Amblystegiumvarium</i> (Hedw.) Lindb.
2	İstasyon1	<i>Thuidiumtamariscinum</i> (Hedw.) Schimp.
3	İstasyon1	<i>Hypnumcupressiforme</i> Hedw.
4	İstasyon1	<i>Homalotheciumsericeum</i> (Hedw.) Schimp.
5	İstasyon1	<i>Eurhyncniumstriatum</i> (Schreb. exHedw.) Schimp.
6	İstasyon1	<i>Pseudoscleropodiumpurum</i> (Hedw.) M.Fleisch. in Broth.
7	İstasyon1	<i>Plagiotheciumsucculentum</i> (Wils.) Lindb.
8	İstasyon1	<i>Leucodonsciuroides</i> (Hedw.) Schwaegr.
9	İstasyon1	<i>Grimmiahartmanii</i> Schimp.
10	İstasyon1	<i>Grimmiadonnianna</i> Sm.
11	İstasyon 2	<i>Hylocomiumsplenden</i> (Hedw.) Schimp.
12	İstasyon 2	<i>Ctenidiummolluscum</i> var. <i>molluscum</i> (Hedw.) Mitt.
13	İstasyon 2	<i>Schistidiumapocarpum</i> (Hedw.) Bruch&Schimp
14	İstasyon 2	<i>Eurhyncniumstriatum</i> (spruce) Schimp.
15	İstasyon 2	<i>Oxyrrhynchiumhians</i> (Hedw.)Loeske.
16	İstasyon 2	<i>Brachytheciummildeanum</i> (Schimp.) Schimp.
17	İstasyon 2	<i>Bryumcapillare</i> Hedw.

2.3. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS) Analizleri

ICP-MS cihazında numuneleri analiz için hazırlarken bir gram numune alınıp mikrodalga çözme sisteminde 2 ml hidrojen peroksit ve 6 ml nitrik asit (CEM MARSX, 240/50, ABD) ile çözüldü. Bu çözelti daha sonra, distile edilmiş su ile 10 ml'lik balon jodede (Turkmen ve Dura, 2016) seyreltildi. Numuneler, analize gitmeden önce, 0.45 µm 'lik bir filtreden geçirilerek süzüldü. Çok elemanlı standartlara göre (Merck, Darmstadt, Almanya) Kalibrasyon standartları hazırlandı. Geri kazanımların yüzdesi Ni için 93, Cu için 104, Cr için 113, Zn için 102, Cd için 91 ve Pb için 115 idi. Numuneler, mg.kg-1 yaş ağırlık olarak bir ICP-MS (BRUKER 820-MS, Almanya) kullanılarak Kurşun için üç kez analiz edildi (Turkmen ve Dura, 2016). Cihazın çalışma şartları Tablo 2'de verildi.

Tablo 2. ICP-MS çalışma şartları

Parameters	Settings	Parameters	Settings
Plasmaflow	18.0 (l/min)	Corner lens	-193 (volt)
Auxiliaryflow	1.80 (l/min)	Leftmirror lens	45 (volt)
Nebulizerflow	0.90 (l/min)	Right mirror lens	33 (volt)
Sheathgas	0.15 (l/min)	Bottommirror lens	38 (volt)
CRI gas He	160 (ml/min)	Entrance lens	-1 (volt)
CRI gas H2	100 (ml/min)	Fringebias	2.5 (volt)
RF power	1.40 (kW)	Entranceplate	-39 (volt)
Samplingdepth	6.5 (mm)	Polebias	0 (volt)
Pump rate	4 (rpm)	Scanmode	Peakhopping
Stabilizationdelay	15 (s)	Dwell time	20 (ms)
Spraychamber	3 (°C)	Pointsperpeak	1
First extraction lens	-1 (volt)	Scans/Replicate	50
Second extraction lens	-180 (volt)	Replicates/Sample	3
Third extraction lens	-226 (volt)		

3. Sonuçlar ve Tartışma

Tablo 3'te Giresun Karagöl yaylasından toplanan karayosunu numunelerindeki kurşun konsantrasyonları verilmektedir. Buna göre; 17 tane numunenin ortalaması 14.47 mg/kg'dır. Elde edilen bu ortalama Türkiye'de yapılmış çalışmaların kurşun ortalamalarının oldukça altındadır. Karayosunlarının yaprak yüzey alanları ile ağır metal absorplama kapasiteleri arasında bir ilişki olduğu Koz ve Cevik tarafından 2014 yılında yapılan çalışma ile ortaya konulmuştur.

Tablo 3. Karagöl yaylası kurşun konsantrasyonları (mg/kg).

Numune No	Pb(mg/kg)	Konum
1	14	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
2	12	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
3	19	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
4	21	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
5	15	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
6	21	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
7	15	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
8	6	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
9	14	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
10	11	40 ⁰ 28 10' K; 38 ⁰ 17 01'D
11	17	40 ⁰ 30 04' K; 38 ⁰ 25 08'D
12	13	40 ⁰ 30 04' K; 38 ⁰ 25 08'D
13	13	40 ⁰ 30 04' K; 38 ⁰ 25 08'D
14	15	40 ⁰ 30 04' K; 38 ⁰ 25 08'D
15	16	40 ⁰ 30 04' K; 38 ⁰ 25 08'D
16	13	40 ⁰ 30 04' K; 38 ⁰ 25 08'D
17	11	40 ⁰ 30 04' K; 38 ⁰ 25 08'D
Maksimum ve Minimum değerler	21-6	
Ortalama Değer	14.47	

Tablo 4'te mevcut çalışmadan elde edilen sonuçlar Dünya'daki ve Türkiye'deki bazı çalışmalardan elde edilen sonuçlarla kıyaslaması görülmektedir. Buna göre; Elde edilen sonuçlar, Finlandiya, Fransa, Almanya, Romanya, İtalya, İspanya, Hindistan'da yapılmış çalışmaların ortalamalarına göre yüksek olduğu görülmektedir. Yine aynı tabloda Türkiye'deki daha önce yapılmış çalışmalarla kıyaslandığında 2008 yılında yapılmış çalışmadan düşük olduğu görülmektedir, fakat bu çalışma Türkiye'nin Doğu Karadeniz bölgesinin ana ulaşım hattı olan Sarp-Samsun sahil karayolu çevresindeki karayosunlarından elde edilen kurşun konsantrasyonu ortalamaları olduğu için düşüktür. Aynı tabloda, bu çalışma gibi insan kaynaklı kirlilikten uzak bölgeler olan kontrol bölgelerinden elde edilen verilerle kıyaslandığında ise benzer ortalamalar elde edildiği görülmektedir. Bu durumda bize, Giresun-Karagöl yaylasının kurşun kirliliği bakımından havasının son derece temiz olduğu sonucunu vermektedir. Fakat bununla birlikte karayollarının yaylaların en üst noktalarına

kadar ulaşmış olması, kurşun kirliliği ve araç trafiği ile ilişkili, Al, V, Fe, Mn, Zn, Cu gibi ağır metal kirliliği tehlikesini artırma potansiyelini de beraberinde getirmektedir.

Tablo 4. Literatür'deki verilerle mevcut çalışmanın kurşun konsantrasyon sonuçlarının kıyaslaması

	Pb(mg/kg)	Kaynaklar
Finlandiya	3.0	(Harmens, et al., 2007)
Fransa	5.7	(Harmens, et al., 2007)
Almanya	4.6	(Harmens, et al., 2007)
Romanya	14.4	(Harmens, et al., 2007)
İtalya	8.54	(Loppi, et al., 1994)
İspanya	5.49	(Fernandez, et al., 1992)
Hindistan	4.45	(Bajpai, et al., 2010)
Türkiye	39.1	(Koz, et al., 2008)
Türkiye	7.4	Koz., v.d. 2012(Kontrol bölgesi)
Türkiye	22	Koz., v.d. 2014(Kontrol bölgesi)
Mevcut çalışma	14.47	

Avila-Perez ve ark.'na göre, Pb gibi ağır metallerin yüksek konsantrasyonları insan sağlık riski bakımından son derece önemlidir. Araç trafiği kurşun kirliliği açısından önemli bir kaynaktır. Trafik kaynaklı ağır metaller, petrol, dizel motorlar, lastik aşınması, fren balataları, korozyon malzemesi gibi birçok faktörden çevreye verilmektedir (Thorpe ve Harrison, 2008).

(Di Palma ve ark., 2017) kirliliği alanlardaki parçacıkların boyutu ile tarımsal, endüstriyel veya kentsel alanlar arasındaki ilişkiyi ortaya koydular. İzole edilmiş sanayi siteleri gibi oldukça kısıtlı alanlar dışında kirlilik kaynaklarını mekânsal olarak ayırt etmek oldukça zordur, çünkü havadaki birçok unsur, endüstriyel faaliyetler, tarımsal faaliyetler, egzoz dumanı, kentleşme kirlilikte etkili olabilir. Dur-kalk trafiği, trafikle ilişkili en önemli ağır metal kirlilik kaynaklarından biridir. (Westerlund ve Johansson, 2002)'a göre, alternatif olarak tünel kullanımına kıyasla Pb'nin dur-kalk ile ilişkili fren aşınması kirliliğinin 9 kat daha yüksek olduğu gösterilmiştir. (Harmens ve ark. 2007), Avrupa'da kurşun kirliliğinin yıllar içinde önemli ölçüde azaldığını gösterdiğini bildirdiler. Ancak Türkiye'deki kurşun konsantrasyonlarında aynı eğilim gözlenmedi.

Kurşun kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisi kurşunlu benzin kullanımımızdır. Kurşun kirliliği şehirleşme, insan nüfusunun yoğunluğu ve araç sayısı ile ilişkilidir. Hem çocuklarda hem de yetişkinlerde kurşun zehirlenmesi sinir sistemini etkiler. Yüksek miktarda kurşuna maruz kalırsa, çocuklarda ve yetişkinlerde beyne ve böbreklere zarar verebilir ve hatta ölüme bile neden olabilir (ATSDR, 2008).

Farklı faktörlerden dolayı, karayosunlarındaki element birikimi konsantrasyonları değişebilir (Varela, ve ark., 2015). Diğer bir faktör de emisyon türüdür (gaz / partikül). Ayrıca karayosunu yapraklarının alan yüzeyleri ile element emilimi arasında da pozitif bir ilişki vardır (Koz ve Çevik, 2014). Vanderpoorten ve goffinet'e (2009) göre briyofitler, çevresel koşullara bağlı olarak morfolojik karakterlerinde geniş bir tür içi varyasyon sergiler. Susuzluk konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında, analiz edilen karayosunu örneklerinde tespit edilen diğer elementlerin bolluğu düşük seviyelerden yüksek seviyelere kadar değişmektedir. Böyle bir varyasyon, yaprak yüzey alanı ve rüzgâr yönü, elemental konsantrasyonlar ve havadaki nem gibi diğer çevresel etkiler gibi karayosunlarının morfolojik ve anatomik yapısı ile doğrudan ilişkili olabilir (Koz, ve ark., 2008).

Kurşun, doğaya en fazla insan aktiviteleri sonucunda verilmektedir. Kurşun havaya kömür petrol ve atıkların yakılması esnasında verilmektedir. Kurşunlu benzin kullanımı, gelişmiş ülkelerde Türkiye'den önce yasaklandı ve Türkiye'de de kaldırıldı. Uzun süre yüksek oranda kurşunlu havaya maruz kalınırsa hem yetişkin hem de çocuklarda sinir sisteminde yıpranmalara ve bozulmalara sebep olur. Ayrıca kurşun dirsek, diz ve parmaklarda zayıflığa sebep olur. Yetişkinlerde kan basıncını biraz arttırmaktadır. Yetişkinlerde ve çocuklarda beyin ve böbrekte hasara neden olmaktadır. (URL-2)

4. Sonuç

Bu çalışmada, Giresun-Karagöl yaylasından toplanan karayosunu örnekleri ICP-MS ile analiz edilerek kurşun kirliliği hakkında bilgi edinilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Giresun-Karagöl yaylasından toplanan karayosunlarında şehir merkezlerine göre Pb konsantrasyonunun düşük olduğu tespit edilmiştir. Giresun-Karagöl yaylasının havası kurşun konsantrasyonu açısından temiz olduğu fakat karayollarının yaylaların en üst noktalarına kadar ulaşmış olması sebebiyle potansiyel hava kirliliğine sebep olabileceği ihtimali doğurması tehlike arz etmektedir. Şehir merkezlerindeki kirliliğin, doğrudan nüfus yoğunluğu, kentleşme, trafik, tarımsal faaliyetler ile ilgilidir. Yapılan çalışma, karayosunlarının hava kirliliğinin belirlenmesinde önemli ve ucuz bir gösterge olduğunu göstermektedir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

AgencyforToxicSubstancesandDiseaseRegistry (ATSDR), (2008). Division of Toxicology, Clifton Road, NE, Atlanta, GA, available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/2008>.

- Avila-Perez, P., Ortiz-Oliveros, H.B., Zarazua-Ortega, G., Tejeda-Vega, S., Villalva, A., Sanchez-Munoz, R., (2019). Determining of risk areas due to exposure to heavy metals in the Toluca Valley using epiphytic mosses as a biomonitor. *Journal of Environmental Management*, 241, 138-148.
- Bajpai, R., Upreti, D.K., Nayaka, S., Kumari, B., (2010). Biodiversity, bioaccumulation and physiological changes in lichens growing in the vicinity of coal-based thermal power plant of Raebareilly district, north India. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 429-436.
- Berg, T., Steinnes, E., (1997). Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute values. *Environmental Pollution*, 98, 61-71.
- DiPalma, A., Capozzi, F., Spagnuolo, V., Giordano, S., Adamo, P. (2017). Atmospheric particulate matter intercepted by moss-bags: relation to moss trace element uptake and land use. *Chemosphere*, 176, 361-368.
- Fernandez, M.A., Martinez, L., Segarea, M., Garcia, J.C., Espella, F., (1992). Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environmental Science & Technology*, 26, 1040-1047.
- Frey, W., Frahm, J. P., Fischer, E., Lobin, W. (1985) *Die Moos- und Farnpflanzen Europas*. Stuttgart: G. Fischer.
- Grodzinska, K., Szarek-Lukaszewska, G., (2001). Response of mosses to the heavy metal deposition in Poland - an overview. *Environmental Pollution*, 114, 443-451.
- Harmens, H., Norris, D.A., Koerber, G.R., Buse, A., Steinnes, E., Ruhling, A. (2007). Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment*, 41, 6673-6687.
- Jaradat, Q. M., Momani, K. A., (1999). Contamination of roadside soil, plants and air with heavy metals in Jordan, a comparative study. *Turkish Journal of Chemistry*, 23, 209-220.
- Koz, B., Cevik, U., Ozdemir, T., Duran, C., Kaya, S., Gundogdu, A. and Celik, N., (2008) Analysis of mosses along Sarp-Samsun highway in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 646-654.
- Koz, B., (2014). Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of moss and soil from abandoned mining of Pb-Zn ores. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 5315-5326.
- Koz, B., Cevik, U., (2014). Lead adsorption capacity of some moss species used for heavy metal analysis. *Ecological Indicators*, 36, 491-494.
- Loppi, S., Chiti, F., Corsini, A., Bernardi, L., (1994). Lichen biomonitoring of trace metals in the Pistoria area (Italy). *Environmental Monitoring and Assessment*, 29, 17-27.
- Massadeh, A.M. Snook, R.D., (2002). Determination of Pb and Cd in road dust over the period in which Pb was removed from petrol in the UK. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 567-572.
- Pedrotti, C. C. (2001). *Flora Dei Muschi D'Italia*. Rome: Antonia Delfino Editore.
- Rühling, A., Tyler, G., (1968). An ecological approach to the lead problem. *Botaniska Notiser* 122, 248-342.
- Smith, A.J.E. (2004). *The moss flora of Britain and Ireland*. Edinburgh: Cambridge University Press.
- Turkmen, M., Dura, N. (2016). Assessment of heavy metal concentrations in fish from south western black sea. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 45(11), 1552-1559.
- Thorpe, A., Harrison, R.M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the Total Environment*, 400, 270-282.
- URL-1: <http://www.ekonomihaber7.com> (08.Mart.2018)
- URL-2: <http://www.epa.gov/lead-air-pollution>. (26.Nisan.2021)
- Westerlund, K.G., Johansson, C. (2002). Emissions of metals and particulate matter due to wear of brake linings in Stockholm. In: Brebbia, C.A., Martin-Duque, J.F. (Eds), *Air Pollution X*. WIT Press, Southampton; 793-802; 2002.
- Varela, Z., Fernandez, J.A., Real, C., Carballeira, A., Aboal, J.R., (2015). Influence of the physicochemical characteristics of pollutants on their uptake in moss. *Atmospheric Environment*, 102, 130-135.
- Vanderpoorten, A., Goffinet, B., (2009). *Introduction to Bryophytes*. New York: Cambridge University Press.
- Wolterbeek, B. (2002). Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120 (1), 11-21.
- Zechmeister, H.G., Grodzinska, K. and Szarek-Lukaszewska, G. (2003). Bryophytes. In: Markert, B.A., Breure, A.M. Zechmeister, H.G. (eds.): *Bioindicators/Biomonitoring (principles, assessment, concepts)*. Elsevier. Amsterdam, 339-375.

A Preliminary Study on the Physicochemical, Microbiological and Sensory Characteristics of Purslane and/or Cayenne Pepper Added Drinking Yogurt, A Traditional Anatolian Beverage

Atiye DEGIRMENCI¹, Mehtap ER KEMAL², Gülsüm Merve BOYRACI^{3*}, Mehmet KEMAL⁴, Oktay YILDIZ⁵

Abstract

Drinking yogurt (ayran) is one of the valuable traditional Anatolian dairy products. Ayran is prepared traditionally through adding water and salt to yogurt or manufactured industrially by fermentation of yogurt culture added diluted milk. Nowadays, interest and consumption of traditional different fermented dairy products have spread rapidly around the world. Although cucumber-yogurt (cacik), soda ayran, fruitful ayran have a commercial face, there is still locally consumed drinking yogurt ayran types. One of the locally consumed ayran types is herby-hot ayran from Puturge-Malatya. In the preparation of herby-hot ayran, the flavoring herbs/spices are added to the ayran in earthenware pots then buried under the soil and left to ferment spontaneously for at least 15 days. The objectives of this study were to determine physicochemical, microbiological, and sensory properties of traditional purslane and/or Cayenne pepper added drinking yogurt from Puturge-Malatya, Turkey. The analysis results were found total dry matter 5.80-7.03 %, pH 3.77-4.30, titratable acidity 0.61-1.17 % lactic acid, serum separation 11.17-21.5 mL (50 mL)⁻¹. Levels of lactic acid bacteria (LAB) ranged from 7.00 to 8.04 log cfu mL⁻¹ and the mold and yeast (MY) levels varied from 5.25 to 6.98 log cfu mL⁻¹ for studied samples. Properties of traditional herby-hot ayran are found different from plain ayran. The results demonstrated that this product may have the potential for consumer preference. To reveal the changes occurring in product characteristics during the fermentation period would be thus of interest.

Keywords: Fermented products, Drinkable yogurt, Herby hot ayran, Purslane, Cayenne pepper

Geleneksel Bir Anadolu İçeceği olan Semizotu ve/veya Acı Biber İlaveli Ayranın Fizikokimyasal, Mikrobiyolojik ve Duyusal Özellikleri Üzerine Bir Ön Çalışma

Öz

İçilebilir yoğurt (ayran), Anadolu'nun değerli geleneksel süt ürünlerinden biridir. Ayran geleneksel olarak yoğurda su ve tuz ilave edilerek hazırlanır veya yoğurt kültürü ilave edilen seyreltilmiş sütün fermantasyonu ile endüstriyel olarak üretilir. Günümüzde, geleneksel farklı fermente süt ürünlerinin tüketimi ve onlara olan ilgi dünya çapında hızla yayılmaktadır. Cacık, sodalı ayran, meyveli ayran ticari bir yüze sahip olsa da, hala yerel olarak tüketilen ayran çeşitleri mevcut olup bunlardan biri de Puturge-Malatya'nın otlu-acılı ayranıdır. Otlu-acılı ayran üretiminde, çömlerdeki ayrana aroma verici otlar/baharatlar eklenir ve en az 15 gün toprak altındaki çömlerde spontan fermantasyona bırakılır. Bu çalışmanın amacı, Puturge-Malatya'nın geleneksel semizotu ve/veya acı biber ilaveli ayranının fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal özelliklerini belirlemektir. Örneklerin toplam kuru madde % 5.80-7.03, pH 3.77-4.30, titre edilebilir asitlik % 0.61-1.17 laktik asit ve serum ayrılması 11.17-21.5 mL (50 mL)⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Laktik asit bakteri (LAB) seviyeleri 7.00 ile 8.04 log cfu mL⁻¹ ve küf ve maya (MY) değerleri 5.25 ile 6.98 log cfu mL⁻¹ arasında değişmiştir. Geleneksel otlu-acılı ayranın özellikleri sade ayrandan farklı bulunmuştur. Çalışmanın sonuçları, bu ürünün tüketicilerin tercih edebileceği bir potansiyele sahip olabileceğini göstermiştir. Fermantasyon sırasında ürün karakteristiğinde meydana gelen değişiklikleri ortaya çıkarmak bundan sonraki çalışmamızda ilgi alanımız olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Fermente ürünler, İçilebilir yoğurt, Otlu acılı ayran, Semiz otu, Acı biber.

^{1,2,3} Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maçka Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Trabzon, Türkiye, atiyeyaygaz@ktu.edu.tr
mehtaper@ktu.edu.tr merveturkut@ktu.edu.tr

⁴ Artvin Çoruh Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Artvin, Türkiye, mkemal@artvin.edu.tr

⁵ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık, Trabzon, Türkiye, oktayyildiz@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-4767-2667>

²<https://orcid.org/0000-0003-0347-6648>

³<https://orcid.org/0000-0002-6036-8072>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-2561-807X>

⁵<https://orcid.org/0000-0003-0436-682X>

1. Introduction

Dairy products have been widely consumed since the early history of mankind. Milk-based products especially fermented ones make a considerable contribution to human health depend on rich sources of beneficial metabolic compounds. Nowadays, a wide range of yogurt forms is consumed all over the world. Fermented milk beverages are called drinking yogurt in Europe, kefir and kumis in the Middle East, lassi in India and ayran in Turkey with different names according to cultures (Karim et al., 2017). Ayran, drinkable yogurt, is a fermented dairy product made by the addition of water to yogurt (homemade) or addition of yogurt cultures; *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* to industrially produced standardized milk (TPC, 2009). Additively plain ayran, different types of ayran are generally consumed such as cucumber-yogurt (tsatsiki), herby ayran, soda ayran, fruitful ayran. The dairy product marketplace continues to go forward as the popularity of the diet-health relationships is on the rise among consumers. This increase is also due to radical cultural, social and economic changes worldwide.

A certain product variety is currently available for the dairy industry. However, a number of traditional dairy products are still waiting for commercial interest. One of these is Puturge ayran which may meet functional alternatives' demand of consumers. Herby-hot ayran called "Puturge ayran" in Turkish, is mainly consumed in Puturge-Malatya, Turkey. Puturge County is located in the most eastern area of Malatya City, Turkey and is surrounded by the southeastern Taurus Mountains (Tuna et al., 2020). The ingredients of this traditional fermented beverage are yogurt, purslane, Cayenne pepper, water, and salt. By those functional ingredients, a fortified, flavored, health-promoting form of plain ayran has been conventionally obtained. One of the aims of the present study was to examine the physicochemical, microbiological and sensorial properties of Puturge ayran. The other outstanding point was to compare characteristics of plain ayran with Puturge ayran. There are studies mentioning the physicochemical properties of fruit-added yogurt. Only one other study has analysed powdered and sliced Cayenne pepper addition on the properties of ayran (Akçay et al., 2020). To the best of our knowledge, this is the first paper to investigate physicochemical and microbiological characteristics of Cayenne pepper and/or purslane added ayran as a traditional Anatolian beverage: Malatya's Puturge ayran.

2. Material and Methods

Puturge ayran samples manufactured in August 2017 were supplied from Puturge Food, Agriculture and Livestock District Direction, Malatya, Turkey. Samples were identified and named as A (ayran with purslane and Cayenne pepper), B (ayran with purslane), C (ayran with Cayenne

pepper), D (plain ayran). Traditional ayran samples were manufactured by mixing of 0.5 kg yogurt, 3.5 L water, 160 mL soda, and 50 g salt. Produced drinking yogurts contain different amounts of purslane and/or Cayenne pepper. The formulation of samples along with details is shown in Table 1. Spontane fermentation in earthenware pots buried under the soil was performed for 15 days. Ayran samples were passed through by using classic kitchen utensils to remove solid parts of samples in accordance with the traditional consumption. Drinkable yogurt samples were refrigerated at +4 °C for two days until measurements.

Table 1. Formulation of drinking yogurts

Sample	Ingredients					
	Yogurt (g)	Water (L)	Salt (g)	Soda (mL)	Cayenne pepper (g)	Purslane (g)*
A	500	3.5	50	160	240	400
B	500	3.5	50	160	-	400
C	500	3.5	50	160	240	-
D	500	3.5	50	-	-	-

* Purslane was cutting into small pieces, boiled for 20 minutes and drained.

2.1. Physicochemical Analysis

Total dry matter, water-soluble dry matter (°Brix), pH, % titratable acidity (lactic acid based) contents of samples were determined according to AOAC (2005) standardized methods. Serum separation analysis was determined based on Koksoy and Kilic (2003). Results were given as mL of serum separation per 50 mL ayran.

2.2. Color Analysis

The color values of the samples were determined using the A Hunterlab Colorflex CFLX 45-2, VA instrument and measured CIE L*, a* and b* values (Estrada et al., 2011).

2.3. Microbiological Analysis

10 ml of sample and 90 ml of sterile 0.85% NaCl solution were homogenized for 3 minutes and inoculated into petri dishes from the 10⁻⁹ dilution series. This process was repeated for each ayran sample. Total mesophilic aerobic bacteria (TMAB) were determined using Plate Count Agar (PCA-Merck) at 37 °C for 48h and mold-yeast count were determined by incubating in Potato Dextrose Agar (PDA-Merck) at 25 °C for 3-5 days. Also, Lactobacilli and Lactococci numbers were counted in MRS agar at 44 °C and in M17 agar at 37 °C for 48h, respectively. Additionally, possible

Escherichia coli and coliform bacteria colony numbers in ayran were defined with Violet Red Bile Agar (Downes and Ito, 2001). Results were indicated as colony-forming units (log cfu) per mL of ayran.

2.4. Sensory Evaluation

Coded samples were kept at room temperature for 10-15 minutes before sensory evaluation and served with water. The sensorial characteristics of studied ayran samples were evaluated by a jury of 12 panelists with 10-point scale according to five parameters: appearance, body-texture, taste-flavor, odor and general acceptance (Altug Onogur and Elmaci, 2011).

2.5. Statistical Analysis

Obtained results were shown as means \pm standard deviations, and processed by ANOVA followed by Duncan's test (p-value 0.05) using the software SPSS 20.

3. Results and Discussion

The results of physicochemical properties of ayran samples are shown in Table 2. Control ayran differed statistically from other ayran samples. A study on some physicochemical properties of 20 different plain ayran samples were reported that the pH values range between 3.60-4.70 (Cetin et al., 2014). The pH range were given as 4.10-4.17 by Erkaya et al. (2015). Our results for the samples were similar to those in the stated reports. Ayran samples were formulated by different ingredients i.e. purslane and Cayenne pepper that may affect the physicochemical characteristics of samples. The effects of purslane and Cayenne pepper addition on pH and titratable acidity were found to be significant. However, no significant differences were found between pH, %titratable acidity, and °Brix of Puturge ayran samples. This result was actually expected since the purslane and Cayenne pepper in their content were sieved before the storage stage in accordance with the traditional consumption. Control sample has the highest pH (pH: 4.30) and the lowest titratable acidity values. The acidity and the pH level of a fermented product are associated with the microbial load and activity conditions (Erkaya et al., 2015). This may be because of the bacterial growth and the production of lactic acid in samples. The presence of the prebiotic polysaccharides that might sustain the metabolism of lactic acid bacteria and lactic acid bacteria decrease pH by producing organic acids. As it is well known that the proteolytic activity of Lactobacilli is higher than that of Lactococci. Cayenne pepper and/or purslane added samples were dominated by Lactobacilli. Therefore, it is

thought that the increase in Lactobacilli counts improve proteolysis and may contribute to titratable acidity of samples.

Table 2. pH, titratable acidity (%), total soluble dry matter content (°Brix) of samples

Sample	pH	Titratable acidity (%lactic acid)	Total soluble dry matter (°Brix)	Serum separation mL (50 mL) ⁻¹
A	3.87±0.01 ^a	1.12±0.01 ^a	4.10±0.01 ^a	21.50±0.36 ^d
B	3.77±0.02 ^a	1.15±0.01 ^a	4.00±0.01 ^a	16.17±0.17 ^b
C	3.89±0.01 ^a	1.17±0.07 ^a	4.00±0.10 ^a	17.33±0.19 ^c
D	4.30±0.31 ^b	0.61±0.03 ^b	5.00±0.20 ^b	11.17±0.10 ^a

* Different superscripts letters (a–d) in the same column represent significant differences between means ($p < 0.05$).

Serum separation in acidic fermented dairy products is the formation of the serum phase at the top of the product, which is due to the loss of water from a continuous protein matrix (Gursoy et al., 2016). It is one of the main textural defects in fermented milk drinks (Shirkhani et al., 2015). Serum separation occurs due to sedimentation of large particles and casein proteins at the bottom due to aggregation (Kiani et al., 2008). Fermentation temperature and final pH are important factors influencing serum separation as they would affect the structure of the protein network (Ozdemir and Kilic, 2004). Low dry matter content, high incubation temperature, rapid acidification, low acid production, and storage conditions have a profound impact on serum separation. The serum separation is unavoidable for traditionally produced ayran because of the lack of homogenization and standardization process. The serum separation results of the analyzed ayran samples were statistically different ($P < 0.05$). Obtained results are in complete accordance with the values of 21.5, 16.17, 17.33, and 11.17 mL (50 mL)⁻¹ serum separation for A, B, C, and D samples, respectively (Table 2). The water holding capacity of protein molecules is limited under low acidity conditions. Since the highest pH and the lowest serum separation values belong to the plain ayran, it can be said that the acidity does not cause this type of change. It seems that, in this case, serum separation may be associated with total soluble solid content of samples. The total soluble solid content in plain ayran was higher than that in purslane and/or Cayenne pepper added samples. The use of total soluble solids by higher number of bacteria for their metabolism in purslane and/or Cayenne pepper added samples may cause lower soluble solid content and higher serum separation phenomenon. Many studies have been performed considering stabilizing agents (Laurent and Boulenguer, 2003; Janhoj et al., 2008; Anli et al., 2013; Gharibzahedi and Chronakis, 2018), emerging technologies such as ultrasound (Ertugay et al., 2012) and thermosonication (Riener et al., 2009) to prevent serum separation for fermented dairy products.

The color parameters L^* , a^* , and b^* of all studied ayran samples (Table 3) presented significant differences ($P < 0.05$). Samples formulated with the purslane (B), purslane and Cayenne pepper (A) had darker color values (lower L^* and higher a^*) compared with plain ayran. The decrease in luminosity was increased with the addition of the Cayenne pepper and purslane. Those values may be attributed to the leakage of natural pigments to the drinking yogurt samples. The purslane and Cayenne pepper added sample made higher contribution of the red color than purslane added ayran. However, the same changes were not detected in Cayenne pepper added samples. The anthocyanins can be easily degradable and affected by the microbial flora and pH, and can exhibit colourless or brown-coloured compounds (Karaaslan et al., 2011). From this point of view, it is thought that the differences in the color values of the Cayenne pepper added samples (C) are not only due to the formulations, but also to the complex reactions including anthocyanin degradation and microbial activity.

Table 3. Color values of samples

Sample	L^*	a^*	b^*
A	4.81±0.23 ^a	7.08±0.38 ^d	7.99±0.23 ^a
B	7.00±0.07 ^b	5.97±0.10 ^c	11.60±0.14 ^b
C	16.74±0.23 ^d	0.08±0.03 ^a	24.01±0.40 ^d
D	10.45±0.14 ^c	0.56±0.04 ^b	16.76±0.18 ^c

* Different superscripts letters (a–d) in the same column represent significant differences between means ($p < 0.05$).

Table 4. Sensory evaluation results for ayran samples

Sample	Appearance	Texture	Taste	Odor
A	7.05±0.76 ^a	8.76±1.17 ^b	7.20±1.59 ^{ab}	8.44±0.38 ^{bc}
B	7.05±1.18 ^a	8.36±1.07 ^{ab}	7.61±0.54 ^{ab}	7.78±1.41 ^b
C	7.30±1.52 ^a	7.36±0.82 ^a	6.19±1.43 ^a	6.54±0.43 ^a
D	9.80±0.27 ^b	8.88±0.83 ^b	8.30±0.65 ^b	9.00±0.61 ^c

* Different superscripts letters (a–c) in the same column represent significant differences between means ($p < 0.05$).

Plain ayran had the highest score, while the others did not show a significant difference for in the case of appearance (Table 4). The darkening effect of purslane and Cayenne pepper in formulation did not reflect the appearance scores of Puturge ayran. Texture descriptors were used as homogeneity, smoothness, and thickness Ayran with Cayenne pepper (C) were rated lower ($P < 0.05$) than the others in terms of texture. Although the color measurement results do not completely overlap with the appearance scores, the low texture score of the sample with Cayenne pepper (C) indicates that there is a problem in terms of homogeneity and smoothness in the sample. This problem may be the other reason for the difference in L^* , a^* , and b values of Cayenne pepper added samples. There is no statistical difference between texture scores of A (ayran with purslane and Cayenne pepper) and

D (plain ayran). Taste values of samples containing purslane were found similar according to statistical analysis. Plain ayran received the highest score while other ayran types received different scores by panelists when the general acceptability was evaluated (Figure 1).

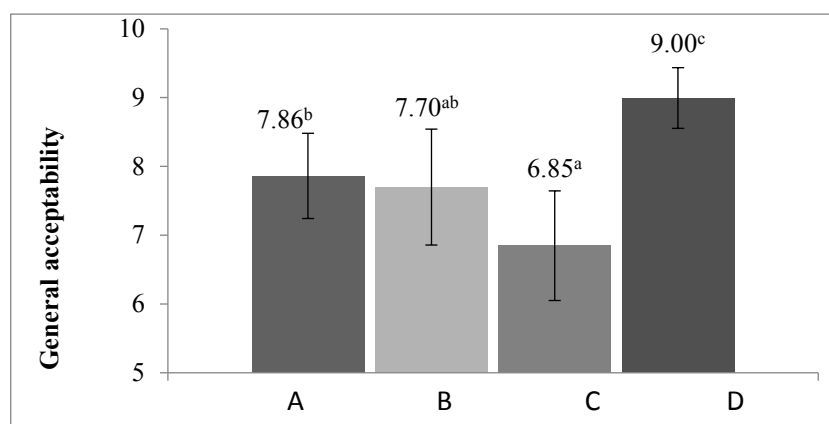


Figure 1. General acceptability results of ayran samples (Values with different superscripts letters on the bars indicate significant differences ($p < 0.05$)).

Quality characteristics including flavor and textural properties are also directly associated with the microbial load. The content of viable microflora and its development is determining factor for the quality and shelf life of dairy products. Types of microorganisms may be increased either by contamination or by the growth of the microorganisms already present (Cardak and Yilmaz, 2011). Lactic acid bacteria are the most common group of microorganisms in those products. LAB fabricates lactic acid using lactose and can grow at extremely high acid concentrations (Kucukoner et al., 2006). Levels of LAB ranged from 7.00 to 8.04 log cfu mL⁻¹ for studied samples (Table 5). Significant differences were found between microbial analysis results of herby ayrans and control sample. The LAB counts in herby ayrans were significantly higher than for plain ayran ($P < 0.05$). There are studies that specifically addressed the plants as a rich source of functional nutrients and prebiotic substances (Joung et al., 2016). Since those substances enhanced the metabolic activities and counts of yogurt bacteria, the pH was decreased by the production of organic acids in fermentation process (Amirdivani and Baba, 2011). Thus, this result may be evaluated as an evidence of the positive effect of purslane and/or Cayenne pepper towards the counts of traditional yogurt microflora. As it was also expected, traditional drinking yogurts have a higher microbial load than plain ayran. The mold and yeast (MY) levels in the samples were high and varied from 5.25 to 6.98 log cfu mL⁻¹. *E. coli* and coliform bacteria were detected in any of the four drinking yogurt. Same maximum range of microbiological values for plain ayran collected from Aydin, Turkey were reported by Cardak and Yilmaz (2011). Kucukoner et al. (2006) found lower values for LAB, TMAB, and yeast and mold in herby cacik. Those authors have also reported that the higher numbers of the mold and yeast may originate from the added herbs. This statement can be accepted for plain ayran (D) and purslane and

Cayenne pepper added samples (A). However, it was found that plain ayran (D) have the higher mold and yeast loads than ayran with purslane (B) and Cayenne pepper (C). Therefore, there is need for the detailed knowledge on the competition and adaptation of LAB, yeast and molds in Puturge ayran fermentation.

Table 5. Lactic acid bacterial counts, total mesophilic aerobic bacterial counts and mold and yeast counts of ayran samples

Sample	Microbial counts (Log cfu mL ⁻¹)			
	Lactobacilli	Lactococci	TMAB	MY
A	7.70±0.14 ^b	7.55±0.21 ^b	8.39±0.14 ^{bc}	6.98±0.19 ^c
B	8.04±0.28 ^b	8.00±0.04 ^c	8.10±0.29 ^{ab}	5.28±0.22 ^a
C	8.03±0.36 ^b	7.94±0.17 ^c	8.58±0.14 ^c	5.25±0.04 ^a
D	7.00±0.02 ^a	7.38±0.08 ^a	8.00±0.05 ^a	6.00±0.02 ^b

* Different superscripts letters (a–c) in the same column represent significant differences between means (p<0.05).

4. Conclusion

Lately, food products at remained regional level are well-perceived and demanded. One of the traditional products, Puturge ayran, was researched in terms of some physicochemical, microbiological and sensory characteristics. The results are demonstrated that Puturge ayran has potential in terms of consumer attitude. It is thought that rheological characteristics and shelf life of this product should also be studied. Detailed investigations, further studies and advertising are vital for awakening food producers' interest and providing added value to Malatya's Puturge ayran. To reveal the changes occurring in product characteristics during the fermentation period would be thus of interest.

Acknowledgments

The authors would like to give special thanks to the Puturge Food, Agriculture and Livestock District Direction, Malatya, Turkey who assisted with the production of samples. Some part of this article was presented as a poster presentation in International Symposium on Medicinal, Aromatic and Dye Plants, Malatya.

Contribution of the Authors

The 1st, 2nd and 3rd authors contributed 75% equal in total and the 4th author 10% and the 5th author 15% contributed.

Disclosure Statement

No potential conflict of interest was reported by the authors

Research and Publication Ethics Statement

Research and publication ethics were followed in the study.

References

- Akcay F., Besir A., Yazici F. (2020). Effect of Cayenne Pepper Addition On Physicochemical, Microbiological and Sensory Properties of Drinkable Yoghurt-Ayran. *Acta Universitatis Cibinensis, Series E: Food Technology*, 24(1), pp. 79-87.
- Altug T., Elmacı, Y. (2011). Gıdalarda Duyusal Değerlendirme, Sidas Medya, İzmir, Türkiye.
- Amirdivani, S., Baba, A. S. (2011). Changes in yogurt fermentation characteristics, and antioxidant potential and in vitro inhibition of angiotensin-1 converting enzyme upon the inclusion of peppermint, dill and basil. *LWT-Food Science and Technology*, 44(6), pp. 1458-1464.
- Anli T., Sezgin E., Enel E., Benli M. (2013). The effect of transglutaminase on some physicochemical and sensory properties of the Turkish drinking yogurt Ayran. *International Journal of Dairy Technology*, 66, pp. 410–416.
- AOAC. (2005). Official methods of analysis of the association of official analytical chemists (18th ed.), Arlington, VA, The Association.
- Çardak A.D., Yılmaz M. (2011). Survey of the bacteriological quality of dairy products in the province of Aydın, Turkey. *Milchwissenschaft-Milk Science International*, 66(3), pp. 304-306.
- Cetin B., Atik A., Karasu S. (2014). Kırklareli’nde Üretilen Yoğurt ve Ayranların Fizikokimyasal ve Mikrobiyolojik Kalitesi. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 12(2), pp. 57-60.
- Downes, F. P., Ito, K. (2001). Compendium of methods for the microbiological examination of foods, American Public Health Association, Washington, USA.
- Erkaya T., Başlar M., Şengül M., Ertugay M.F. (2015). Effect of thermosonication on physicochemical, microbiological and sensorial characteristics of ayran during storage. *Ultrasonics sonochemistry*, 23, pp. 406-412.
- Ertugay M.F., Baslar M., Sengul M., Sallan S. (2012). The effect of acoustic energy on viscosity and serum separation of traditional Ayran, a Turkish Yogurt Drink. *Gıda*, 37, pp. 253-257.
- Estrada, J. D., Boeneke, C., Bechtel, P., Sathivel, S. (2011). Developing a strawberry yogurt fortified with marine fish oil. *Journal of Dairy Science*, 94(12), pp. 5760-5769.
- Gharibzahedi S.M.T., Chronakis I.S. (2018). Crosslinking of milk proteins by microbial transglutaminase: utilization in functional yogurt products. *Food chemistry*, 245, pp. 620–632.
- Gursoy O., Yılmaz Y., Gokce O., Ertan K. (2016). Effect of ultrasound power on physicochemical and rheological properties of yogurt drink produced with thermosonicated milk. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 28(4), pp. 235-241.
- Janhoj T., Frost M.B., Ipsen R. (2008). Sensory and rheological characterization of acidified milk drinks. *Food Hydrocolloids*, 22 (5): 798-806.
- Joung, J. Y., Lee, J. Y., Ha, Y. S., Shin, Y. K., Kim, Y., Kim, S. H., Oh, N. S. (2016). Enhanced microbial, functional and sensory properties of herbal yogurt fermented with Korean traditional plant extracts. *Korean journal for food science of animal resources*, 36(1), pp. 90-99.
- Karaaslan, M., Ozden, M., Vardin, H., Turkoglu, H. (2011). Phenolic fortification of yogurt using grape and callus extracts. *LWT-Food Science and Technology*, 44(4), pp. 1065-1072.
- Karim M., Alimi M., Shokoohi S., Fazeli F. (2017). Effect of long-chain inulin and modified starch on the physicochemical and rheological properties of doogh (Iranian yogurt drink). *Acta Alimentaria*, 46(1), pp. 51-60.

- Kiani H., Mousavi S.M.A., Emam-Djomeh Z. (2008). Rheological properties of Iranian yogurt drink. *Doogh, International Journal of Dairy Science*, 3(2), pp. 71-78.
- Köksoy A., Kılıç M. (2003). Effects of water and salt level on rheological properties of ayran, a Turkish yogurt drink. *International Dairy Journal*, 13(10), pp. 835-839.
- Kucukoner E., Tarakci Z., Sagdic O. (2006). Physicochemical and microbiological characteristics and mineral content of herby cacik, a traditional Turkish dairy product. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(2), pp. 333-338.
- Laurent M.A., Boulenguer P. (2003). Stabilization mechanism of acid dairy drinks (ADD) induced by pectin. *Food Hydrocolloids*, 17(4), pp. 445-454.
- Ozdemir U., Kilic M. (2004). Influence of fermentation conditions on rheological properties and serum separation of ayran. *Journal of texture studies*, 35(4), pp. 415-428.
- Riener J., Noci F., Cronin D.A., Morgan D.J., Lyng J.G. (2009). The effect of thermosonication of milk on selected physicochemical and microstructural properties of yogurt gels during fermentation. *Food Chemistry*, 114(3), pp. 905-911.
- Shirkhani M., Madadlou A., Khosrowshahi A. (2015). Enzymatic modification to stabilize the fermented milk drink. *Doogh, Journal of Texture Studies*, 46(1), pp. 22-33.
- TFC. (2009). Turkish Food Codex, fermented milk products. Turkish Food Codex Regulations, Regulation No: 2009/25. Republic of Turkey Ministry of Food, Agriculture and Livestock, Ankara, Turkey.
- Tuna A., Ay B.H., Karakuş Ş. (2020). Integration of medicinal and aromatic plants in an urban landscape as a living heritage: an example in Malatya City (Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(8), pp. 1-16.

Landscape Design Project of Historical Yedikule Gardens (Istanbul)

Nurhan KOÇAN¹, Gökhan BALIK^{2*}

Abstract

Urban agriculture has been an important issue throughout the history as an economic and leisure time effort. Also urban agriculture has played an important role in increasing the quality of urban life in ecological terms by contributing to the urban green space system. Historical Yedikule Gardens was chosen as a study area in order to embody these important roles of urban agriculture on an example and incorporate it in today's experience. The study area has history of 1500 years in the borders of Istanbul Fatih District. This area is considered as one of the most basic examples of urban agriculture. People have been producing and selling vegetables and fruits in this area for hundreds of years. With this work, it was aimed to reorganize Historical Yedikule Farmland to increase the contribution of the area to the texture of the urban green area with its renewed landscape and to provide economic gain and hobby area to the city people while maintaining a past culture. In this context, the landscape design project of the study area was carried out within the scope of historical environmental protection and urban agriculture area regulation principles. In the result of the work it is seen that the area renewed as historical, cultural and economic values will be contribution to the users of and the city. The study can be an example of such similar areas in terms of urban green space system and community use.

Keywords: Urban agriculture, Urban green space, Open space, Landscape design, Historical Yedikule Gardens.

Tarihi Yedikule Bostanları (İstanbul) Peyzaj Tasarım Projesi

Öz

Kentsel tarım kent halkının gerek ekonomik gerekse bir serbest zaman uğraşısı olarak tarih boyunca önemini koruyan bir konu olmuştur. Bununla birlikte kentsel tarım, kentsel yeşil alan sistemine katkısı ile ekolojik anlamda kentsel yaşam kalitesinin artırılmasında önemli rol oynamıştır. Kentsel tarım alanlarının bu önemli rollerini bir örnek üzerinde somutlaştırmak ve günümüz yaşantısına dahil etmek amacıyla Tarihi Yedikule Bostanları çalışma alanı olarak seçilmiştir. Çalışma alanı İstanbul İli Fatih İlçesi sınırları içinde 1500 yıllık geçmişe sahip bir alandır. Bu alan kentsel tarımın en temel örneklerinden biri olarak kabul edilmektedir. İnsanlar yüzlerce yıl bu alanda sebze-meyve üretimi ve satışı yapmışlardır. Bu çalışmayla Tarihi Yedikule Bostanlarını yeniden düzenlemek, yenilenen çehresiyle alanın kentsel yeşil alan dokusuna katkısını artırmak, geçmiş bir kültürü devam ettiren kent halkına ekonomik kazanç ve hobi alanı kazandırmak hedeflenmiştir. Bu kapsamda tarihi çevre koruma ve kentsel tarım alanı düzenleme ilkeleri kapsamında çalışma alanının peyzaj tasarımı yapılmıştır. Çalışmanın tarihi, kültürel ve ekonomik değerleriyle yenilenen alana, alan kullanıcılarına ve kente katkısı olacağı sonucuna varılmıştır. Çalışma buna benzer alanların kentsel yeşil alan sistemi ve toplum kullanımına kazandırılması yönünde örnek olabilecek niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Kentsel tarım, Kentsel yeşil alan, Açık alan, Peyzaj tasarımı, Tarihi Yedikule Bostanları

¹Bartın University, Department of Landscape Architecture, Bartın, Turkey, nkocan@bartin.edu.tr

²Trakya University, Department of Landscape Architecture, Edirne, Turkey, gokhanbalik@trakya.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-9433-7007> ²<https://orcid.org/0000-0003-0155-6118>

1. Introduction

Urban agriculture is the total of agricultural activities in the city and its periphery involving production, distribution and marketing of food and other related products in the central areas of the metropolis (Steward et. al, 2007). Urban agriculture is applied in an integrated manner with the city throughout the history. In Garden city theory of Ebenezer Howard, 5/6 of the land is divided into agricultural activities (Howard, 1965). Howard often shows a city of urban and agriculture mix as the ideal city (TSKB, 2021). In 1922, with the proposal of Contemporary City, Le Corbusier divided the city into three different food production areas and proposed a model for management and control of the land (Le Courbusier, 1987). Despite that, urban agriculture continued to today.

Recently, within the concept of sustainable development; the protection and development of land and agriculture farm natural sources and the provision of food safety for health are among the important topics for sustainable communities. It is argued that urban agriculture should be supported because of its positive effects on economic, social and environmental dimensions (Ernwein, 2014). Activities such as the production, processing, selling, cooking and recycling of local food are economically beneficial for families, promoting social inclusion and adaptation and also manifesting the cultural aspects of nutrition (TSKB, 2021). The research conducted by various organizations, such as WHO, FAO, UNICEF and APA in recent years, show that urban agriculture provides a healthy and financially affordable food for low-income families and individuals, particularly those with limited access to food by increasing accessibility to fresh vegetables and fruits. Urban agriculture also creates social awareness through health programs and raises awareness in nutrition issues (FAO, 1996; Bellows et. al., 2004).

Urban agriculture has a therapeutic value. In this category, it is beneficial for educational programs for special groups such as children, teenagers, adults, homeless or criminals (Hodgson et. al., 2011). Urban agriculture is an alternative in terms of reusing vacant land by providing mutual responsibility, trust, sharing, peace and friendship and social development therefore, reducing the risks that are endangering society such as crime processing and illegal garbage accumulation (Kaufman and Bailkey, 2000; Bellows et al., 2004; Lyson, 2005; Veenhuizen, 2006; Teig et al., 2009).

Urban agriculture can contribute to productive restoration of polluted lands especially in terms of environmental management. By means of the increased vegetation coverage, urban agriculture contributes to the reduction of rainwater runoff and air pollution, increasing urban biodiversity and helping to protect species and integrate urban green areas (Kaufman and Bailkey, 2000; Veenhuizen, 2006).

The urban agriculture is based on place, ecological sensitivity, economic efficiency, social integration and confidence in food production (Table 1), (TSKB, 2021).

Table 1: Urban agriculture typologies (APA, 2007; TSKB, 2021).

CATEGORY	SPECIES	EXPLANATION
NON-COMMERCIAL	Special Gates	The activity of food production or personal work in front or back garden, roof, balcony, wall edge, glass edge and basement of single or multi family residence. Crops are generally used for personal consumption.
	Community Gardens	Gardens for producing food and ornamental plants in small or medium sized residential areas are adjoining or discrete parcels. They are cultivated and managed by groups of people on public or private lands.
	Corporate Gardens	Small, medium or large food production, ornamental plant garden or fruit garden. The institution or workplace on the premises of private or publicly owned institutions manages them. They are for educational, therapeutic or public service purposes. The products are for donation and personal consumption.
	Display Gardens	Local governments, institutions or businesses for demonstration in private or public spaces build small-scale food production gardens. Crops are generally produced for donation.
	Edible Landscape	In residential, commercial and mixed-use areas. Landscape objects and agricultural products can generally be consumed by visitors.
	Do-it-yourself Gardens	Unauthorized activities by people or groups to raise food production or ornamental plants in abandoned or vacant areas. Agricultural products usually revitalize the area.
	Allotment gardens	Made for personal uses in small size private gardens, plots, parks or fences. The agricultural products are for personal consumption, education or donation.
COMMERCIAL	Market Oriented Agriculture	Food production for trade or cultivation of ornamental plants, beekeeping, aquaculture and animal husbandry are carried out In private or public places, using various production techniques such as soil, landless, container, etc.,. The markets or stores sell the grown plants in the field.
	City Farm	Ornamental plants, beekeeping, aquaculture and animal husbandry are the activities in addition to food production. The farms are to trade on a larger scale than market farms. Contain grounded, soilless, container and hydroponic breeding systems. Agricultural products are usually sold in farms or on non-farm countertops, markets or in stores.

In recent years, industrialization has led to an increase in the inner-urban land values, the affordability of agriculture for low budgets, as well as the allocation of activities in urbans with higher economic incentives. Even in the densest areas of metropolitans, there are potential areas for a wide variety of urban agriculture activities but agricultural habits have been lost in these areas. Urban agriculture is a valuable effective planning and design tool and it is also an innovative approach from economic, ecological and social aspects. This includes the inclusion of a green system for the

protection of urban farming areas and developing the allotment gardens, etc. for recreational purposes by converting into activity areas (Gorgolewski et al., 2011).

Historical Yedikule Gardens is a case study area in order to embody the above-mentioned important roles of urban agriculture on an example and incorporate it in a current experience. The case study area has history of 1500 years in the borders of Istanbul Fatih District. This area is one of the most basic examples of urban agriculture. People have been producing and selling vegetables and fruits in this area for hundreds of years. Our aim in this paper is to reorganize Historical Yedikule Gardens: 1. To increase the user population of the case study area and adding it to the texture of the urban green space, 2. To provide economical income and maintain the past culture with allotment gardens and other activities. In this context, the landscape design project of the study area was carried out within the scope of historical environmental protection and urban agriculture area regulation principles.

2. Materials and Methods

Historical Yedikule Gardens as the case study area, is one of the neighborhoods of Fatih District of Istanbul. The population of Fatih District is 417.285 in 2016 (URL1). Yedikule is an old Greek neighborhood located on the shores of Marmara Sea between Kocamustafapaşa and Zeytinburnu's Kazlıçeşme districts of Fatih. Its name comes from the seven towers of the city walls surrounding the historical peninsula. The Historical Yedikule Gardens is located in the the conservation zone of city walls of Istanbul that was built during the Byzantine period with a history of more than 1500 years. The Gardens are also in UNESCO World Heritage List (Arkitera, 2016).

Yedikule Gardens is a part of the urban culture and the first urban agriculture area in history of Istanbul (Figure 1, 2).



Figure 1. The location of the Yedikule Gardens (Wikipedia, 2021; Google Earth, 2021).

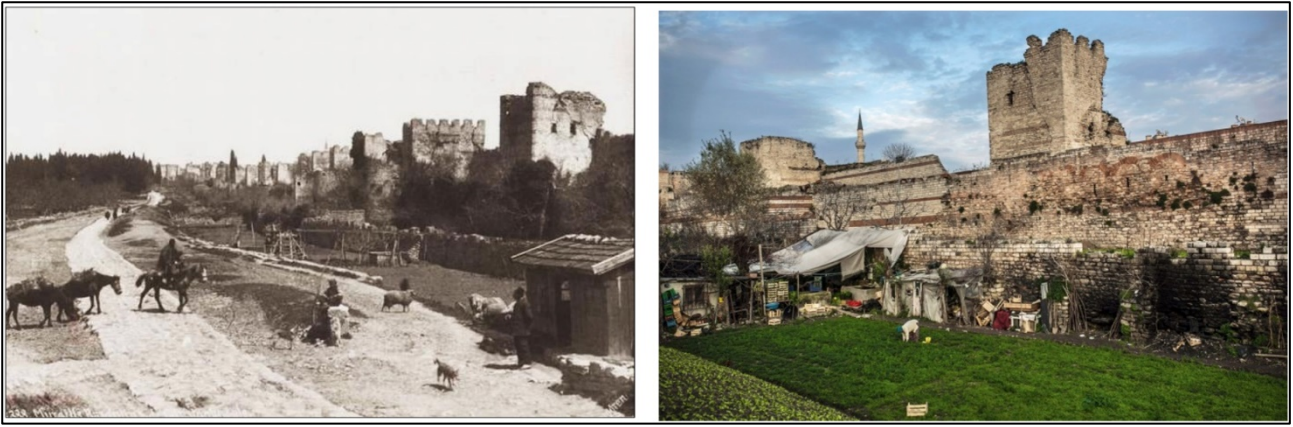


Figure 2. The old (1920) and new appearance of the Historical Yedikule Gardens (Baser and Esbah Tuncay, 2010; Atlas Magazine, 2016).

The history of the circumscribing the wall dates back to the 18th century. Alexander Van Millingen wrote in a book in 1899 that the Turks filled the alongside of the walls with agricultural areas in time after the conquest of Istanbul. The gardens in the country are located on the full agricultural area. For this reason, the history of the lands began during the Ottoman period (Arkitera, 2016). In Yedikule Gardens, the pools, wells and booster rooms are the structures from the beginning of the 18th century. At that time, the city walls and fortifications were very important for the defense of the city (TSKB, 2021).

In addition to exceptional conditions, there is no construction on the streets along the city wall. Yedikule Gardens has been in the center of Istanbul for centuries for meeting the needs of the city for green space and agricultural production/vegetables. In the Ottoman period, agricultural production was allowed alongside the city wall (Arkitera, 2016). Many plants such as peppermint, parsley, curly salad, lettuce, leek, red pepper, white cabbage, tomato, pepper, eggplant grow in Yedikule Gardens.

In the case study area, the land use data, historical and recent data and observations were evaluated for survey and analyses. After the analyses, the landscape project was designed within the scope of historical environmental protection and design principles of the urban agriculture areas.

In this paper, the cultural values of the city, such as the historical past of the area, as well as the natural values of the city, its location, natural vegetation were evaluated during the survey phase of the project. The design baselines of the project were created with hand-drawings. AutoCAD and Sketch Up computer software were used for project presentations and 3d images (Figure 3).

In this context, items such as open, semi-open living and resting areas, fruit and vegetable gardens, promenades, basic requirement areas such as buffets, WCs, parking lots, exhibition areas, assembly areas were added to the project. The historical and cultural structure, natural features of the area, basic needs of visitors and similar projects were effective in determining the program units.

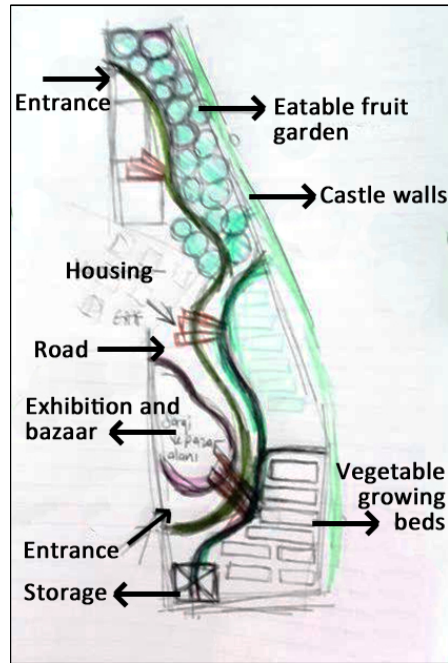


Figure 3. The landscape design project formation phases of Historical Yedikule Gardens

3. Results and Discussion

The Purpose and Goal of the Yedikule Gardens Design Project

The purpose and goal of the suggested project is to renew the area that has 1500 years of history and to combine modern and historical forms, ideas and concepts within the respect to the historical environmental protection and regulatory principles. With this project, people will have the opportunity to experience activities such as recreation in the urban environment while experiencing the historical side of Yedikule Gardens at the same time.

Concept: Cultural Recycling

Despite the negative effects of the residential development, the ecologically insensitive uses and the incorrectly planned projects, the case study area is desired to recover from the effects of past mistakes with this project. With the concept of "Cultural Recycling", it is underlined that the area was once a horticulture and returnable value to its historical use. With this project, it is clear that the green areas which existed long before and were removed from the master plan can be recovered. Besides, the past culture of urban agriculture and social evolvment can be revitalized. In order to save the urban areas that are devaluing, new cultural, social and economic functions need to be reestablished. Cultural functions are appropriate choices for these culturally important areas (Tatlican, 2006).

The Planning Decisions

The planning decisions are:

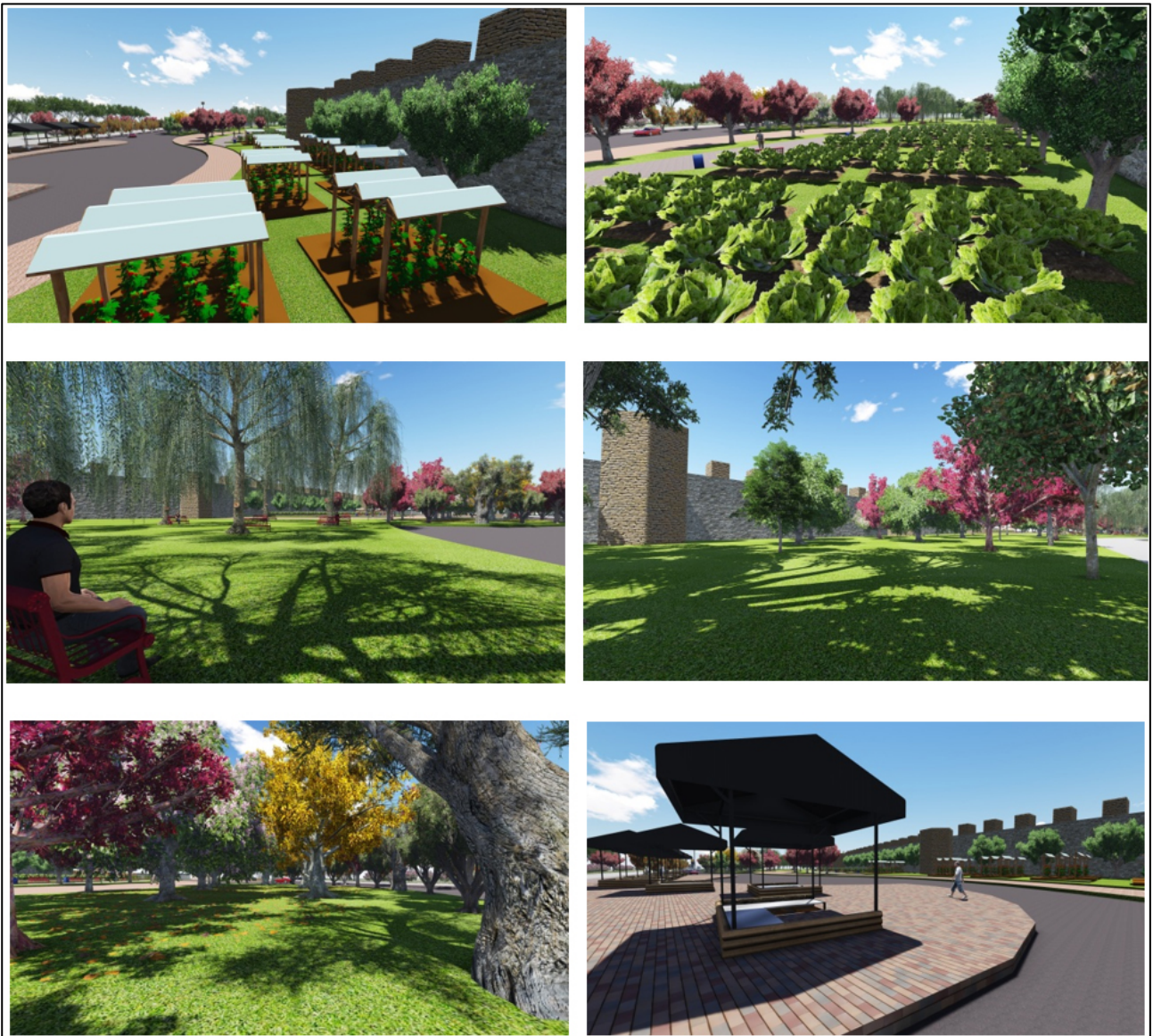
- Identifying areas that are sensitive to natural and environmental values within the conserve-use balance,
- Determining the potential of the user,
- Planning appropriately for ecological and economical agriculture,
- Ensuring the sustainability of urban agriculture,
- Restoring historical identity, to pass it on to future generations,
- Protecting and integrating with historical walls,
- Reconciling the open green areas around the area for urban green connections.

The Design Principles

- Designing with the combination of modern lines and historical context.
- The usage of the area was designed with consideration for compatibility with the historical walls.
 - Easy-to-maintain species have been selected for plant species to be used.
 - The design is considered in harmony with the concept up to the vegetable and structural elements.
 - The sales points of vegetables and fruits were renovated with physical appearance and restored to standard measures.
 - Buildings to be used as depots have been considered.
 - The Drainage and irrigation systems should not damage the infrastructure of the historical walls.
 - Appropriate urban equipments and furnitures are suggested for user potential (Figure 4).

Suggested Plants for the Fruit Garden

<i>Cydonia oblonga</i>	<i>Diospyros kaki</i>	<i>Malus communis</i>	<i>Morus alba</i>
<i>Morus nigra</i>	<i>Pyrus communis</i>	<i>Prunus avium</i>	<i>Prunus cerasifera</i>
<i>Prunus cerasus</i>	<i>Prunus domestica</i>	<i>Prunus spinosa</i>	<i>Ribes uva-crispa</i>

Suggested Plants for the Aromatic Garden*Eucalyptus sp.**Laurus nobilis**Lavandula sp.**Ocimum basilicum**Rosa sp.**Rosmanirus officinalis**Salvia officinalis**Thymus sp.****Other Suggested Plants****Acer palmatum**Aesculus hippocastanum**Albizzia julibrissin**Carpinus betulus**Cercis siliquastrum**Quercus robur**Salix babylonica**Tilia cordata***Figure 4.** 3d visual samples of Historical Yedikule Gardens landscape project

The primary goal of planners and designers' for nature and society is to consider the most consistent and most productive forms of the natural environment. The protection of an optimal combination of ecological and aesthetic use of land and to provide ecological and landscape diversity are necessary ways for the social, economic and ecological assets in planning and design (Van der Ryn, 1996). The strategies of our method aims to enhance the social, cultural, economic and ecological assets of Yedikule Gardens and the surrounding area. Besides, if implemented, this can be a pilot project to be a first example for other historical cities of Turkey.

The proposals in this paper are suitable with the urban agriculture strategies of Danube Transnational Programme (Buic et al., 2017). In the action plan guidelines of Danube Transnational Programme, the participatory planning is considered important as the system carries on and develops with social bonds and volunteering. In our project, we did not have time or resources for other disciplines to join or for public participation. The views of other disciplines and public participation have the potential to open up new and better solutions and dimensions.

4. Conclusion

A design project of Historical Yedikule Gardens has the potential of re-creating the spirit of place and culture. Besides, it can provide a physical and spiritual renewal for the city people that lost the contact with the nature at the age of technology. Many young people do not know the value of their cultural heritage. Many people living in the cities have the habit of eating processed foods than eating natural vegetables and fruits. Historical, physical, social and economic history of the gardens will at least partially renew and alleviate some negativities on their sides. In this respect, the provision of necessary education and infrastructure facilities in health, nutrition and culture issues by governments and non-governmental organizations has an important role.

It will be possible to reduce the environmental problems faced by urban areas with urban farming practices and to make agriculture production sustainable by protecting agricultural lands. Thus, sustainable cities that can self-feed while providing food sanitation and security in cities will also provide income security by creating employment with economic contributions.

Landscape designs are effective in protecting the natural and cultural values of the area where they are applied in. They provide maintaining the usage and sustainability of the area. They prevent damaging the area from unsuitable use of nature areas. They have many positive effects on the visitors and the locals. Especially in big cities, it is important to create such areas for people who do not have enough green space and are disconnected from nature. Improving and continuing the existing ones they provide many benefit. In recent years, access to organic vegetables and fruits has become an issue that many people pay attention to. This consciousness, which has been brought to children and

young people from earlier by touching and seeing in such environments in the city. Many people from young generation does not know neither the vegetable or fruit plants nor the effort and culture of local farming and selling. Thus healthy food and healthy environmental approaches to become the basis. With this aspect, this paper aims to be a reference in such means.

Authors' Contributions

Assoc. Prof. Dr. Nurhan Koçan did most of the work. Dr. Gökhan Balık edited and corrected the paper.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- American Planning Association (APA) (2007). *Policy Guide on Community and Regional Food Planning*. Retrieved: September 17, 2011, from www.planning.org/policy/guides/adopted/food.htm
- Arkitera (2016, January 25). *Yedikule Bostanları: Bostancılar Tedirgin, Uzmanlar Uyarıyor*. Retrieved: August 26, 2019, from <https://www.arkitera.com/haber/yedikule-bostanlari-bostancilar-tedirgin-uzmanlar-uyariyor/>
- Atlas Magazine (2016, January 15). *Yedikule Bostanları; Mirasın Talanı*. Retrieved: August 26, 2019, from <https://www.atlasdergisi.com/gundem/yedikule-bostanlari-mirasin-talani-2.html>
- Baser, B. and Esbah Tuncay, H. (2010). *Understanding the Spatial and Historical Characteristics of Agricultural Landscapes in Istanbul*. ITU J Faculty Arch. 2010; 7(2): 106-120.
- Bellows, A.C., Brown, K. and Smit, J. (2004). *Health Benefits of Urban Agriculture, Community Food Security Coalition, The North American Urban and Peri-Urban Agriculture Alliance*, 13.09.2011, from http://www.foodsecurity.org/NAUPAA_description_Nov_2007.pdf
- Buic, M., Cunk, K., Kozina, J., Kumer, P., Kozlan, A., Lintzmeyer, F., Luccarelli, A., Istenic, S. P., Schwarz, C., Straus, M., Szalok, M., Vacokova, L., Hribar, M. S., Kladnik, D., Tiran, J. and Zamfira, R. (2017). *Approaching urban agriculture as a social innovation: Guidelines for the development and implementation of an action plan*. Association for Culture and Education PiNA, Interreg, Danube Transnational Programme, AgriGo4Cities, 62, Koper.
- Ernwein, M. (2014). *Framing Urban Gardening and Agriculture: On Space, Scale and The Public*, Geoforum, Vol. 56, pp.77–86.
- FAO (1996). *Urban agriculture: An oximoron? In The state of food and agriculture*, Food and Agriculture Organization, Rome, 43-57.
- Google Earth. (2021, April 07). *The Satellite View of Yedikule Gardens*, Retrieved: 07.04.2021.
- Gorgolewski, M., Komisar, J. and Nasr, J. (2011). *Carrot City Creating Places for Urban Agriculture*, Random House, Inc., NY.

- Hodgson, K., Campbell, M.C. and Bailkey, M. (2011). *Urban Agriculture: Growing Healthy, Sustainable Places*, American Planning Association, Planning Advisory Service Report, 563, Chicago, IL.
- Howard, E. (1965). *Garden Cities of To-Morrow*, Cambridge, Mass., M.I.T. Press.
- Kaufman, J. and Bailkey, M. (2000). *Farming Inside Cities: Entrepreneurial Urban Agriculture in the United States*, Lincoln Institute of Land Policy Working Paper, 14.03.2011, from www.lincolnist.edu/pubs/dl/95_Kaufmanbaikey00.pdf.
- Le Courbusier, (1987). *The City of To-Morrow and Its Planning*, New York, Dover Publications.
- Lyson, T.A. (2005). *Civic Agriculture and Community Problem Solving*, *Culture and Agriculture*, 27(2), 92-98.
- Steward, C., Schiavoni, C., Mann, P., Chrisma, S. (2007). *Fueling Disaster: A Community Food Security Perspective on Agrofuels*, A report by the Community Food Security Coalition International Links Committee, August 30, 2019, from http://foodsecurity.org/Fueling_Disaster.pdf
- Tatlıcan, G. (2006). *Kentsel koruma alanlarının yeşiltilmesinde kültürel yatırımların önemi*, İstanbul Fener ve Balat Semtleri örneği, unpublished master thesis, Mimar Sinan Fine Arts University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, İstanbul, 153.
- Teig, E., Amulya, J., Bardwell, L., Buchenau, M., Marshall, J. A. and Litt, J.S. (2009). *Collective Efficacy in Denver, Colorado: Strengthening Neighborhoods and Health through Community Gardens*, *Health & Place*, 15(4), 1115-22.
- TSKB (2021, April 12). *Kent topraklarının tarımsal amaçlı kullanımı: Kentsel Tarım*. Turkish Healthy Cities Association. Retrieved: April 12, 2021, from <http://www.skb.gov.tr/kent-topraklarinin-tarimsal-amacli-kullanimi-kentsel-tarim-s1238k/>
- URL1 (2021, May 03). Fatih. Retrieved: May 03, 2020, from <https://tr.wikipedia.org/wiki/Fatih>
- Van der Ryn, S., Cowan, S., *Ecological Design*, Island Pres, 202 p., California, 1996.
- Veenhuizen, R.V. (2006) *Cities Farming for the Future: Urban Agriculture for Green and Productive Cities*, Silang, Cavite (Philippines), International Institute of Rurel Reconstruction and ETC Urban Agriculture, 05.08.2011, www.idrc.ca/openebook/216-3.
- Wikipedia (2021, 03 05). İstanbul Fatih ilçesinin konumu. Retrieved: May 03, 2021, from https://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87apa,_Fatih#/media/Dosya:Istanbul_location_Fatih.svg.

Investigation of Pozzolanic Activity Indexes of Pasinler Obsidian and Zinc Slag

Metehan ARDAHANLI^{1*}, Meral OLTULU²

Abstract

Pozzolanes are mineral additives that have been widely used in concrete production recently. The main purposes of pozzolana additives used in concrete are to provide economy and improve various properties of concrete. In this study, obsidian mineral which located in Pasinler District of Erzurum Province and has high amount of reserves in the world with high silica content, and zinc slag which occurring during the production of zinc metal, in the metal industry mainly in Turkey and high production capacity in the world, pozzolanic properties has been investigated. For the pozzolanic activity test, mortar samples were produced by using 5, 10, 15, 20 and 25% obsidian; 2.5, 5, 7.5 and 10% zinc slag instead of cement. Samples produced for the determination of pozzolanic activity index were kept at 7 and 28-days standard cure. At the end of the curing period, pozzolanic activity indexes were determined on the basis of compressive strength. As a result of the pozzolanic activity test, the highest pozzolanic activity value was obtained at the rate of 15% for obsidian and 5% for zinc slag. When the results are examined, it is determined that both materials can be used as pozzolan instead of cement.

Keywords: Obsidian, Zing slag, Pozzolanic activity index, Compressive strength.

Pasinler Obsidiyeni ve Çinko Cürufunun Puzolanik Aktivite İndekslerinin İncelenmesi

Öz

Puzolanlar son zamanlarda beton üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan mineral katkı maddeleridir. Betonda kullanılan puzolan katkılarının temel amaçları; ekonomiklik sağlamak ve betonun çeşitli özelliklerini iyileştirmektir. Bu çalışmada yüksek silis içerikli dünyada yüksek miktarda rezervi olan ve Erzurum İli Pasinler İlçesi'nde de bulunan obsidiyen minerali ile metal endüstrisinde başta Türkiye olmak üzere tüm dünyada üretim kapasitesinin yüksek olduğu çinko metalinin üretimi sırasında meydana gelen çinko cürufunun, puzolanik özellikleri incelenmiştir. Puzolanik aktivite deneyi için çimento yerine %5, 10, 15, 20 ve 25 oranlarında obsidiyen; %2.5, 5, 7.5 ve 10 oranlarında çinko cürufu kullanılarak harç numuneler üretilmiştir. Puzolanik aktivite indeksinin belirlenmesi için üretilen numuneler 7 ve 28 gün standart kürde tutulmuştur. Kür süresi sonunda basınç dayanımını esasına göre puzolanik aktivite indeksleri belirlenmiştir. Puzolanik aktivite deneyi sonucunda en yüksek puzolanik aktivite değeri obsidiyen için %15 ve çinko cürufu için %5 oranında elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde her iki malzemeninde çimento yerine puzolan olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Obsidiyen, Çinko cürufu, Puzolanik aktivite indeksi, Basınç dayanımı.

¹Erzurum Technical University, Civil Engineering Department and Faculty of Engineering and Architecture, Erzurum, Turkey, metehan.ardahanli@erzurum.edu.tr

²Atatürk University, Civil Engineering Department and Faculty of Engineering Erzurum, Turkey, mroltulu@atauni.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-8091-2792>

²<https://orcid.org/0000-0002-3779-6888>

1. Introduction

Pozzolanes are divided into 2 main parts; natural pozzolans; volcanic ash, tuff, diatomaceous earth and similar materials containing the residues of siliceous algae called diatoms, and some clays that have been fired up to a certain temperature are included in this class. Artificial pozzolanes that emerge as a by-product during industrial production such as fly ash, granulated blast furnace slag and silica fume, rice husk ash (Erdoğan and Erdoğan, 2007). Artificial pozzolans such as fly ash, silica fume and blast furnace slag, which take up space in nature as waste products, are widely used in concrete production (Ardahanlı et al., 2021; Bascetin et al., 2021; Alameri et al., 2020; Bascetin et al., 2020; Ardahanlı et al., 2019; Alameri et al., 2019; Şahin et al., 2019; Wang et al., 2017; Nowak, 2014; Wong and Razak, 2005; Siddique, 2004).

Pozzolanes; improve workability, mechanical properties and various durability properties, reduce the heat of hydration, and reduce the cost. In addition, they can increase the water requirement, reduce the hardening and strength gain velocity. In general, the materials that are classified as natural and artificial pozzolan and the materials that are specified in their definition (SiO_2 , Al_2O_3) are carried out in studies to determine whether they show pozzolanic properties.

When portland pozzolanic cements obtained by pozzolanes added to Portland cement come into contact with water, the portland cement begins to hydration reaction and calcium silicates form calcium silica hydrate gels that provide strength in the cement and calcium hydroxide as a by-product. The pozzolanic mineral additive reacts with calcium hydroxide, the hydration product of Portland cement, to form calcium silica hydrate gels, which are the main component of strength (Erdoğan and Erdoğan, 2007). Thus, pozzolans can affect strength early or in the long term, depending on the silica content they contain (Ardahanlı et al., 2021; Bascetin et al., 2021; Wang et al., 2017; Nowak, 2014; Tohumcu et al., 2013).

Pozzolanic activity index concept used for pozzolan; it is the ratio of the compressive strength of the mortar sample produced by substituting pozzolan in certain proportions in accordance with the standards to the compressive strength of the mortar without pozzolan. The pozzolanic activity index can be compared with the type and ratio of pozzolan. When the standards of the commonly used pozzolan are examined; according to TS EN 450-1 (2013) standard, in order for fly ash to be used as pozzolan, 28-day pozzolanic activity index should be minimum 75%, 90-day pozzolanic activity index should be at least 85%, whereas according to TS EN 15167-1 (2006) standard for the blast furnace slag to be used as a pozzolan, a 7-day pozzolanic activity index should be a minimum of 45% and a 28-day pozzolanic activity index should be a minimum of 70%.

The materials used as pozzolan can be volcanic natural pozzolan and artificial pozzolan (Mouli and Khelafi, 2008; Moropoulou et al., 2004). Obsidian stone is a natural volcanic origin stone

containing high silica with a translucent structural appearance and glassy luster. In Turkey Rize İkizdere region pozzolanic using 25% obsidian instead of cement activity index 7-day % 77.48 28-day % 90.41, and the 90-day % 95.68 is (Kaya and Ustabaşı, 2019) 40% obsidian from this region comparing the compressive strength of mortars obtained by using mortars instead of cement and using blast furnace slag and fly ash at the same rate, after 28-days of curing, it was determined that obsidian increased its strength more than fly ash (Ustabaş and Ömür, 2019).

The carbon dioxide and carbon monoxide gases mixed into the nature during the emergence of zinc slags, whose silica ratio is close to the ratio of cement, can adversely affect both our health and air. Also recovery provided can not be increased once the storage costs of zinc slag, the store emerged as an additional expense to the factory where the production (landfill) costs at the per tonne of 7-10 USA dollars (USD) finding, if the adequate storage of non-factory plant that cost up to 20 USD When considered as hazardous wastes while rising, this cost increases by approximately 140 USD per ton and reaches up to 100-150 USD (Bakar, 2005). For this reason, it is of special importance to remove metallic slags from nature. Öztürk et al., (2018) concluded that the concretes obtained by using zinc slag instead of aggregate in different proportions are lightweight concrete samples that are equivalent to the standard concrete after 28-days of curing, Aslan et al., (2019) it was determined that the best compressive strengths of 10% were obtained at the end of the standard curing for 7, 14 and 28-days in the mortar samples by using zinc slag at 10%, 20% and 30% instead of cement.

While there are many different studies on artificial pozzolan in the literature, studies on obsidian and zinc slag are very limited. In this study, it was aimed to investigate the pozzolanic properties of the waste material, zinc slag, and the natural rock, obsidian, as well as to provide economy as these materials can be used as cement substitutes in concrete and to reduce the environmental pollution caused by zinc slag.

2. Materials and Methods

2.1. Material

In the study, CEM I 42.5 R type cement in accordance with TS EN 197-1 (2012) standard obtained from Erzurum Aşkale Cement Factory was used and the chemical properties of this cement type, Pasinler obsidian and zinc slag are given in Table 1.

Table 1. Chemical properties of CEM I 42,5 R type cement, obsidian and zing slag.

Content (%)	Cement	Obsidian	Zing Slag
SiO ₂	18.10	77.3	16.10
Al ₂ O ₃	4.48	12.9	8.53
Fe ₂ O ₃	3.09	1.08	26.47
CaO	63.65	0.32	29.83
MgO	2.58	0.04	3.22
SO ₃	2.84	-	-
Loss of Ignition	3.9	-	11.10
Na ₂ O	0.21	3.94	-
K ₂ O	0.62	4.30	-
Na ₂ O+0.66K ₂ O	0.62	-	-
Cl	0.015	-	-
Immeasurable	0.52	-	-
Total	100	-	-
Free CaO	0.44	-	-
Unsolvable Residue	0.55	-	-

Standard CEN sand (Figure 1) was used in the mortar samples produced and obsidian stones were obtained from Pasinler District (Figure 2). Zinc slag Kayseri Çinkom A.Ş provided from the company.

**Figure 1.** CEN standard sand.

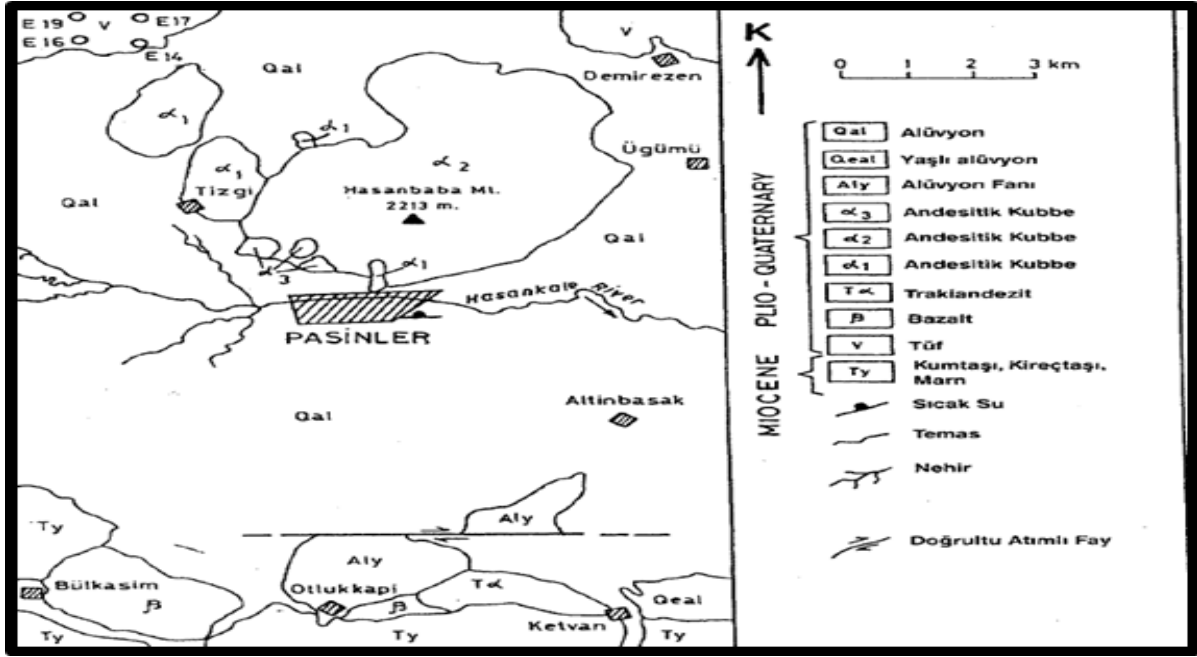


Figure 2. Obsidian map of Pasinler County (Bigazzi et al., 1997).

Main countries that extract Obsidian from the ground: Mexico, Scotland, America, Italy, Greece, Armenia and Turkey. In the reserve calculations made in relation to obsidians in Turkey, the amount of obsidian of 5.850.000 tons was revealed (Bilgin et al., 2012).

In Turkey, obsidian deposits in Eastern Anatolia Nemrut, Suphan, Tendurek and around Mount Ararat; it is found in different types and sizes around large young mountains such as Erciyes and Hasan Mountain in the Central Anatolia Region. In addition to these deposits, obsidian deposits were found around Rize, Bingöl, Erzurum, Erzincan, and between Ankara and Bolu (Ercan et al., 1990).

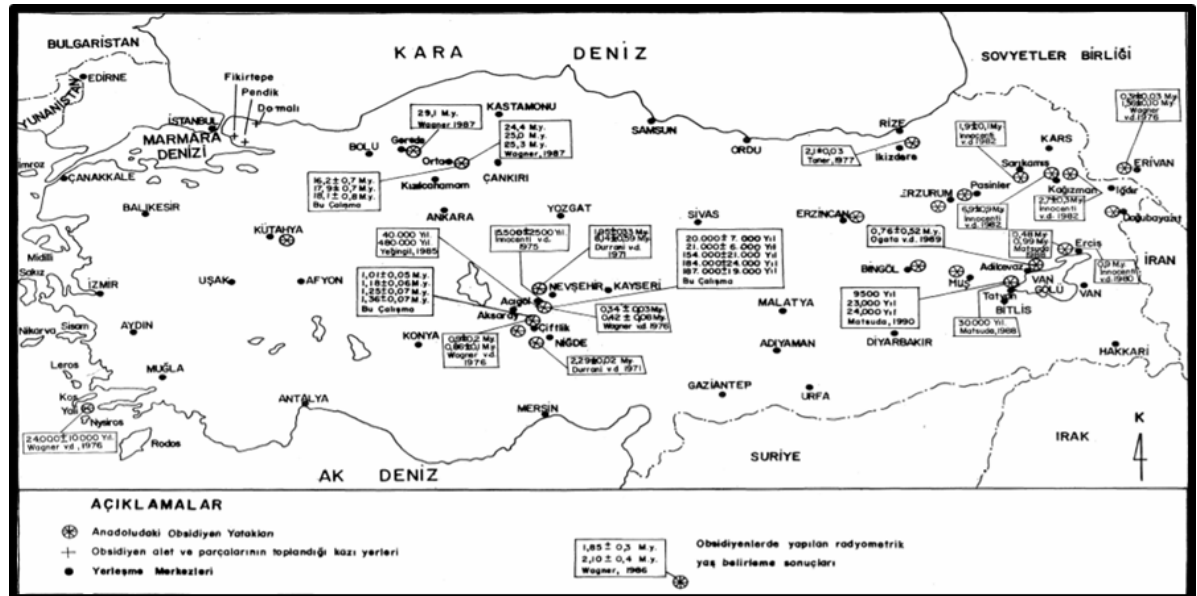


Figure 3. Obsidian deposit in Turkey (Ercan et al., 1990).

Turkey's geographic region having the largest area is taken into consideration when volcanic topography maps of Eastern Anatolia. This region is very rich in terms of obsidian presence as seen on the map in Figure 2 (Akköprü et al., 2017).

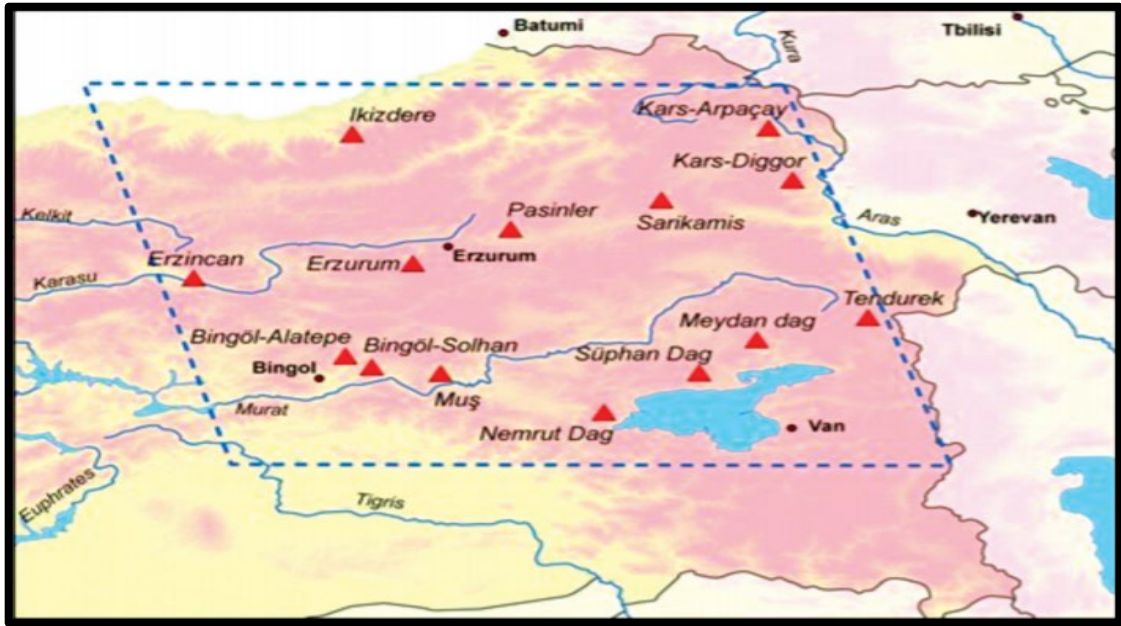


Figure 4. Eastern Anatolia Region obsidian resources (Akköprü et al., 2017).

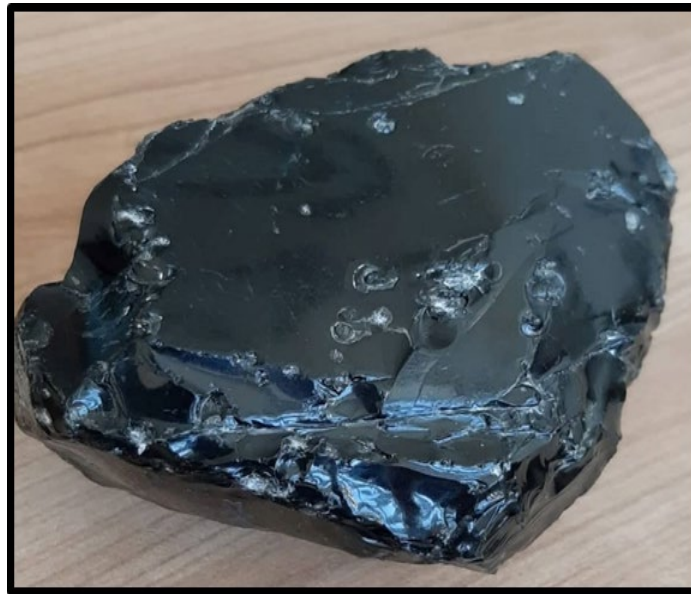


Figure 5. Pasinler obsidian.

After the Pasinler Obsidian was collected in natural environment, it was reduced to a micron size with the help of a crusher and a Los Angeles device.



Figure 6. Stages of obsidian preparation for the experiment.

About 200 million tons of zinc metal was found in the world, this amount is about 2.3 million tons of reserves in Turkey. USA, Canada, Australia, China are the countries with the most zinc reserves in the world. The production made from these zinc ore reserves is 8 million tons in the world, and the amount of waste material zinc slag obtained as a result of the production is 0.5 million tons. Zinc metal consumption in our country is remarkably level is 60 thousand tons (Union of Turkish Engineers and Architects Chamber of Geological Engineers, 2021).

Turkey mostly extracted zinc and lead mine in the eastern Black Sea region, in central Anatolia and Kayseri surrounding provinces are seen as intense. It is seen that the Eastern Black Sea in Turkey map shown in Figure 7 and in addition the Marmara region of western central Anatolia, to have the zinc-lead mine deposit.

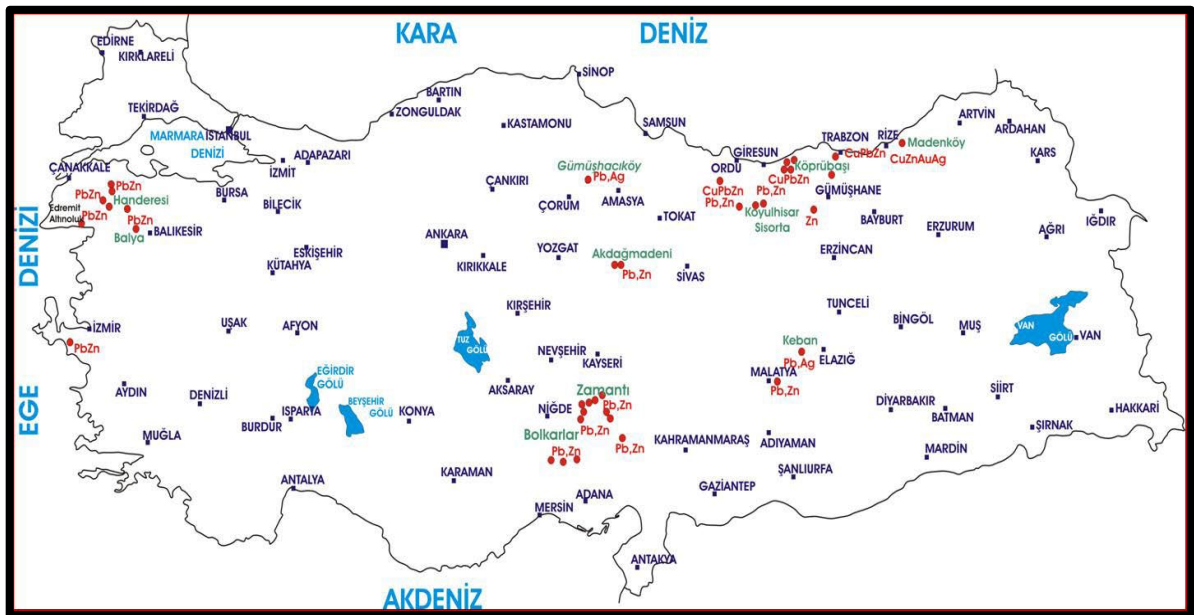


Figure 7. Lead and zinc deposits in turkey (Union of turkish engineers and architects chamber of geological engineers, 2021).



Figure 8. Zinc slag.

Mixing Groups

The mortar mix groups prepared for the pozzolanic activity test are given in Table 2. In this table, the mixing ratios of the materials by weight and their mixing codes are shown.

Table 2. Mortar groups.

Mortar Groups	Cement	Sand	Substitution Ratio	Water
C	1	3	-	0.5
OP5	0.95	3	0.05	0.5
OP10	0.90	3	0.10	0.5
OP15	0.85	3	0.15	0.5
OP20	0.80	3	0.20	0.5
OP25	0.75	3	0.25	0.5
ZS2.5	0.975	3	0.0025	0.5
ZS5	0.95	3	0.05	0.5
ZS7.5	0.925	3	0.075	0.5
ZS10	0.90	3	0.10	0.5

OP: Obsidian powder, ZS: Zinc slag, C: Reference sample.

2.2. Method

Pozzolanic Activity Index

From each of the specified groups (Table 2), 3 pieces of $5 \times 5 \times 5$ cm detached cubic mortar samples were produced. After these samples were kept for 7 and 28-days in the standard cure, the pozzolanic activity index was determined based on the compressive strength according to the TS EN 196-5 (2012) standard.

$$\text{Pozzolanic Activity Index (PAI)} = \frac{\text{Average Compressive Strength of Pozzolan Mortar Samples}}{\text{Average Compressive Strength of Control Mortar Samples}} \quad (1)$$

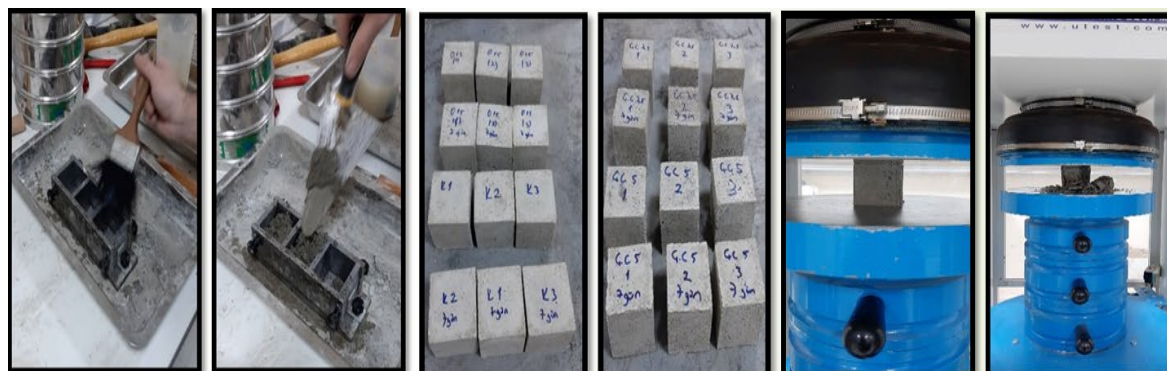


Figure 9. Pozzolanic activity test.

3. Findings and Discussion

SiO_2 , which is found in pozzolanic materials used in pozzolanic reactions in cement or concrete, reacts with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formed as a result of hydration of the cement with water and creates C-S-H gels, resulting in an increase in strength in the short or long term (Erdoğan and Erdoğan, 2007). When Table 1 is evaluated, it is seen that the silica amount of Pasinler obsidian is much higher than the amount of silica and the silica amount of zinc slag. According to TS EN 196-2 (2013) standard silica content in the blast furnace slag and fly ash used as pozzolan approximately 40% to 50%. While silica ratio of the Pasinler obsidian is high enough compared to the ratio of these two artificial pozzolan, the silica ratio of the zinc slag is partially low.

For this experiment, $50 \times 50 \times 50$ mm sized samples were produced and 3 samples from each group were tested in accordance with the TS EN 196-5 (2012) standard. The compressive strengths of the samples produced in two different curing periods (7 day and 28-day) were measured and in Table 3, the average compressive strength and pozzolanic activity index of the mortar samples remaining in the water curing for 7 and 28-days are given.

Table 3. Pozzolanic activities of mortar groups.

Mortar Groups	Average Compressive Strength (MPa)		PAI (%)	
	7 Day	28 Day	7 Day	28 Day
C	52.82	68.96	-	-
OP5	34.50	48.13	%66	%70
OP10	39.76	54.89	%76	%80
OP15	42.33	57.31	%80	%83
OP20	37.25	47.46	%71	%69
OP25	35.41	46.42	%67	%68
ZS2.5	34.99	48.01	%67	%70
ZS5	38.32	48.59	%73	%71
ZS7.5	31.56	47.06	%60	%69
ZS10	27.92	38.93	%53	%57

In Figure 10, the graph showing the 7-day pozzolanic activity indexes determined on the basis of compressive strength of the mortars formed by substituting obsidian powder at 5%, 10%, 15%, 20% and 25% instead of cement is given. When the literature is examined, since it is seen that the peak pozzolanic value of obsidian material is obtained by using 25% instead of cement and it is seen that the pozzolanic activity decreases depending on the increase in the ratio (Kaya and Ustabaşı, 2019; Ustabaş and Ömür, 2019), substitution at this rate and below was used in this study.

As can be seen in this figure, the highest pozzolanic activity of the 7-day mortar samples was obtained in OP15 with 80%. While the rate of substitution of obsidian powder instead of cement in 7-day samples increased in direct proportion to the pozzolanic activity index up to 15%, it was determined that the pozzolanic activity index decreased due to the increase of obsidian dust from the OP15 mortar group, where it reached the maximum value, which was used as a 15% replacement. According to the TS EN 15167-1 (2006) standard, the 7-day pozzolanic activity index must be 45% in order to be used as a pozzolan in blast furnace slag. The lowest pozzolanic activity index of the samples created using obsidian powder is at OP5 with 66%, and compared to the standard of blast furnace slag pozzolan, it is 21% on the safe side. As can be seen in Figure 10, depending on the increase in the ratio of obsidian powder in cement, the pozzolanic activity index increased by 10% in OP10 compared to OP5 and 4% in OP15 compared to OP10; in OP20, there was a 9% decrease compared to OP15, and a decrease of 13% compared to OP15 if it was OP25. The highest pozzolanic activity index difference was determined to be 10% between OP10 and OP5.

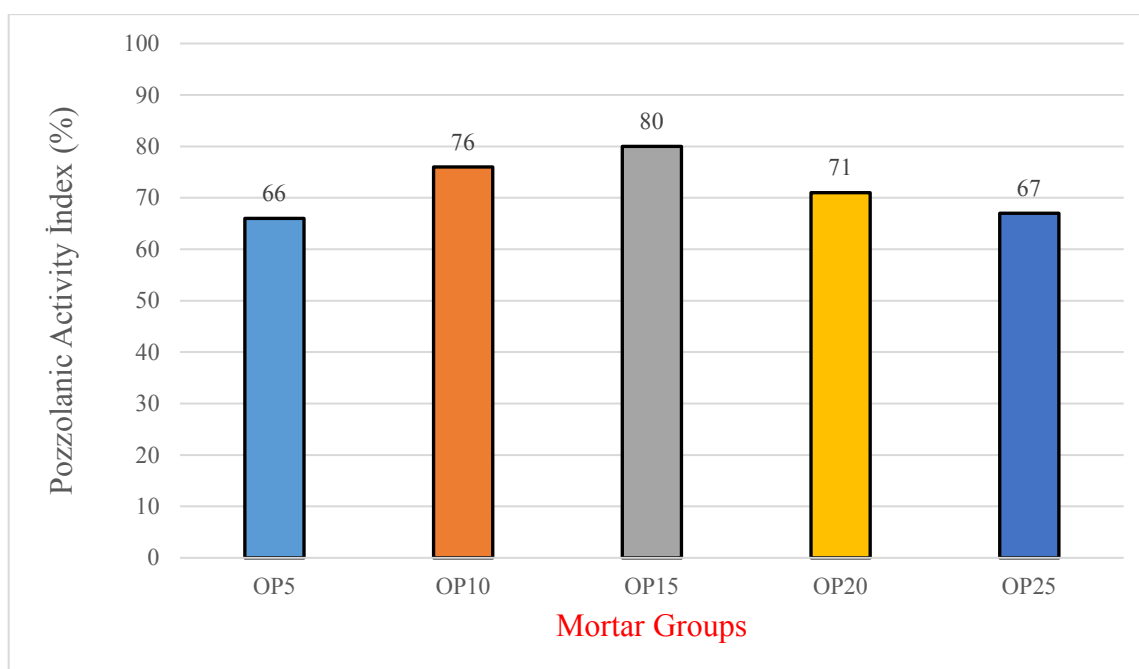


Figure 10. 7-Day pozzolanic activity index of obsidian powdered samples.

Figure 11 shows the pozzolanic activity indexes determined according to the strength of the mortar samples formed by replacing obsidian powder with 5%, 10%, 15%, 20% and 25% instead of cement at the end of 28-days curing. As can be seen in the figure, the highest pozzolanic activity index in the mortars with obsidian powder for 28 days was obtained in the OP15 mortar group, while an increase in the pozzolanic activity index was observed due to the increase in the amount of obsidian up to 15% substitution ratio, and a decrease in the pozzolanic activity index with the increase in the amount of obsidian from the substitution rate of 15% was determined. The main reason for this situation is that the pozzolanic material added instead of cement reduces the amount of cement-derived CH and cannot meet the increasing pozzolanic amount of SiO₂ mineral. Therefore, losses in strength may occur after a rate that can be determined experimentally. According to TS EN 450-1 (2013) in order for fly ash to be used as pozzolan in cement, 28 days pozzolanic activity index is minimum 75% and according to TS EN 15167-1 (2006), in order for blast furnace slag to be used as pozzolan in cement, 28 days pozzolanic activity index should be at least 70%. When the pozzolanic activity indexes of the samples produced using obsidian powder were examined after 28 days of curing, 83% pozzolanic activity value was obtained in the OP15 mortar group and it was seen that obsidian belonging to Erzurum Pasinler District could be used as a pozzolanic substitute for cement.

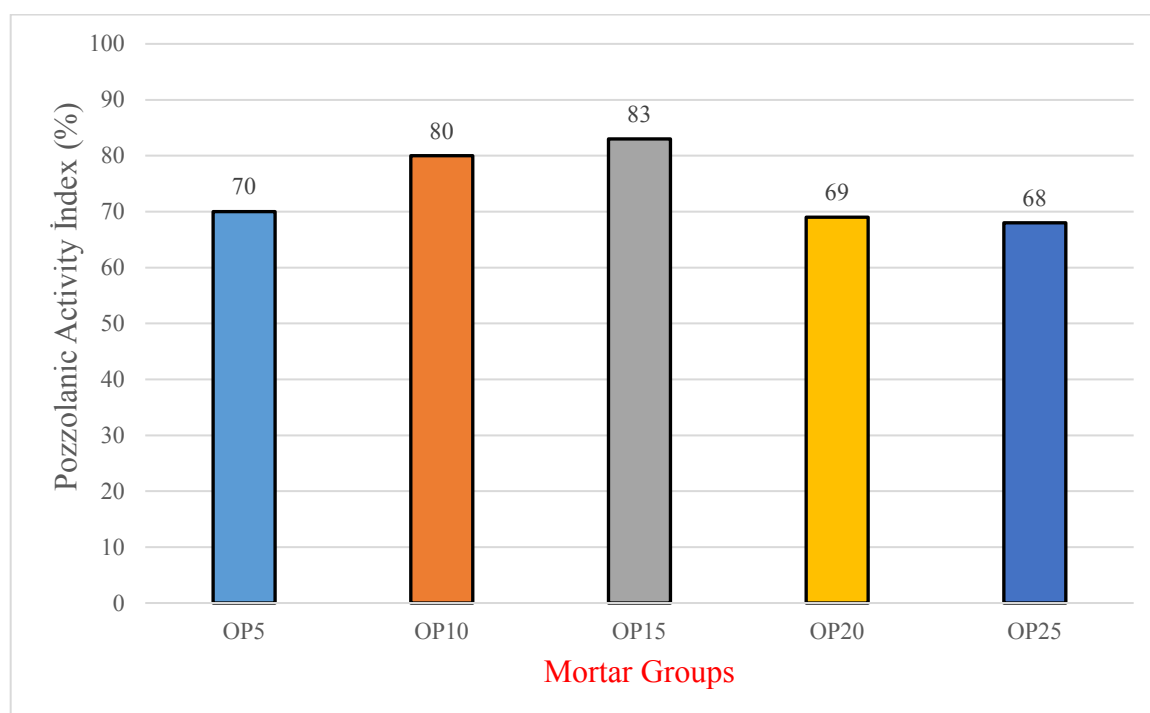


Figure 11. 28-Day pozzolanic activity index of obsidian powdered samples.

In Figure 12, the results of the pozzolanic activity indexes of the mortar samples produced by substituting 2.5%, 5%, 7.5% and 10% of the zinc slag instead of cement are given in accordance with the compressive strength at the end of the 7-day standard water cure. When the literature is examined, since it is seen that the peak pozzolanic value of zinc slag is obtained by using 10% instead of cement

and it is seen that the pozzolanic activity decreases depending on the increase in the ratio (Öztürk et al., 2018; Aslan et al., 2019), substitution at this ratio and below was used in this study.

When Figure 12 was examined, it was determined that the highest pozzolanic activity index in the mortar samples produced was 73% in the ZS5 group. According to TS EN 15167-1 (2006) for the 7-day blast furnace slag to be used as pozzolan, the pozzolanic activity index must be at least 45%, while the 7-day zinc slag mortar samples have the lowest index ZS10 test group, 8% according to blast furnace slag standard remain safe side.

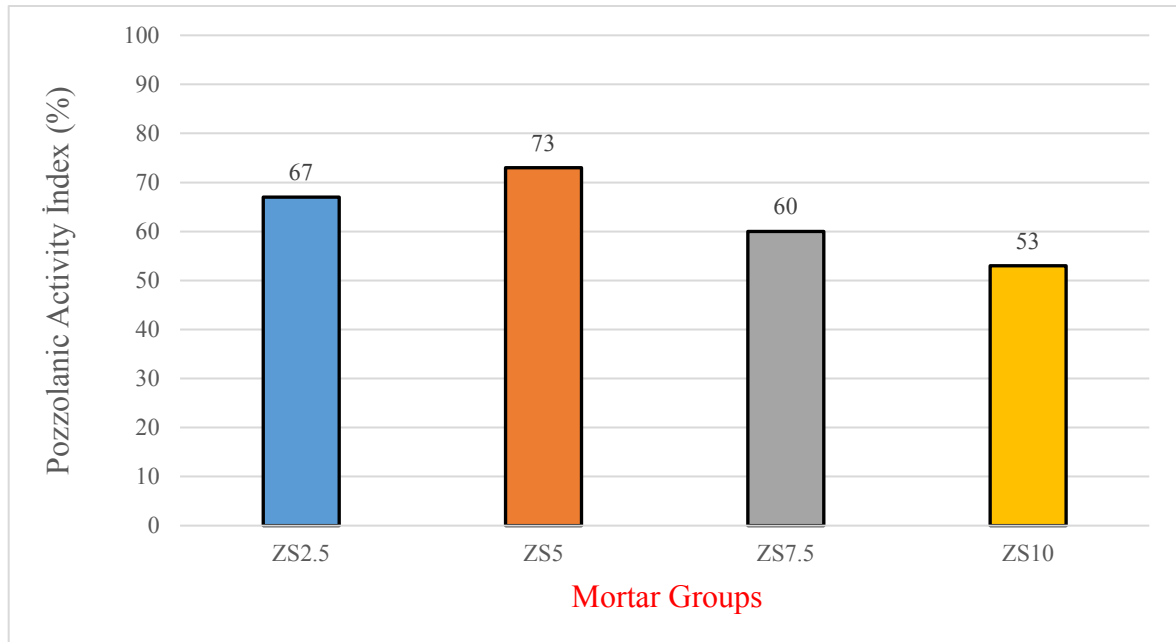


Figure 12. 7-Day pozzolanic activity index of zing slag samples.

The highest pozzolanic activity index value was seen in the ZS5 mortar group with 71% in the zinc slag mortar samples left in water curing for 28-days (Figure 13), while the optimum index value was achieved with the increase in the zinc slag replacement ratio and a decrease in the pozzolanic activity index in the mortars formed. Since the pozzolanic activity index of 28 days should be at least 70% in order for the blast furnace slag to be used as a pozzolan, the fact that the index value of the mortar group formed by using 5% of zinc slag is 71% enables this material to be used as a pozzolan.

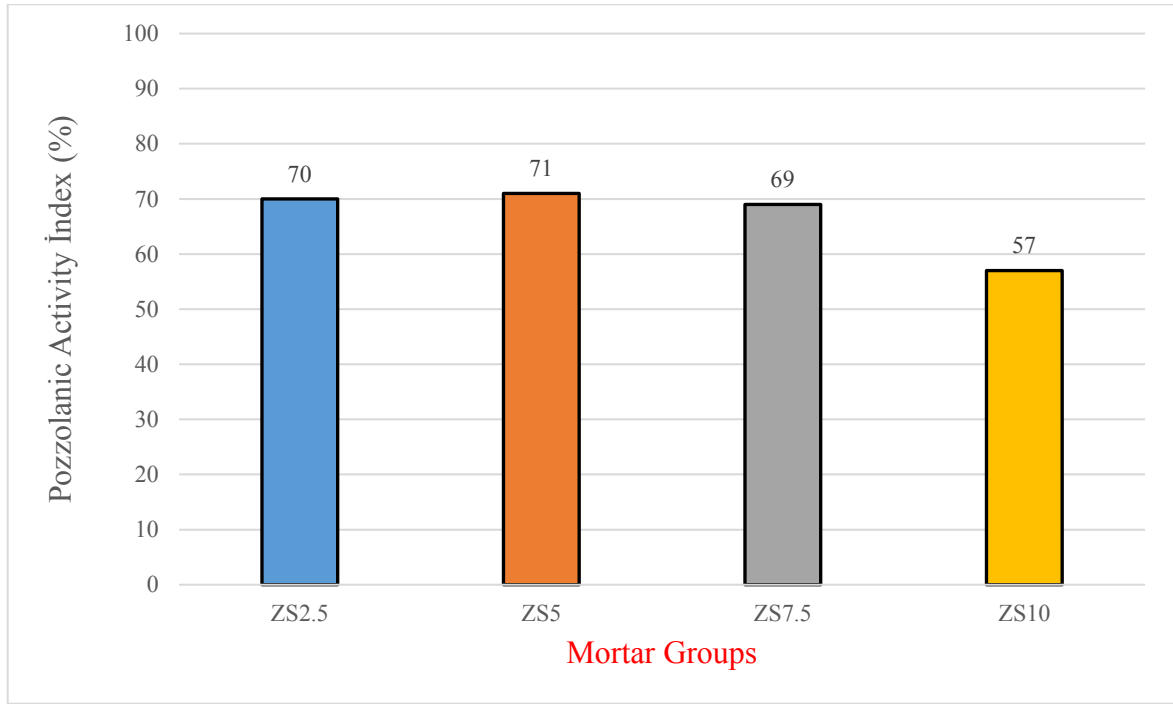


Figure 13. 28-Day pozzolanic activity index of zing slag samples.

It has been observed that the results obtained are compatible with the literature and that the obsidian material has higher pozzolanic properties due to its high silica content (Öztürk et al., 2018; Aslan et al., 2019; Kaya and Ustabaşı, 2019; Ustabaş and Ömür, 2019).

4. Conclusions and Recommendations

- ✓ It was observed that the highest pozzolanic activity index in the obsidian mortar groups formed was 15% in both curing periods (7 and 28-days).
- ✓ The highest pozzolanic activity index in the formed zinc slag mortar groups was observed to be 5% in both curing periods (7 and 28-days).
- ✓ It was determined that the pozzolanic activity index of the zinc slag samples was higher than the pozzolanic activity index of the obsidian samples produced by using 5% of both materials but the pozzolanic activity index of the obsidian samples was higher with a high difference in the samples created by using 10%.
- ✓ Thanks to the high silica ratio of obsidian, it has a positive effect on the strength by increasing it up to a certain amount in the mortar.
- ✓ It has been determined that Pasinler obsidian can be used at higher rates instead of cement than zinc slag.
- ✓ It has been observed that both materials can be used as pozzolan.

Suggestions for further studies;

- Determination of long-term pozzolanic activity indices (56 and 90-days) of obsidian and zinc slag,
- Various mechanical tests on mortar samples produced using zinc slag and obsidian powder.
- The use of both materials as pozzolan in concrete and investigation of its effect in terms of mechanics and durability.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

References

- Akköprü, E., Mouralis, D., Robin, A.K., Kuzucuoğlu, C., ve Erturaç, M.K., (2017). Doğu Anadolu'daki obsidiyen kaynak alanlarının belirlenmesinde jeomorfolojik ve volkanolojik göstergelerin önemi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 60(1), 49-61.
- Alameri I., Oltulu M., and Ardahanlı M., (2020). Influence of preheating on the mechanical properties of high strength concrete with micro silica filler. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2): 1084-1093.
- Alameri, I., Oltulu M., and Ardahanlı, M., (2019). Effect of early-age temperature on the behavior of concrete containing silica fume. *3rd International Conference on Advanced Engineering Technologies*, Bayburt, Turkey.
- Ardahanlı, M., Oltulu, M., and Alameri, I., (2021). Uçucu küllü kendiliğinden yerleşen betonun özellikleri üzerine ön ısıtmanın etkisi. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 4(3), 81-88.
- Ardahanlı, M., Oltulu, M., and Alameri, I., (2019). Evaluation of the mechanical properties of self-compacting concrete containing fly ash subjected to early-age temperature. *Hoca Ahmet Yesevi 2. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, Erzurum, Turkey.
- Aslan, İ., Oltulu, M., and Karakurt C., (2019). Investigation of the waste zinc slag on the workability and mechanical properties of cement based mortars. *3rd International Conference on Advanced Engineering Technologies*, Bayburt.
- Bakar, D. (2005). Demir ve çelik tesislerinin yüksek demir ve karbon içeren atıklarını değerlendirme teknolojileri ve erdemir için önerilen yöntemin tanıtımı. *III. Demir Çelik Kongresi ve Sergisi*, Zonguldak.
- Bascetin, A., Adigüzel, D., and Eker, H., (2021). Effects of pozzolanic materials in surface paste disposal by pilot-scale tests: observation of physical changes. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 18, 949–964.
- Başçetin, A., Eker, H., Adigüzel, D., ve Tüylü, S., (2020). Çimentolu Macun Dolgu Yönteminin Uygulanmasında Bazı Katkı Malzemelerinin Puzolanik Özelliklerinin Araştırılması . *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 415-424.
- Bigazzi, G., Yeğingil, Zehra., Ercan, T., Öddöne, M., ve Özdoğan, M., (1997). Doğu Anadolu'daki obsidiyen içeren volkaniklerin "Fizyon Track" yöntemiyle yaş tayini. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 40(2), 57-72.

- Bilgin, A., Polat, S., Bilgin, N., ve Arslan, S., (2012). Erciş obsidyenlerinin mineralojik-petrografik, jeokimyasal özellikleri ve süs taşı olarak değerlendirilmesi üzerinde ön çalışma. *Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech.*, 2 (2), 85-92.
- Ercan, T., Yeğingil, Z., Bigazzi, G., Öddöne, M., ve Özdoğan, M., (1990). Kuzeybatı anadolu obsidiyen buluntularının kaynak belirleme çalışmaları. *Jeoloji Mühendisliği*, 36, 19-32.
- Erdoğan, S., ve Erdoğan, T., (2007). Puzolanik mineral katkıları ve tarihi geçmişleri. *Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, Ankara.
- Kaya, A., and Ustabaş, İ., (2018). Comparing the pozzolanic activity properties of obsidian to those of fly ash and blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 164, 297-307.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., and Aggelakopoulou, E., (2004). Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 420(1), 135-140.
- Mouli, M., and Khelafi, H., (2008). Performance characteristics of lightweight aggregate concrete containing natural pozzolan. *Building and Environment*, 43(1), 31-36.
- Nowak, A. (2014). Influence of fly ash on abrasion resistance of concretes with their additions. *Key Engineering Materials*, 592-593.
- Öztürk, Z., Bağiran, M., Sağlar, B., Arslan, L., ve Aycan, Ş., (2018). Agregada olarak çinko madeni cürufu kullanımının beton basınç dayanımına etkisi. *International Journal of Engineering Research and Development*, 10 (2), 144-152.
- Siddique, R. (2004). Performance characteristics of high-volume Class F fly ash concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, 487-493.
- Şahin, D. D., Çullu, M., ve Eker, H., (2019). Betonların Aşındırma ve Karbonatlaşma Performanslarına Kireçsi Uçucu Küllerin Farklı İncelik ve İkame Oranlarının Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 17, 1150-1163.
- Tohumcu İ., ve Bingöl A.F., (2013). Silis dumanı ve uçucu kül katkılı kendiliğinden yerleşen betonların taze beton özellikleri ve basınç dayanımları. *Deü Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(2), 31-44.
- TS EN 15167-1 (2006). Öğütülmüş yüksek fırın curufu - Beton, harç ve şerbette kullanım için - Bölüm 1: Tarifler, özellikler ve uygunluk kriterleri. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Turkey.
- TS EN 196-2 (2013). Çimento deney yöntemleri - Bölüm 2: Çimentonun kimyasal analizi. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Turkey.
- TS EN 196-5 (2012). Çimento deney yöntemleri - Bölüm 5: Puzolanik çimentolarda puzolanik özellik deneyi. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Turkey.
- TS EN 197-1 (2012). Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Turkey.
- TS EN 450-1 (2013). Uçucu Kül - Betonda kullanılan - Bölüm 1: Tarif, özellikler ve uygunluk kriterleri. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, Turkey.
- Türkiye Mühendisler ve Mimarlar Odası Birliği Jeoloji Mühendisleri Odası, URL-1: <https://www.jmo.org.tr>, (Date Accessed: 15 Nisan 2021).
- Ustabaş, İ., ve Ömür, İ., (2019). Rize yöresi obsidyenin çimentonun hidrasyon ısısına etkisi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(1), 78-87.
- Wang, L., Zhou, H., Shi, W., and Tang, E., (2017). Effect of silica fume and PVA fiber on the abrasion resistance and volume stability of concrete. *Composites Part B: Engineering*, 130, 28-37.
- Wong, H.S., and Razak, H.A., (2005). Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. *Cement and Concrete Research*, 35, 696-702.

Molecular Docking Analysis of Some Bioactive Molecules of *Cistus incanus* Against SARS CoV-2

Sakine Kübra ÇELİK¹, Elvan ÜSTÜN^{2*}

Abstract

Coronavirus disease affects all the world with the pandemic way that we are still living. The fight against the disease continues with vaccination all over the world. Considering the protection time and the difficulties in attaining the vaccine, in order to be successful in fighting against the disease, we need drugs that enable to kill or hinder replication of the viruses. In drug studies, after analyzing the effect of phytochemicals on the viruses, isolated phytochemical is modified in order to synthesize a more effective molecule. It is not possible to analyze the anti-viral activity of each isolated molecule by in-vitro methods, and in-silico methods can help to overcome this problem. *Cistus incanus* is a plant whose anti-viral activity has been confirmed by previous trials on many viruses. In this study, the interaction of myricetin 3-O-hexoside, myricitrin, quercitrin and kaempferol 3-O-rutinocide which were detected in the *Cistus incanus*, were analyzed by molecular docking methods with papain-like protease and main protease crystal. Strong H-bonds were detected between the investigated molecules and papain-like protease and main protease.

Keywords: COVID-19, Papain-Like Protease, *Cistus incanus*, Molecular Docking

Cistus incanus'un Bazı Biyoaktif Moleküllerinin SARS CoV-2 ye Karşı Moleküler Doking Analizi

Öz

Koronavirüs hastalığı, halen yaşanmakta olan pandemik süreçle bütün dünyayı etkilemektedir. Hastalık ile mücadele tüm dünyada, aşılama çalışmaları ile devam etmektedir. Koruyuculuk süresi ve aşya ulaşmadaki zorluklar düşünüldüğünde, hastalık ile mücadelede başarılı olunabilmesi için, virüsün öldürülmesi ya da replikasyonunun engellenmesini sağlayan ilaçlara ihtiyaç vardır. İlaç çalışmalarında fitokimyasalların virüs üzerine etkisinin incelenmesinin ardından, daha etkili moleküllerin sentezlenebilmesi için izole moleküllerin modifiye edilmesi yöntemi uygulanır. İzole edilen her bir molekülün anti-viral aktivitesinin in-vitro yöntemlerle analizi mümkün değildir ve bu sorunun üstesinden gelmek için in-silico yöntemler yardımcı olabilir. *Cistus incanus* daha önce pek çok virüsün denemeleri yapılarak anti-viral aktivitesi teyit edilmiş bir bitkidir. Bu çalışmada içerik analizi sonrasında *Cistus incanus*'da tespit edilen myricetin 3-O-hexoside, myricitrin, quercitrin ve kaempferol 3-O-rutinocide moleküllerinin papain-like protease and main protease ile etkileşimi moleküler doking yöntemleri ile analiz edilmiştir. Analizlerin sonucunda incelenen moleküller ile papain-like protease ve main protease arasında güçlü H-bağları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: COVID-19, Papain-Like Proteaz, *Cistus incanus*, Moleküler Doking

¹Ordu University, Department of Chemistry, Faculty of Art and Science, Ordu, Turkey, skubrancelk@gmail.com

²Ordu University, Department of Chemistry, Faculty of Art and Science, Ordu, Turkey, elvanustun77@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-1554-185X>

²<https://orcid.org/0000-0002-0587-7261>

1. Introduction

Bioactive compounds in plants have been used against viral diseases for a long time. Some of these phytochemicals have antioxidant, anti-allergic and anti-inflammatory properties (Bhushan et al., 2020) and also modulate the functions of the receptors and enzymes (Carbonell-Capella et al., 2015). Plant extracts can be used for the preparation of peptides/proteins for medical purpose (Adhikari et al., 2020). Mediterranean people use *Cistus* species for the treatment of skin diseases, digestive problems (Papaefthimiou et al., 2014) and also as anti-inflammatory (Attaguile et al., 2000). *Cistus incanus* aqueous solutions contain important bioactive compounds such as rutin, gallic acid, flavonoid (quercetin, kaempferol, glycoside), catechin, epicatechin, galocatechin (Dimcheva and Karsheva, 2017). It is recorded by several studies that *Cistus incanus* extracts have antibacterial and antifungal activity (Simeray et al., 1982; Chinou et al., 1994; Bouamama et al., 1999; Hannig et al., 2008; Barrajon-Catalan et al., 2010; Barros et al., 2013; Wittpahl et al., 2015;) and anti-cancer (Chinou et al., 1994; Dimas et al., 1998; Dimas et al., 2006; Hatziantoniou et al., 2006; Barrajon-Catalan et al., 2010; Skoric et al., 2012), also protective effects against DNA cleavage in cell culture (Attaguile et al., 2000). Therefore, anti-influenza virus activities in mice (Droebner et al., 2007; Ehrhardt et al., 2007; Kalusa et al., 2009) and antiviral activity against HIV and Filoviruses (Rebensburg et al., 2016) of *Cistus incanus* were confirmed.

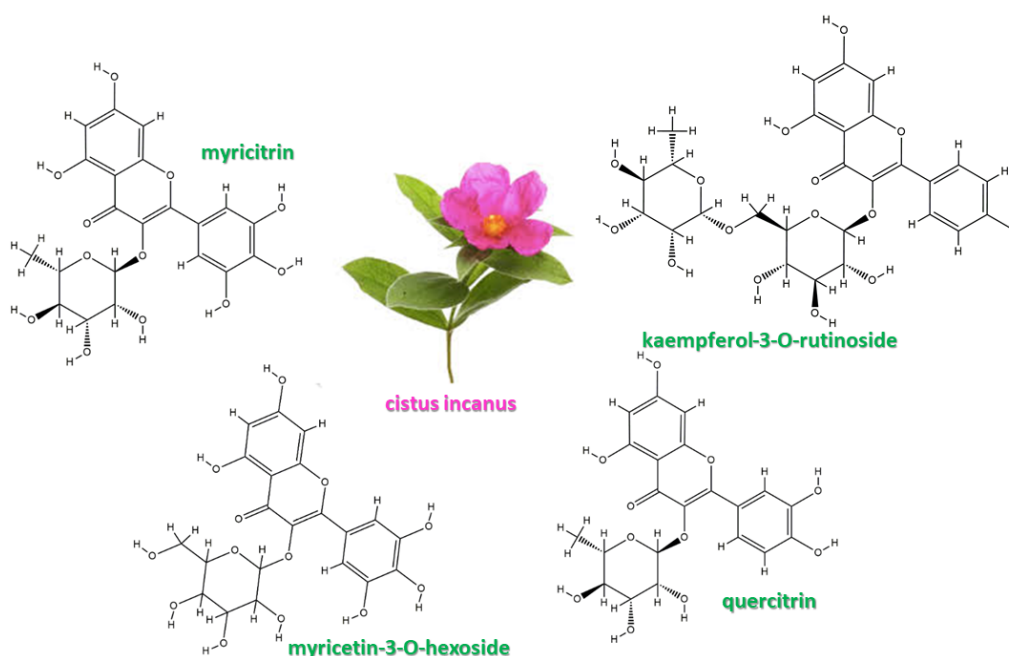


Figure 1. *Cistus incanus* and four active bio-structures encoded by Gori et al.

COVID-19, the largest pandemic ever seen by this generation, continues to affect all the world. WHO reported 240.061.454 confirmed cases of COVID-19, including 4.887.600 [18.10.2021]

(<https://covid19.who.int/>). Since coronavirus disease causes Severe Acute Respiratory Syndrome (SARS), this new virus has been defined as Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus-2 (SARS-CoV-2) (Peiris et al., 2004; Furukawa et al., 2020). It has been determined that coronaviruses are a non-structural protein processed by two proteases, main protease, and papain-like protease (Gao et al., 2021; Freitas et al., 2020). Papain-like protease (PLP) and main protease (Mpro) regulates the replication and the transcription of the virus and (Capasso et al., 2021; Shin et al., 2020).

Humanity's struggle with coronavirus is continued by vaccination. The total of 6.495.672.032 vaccine doses as of 13 October 2021 have been administered (<https://covid19.who.int/>). However, the studies have to focus on the detection of new drug molecules without any retardation. The SARS-CoV-2 vaccines obtained by encoding the virus will not be suitable for the treatment of coronavirus disease in the future, since the limited efficiency duration of the vaccines and the problems about the virus mutations (Lipsitch and Dean, 2020; Chen et al., 2021).

Drug studies begin with analyzing the activity of natural products (Behl et al., 2021). Later, the isolated active molecules are modified by organic methods and more effective molecules are synthesized (Adhikari et al., 2020). If money, labor, and time opportunities are considered, it does not possible to examine the various bioactivities of each active molecule and modified active molecules. In addition, it is very important to have foresights about more active molecules in the pandemic process we are experiencing. The molecular docking is the most commonly used method for analyzing the activity of structure-based drugs (Contreras-Puentes and Alvíz-Amador, 2020; Wua et al., 2020; Shawky et al., 2020). It provides to obtain important information about the binding regions of target molecules with ligands. In the fight against COVID-19, the analysis of molecules with some known activities has been primarily evaluated. Kandeel and Al-Nazawi (2020) analyzed many molecules which approved by the FDA with PLP in SARS-CoV-2. In addition, the anti-covid activity of many newly synthesized molecules has been frequently examined by molecular docking studies (Liang et al., 2021). Also, many studies have been examined the effects of phytochemicals in various plants against coronavirus (Ali and Kunugi, 2021; Antonio et al., 2021; Alfaro, 2020; Gori, 2016). H-bond interactions with Glu167, Tyr171, Met208 and Tyr268 were determined by molecular docking methods in *olea europaea*, *cichorium intybus*, and *marrubium vulgare*, which have the highest docking scores (Kandeel and Al-Nazawi, 2020). In addition, the H-bonds of *cynara scolymus* with Asn156, Gly163, Ser170 were determined (Kandeel and Al-Nazawi, 2020; Osipiuk et al., 2021).

Fractional analysis of *Cistus incanus* was performed by Gori et al. (2016) by HPLC-DAD-MS/MS method. The highest active ingredients in the plant were flavanol derivative myricetin 3-O-hexoside, myricitrin, quercitrin, and kaempferol 3-O-rutinoside. Myricetin 3-O-hexoside and myricitrin are members of the *cistus* subgenus. In fragmentation, while myricetin 3-O-hexoside came

in 24.5 minutes at m/z 479, myricitrin was detected in 25.6 minutes at m/z 463. Quercitrin is the active ingredient in m/z 447 and kaempferol 3-O-rutinoside is in m/z 593 (Gori et al., 2016).

In the drug research, it is important to examine the protein-ligand binding properties of viral proteins. In this study, the papain-like protease and main protease inhibition activity of quercitrin, myricitrin, myricetin-3-O-hexoside, and kaempferol-3-O-rutinoside molecules that can be obtained from *Cistus incanus* were investigated by molecular docking method. To the best of our knowledge, the activity of the myricetin-3-O-hexoside molecule against COVID-19 disease hasn't been studied.

2. Materials and Methods

Content analysis of the plant *Cistus incanus* was performed by Gori et al. HPLC-DAD-MS / MS was used for detailed analysis of components obtained from crude ethanolic leaf extract. The most common components according to the peak length were determined as 3-O-hexoside, myricitrin, quercitrin and kaempferol 3-O-rutinocide (Gori et al., 2016). Papain-like protease inhibition capacity of these active molecules has been in-silico determined. The 3d structures of the active molecules were downloaded from the National Library of Medicine (National Center of Biotechnology Information; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>). The crystal structure of Papain-like proteas with PDB ID: 6w9c and main protease with PDB ID: 6lu7 were taken from Protein Data Bank (<https://www.rcsb.org/>) (Osipiuk et al., 2021; Jin et al., 2020; Trott and Olson, 2010). Water molecules were removed from the crystal and only polar hydrogens were added. The protein target molecule was saved as pdbqt and imported into the AutoDockTools. Kollman Charges and Lamarkian Genetic Algorithms were used in calculations. BIOVIA Discovery Studio Visualizer was used to visualize molecules and binding interactions (<https://discover.3ds.com/discovery-studio-visualizer>) (Holt et al., 2008; Li et al., 2021).

3. Findings and Discussion

PLP is a proteolytic enzyme effective in host innate immunity and viral replication since it can be used as a target molecule as a coronavirus inhibitor (Su et al., 2021; Reddy et al., 2021; Banerjee et al., 2020). There is no FDA-approved drug as a PLP inhibitor. Maiti (2020) recorded that the PLP which is encoded from SARS-CoV-2 have active sites such as the labile region consist of Cys189, Cys192, Cys224 and Cys226, and catalytic region consist of Cys111, His272 and Asp286 amino acids and these sites have key functions in viral replication (Banerjee et al., 2020). These regions can be considered as important region for candidate molecules. It has been interpreted that the inhibition of the Cys amino acid in the catalytic region by sulfur-based molecules can provide dysfunction of PLP

and stop viral replication. The 6w9c coded PLP crystal structure was released in April 2020 (Osipiuk et al., 2021). In molecular docking studies with this crystal structure, the interactions with the region formed by amino acids such as Leu162, Val202, Met206 and Met208 were recorded mostly. However, the interactions with polar amino acids such as Ser170 and Asn156 are also remarkable (Saakre et al., 2021; Banerjee et al., 2021).

Table 1. Active site analysis of SARS CoV-2 papain-like protease (PDB ID:6w9c) with quercitrin, myricitrin, myricetin-3-O-hexoside and kaempferol 3-O-rutinoside (red: H-bond, green: pi-pi T-shaped interactions, blue: Van der Waals interactions, pink: pi-alkyl, orange: pi-cation))

Molecules	Bind. Aff.*	Amino Acids Residue
6w9c		
kaempferol 3-O-rutinoside	-4.83	Asp76, Glu167, Thr74, Cys155, Tyr171, His175, His73, Ser78, Phe79, Ala153, Tyr154, Asn156, Lys157, Glu161, Gln174
myricetin-3-O-hexoside	-2.61	Asp76, Arg82, Ala153, Asn156, Gln174, Tyr171, His175, Thr74, Ser78, Phe79, Tyr154, Cys155
myricitrin	-3.46	Asp76, Arg82, Asn156, Tyr171, Thr74, Ser78, Phe79, Tyr154, Gln174, His175
quercitrin	-3.91	Asp76, Arg82, Ala153, Tyr154, Asn156, Tyr171, Thr74, Phe79, Cys155, Gln174, His175
6lu7		
kaempferol 3-O-rutinoside	-3.95	Lys5, Glu288, Phe3, Met6, Trp207, Gly283, Ser284, Ala285, Leu286, Phe291, Leu282, Arg4
myricetin-3-O-hexoside	-4.79	Lys5, Trp207, Ile281, Leu282, Glu288, Phe3, Met6, Gly283, Ser284, Leu286, Phe291, Arg4
myricitrin	-5.34	Gln127, Lys137, Gly138, Asp289, Tyr126, Ser139, Leu286, Leu287, Glu288, Lys5, Arg131, Glu290, Cys128
quercitrin	-5.50	Lys5, Trp207, Leu282, Glu288, Phe3, Met6, Ala7, Ile281, Gly283, Ser284, Leu286, Arg4

* Binding Affinity in kcal/mol.

Many H-bonds were identified for this study. H-bonds with Asp76, Glu167, Thr74, Cys155, and Tyr171 amino acids for kaempferol 3-O-rutinoside were recorded with the binding energy of -4.83 kcal/mol. In addition, it is also expected of contribution of many Van der Waals interactions and Pi-pi T-shaped interaction with His175 to the binding energy calculated for kaempferol 3-O-rutinoside. To the best of our knowledge, the activity of the myricetin-3-O-hexoside against COVID-19 has never been studied before. Although the binding energy of the myricetin-3-O-hexoside is relatively low, H-bonds with Asp76, Arg82, Ala153, Asn156, Gln174, Tyr171, and His175 are noteworthy besides many Van der Waals interactions. Myricitrin interacted with approximately the same region of the target molecule with -3.46 kcal/mol binding affinity. H-bonds of myricitrin were recorded with Asp76, Arg82, Asn156, and Tyr171. The interactions of the quercitrin with nearly similar amino acids can be examined in Table 1 and Fig 2. The docking score of the quercitrin was calculated as -3.91 kcal/mol.

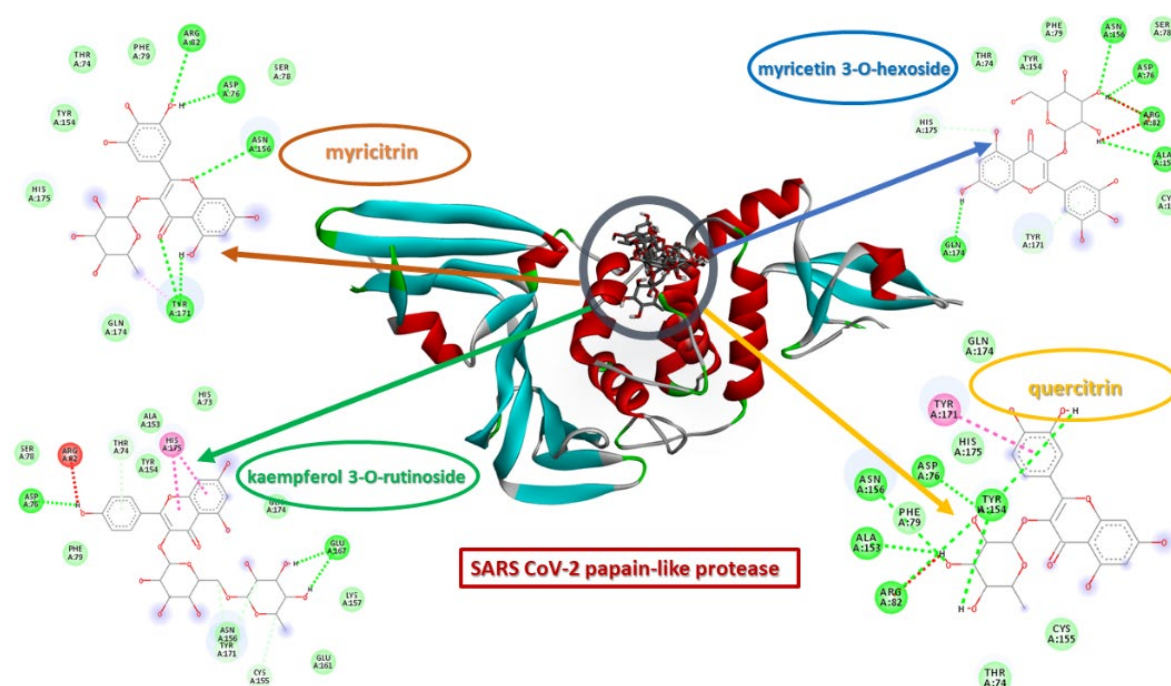


Figure 2. Interaction Residues and types of quercitrin, myricitrin, myricetin-3-O-hexoside and kaempferol 3-O-rutinoside with Papain-like Protease

COVID-19 main protease which is a key enzyme for fighting against global pandemic has an important role in mediating viral transcription and replication. Since it is also an attractive target for SARS CoV-2 researches, many plant-derived chemicals were analyzed for inhibition of potential against this enzyme. Sherif et al. evaluated curcumin derivatives and recorded good interactions (Sherif et al., 2021). Chebaibi et al. also evaluate the inhibitory effect of flavonoids and polyphenols of citrus limon and garlic and suggested some phytochemicals such as ellagic acid and narirutin as an inhibitor of SARS CoV-2 (Chebaibi et al., 2021). Many other phytochemicals also analyzed for main protease inhibition activities by Sisakht et al (Sisakht et al., 2021). Chhetri et al. synthesized and characterized new azo imidazole derivatives and searched for their inhibitor activity against COVID-19 main protease (Chhetri et al., 2021). Co(II), Ni(II), and Cu(II) deoxycholate complexes also analyzed with molecular docking methods by Refat et al. and high binding affinities were recorded that could be a signal for possible anti-viral activity (Refat et al., 2021).

All the active molecules studied in this research interacted nearly the same region of the main protease crystal. Relatively higher binding affinities were calculated than the that of PLP. Quercitrin has the best binding affinity as -5.50 kcal/mol, and kaempferol 3-O-rutinoside, myricetin-3-O-hexoside, and myricitrin have -3.95 kcal/mol, -4.79 kcal/mol, and -5.34 kcal/mol binding energies, respectively. Quercitrin has four H-bonds with Lys5, Trp207, Leu282, and Glu288 while myricitrin interacted with Gln127, Lys137, Gly138, and Asp289 for H-bonds. All other interaction types and details can be examined in Table 1 and Figure 3.

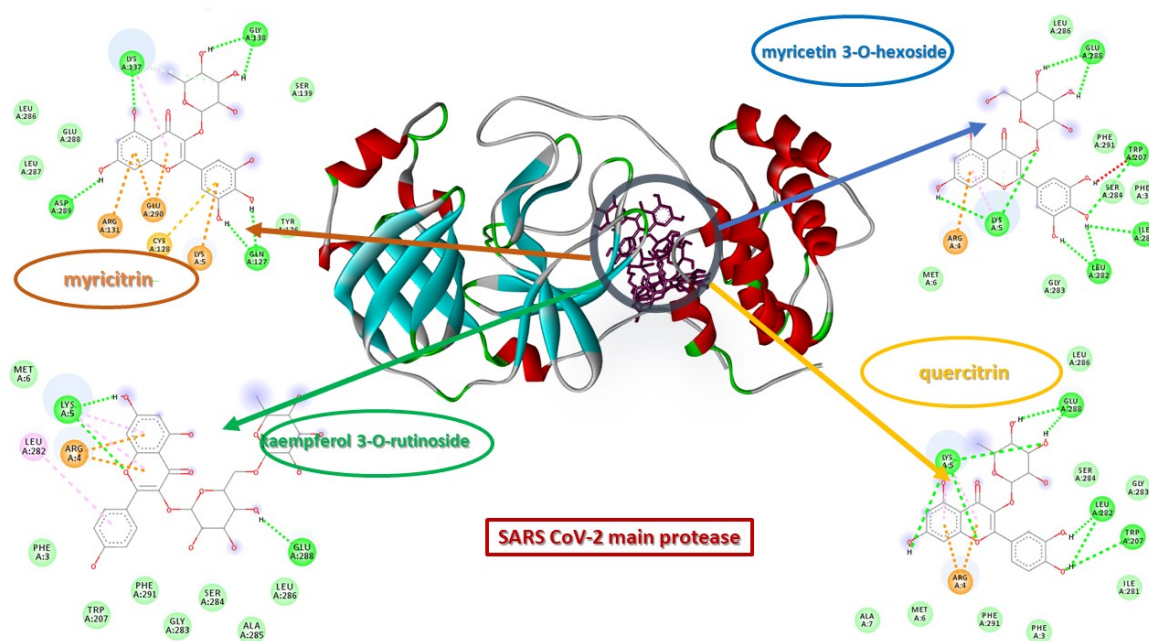


Figure 3. Interaction Residues and types of quercitrin, myricitrin, myricetin-3-O-hexoside and kaempferol 3-O-rutinoside with Main Protease

4. Conclusions and Recommendations

Phytochemicals are frequently used in the treatment of various diseases. Pharmaceutical companies often convert the results obtained from the activity analysis of phytochemicals into commercial products. Phytochemicals, whose activity is often confirmed, are converted into more active forms by synthetic methods. One of the herbals whose many activities have been studied is *Cistus incanus*. The antibacterial and anti-viral activity of both the flower and the leaves of this plant has been confirmed by several studies. The antiviral activity of different forms of active phytochemicals obtained from the leaf of this plant is well known. In this study, the activity of myricetin 3-O-hexoside, myricitrin, quercitrin and kaempferol 3-O-rutinoside molecules, which were determined as most common agents in *Cistus incanus*, against SARS CoV-2 were investigated. For this purpose, the inhibition activities of molecules against papain-like protease and main protease were analyzed by molecular docking method. Although the binding affinity results of the molecular docking are acceptable, the detected H-bonds are promising. It could advice for future studies to analyze of the different forms of these structures.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Adhikari, B., Marasini, B. P., Rayamajhee, B., Bhattarai, B. J., Lamichhane, G., Khadayat, K., Adhikari, A., Khanal, S., and Parajuli, N. (2020). Potential roles of medicinal plants for the treatment of viral diseases focusing on COVID-19: A review. *Phytotherapy Research*, 35, 1298–1312.
- Alfaro, M., Alfaro, I., & Angel, C. (2020). Identification of potential inhibitors of SARS-CoV-2 papain-like protease from tropane alkaloids from *Schizanthus porrhens*: A molecular docking study. *Chemical Physics Letters*, 761, 138068.
- Tallei, T. E., Tumilaar, S. G., Niode, N. J., Fatimawali, Kepel, B. J., Idroes, R., Effendi, Y., Sakib, S. A., Emran, T. B. (2020). Potential of plant bioactive compounds as SARS-CoV-2 main protease (Mpro) and spike (S) glycoprotein inhibitors: A molecular docking study". *Scientifica*, Article ID 6307457.
- Ali, A. M., and Kunugi, H. (2021). Propolis, bee honey, and their components protect against coronavirus disease 2019 (COVID-19): A Review of in silico, in vitro, and clinical studies", *Molecules*, 26, 1232.
- Antonio, A. S., Wiedemann, L. S. M., and Veiga-Junior, V. F. (2020). Natural products' role against COVID-19. *RSC Advances*, 10, 23379.
- Attaguile, G., Russo, A., Campisi, A., Savoca, F., Acquaviva, R., Ragusa, N, and Vanella, A. (2000). Antioxidant activity and protective effect on DNA cleavage of extracts from *Cistus incanus* L. and *Cistus monspeliensis* L. *Cell Biology and Toxicology*, 16, 83 - 90.
- Banerjee, A., Santra, D., & Maiti, S. (2020). Energetics and IC50 based epitope screening in SARS CoV-2 (COVID 19) spike protein by immune informatic analysis implicating for a suitable vaccine development. *Journal of Translational Medicine*, 18, 281.
- Banerjee, R., Perera, L., and Tillekeratne, L. M. V. (2021). Potential SARS-CoV-2 main protease inhibitors. *Drug Discovery Today*, 26(3).
- Barrajón-Catalán, E., Fernández-Arroyo, S., Saura, D., Guillén, E., Fernández- Gutiérrez, A., Segura-Carretero, A. (2010). Cistaceae aqueous extracts containing ellagitannins show antioxidant and antimicrobial capacity, and cyto-toxic activity against human cancer cells. *Food Chemistry and Toxicology*, 48, 2273–2282. doi: 10.1016/j.fct.2010.05.060.
- Barros, L., Dueñas, M., Alves, C. T., Silva, S., Henriques, M., Santos-Buelga, C. (2013). Antifungal activity and detailed chemical characterization of *Cistus ladanifer* phenolic extracts. *Industrial Crops and Products*, 41, 41–45. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.03.038.
- Behl, T., Rocchetti, G., Chadha, S., Zengin, G., Bungau, S., Kumar, A., Mehta, V., Uddin, S., Khullar, G., Setia, D., Arora, S., Sinan, K. I., Ak, G., Putnik, P., Gallo, M., and Montesano, D. (2021). Phytochemicals from plant foods as potential source of antiviral agents: an overview. *Pharmaceuticals*, 14, 381.
- Bhushan, I., Sharma, M., Mehta, M., Badyala, S., Sharmab, V., Sharmab, I., Singha, S., Sistlac, H. (2020). Bioactive compounds and probiotics-a ray of hope in COVID-19 management. *Food Science and Human Wellness*, 10, 131-140.
- Bouamama, H., Villard, J., Benharref, A., and Jana, M. (1999). Antibacterial and antifungal activities of *Cistus incanus* and *C. monspeliensis* leaf extracts. *Thérapie* 54, 731–733.
- Capasso, C., Nocentini, A., & Supuran, C. T. (2021) Protease inhibitors targeting the main protease and papain-like protease of coronaviruses. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 31(4), 309-324
- Carbonell-Capella, J. M., Buniowska, M., Esteve, M.J. (2015). Effect of *Stevia rebaudiana* addition on bioaccessibility of bioactive compounds and antioxidant activity of beverages based on exotic fruits

- mixed with oat following simulated human digestion. *Food Chemistry*, 184, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.095>.
- Chebaibi, M., Bousta, D., Gonçalves, R. F. B., Hoummani, H., & Achour, S. (2021). Medicinal Plants Against Coronavirus (SARS-CoV-2) in Morocco Via Computational Virtual Screening Approach, *Research Square*, DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-679827/v1>
- Chen, J., Gao, K., Wang, R., and Wei, G. W. (2021). Prediction and mitigation of mutation threats to COVID-19 vaccines and antibody therapies. *Chemical Science*, DOI: 10.1039/D1SC01203G (Edge Article)
- Chhetri, A., Chhetri, S., Rai, P., Mishra, D. K., Sinha, B., & Brahman, D. (2021). Synthesis, characterization and computational study on potential inhibitory action of novel azo imidazole derivatives against COVID-19 main protease (Mpro: 6LU7). *Journal of molecular structure*, 1225, 129230.
- Chinou, F., Demefzos, C., Harvala, C., Roussakis, C., and Verbist, J. F. (1994). Cytotoxic and antibacterial labdane-type diterpenes from the aerial parts of *Cistus incanus* subsp. *Creticus*. *Planta Medica*, 60 (1), 34–36.
- Contreras-Puentes, N., and Alviéz-Amador, A. (2020). Virtual screening of natural metabolites and antiviral drugs with potential inhibitory activity against 3CL-PRO and PL-PRO. *Biomedical and Pharmacology Journal*, 13(2), 933-941.
- Dimas, K., Demetzos, C., Marsellos, M., Sotiriadou, R., Malamas, M., and Kokkinopoulos, D. (1998). Cytotoxic activity of labdane type diterpenes against human leukemic cell lines in vitro. *Planta Medica*, 64, 208–211. doi:10.1055/s-2006-957410
- Dimas, K., Papadaki, M., Tsimplouli, C., Hatziantoniou, S., Alevizopoulos, K., Pantazis, P. (2006). Labd-14-ene-8,13-diol (sclareol) induces cell cycle arrest and apoptosis in human breast cancer cells and enhances the activity of anti-cancer drugs. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 60, 127–133. doi: 10.1016/j.biopha.2006.01.003
- Dimcheva, V., and Karsheva, M. (2017). Antioxidant activity and polyphenolic content of the bulgarian wild herb *Cistus incanus* L. stored under different conditions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52 (5), 781-790.
- Droebner, K., Ehrhardt, C., Poetter, A., Ludwig, S., and Planz, O. (2007). CYSTUS052, a polyphenol-rich plant extract, exerts anti-influenza virus activity in mice. *Antiviral Research*, 76, 1–10. doi:10.1016/j.antiviral.2007.04.001
- Ehrhardt, C., Hrinčius, E. R., Korte, V., Mazur, I., Droebner, K., Poetter, A. (2007). A polyphenol rich plant extract, CYSTUS052, exerts anti influenza virus activity in cell culture without toxic side effects or the tendency to induce viral resistance. *Antiviral Research*, 76, 38–47. doi:10.1016/j.antiviral.2007.05.002
- Freitas, B. T., Durie, I. A., Murray, J., Longo, J. E., Miller, H. C., Crich, D., Hogan, R. J., Tripp, R. A., and Pegan, S. D. (2020). Characterization and noncovalent inhibition of the deubiquitinase and deisglyase activity of sars-cov-2 papain-like protease. *ACS Infectious Diseases*, 6(8), 2099–2109.
- Furukawa, N. W., Brooks, J. T., and Sobel, J. (2020). Evidence supporting transmission of severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 while presymptomatic or asymptomatic. *Emerging Infectious Diseases Journal*, 26(7), e201595.
- Gao, X., Qin, B., Chen, P., Zhu, K., Hou, P., Wojdyla, J. A., Wang, M., and Cui, S. (2021). Crystal structure of SARS-CoV-2 papain-like protease. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 11(1), 237-245.
- Gori, A., Ferrini, F., Marzano, M. C., Tattini, M., Centritto, M., Baratto, M. C., Pogni R., and Brunetti, C. (2016). Characterisation and antioxidant activity of crude extract and polyphenolic rich fractions from *C. incanus* leaves. *International Journal of Molecular Science*, 17, 1344.
- Hannig, C., Spitzmüller, B., Al-Ahmand, A., Hannig, M. (2008). Effects of *Cistus*-tea on bacterial colonization and enzyme activities of the in-situ pellicle. *Journal of Dentistry*, 36, 540–545.
- Hatziantoniou, S., Dimas, K., Georgopoulos, A., Sotiriadou, N., and Demetzos, C. (2006). Cytotoxic and anti-tumor activity of liposome-incorporated sclareol against cancer cell lines and human colon cancer xenografts. *Pharmacological Research*, 53, 80–87. doi:10.1016/j.phrs.2005.09.008
- Holt, P. A., Chaire, J. B., and Trent, J. O. (2008). Molecular docking of intercalators and groove-binders to nucleic acids using autodock and surflex. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 48(8), 1602–1615.
- Jin, Z., Du, X., Xu, Y., Deng, Y., Liu, M., Zhao, Y., Zhang, B., Li, X., Zhang, L., Peng, C., Duan, Y., Yu, J., Wang, L., Yang, K., Liu, F., Jiang, R., Yang, X., You, T., Liu, X., Yang, X., Bai, F., Liu, H., Liu, X., Guddat, L. W., Xu, W., Xiao, G., Qin, C., Shi, Z., Jiang, H., Rao, Z., Yang, H. & Yang, H. (2020). Structure of M pro from SARS-CoV-2 and discovery of its inhibitors. *Nature*, 582(7811), 289-293.

- Kalusa, U., Grigorova, A., Kadeckib, O., Jansenc, J. P., Kiesewettera, H., Radtkea, H. (2009). Cistus incanus (CYSTUS052) for treating patients with infection of the upper respiratory tract a prospective, randomized, placebo-controlled clinical study. *Antiviral Research*, 84, 267–271.
- Kandeel, M., and Al-Nazawi, M. (2020). Virtual screening and repurposing of FDA approved drugs against COVID-19 main protease. *Life Sciences Volume*, 251, 117627.
- Li, D., Luan, J., and Zhang, L. (2021). Molecular docking of potential SARS-CoV-2 papain-like protease inhibitors. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 538, 72-79.
- Liang, C., Hui, N., Liu, Y., Qiao, G., Li, J., Tian, L., Ju, X., Jia, M., Liu, H., Cao, W., Yu, P., Li, H., & Ren, X. (2021). Insights into forsythia honeysuckle (Lianhuaqingwen) capsules: A Chinese herbal medicine repurposed for COVID-19 pandemic. *Phytomedicine Plus*, 1, 100027.
- Lipsitch, M., and Dean, N. E. (2020). Understanding COVID-19 vaccine efficacy. *Science*, 370, 6518, 763-765.
- Maiti, B. K. (2020). Can papain-like protease inhibitors halt SARS-CoV-2 replication?. *ACS Pharmacology & Translational Science*, 3(5), 1017-1019.
- Osipiuk, J., Jedrzejczak, R., Tesar, C., Endres, M., Stols, L., Babnigg, G., Kim, Y., Michalska, K., Joachimiak, A. The crystal structure of papain-like protease of SARS CoV-2. Center for Structural Genomics of Infectious Diseases (CSGID), To be published.
- Papaefthimiou, D., Papanikolaou, A., Falara, V., Givanoudi, S., Kostas, S., and Kanellis, A. K. (2014). Genus Cistus: a model for exploring labdane type diterpenes' biosynthesis and a natural source of high value products with biological, aromatic, and pharmacological properties. *Frontiers in Chemistry*, 2(35). doi: 10.3389/fchem.2014.00035
- Peiris, J. S. M., Guan, Y., and Yuen, K. Y. (2004). Severe acute respiratory syndrome. *Nature Medicine*, 10, 88–97.
- Rebensburg, S., Helfer, M., Schneider, M., Koppensteiner, H., Eberle, J., Schindler, M., ... & Brack-Werner, R. (2016). Potent in vitro antiviral activity of Cistus incanus extract against HIV and Filoviruses targets viral envelope proteins. *Scientific Reports*, 6(1), 1-15.
- Reddy, M. P., Makhil, P., and Rao, K. V. (2021). Potential herbal drugs and phytochemicals to minimize the risk of COVID-19: A review. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 10(1), 670-675.
- Refat, M. S., Bakare, S. B., Altalhi, T. A., Alam, K., & Al-Hazmi, G. H. (2021). Synthesis and spectroscopic interpretations of Co (II), Ni (II) and Cu (II) decxycholate complexes with molecular docking of COVID-19 protease. *Polish Journal of Chemical Technology*, 23(2), 54-59.
- Saakre, M., Mathew D., and Ravisankar, V. (2021). Perspectives on plant flavonoid quercetin-based drugs for novel SARS-CoV-2. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*.
- Shawky, E., Nada, A. A., and Ibrahim, R. S. (2020). Potential role of medicinal plants and their constituents in the mitigation of SARS-CoV-2: identifying related therapeutic targets using network pharmacology and molecular docking analyses. *RSC Advances*, 10, 27961.
- Sherif, Y. E., Sayed, A. H., & Lotfy, M. (2021). Antiviral Effect of Curcuminoids and Curcumin Derivatives Against Coronavirus (Sars-Cov-2) Predicted Using Molecular Docking Approach. *Egyptian Academic Journal of Biological Sciences. C, Physiology and Molecular Biology*, 13(2), 47-62.
- Shin, D., Mukherjee, R., Grewe, D., Bojkova, D., Baek, K., Bhattacharya, A., Schulz, L., Widera, M., Mehdi-pour, A. R., Tascher, G., Geurink, P. P., Wilhelm, A., Noort, G. J. H., Ova, H., Müller, S., Knobloch, K. P., Rajalingam, K., Schulman, B. A., Cinatl, J., Hummer, G., Ciesek, S. & Dikic, I. (2020). Papain-like protease regulates SARS-CoV-2 viral spread and innate immunity, *Nature volume*, 587, 657–662.
- Simeray, J., Chaumont, J. P., Bevalot, F. & Vaquette, I. (1982). Les propriétés antifongiques des Cistae et plus particulièrement de Cistus Laurifolius L.: rôle des tanins non hydrolysables. *Fitoterapia*, 53(43). 8.
- Sisakht, M., Mahmoodzadeh, A., & Darabian, M. (2021). Plant-derived chemicals as potential inhibitors of SARS-CoV-2 main protease (6LU7), a virtual screening study. *Phytotherapy Research*, 35(6), 3262-3274.
- Skorić, M., Todorović, S., Gligorić, N., Janković, R., Živković, S., Ristić, M. (2012). Cytotoxic activity of ethanol extracts of in vitro grown Cistus creticus subsp. creticus L. on human cancer cell lines. *Industrial and Crops Products*. 38. 153–159. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.01.017
- Su, W., Chen, P., Yang, Z., Zhong, N., Ma, Q., Zeng, X., Zhang, J., Wang, Y., & Li, P. (2021). Network pharmacology integrated molecular docking reveals the potential of hypericum japonicum thunb. ex murray against COVID-19. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 35(1), 453–461.

- Trott, O., and Olson, A. J. (2010). AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, 31(2), 455-461.
- Wittpahl, G., Kölling-Speer, I., Basche, S., Herrmann, E., Hannig, M., Speer, K., & Hannig, C. (2015). The polyphenolic composition of *Cistus incanus* herbal tea and its antibacterial and anti-adherent activity against *Streptococcus mutans*. *Planta Medica*, 81(18), 1727-1735.
- Wua, C., Liu, Y., Yang, Y., Zhang, P., Zhong, W., Wang, Y., Wang, Q., Xu, Y., Li, Xingzhou Li, M., Zheng, M., Chen, L., & Li, H. (2020). Analysis of therapeutic targets for SARS-CoV-2 and discovery of potential drugs by computational methods. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 10(5), 766-788.

Yeni Kaliks[4]aren-içeren Polimerik Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulamaları

Mehmet Soner ENGİN¹, Serkan SAYIN², Seydahmet ÇAY^{3*}

Öz

Bu çalışmada, 5,17-bis-tert-butyl-11,23-dikarboksilik asit-25,27-dihidroksi-26,28-bis(3-tiyol-1-oksiopropan)-kaliks[4]aren (5) bileşiği başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısı ¹HNMR, ¹³CNMR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen merkaptto grubu bağlı kaliks[4]aren türevi, yeni bir polimer içerikli membran hazırlanması için selüloz triasetat ve 2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE) ile birlikte katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Kaliks[4]aren gömülü polimer içeren membranın (KPİM) yapısı ve yüzey morfolojisi, termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve elementel analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca KPİM in Zn (II), Pb (II), Co(II), Cd (II), Ni (II) ve Cu (II) iyonlarının taşıma etkinliğini değerlendirmek için Donnan diyaliz sistemi kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kaliksaren, polimer içerikli membran (PİM), eser metaller, iyon taşınması, yüzey karakterizasyonu.

Fabrication, Characterization, and Application of New Calix[4]arene-embedded Polymer Inclusion Membrane

Abstract

In this study, the compound 5,17-bis-tert-butyl-11,23-dicarboxylic acid-25,27-dihydroxy-26,28-bis(3-thiol-1-oxypropane)-calix[4]arene(5) successfully synthesized. The structure of the synthesized compound was characterized using ¹HNMR, ¹³CNMR and elemental analysis techniques. The obtained mercapto group bound calyx[4]arene derivative was used as an additive together with cellulose triacetate and 2-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE) for the preparation of a new polymer-containing membrane. The structure and surface morphology of the calyx[4]arene embedded polymeric membrane were determined using thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analysis techniques. In addition, Donnan dialysis system was used to evaluate the transport efficiency of Zn (II), Pb (II), Co(II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) ions in KPIM.

Keywords: Calixarene, polymer inclusion membrane (PIM), trace metals, ion transportation, surface characterization.

¹Giresun University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Giresun, Turkey, soner.engin@giresun.edu.tr

^{2,3}Giresun University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Giresun, Turkey, serkan.sayin@giresun.edu.tr seydahmet.cay@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-5954-5628>

²<https://orcid.org/0000-0003-0518-3208>

³<https://orcid.org/0000-0003-0045-8217>

1. Giriş

Son yıllarda membran teknolojisi, diğer klasik analitik metotlara (kimyasal çöktürme, adsorpsiyon vb.) göre ekonomik olması ve uygulamadaki kolaylığı bakımından ayırma işlemlerinde oldukça fazla tercih edilmektedir. Membran teknolojisinde çok çeşitli formlara sahip membranlar (Nagarale ve ark., 2006) bulunmakta olup bunlar arasında ayırma işlemlerinde en çok iyon değiştirici özelliğe sahip polimer yapıları membranlar kullanılmaktadır. Bu nedenle, yeni ve farklı formlardaki membranlara sürekli ihtiyaç duyulmaktadır. Bu membranlar, yüksek kararlılık ve seçicilikleri nedeniyle sürekli gelişerek daha fazla kullanım alanı bulmuştur. Özellikle polimerik membranlar; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu membranların hazırlanmasında Polieter sülfon (PES), Polivinil alkol (PVA), Polivinil prolidon (PVP), Polisülfon (PS), Poliviniliden florür (PVDF) gibi polimerler yüksek kararlılık, termal, kimyasal ve mekanik direnç gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Sellami ve ark. 2021). Polimer içerikli membranlar; uzun süre kararlılık, taşınımın daha hızlı olması ve kolay hazırlanabilme gibi avantajlara sahip olmasından dolayı metal iyon taşınımında ilgi görmektedir. Polimer içerikli membranlar, bir polimer destek maddesi ve membran içinde metal iyonlarının sorpsiyonunu sağlayan bir organik taşıyıcıdan oluşmaktadır. Taç eterler (Nazarenko ve ark. 1997), amitler (Kim ve ark. 2001), fosfonatlar (Lamb ve Nazarenko, 1997), kaliksarenler (Kim ve ark. 2001; Levitskaia ve ark. 2000, Engin ve ark. 2017; 2018) gibi birçok organik taşıyıcı metal iyonlarının sorpsiyonu için kullanılmaktadır.

Polimer içerikli membranların önemli özelliklerinden birisi de taşınım etkisini belirleyen polimer matriksinde organik taşıyıcının dağılımıdır. Membranın kalınlığı boyunca metal iyonları ve organik taşıyıcının dağılımının belirlenmesi membranın kalitesi hakkında önemli bilgiler sağlayacaktır. Donnan diyaliz, membranların kullanıldığı ve konsantrasyon farkı ile iyonların taşınmasının gerçekleştirildiği bir ayırma prosesidir (Ho ve Sirkar, 1992).

Son kırk yıldır membranlar endüstriyel ayırma teknolojisi alanında önemli bir araştırma konusu olmuştur. Membran teknolojisinin kullanımındaki artış membran gelişiminde çok önemli ilerlemeler, geleneksel ayırma süreçlerine tercihen teknolojinin daha geniş kabul görmesi, çevre bilinci ve en önemlisi sıkı çevre düzenlemeleri ve mevzuat ile sürmüştür. Çeşitli membran prosesleri şu anda kimya (petrokimya gibi), ilaç, gıda ve içecek sanayide uygulamaları mevcuttur. Özellikle membran teknolojisinin güçlenmesi ve büyümesi içme suyunun üretimi ve atık suyun saflaştırılmasında gözlenmektedir (Hofman ve Pietrzak, 2013)

Ağır metallerle kirlenmiş su ciddi bir çevre sorunu haline gelmiştir. Ağır metaller günlük hayatta çeşitli kaynaklardan boşaltılır ve su içinde çözüldüğünde kolayca iyonlarına oksitlenebilir (Hofman ve Pietrzak, 2013). Ağır metaller arasında kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), civa (Hg), nikel

(Ni), bakır (Cu) ve çinko (Zn) en tehlikelileridir. Bugüne kadar sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında genellikle üç ana metot kullanılmaktadır. Bunlar kimyasal çöktürme, ters osmoz ve aktif karbon ya da iyon değiştirici reçinelerle yapılan adsorpsiyon prosesleridir. Bu metotlar metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olmalarına rağmen uygulanmalarının pahalı olması, tekrar kullanılamaması ya da membran kirliliğine sebep olması gibi dezavantajlara sahiptirler (Hofman ve Pietrzak, 2013).

Yüksek seçiciliğe sahip membranlar için yeni organik moleküllerin dizaynı hala büyük bir öneme sahiptir. Literatürdeki birçok membran seçicilik yönünden yüksek verimli değildir. Kaliks[n]aren katkısı membranların duyarlılığını ve seçiciliğini artırmıştır (El-Sayed, 2013). İyonofor olarak yeni sentezlenen kaliks[n]aren bileşiği, titanyum seçici olarak çalışmalarda kullanılmıştır (Chester ve ark. 2014). Ayrıca farklı kaliks[n]aren bileşikleri elektrokimyasal olarak elektrotlarda kullanılmış ve Hg^{2+} , Ni^{2+} gibi katyonlara karşı seçicilik göstermiştir (Ebdelli ve ark. 2011). Pb^{2+} metaline karşı seçici olan kaliksaren türevleri ile ilgili yapılmış güncel çalışmalar literatürde mevcuttur (Konczyk ve ark. 2021)

Bu çalışma kapsamında 5,17-bis-*ter*-butil-11,23-dikarboksilik asit-25,27-dihidroksi- 26,28-bis(3-tiyol-1-oksiopropan)-kaliks[4]aren (5) sentezlenerek, yapısı spektroskopik ve diğer teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşik ilk kez polimer bazlı membranların hazırlanmasında etkin reseptörler olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kaliksaren-modifiye polimer esaslı membranın (KPİM) karakterizasyonu da farklı teknikler kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan yeni KPİM, sulu çözeltileri Zn (II), Pb (II), Co(II), Cd (II), Ni (II) ve Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

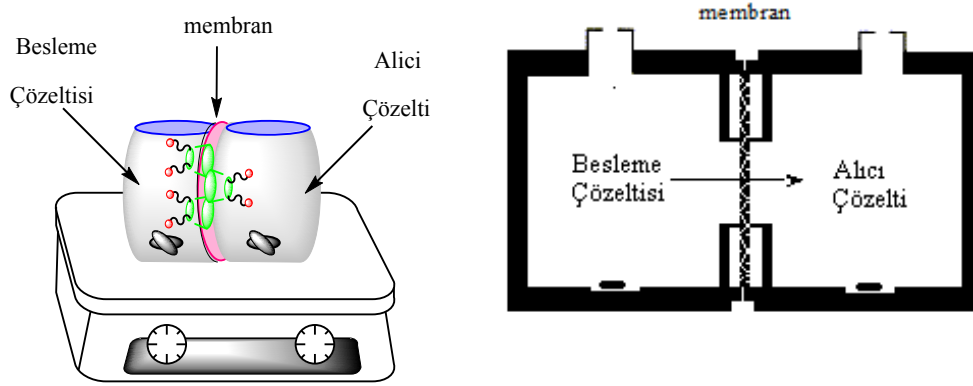
2.1. Enstrümental Teknikler

Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapılmıştır. NMR spektrumları Bruker Avance III 400 MHz spektrofotometre ile alınmış ve standart olarak TMS kullanılmıştır. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden belirtilmiştir. FT-IR spektrumları Jasco FT/IR-6600 spektrofotometresinden alınmıştır. Element analiz sonuçları Costech ECS 4010 analiz cihazından alınmıştır. İz metalleri analizinde Bruker 820-MS marka ICP-MS ve Hach HDR400 marka UV-Vis Spektrofotometresi kullanılmıştır. Membran görüntüleri Hitachi SU 1510 cihazı ile alınmıştır. Termogravimetrik analiz Seteram Instrumentation Labsys Evo marka cihaz ile yapılmıştır. Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO_2 , Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanılarak yapılmıştır. NaH, %80'lik parafinli olarak kullanılmıştır. Tetrahidrofuran ve toluen (BDH)

sodyum/benzofenon üzerinden reflüks edilerek kurutulup daha sonra fraksiyonlu distilasyonla distillenip kullanılmıştır. CH_2Cl_2 , CaCl_2 'den ve MeOH, Mg üzerinden distillenip kullanılmıştır. Tüm çözeltiler, saf su (Millipore Milli-Q Plus) ile hazırlanmıştır.

2.2. Polimerik membranlarının hazırlanması ve karakterizasyonu

Polimer inklüzyon membran (PİM) yöntemi kullanılarak membranlar elde edilmiştir. Bu amaçla, referans membran olarak, 0,2 g CTA 10 mL CHCl_3 de çözülmüş, üzerine 0,3 mL 2-NPOE ve 3 mL DMF eklenmiş, son olarak petriye dökülerek 140 μm kalınlıkta membran elde edilmiştir. Taşıyıcı içeren membran ise; birinci beherde 10 mg 5,17-Dinitro-25,27-bis (3-tiyol-1-oksiopropan)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren, 5 mL DMF de çözülmüş, ikinci beherde ise 0,2 g CTA, 10 mL CHCl_3 de çözülmüş, iki beher karıştırılmış ve son olarak karışıma 0,3 mL 2-NPOE eklenmiştir. Karışım bir petriye dökülerek, çözücülerin uçurulması sağlanmış, elde edilen membran kalınlığı 143 μm olarak ölçülmüştür. Deneylede kullanılan donnan diyaliz hücreleri Şekil 1 de gösterilmiştir.



Şekil 1. Donnan diyaliz hücreleri

Kaliks[4]aren içerikli polimer içeren membranın yapısı ve yüzey morfolojisi, termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve elemental analiz teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

2.3. Metal taşınım çalışmaları

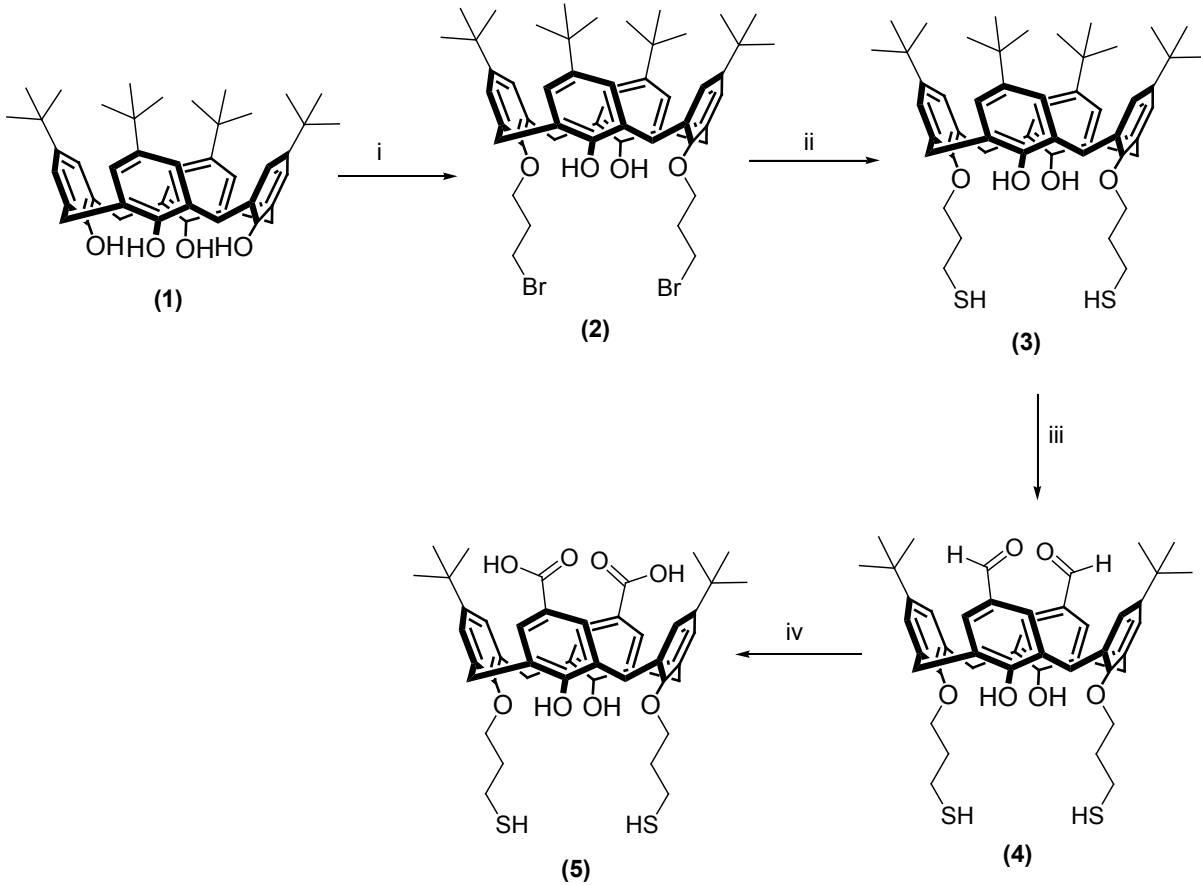
Metal iyonlarının sulu bir çözelti taşınımı, teflon'dan yapılmış iki ayrılabilir bölümden oluşan Şekil 1 de gösterilen hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 7 cm^2 lik bir yüzey alanına sahip olan membran, 40 mL'lik iki hücre arasına sıkıştırılmıştır. Deney sırasında her iki faz da manyetik bir karıştırıcı ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Tüm ölçümler 24°C'de gerçekleştirilmiştir. Besleme fazı,

10^{-5} mol/L eser metal iyonu ve alıcı faz, deiyonize su içermektedir. Çözeltinin (1 mL) örneklenmesi düzenli aralıklarla (her 2 saatte bir) gerçekleştirilmiş ve membrandan iletilen eser metal iyonları Bruker 820-MS marka ICP-MS kullanılarak ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

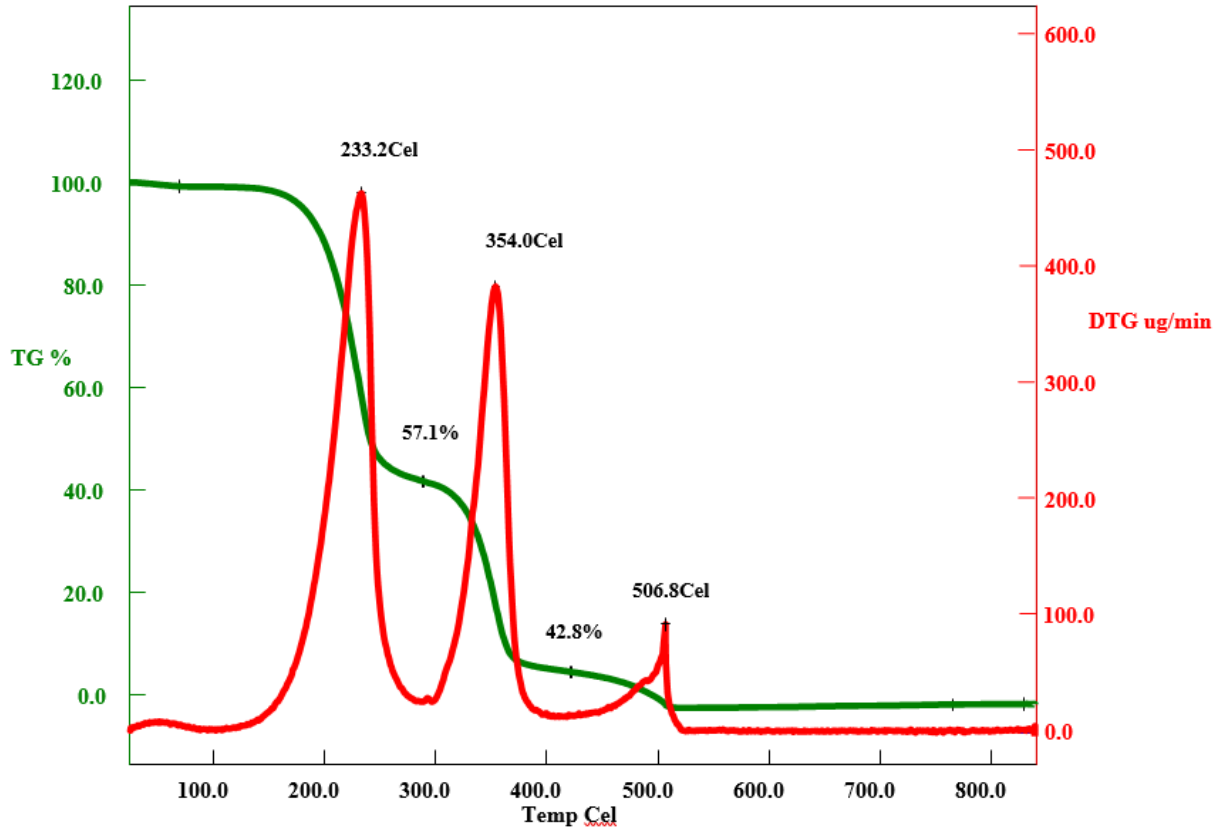
3.1. Sentezler

1-5 arasındaki bileşikler, literatürde yer alan prosedürlere göre sentezlenmiştir (Gutsche ve ark. 1988, Li ve ark. 1999, Demirkol ve ark. 2014, Gokoglan ve ark. 2015).



Şekil 2. 5,17-bis-tert-butyl-11,23-dicarboxylic acid-25,27-dihydroxy-26,28-bis(3-thiol-1-oxypropane)-kaliks[4]arenin (5) sentezi için. Reaksiyon şartları: (i) K_2CO_3 , CH_3CN , 1,3-dibromopropan; (ii) thiourea, KOH, CH_3CN ; (iii) TFA, heksametilentetramin; (iv) sülfamik asit, sodium klorit, $CHCl_3$ /aseton.

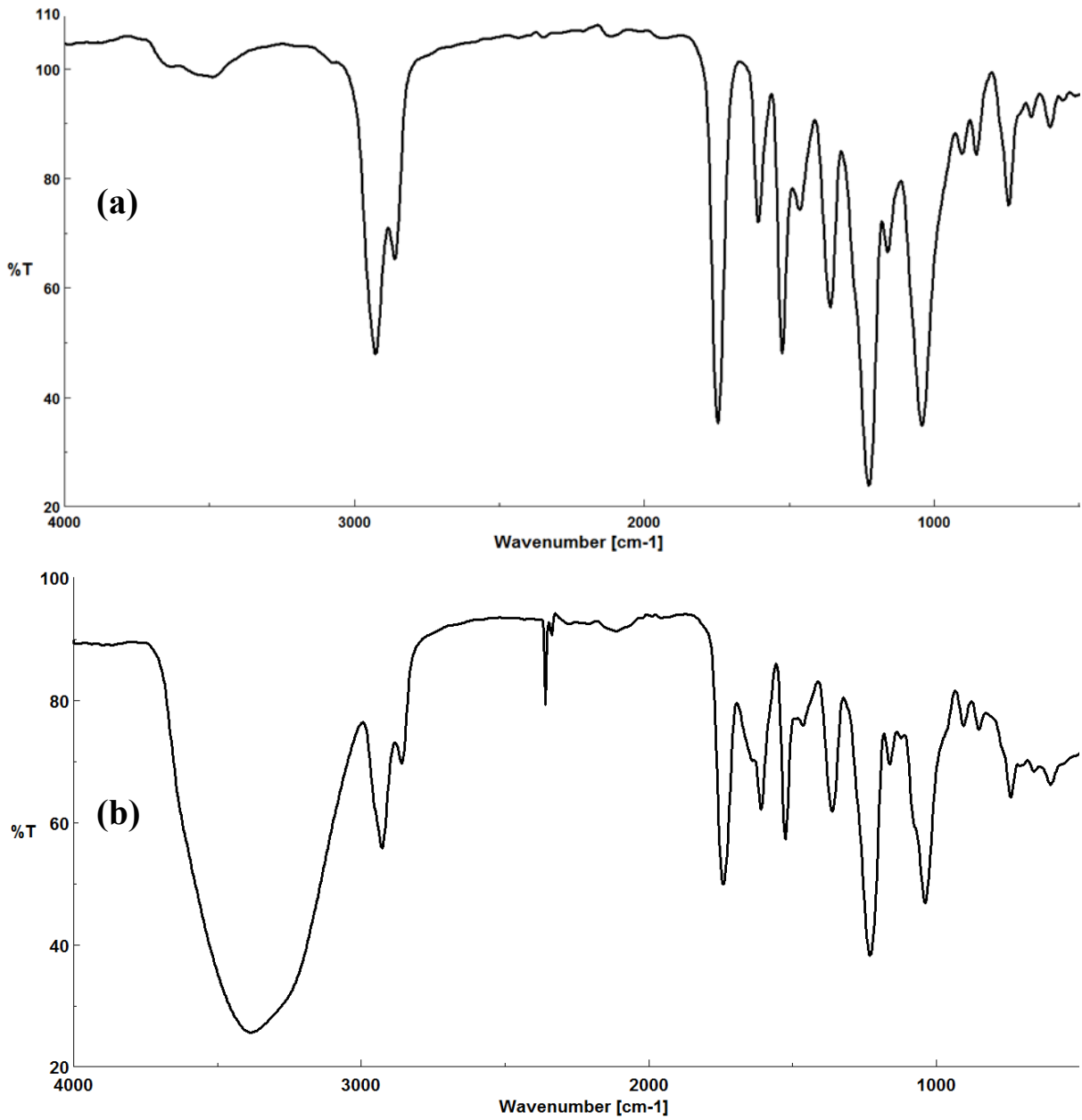
3.2. KPİM in karakterizasyonu



Şekil 3. KPİM' in TGA Termogramı

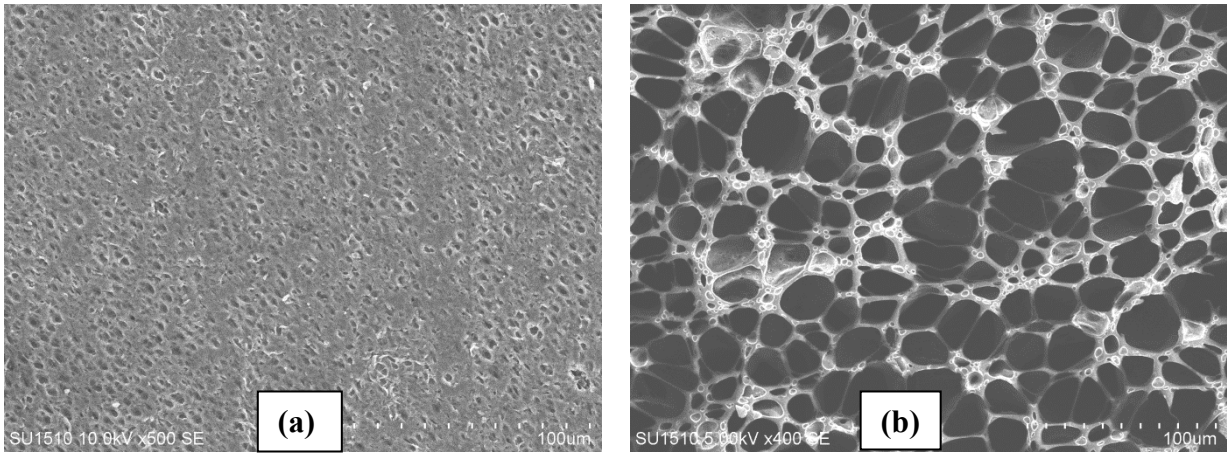
Şekil 3'te görüldüğü gibi kaliks[4]arenin immobilize olduğu selüloz triasetat-bazlı membranların TGA termogramlarında sırasıyla 150-570 °C sıcaklık aralığında toplam %100 ve 130-527 °C sıcaklık aralığında toplam %99.9 luk bir kütle kaybı görülmektedir. Burada gözlenen yüzde kütle kayıpları kaliksaren molekülleri ve membrandaki polimerik gruba ait olduğu söylenebilir.

Kaliksaren içermeyen selüloz triasetat-bazlı membran ve KPİM'in FT-IR spektrumuna baktığımızda genel olarak membranlardaki organik polimerlerin intensitesinin kaliksaren bileşiklerinden fazla olmasından dolayı kaliksarenin karakteristik pikleri perdelenmiştir.



Şekil 4. Kaliksaren içermeyen (a) ve içeren (b) membranların FT-IR grafikleri

KPİM ve kaliksaren içermeyen polimer inklüzyon membranının morfolojisi, Şekil 5 te görüldüğü gibi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değerlendirilmiştir. Şekil 5-b'de gösterildiği gibi, KPİM, yüzey üzerindeki şekli ve dağılımı ile ilgili olarak önemli ölçüde farklı morfoloji sergilemiştir. Bu bulgular, kaliks[4]arenin polimer inklüzyon membranı üzerine başarılı bir şekilde gömüldüğünü göstermiştir.



Şekil 5. Kaliksaren içermeyen membran (a), KPİM (b) SEM görüntüleri

KPİM içerisine gömülmüş 5,17-bis-*ter*-butil-11,23-dikarboksilik asit-25,27-dihidroksi- 26,28-bis(3-tiyol-1-oksiopropan)-kaliks[4]aren (5) sentezlenerek miktarını değerlendirmek için element analizi tekniği uygulanmıştır. Tablo 1 de olduğu gibi merkaptto içerikli kaliks[4]aren türevinin kükürt içeriği ile ilgili sonuç; KPİM 'in 1 g destek tabakasında 4,18 mmol kalisaren içeriğine karşılık gelen % 6,69 kükürt miktarını içerdiğini göstermiştir.

Tablo 1. Kaliksaren içermeyen membran ve KPİM elementel analiz sonuçları

	C(%)	H(%)	S(%)	N(%)	Membrana gömülen kalisaren miktarı (mmol/g)
Kör	62.07	7.40	-	3.86	-
KPİM	71.71	5.27	6.69	0.67	~4.18

3.3. Metal taşınım çalışmaları

Eser metallerin akış değerleri, ilk faz tekniğinin zaman profilinden ve alıcı faz konsantrasyonundan hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Sonuçlar %95 güven seviyesinde (N = 3) elde edilmiştir. Ni (II), Pb (II), Zn (II), Cu (II), Cd (II) ve Co (II) RF değerleri de Tablo 2'de gösterilmiştir. KPİM için maksimum geri kazanma değeri 4. Günde gerçekleşmiş olup, metal iyonları için ortalama olarak birbirine yakın verim olduğu gözlenmiştir.

Tablo 2. KPİM için farklı iyonların RF ve akış değerleri

İyon	$J \times 10^{15}$ (mol.cm ⁻² .s ⁻¹)	RF değerleri (4. gün)
Pb(II)	512,00 (± 0,01)	41,6838
Zn(II)	379,00 (± 0,01)	40,3578
Cu(II)	428,00 (± 0,01)	43,3265
Ni(II)	489,00 (± 0,01)	41,3502
Cd(II)	119,00 (± 0,01)	6,4718
Co(II)	338,00 (± 0,01)	24,0664

4. Sonuçlar ve Öneriler

Ağır metallerin çevreye ve dolayısıyla insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ortamdaki uzaklaştırılması günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen polimer içerikli membran çalışmalarımızda, kaliksaren birimleri (KPİM) taşıyan yeni bir polimer inklüzyon membranı üretilmiş ve yapısı spektroskopik ve diğer teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. KPİM'in Ni (II), Pb (II), Zn (II), Cu (II), Cd (II) ve Co (II) 'ye karşı katyon taşıma etkinliğini değerlendirmek için Donnan diyaliz yöntemi uygulanmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- 1) SEM görüntüleri, kaliksaren türevinin membrana başarıyla gömüldüğünü göstermiştir.
- 2) Donnan diyaliz hücresinde, KPİM kullanılarak sulu çözeltiden metal iyonlarının taşınması ile ilgili akış değerleri ve RF değerleri hesaplanmıştır.
- 3) Taşıma deneyleri 4 günlük periyotlarla yedi kez aynı membran kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sayısının metal iyonlarının taşınmasını azalttığı gözlenmiştir.
- 4) Donnan diyaliz yönteminin sulu çözeltiden altı metal iyonunun uzaklaştırılmasında KPİM ile uygulanabilir bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmaya maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK Hibe Numarası 215Z570) teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Chester, R., Sohail, M., Ogden, M.I., Mocerino, M., Pretsch, E., De Marco, R. 2014. "A calixarene-based ion-selective electrode for thallium(I) detection". *Analytica Chimica Acta*. 851, 78–86.
- Demirkol, D.O., Yildiz, H.B., Sayin, S., Yilmaz, M. 2014. Enzyme immobilization in biosensor constructions: self-assembled monolayers of calixarenes containing thiols. *RSC Advances*. 4 , 19900-19907.
- Ebdelli, R., Rouis, A., Mlika R., Bonnamour, I., Jaffrezic-Renault, N., Ben Ouada, H., Davenas, J. 2011. Electrochemical impedance detection of Hg²⁺, Ni²⁺ and Eu³⁺ ions by a new azo-calix[4]arene membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 661,31–38.
- El-Sayed, M. A.2013. The use of calixarene as ionophores in potentiometric ion-selective electrodes of naftidrofuryl oxalate using microsized membrane sensors for kinetic study of naftidrofuryl (NFT) degradation. *European Journal of Chemistry*, 4 (2) ,124-131.
- Engin M.S., Cay S., Sayin S., Eymur S., Sardohan Koseoglu T. 2017. Preparation of calix [4] arene-embedded polysulphone membranes, and utilisation of its Cr (VI) transport efficiency. *Supramolecular Chemistry*. 29(6)455-461.
- Engin M.S., Cay S., Sayin S., 2018. Utilization of transport efficacy of novel calix [4] arene-embedded polymer inclusion membrane towards trace metals. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 92(1) 173-179.
- Gokoglan, T.C., Soylemez, S., Kesik, M., Unay, H., Sayin, S., Yildiz, H.B., Cirpan, A., Toppare, L. 2015. A novel architecture based on a conducting polymer and calixarene derivative: its synthesis and biosensor construction. *RSC Advances*. 5, 35940-35947.
- Ho, W.S.H. ve Sirkar, K.K. 1992 "Dialysis, in Membrane Handbook, Part IV; Van Nostrand Reinhold" New York, 161–215
- Hofman, M. ve Pietrzak, R.2013. Copper ions removal from liquid phase by polyethersulfone (PES) membranes functionalized by introduction of carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 216-221.
- Gutsche C.D ve Nam K.C. 1988. Calixarenes 22. Synthesis, Properties, and Metal Complexation of Aminocalixarenes. *Journal of the American Chemical Society* 110(18): 6153-62.
- Kim, J.S., Yu,S.H., Cho,M.H., Shon,O.J., Rim,J.A., Yang,S.H., Lee,J.K., Lee,S.J. 2001. Preparation and Ion-Binding Properties of Calix[4]crown-Containing Polyesters. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 22, 519.
- Konczyk, J, ve Ciesielski, W. 2021 Calixresorcine[4]arene Mediated Transport of Pb(II) Ions through Polymer Inclusion Membrane. *Membranes* 11 (4), 285.
- Lamb,J.D. ve Nazarenko, A.Y.1997. Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide. *Journal of Membrane Science*. 134, 255.
- Levitskaia,T.G., Macdonald,D., Lamb,J., Moyer,B.2000. Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study

of bis(dodecyloxy)calix[4]arene-crown-6 with alkali metal cations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7,1481.

Li, Z.-T.; Ji, G.-Z.; Zhao, C.-X.; Yuan, S.-D.; Ding, H.; Huang, C.; Du, A.-L.; Wei, M. 1999. Self-assembling calix[4]arene [2]catenanes. Preorganization, conformation, selectivity, and efficiency. *Journal of Organic Chemistry*, 64, 3572-3584.

Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K. 2006. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119, 97-130.

Nazarenko, A.Y. ve Lamb, J.D. 1997. Selective metal ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing dicyclohexano-18-crown-6. *Separation Science and Technology*, 32, 2749-2764.

Sellami, F, Kebiche-Senhadji, O, Marais, S, Colasse, L, Fatyeyeva, K, 2020. Enhanced removal of Cr(VI) by polymer inclusion membrane based on poly (vinylidene fluoride) and Aliquat 336. *Separation and Purification Technology*, 248, 117038.

Heracleum (Apiaceae) Taksonlarının Türkiye’de Dağılımı, Çevresel ve Sosyoekonomik Etkileri ve Önemi

Ayşe YAZLIK

Öz

Bu çalışmada Türkiye’de kayıtlı *Heracleum* L. cinsine yönelik verilerin son gelişmeler ışığında güncellenmesi ile ilgili cinse ait mevcut veri boşluklarının doldurulmasına katkı sağlamak amaçlanmıştır. Bu amaçla Türkiye’de yayılış sergileyen *Heracleum* taksonlarının yerel aralıkları, etki durumları ve tehlike statüleri incelenmiştir. Bitkilerin etki durumları, isimlendirme kontrolleri ve yerel aralıklarının belirlenmesinde; ilgili cinse yönelik literatürlerden, ulusal veri bankaları (Bizim Bitkiler ve TUBİVES), Uluslararası Bitki Adı Endeksi (IPNI), Global Biyoçeşitlilik Bilgi Servisi (GBIF) ve Çevrimiçi Dünya Bitkilerinden (POWO) yararlanılmıştır. Kayıtlarda yapılan yeni eklenmeler ve son düzenlemelere göre; Türkiye’de 18 türe ait toplam 22 *Heracleum* taksonu mevcuttur. Yerel aralıkları belirlenen taksonların tamamı Türkiye için yerli ve hatta 10 takson endemiktir. Etki durumları incelendiğinde; tüm *Heracleum* taksonlarının çeşitli allelokimyasallar içerdiği, ancak 20 takson ile allelopatik yönde çalışma yapıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, 11 takson bölgelere göre değişmekle birlikte farklı yönlerde etnobotanik kullanıma ve ekonomik katkıya, iki takson ise tarım alanlarında kültür bitkileri ile rekabet ve ekonomik kayıp (herbisit kullanımı/işçilik marafları) etkilerine sahiptir. Tehdit durumları incelendiğinde; iki endemik takson (*H. argaeum* ve *H. pastinaca*) korumaya tabi, *H. peshmenianum* duyarlı, *H. platytaenium* düşük riskli ve *H. sphondylium* subsp. *artvinense* ise tehlike statüsündedir. Sonuçlar yapılacak çalışmalara farklı bakış açılarının geliştirilmesine katkı sağlamanın yanı sıra ulusal / uluslararası veri bankalarına veri sağlar. Ayrıca *Heracleum* taksonlarının; allelokimyasal içeriklerinin tespiti ve mekanizmalarının anlaşılması, etnobotanik kullanım konusunda farkındalığın geliştirilmesi ve ekonomik olarak incelenmesi konularında ileri çalışmalara ihtiyaç olduğunu gösterir. Son olarak belirtilebilir ki burada bildirilen *H. persicum* ve *H. sosnowskyi* taksonlarının Avrupa ve Akdeniz Bitki Koruma Örgütü (EPPO)’de A2 listesinde olması dikkate alınarak, Türkiye’de ilgili taksonların genişleme durumları bakımından takibinin yapılması ve gerekli hallerde yönetim tedbirlerinin oluşturulması yararlı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: allelopati, etki, etnobotanik, *Heracleum*, yerli.

Distribution, Environmental and Socioeconomic Impacts and Importance of *Heracleum* (Apiaceae) Taxa in Turkey

Abstract

In this study, it was aimed to contribute to filling the existing data gaps regarding the genus *Heracleum*, which is registered in Turkey, by updating the data in the light of the latest developments in Turkey. For this purpose, local ranges, impact and danger status of *Heracleum* taxa distributed in Turkey were examined. In order to determine the effect status, naming controls and local ranges of plants, the literatures on the relevant genus, national data banks (Our Plants and TUBİVES), International Plant Name Index (IPNI), Global Biodiversity Information Service (GBIF) and Online World Plants (POWO) were used. According to the new additions and latest regulations in the records, there are 22 *Heracleum* taxa belonging to 18 species in Turkey. All of the taxa whose local ranges are determined are native to Turkey and even 10 taxa are endemic. When the impact situations are examined; it was determined that all *Heracleum* taxa contain various allelochemicals, but allelopathic studies were conducted with 20 taxa. In addition, although 11 taxa vary according to the regions, they have ethnobotanical use and economic contribution in different directions, and two taxa have the effects of competition and economic loss (herbicide use / labour costs) in agricultural areas. When the threat status is examined, two endemic taxa (*H. argaeum* and *H. pastinaca*) are under protection, *H. peshmenianum* is susceptible, *H. platytaenium* is low-risk and *H. sphondylium* subsp. *artvinense* is endangered. The results not only contribute to the development of different perspectives on the studies to be done, but also provide data to national / international data banks. It also indicates that further studies are needed to determine the allelochemical contents of *Heracleum* taxa and to understand their mechanisms, to raise awareness about levels of ethnobotanical use and to examine them economically. Finally, it should be noted that, taking into account the fact that the *H. persicum* and *H. sosnowskyi* taxa reported here are on the A2 list of the European and Mediterranean Plant Protection Organization (EPPO), it would be beneficial to follow up the related taxa in Turkey in terms of their expansion status and to take management measures when necessary.

Keywords: allelopathy, ethnobotany, *Heracleum*, impact, native.

1. Giriş

Bitki taksonlarının buldukları habitatlarda mevcut durumlarının incelenmesi, ilgili taksonların biyolojik çeşitliliğe ve sürdürülebilirliğine yönelik karar vericilere ve araştırmacılara önemli kaynaklar / veriler sağlar. Özellikle son yıllarda bitkilerin kendi yerel aralıklarından (ana vatanları / menşelerinin / orijinlerinin bulunduğu yer) elde edilen bilgilerin, ilgili bitkilerin yerel aralıkları dışında (yabancı oldukları bölgelerde) potansiyel bitki istilalarının nedenlerini araştırma ve yönetim tedbirlerini geliştirme adına önemi vurgulanmaktadır (Guo, 2006; Pyšek ve ark., 2020; Sipek ve ark., 2020). Ancak bunun için öncelikle yerel aralıklarda bulunan bitki türleri hakkında doğru bilgilerin sağlanabilmesi ve ilgili taksonlara yönelik belli aralıklar ile düzenleme çalışmalarının yapılması gereklidir (Güner ve ark., 2020; Yazlık ve Albayrak, 2020). Bitkilere yönelik bilgilerin düzenlenmesinde nelerin yapılması gerektiği basamaklar halinde Güner ve ark. (2020) tarafından ayrıntılı olarak vurgulanmıştır. Araştırmacılar, düzenlemelerin, özellikle sistematik çalışmaların, sadece ilgili taksonun teşhisi değil, aynı zamanda biyolojik taksonların daima yeni veriler ışığında gözden geçirilmesi ve böylece bitkilerin yayılış sınırlarının çizilmesi olduğunu vurgular. Ayrıca yapılacak güncelleme çalışmalarlarıyla ulusal veri tabanlarının geliştirilmesi ve böylece flora bilgilerinin doğru ve ulaşılabilir olması yönünde bir kaynak sağlanır (Babaç, 2004). Bu durumlar dikkate alınarak ele alınan çalışmada; Türkiye için en önemli bitki familyalarından biri olan Apiaceae familyasının (Güneş Özkan ve ark. 2020) *Heracleum* L. cinsine yönelik veriler incelenmiştir.

Apiaceae familyasının en büyük cinsi olarak bildirilen *Heracleum* cinsi genel olarak Asya kıtasında yayılım sergilemektedir (Hosseinzadeh ve ark. 2019; POWO, 2019). Pek çok açıdan dikkat çekici özellikler barındıran *Heracleum* taksonlarının en belirgin özelliği bitkilerin habitusudur. Dünya’da 125 takson barındıran *Heracleum* cinsine ait taksonlar habituslarından dolayı genel olarak “dev, uzun boylu veya büyük” sıfatlarına sahiptir (Jahodová ve ark. 2007; Güneş Özkan ve ark. 2020; EPPO 2020). Yüksek tohum oluşturma kapasitesi, hızlı büyüme ve yayılıma yetenekleri (EPPO 2020), diğer canlı gruplarına toksisitesi, hibridizasyon yetenekleri, etnobotanik kullanımı, tarımsal ürünlere etkileri (Jahodová ve ark. 2007; Doğan ve ark. 2014; Güneş ve Özhatay 2011; Güneş Özkan ve ark. 2020) nedeniyle ilgili taksonların hem biyolojik çeşitlilik hem de çevresel ve sosyo-ekonomik etkiler adına önemi yüksektir. Bu önem durumları ve Türkiye’de *Heracleum* cinsi ile ilgili karşılaşılan veri boşlukları bu çalışmanın ele alınmasının temel gerekçesidir. Dolayısıyla bu çalışma kapsamında; Türkiye’de kayıtlı *Heracleum* cinsine yönelik verilerin son gelişmeler ışığında güncellenmesi ile ilgili cinse ait mevcut veri boşluklarının doldurulmasına katkı sağlamak amaçlanmıştır. Ayrıca; Türkiye’de mevcut *Heracleum* taksonlarının tehlike statüleri, yerel aralıkları ve bazı çevresel ve sosyo-ekonomik etki şekilleri konularında veriler sunarak ilgili taksonların önemine dikkat çekmek de çalışma amacı kapsamındadır.

2. Materyal ve Metot

Türkiye genelinde *Heracleum* cinsi konusunda yapılan çalışmalar öncelikle ULAKBİM, Ulusal tez merkezi, Google Scholar'dan “*Heracleum*, öğrek otu, devesil, suh, tavşancılot, toksik, etnobotanik, biyopreparat” anahtar kelimeleri kullanılarak tek tek veya birkaçı birleştirilerek taranmıştır. Bu anahtar kelimeler ile ulaşılan çalışmalar ile birlikte ulusal veri bankaları [Bizim Bitkiler ve Türkiye Bitkileri Veri Servisi (TUBİVES)] incelenmiş ve Türkiye’de kaydı bulunan tüm *Heracleum* taksonlarını gösteren bir liste oluşturulmuştur. Listenin oluşturulması sonrasında her bir taksonun kabul edilebilir isimleri ve sinonim kullanımları Uluslararası Bitki Adı Endeksi (IPNI, 2020), Bitki Listesi (TPL, 2020) ve Global Biyoçeşitlilik Bilgi Servisi (GBIF, 2020) dikkate alınarak düzenlenmiştir. Ancak Tablo 1’de sadece *Heracleum* taksonlarının incelendiği kayıtlarda farklı verilerin oluşmasına neden olan taksonların sinonim kullanımlarına yer verilmiş, böylece Türkiye’de ilgili cinse ait kayıtlarda karşılaşılan verilerin daha net görünmesi sağlanmaya çalışılmıştır (*tüm taksonlara ait sinonim bilgileri için IPNI (2020), POWO (2019), TP (2020), GBIF (2020) kaynaklarına bakılması önerilir*). Taksonların Türkçe isimlerinin yazımında Uluğ ve ark., (1993); Duran (2012) ve Bizim Bitkiler (2021)’den yararlanılmıştır. Taksonların yerel aralıkları belirlenmesinde ise Plants of the World Online (POWO, 2019)’dan yararlanılırken, tehlike statüleri için Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi (NGBB) ve Ali Nihat Gökyiğit Vakfı - Tehdit altında bitki türleri listesi (2020) esas alınmıştır.

Heracleum taksonlarının çevresel ve sosyo-ekonomik etkilerinin tespiti amacıyla ise kanıtlar ulusal çapta yukarıda vurgulandığı şekilde elde edilen kaynaklardan ve Web of Science tarafından taranan dergilerde ulaşılabilen verilere göre belirlenmiştir. Bitkilerin rekabet ve allelopatik etkileri çevresel etki kapsamında değerlendirilirken, tarımsal üretim, ekonomik ve insan sağlığı gibi etkilerde sosyo-ekonomik etki kapsamında değerlendirilmiştir (*ayrıntı için bakınız Yazlık ve ark. 2020*).

3. Bulgular ve Tartışma

Heracleum taksonlarına yönelik toplanan kanıtlar doğrultusunda yapılan yeni eklemeler ve son düzenlemelere göre; Türkiye’de 18 türe ait toplam 22 *Heracleum* taksonu mevcuttur. *Heracleum* taksonlarının sayısı konusunda yapılmış olan çalışmalarda (Pimenov ve Limonov, 2004; Hacıoğlu, 2006; Çil, 2010; Hosseinzadeh ve ark. 2019) veya mevcut veri bankalarında (TUBİVES - Bakış ve ark., 2011; Bizim Bitkiler -Duran, 2012) karşılaşılan farklı takson sayılarının değişimindeki temel durumlardan biri güncel verilere göre cins değişiminin var olmasıdır. Nitekim Çil (2010) ve Hosseinzadeh ve ark. (2019) tarafından Türkiye’de bulunan *Heracleum* taksonlarından biri olarak gösterilen *H. lasiopetalum* Boiss. taksonunun, aslında *Tetrataenum* cinsine bağlı *Tetrataenium*

lasioptalum (Boiss.) Manden. taksonunun sinonimi olduğu IPNI (2020), GBIF (2020) ve The Plant List (2020)'de bildirilmiştir. Ayrıca, Pimenov ve Limonov (2004) ve Hosseinzadeh ve ark. (2019) tarafından bildirilen, *H. marashicum* türünün *Malabaila* cinsine bağlı *Malabaila marashica* türünün sinonimi olduğu, *H. davisii* türünün ise Türkiye Bitkileri (TUBIVES - Bakış ve ark. 2011) tarafından bildirilen *H. crenatifolium* türünün sinonimi olduğu IPNI (2020), GBIF (2020) ve The Plant List (2020)'e göre tespit edilmiştir. Ayrıca, Türkiye'de ulusal veri bankalarında (TUBIVES - Bakış ve ark., 2011; Bizim Bitkiler -Duran, 2012) kaydı olmayan, ancak Pimenov ve Limonov (2004) kaydında geçen ve Güzel ve Kayıkçı (2017) tarafından Hatay'da yeniden keşfedildiği bildirilen *H. amanum* taksonu da Tablo 1'e eklenmiş ve Türkiye'de *Heracleum* cinsine ait daha önce farklı kaynaklarda [Pimenov ve Limonov (2004), Hacıoğlu (2006) 17 tür 22 takson, Çil (2010) ve Bakış ve ark., (2011) 17 tür – 7 alt tür, Duran (2012) 17 tür – 6 alt tür] bildirilen takson sayısı, yapılan çıkarmalar ve yeni eklemeler ile düzenlemiş ve 18 türe ait toplam 22 takson kaydedilmiştir (Tablo 1). Bu noktada ayrıca belirtmek gerekir ki *H. chorodanum* taksonunun kaydı Bizim Bitkiler (Duran, 2012)'de “şüpheli kayıt, varlığının teyidi gerekmektedir” olarak vurgulanmıştır. Bu takson Türkiye'nin yerli bitkisi olarak POWO (2019)'da kayıtlı olarak görüldüğünden burada bu kaydın var olduğu kabul edilmiştir. Nitekim varlığı teyit gerektiren taksonların teyit süreçleri zaman olarak uzun ve şans eseri de oluşabilir (Güneş Özkan ve Yazlık, 2020). Buna tipik örnek burada da kayıt altına alınan *H. amanum* taksonudur (Güzel ve Kayıkçı, 2017). Ayrıca, Türkiye Bitkilerinde ve farklı kaynaklarda (Çil, 2010; Bakış ve ark. 2011; Pimenov ve Lenov 2014) yedi olarak belirtilen endemik takson sayısı son düzenlemelere göre 10 olarak revize edilmiştir (Tablo 1).

Yerel aralıkları belirlenen taksonların tamamı Türkiye'nin yerli bitkileridir (POWO, 2019). Bu da *Heracleum* taksonlarının tamamının Türkiye'nin floristik biyolojik çeşitliliğindeki önemine işaret eder. Nitekim yabancı taksonların (*menşei / orjini farklı ülke / kıta olan taksonlar*) yeni tanıtıldıkları / yerleştikleri alanlarda biyolojik çeşitliliğe katkıları tartışmalı bir konudur (Pauchard ve ark., 2018). Ayrıca taksonların yerli ve yabancı bitkilerin istila ekolojisi başta olmak üzere bitki ekolojisinde pek çok konuyu (örneğin; temel ekolojik farklılıkları) etkileyebildiğine yönelik kanıtlar mevcuttur (Rejmánek ve Simberloff 2017; Pauchard ve ark., 2018). Bu kanıtlar dikkate alınarak da ülkelerin kendi biyolojik çeşitlilik kayıtlarına yerli taksonların dâhil edilmesi önerilir (Rejmánek ve Simberloff 2017; Pauchard ve ark., 2018). Bu durum dikkate alınarak vurgulamak gerekir ki *Heracleum* taksonlarını ele alan bu çalışma da sadece yerli taksonların biyolojik çeşitlilik envanterlerinde kayıtlı olması gerektiği önerisini savunur. Bu nedenle de burada bildirilen tüm *Heracleum* taksonlarının nesillerinin devamlılığı için ulusal çapta önlemler alınması Türkiye'nin biyolojik çeşitliliği adına önemlidir. Özellikle tehlike statüleri belli olan taksonlara yönelik önlemlere öncelik verilmelidir. Bu aşamada belirtilmelidir ki *Heracleum* taksonların tehdit durumları Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi (NGBB) ve Ali Nihat Gökyiğit Vakfı - Tehdit altında bitki türleri listesine göre incelendiğinde; iki

endemik taksonun (*H. argaeum* ve *H. pastinaca*) korumaya tabi, bir taksonun (*H. peshmenianum*) duyarlı, bir taksonun (*H. platytaenium*) düşük riskli ve bir takson (*H. spondylium* subsp. *artvinense*) ise tehlike statüsündedir (Tablo 1).

Taksonlar etki yönlerine göre incelendiğinde ise 20 taksonunun içerdikleri allelokimyasallar nedeniyle canlı gruplarına (insan, hayvan, bitki, mikroorganizma) olumlu/olumsuz (biyolojik preparat şeklinde denemeler veya toksik) yönde allelopatik etkilerinin olduğu kaydedilmiştir. Örneğin; *H. platytanium* sahip olduğu furanokumarinlerin insan derisine teması sonrası ve güneş ışığının da katkısı ile insanlarda yanıklara sebebiyet vererek (Güneş ve Özhatay, 2014; Güneş Özkan ve ark., 2020) yüksek toksik karakter sergiler. Benzer bir etki de diğer canlı gruplarındaki toksik etkilerdir (Tablo 1). Örneğin; *H. sosnowskyi*'nin yem bitkisi olarak kullanımı hayvanlarda düşüklere veya zehirlenmelere neden olabilirken (Jahodová ve ark., 2007), *H. antasiaticum* *Heracleum spondylium* subsp. *ternatum* ve *Heracleum platytaenium* antimikrobiyal etkisi ile mikroorganizmaların gelişimlerine karşı ciddi engellere neden olduğu bildirilmektedir (İşcan ve ark., 2002a; Ergene ve ark., 2009; Ecevit –Genç, 2015)

Taksonların genel olarak olumlu yönde olan etki yönü incelendiğinde ise 11 takson yörelere göre değişmekle birlikte farklı yönlerde (gıda, baharat, yakacak, süs bitkisi) etnobotanik kullanıma sahiptir (Tablo 1). Örneğin; *Heracleum* taksonlarında en fazla karşılaşılan kumarinler ve furanokumarinlerin tıbbi açıdan; sedef, vitiligo, mide rahatsızlıklarının tedavisinde başarıyla kullanıldığı, gaz giderici ve ağrı kesici olarak kullanımlarının olduğu bildirilmektedir (Hosseinzadeh ve ark. 2019). Ayrıca *H. pastinacifolium* türü ve alt türleri (Tablo 1) ve *H. platytaenium* gibi Tablo 1'de işaret edilen etnobotanik bitkilerin yaygın bir kullanıma sahip olduğu bildirilmektedir (Güneş ve Özhatay, 2011; Doğan ve ark., 2014; Bahadori ve ark., 2016).

Etki yönleri konusunda ayrıca belirtilmedi ki tarımsal alanlarda yabancı ot olarak belirlenen *Heracleum* taksonları (*H. platytaenium* ve *H. spondylium* subsp. *ternatum*) da mevcuttur (Güneş Özkan ve ark., 2020). Bu da ilgili taksonların hem kültür bitkileri ile rekabetinden dolayı rekabet etkisinin ortaya çıkmasına hem de bu bitkilerin kontrolünde; herbisit (ot ilacı) kullanımına, işçi sayısı veya işçilik maliyetlerinin artmasına neden olmalarından dolayı (Güneş Özkan ve ark., 2020), ekonomik etkilerin oluşmasını neden olur.

Farklı bir etki olarak da bazı *Heracleum* taksonlarının istila potansiyellerine sahip olmalarıdır (Tablo 1). Türkiye için yerli bitki statüsünde olan ve Tablo 1 de belirtilen *H. persicum* ve *H. sosnowskyi* taksonları geniş çoğalma yeteneklerinin de etkisiyle yabancı statüde buldukları Avrupa da istilacı bitki olarak tanımlanmaktadır (Jahodová ve ark., 2007). Ayrıca bu taksonlar; Türkiye'nin de üyesi olduğu Avrupa ve Akdeniz Bitki Koruma Örgütü (European and Mediterranean Plant Protection Organization - EPPO)'nün, üye ülkelerine karantina zararlıları olarak düzenlemelerini tavsiye ettiği, A2 listesinde yer almaktadır (EPPO, 2020).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışma ile Türkiye’de bulunan *Heracleum* taksonlarına ait kayıtlar ulusal ve uluslararası kullanımı olan veri setlerinde yer alan son güncellemelere göre düzenlenmiş ve Türkiye’de *Heracleum* cinsine ait 18 türe ait toplam 22 takson tespit edilmiştir. Ayrıca Türkiye orjinli olan tüm *Heracleum* taksonları arasında 10 endemik taksonun (Tablo 1) kayıtlı olduğu ve tehlike statüsü çok yüksek olan bir takson (*H. sphondylium* subsp. *artvinense*) bulunduğu belirlenmiştir.

Genel olarak çalışma bulguları değerlendirildiğinde; *Heracleum* taksonlarının etki durumları, yerli statüleri, önemi ve ilgili cins kapsamında yapılacak çalışmalara farklı bakış açıları geliştirmeye yönelik ve *Heracleum* taksonlarına dikkat çekme adına öneriler geliştirilmiştir.

Öncelikle Bizim Bitkiler (Duran 2012)’de “teyidi gerekli” vurgusu olmasına rağmen ilgili veri bankasında bu taksonun listelenmiş olması ve POWO (2019)’da kaydının bulunması durumları dikkate alınarak bu çalışmada varlığı kabul edilen ve Tablo 1’de listelenen *H. chorodanum* varlığının güncellenebilmesi için Bizim Bitkiler (Duran ve ark. 2012)’de ilgili taksonun yayılış alanı olarak gösterilen “Erzurum-Kars bölümü” başta olmak üzere Türkiye’nin Doğu Karadeniz ve Doğu Anadolu bölgelerinde yapılacak flora çalışmalarında özellikle dikkate alınması önerilir.

Allelopatik özelliklere sahip olan *Heracleum* taksonlarının allelopatik interaksyonları dikkate alınarak vurgulanmalıdır ki toksisitesi olan taksonların insan-hayvan sağlığına (Jahodová ve ark. 2007; Güneş Özkan ve ark., 2020) etkilerine yönelik farkındalık faaliyetlerin yapılması yararlı olacaktır. Özellikle *H. platytaenium* gibi insanlara toksik özeliği olan (Yazlık ve ark., 2019; Hosseinzadeh ve ark., 2019; Güneş Özkan ve ark., 2020) taksonların buldukları habitatlarda etkileşim içerisinde bulunan insanlara etkileri dikkate alınmalıdır. Örneğin; Düzce ili tarımsal habitatlarda yabancı ot olarak belirlenen *H. platytaenium* taksonunun toksik etkisi nedeniyle fındık üretim alanlarında fındık üreticilerinin ve/veya işçilerinin ilgili bitkiye çıplak el veya kol ile temasları sonucunda bitkiden kaynaklı yanmalar ve yanmanın sebep olduğu yaralanmalar vurgulanmıştır (Yazlık ve ark., 2019; Güneş Özkan ve ark., 2020). Ayrıca yerel aralıkları dışında istilacı yabancı bir bitki olarak bildirilen (Jahodová ve ark. 2007) *H. persicum* ve *H. sosnowskyi* taksonlarının EPPO’da A2 listesinde olması ve Batı Karadeniz Bölgesinde pek çok habitatta (tarım, orman, orman kenarı, ruderal, iç yüzey suları, kanal boyları) geniş yayılım sergileyen *H. platytaenium* ve *H. sphondylium* subsp. *ternatum* bitkileri (Yazlık ve ark., 2019; Güneş Özkan ve ark., 2020) dikkate alınarak ilgili taksonların Türkiye’de takiplerinin yapılması önerilmektedir. Nitekim yerli taksonlarda buldukları yerel aralıkları içerisinde, hızlı üreme ve yayılma yetenekleri ile genişleme potansiyeline sahiptir (Pyšek ve ark., 2004). Bu durumda ilgili taksonlar buldukları habitatlarda (yaşam alanlarında) tek tür baskısı ile diğer bitki türlerinin varlığına risk teşkil edebilir ve yüksek çevresel ve sosyoekonomik etkilere neden olabilir ki bu da onları genişleyen takson olarak tanımlar (Pyšek ve ark., 2004). Bu

nedenle, Türkiye’de ilgili taksonların genişleme durumları bakımından takibinin yapılması ve gerekli hallerde yönetim tedbirlerinin oluşturulması önerilir.

Yapılan incelemeler sonucu önemli bir etki de farklı yönlerde (Örneğin; gıda, baharat, sağlık, süs bitkisi) etnobotanik kullanımı olan 11 *Heracleum* taksonunun (Tablo 1) aşırı toplanması ile ortaya çıkabilecek yok olma riskinin, doğrudan Türkiye’nin biyolojik çeşitliliğinin etkilenmesine neden olma potansiyelidir. Örneğin; *H. pastinacifolium*, *H. crenatifolium*, *H. persicum* gibi taksonlar yöreye özgü gıdalarda sebze veya baharat olarak (Örneğin; Van otlu peyniri – Tunçtürk ve Tunçtürk, 2020) yoğun bir şekilde kullanıldığı bildirilmektedir. Bu bitkilerin doğadan yüksek oranlarda toplanması hem ilgili taksonların hem de kültürel gıdaların yok olmasına neden olabilir. Bu nedenlerle etnobotanik kullanımın belirli ölçütlerde yapılmasına yönelik farkındalık çalışmalarının geliştirilmesi gerek “yok oluş (neslin tükenmesi)” gibi olumsuz bir etkinin oluşmaması gerekse ilgili etnobotanik bitkilerin kullanım sürdürülebilirliği ve kültürel değerlerin korunması adına faydalı olacaktır.

Türkiye’de *Heracleum* cinsine bağlı üyelerin tamamının Türkiye için yerli bitki statüleri bu cinsin önemini gösteren en güçlü kanıttır. Nitekim yerli bitkilerin yerel aralıklarında varlıklarının sürdürülebilirliği sadece ilgili aralıklardaki biyolojik çeşitlilik adına değil, sosyo-kültürel alanlardaki katkıları ile de önemlidir. Dolayısıyla etnobotanik kullanımı olan yerli bitkilerin yerel insanların alışkanlıklarına (örneğin, gıda, baharat olarak kullanımları), geleneklerine, sağlığına ve yerel geçim kaynaklarına ekonomik etkileri göz önünde bulundurulmalı ve buna göre ilgili bitkilerin koruma statülerine yönelik önlemler alınmalıdır. Benzer şekilde allelopatik özelliği bilinen *Heracleum* taksonlarına (Tablo 1) yönelik daha ileri çalışmaların yapılması bu bitkilerde var olan allelokimyasallardan geliştirilecek doğal bileşiklerin; ziraat, insan ve hayvan sağlığı ve mikroorganizmaya etkileri konuları dikkate alınarak, keşfi yararlı olacaktır. Ayrıca *Heracleum* cins olarak allelokimyasal içeriklere sahiptir (Bahadori ve ark. 2016; Hosseinzadeh ve ark. 2019), ancak bu allelokimyasalların tespitine yönelik çalışmalar halen eksiktir (Güneş ve Özhatay 2011; Bahadori ve ark. 2016; Hosseinzadeh ve ark. 2019). Bu nedenle sadece burada içeriği belli olan taksonlara yönelik değil tüm *Heracleum* taksonlarının allelopatik potansiyellerinin belirlenmesi ve mekanizmalarının incelenmesi yönünde çalışmaların geliştirilmesi önerilir. Nitekim allelopatinin doğaya, insan ve hayvan sağlığına, toprağa, bitkilere, mikroorganizma varlığına etkileri (olumlu / olumsuz) doğal süreçlerdeki ilişkileri anlama ve sürdürülebilirliğe yönelik veriler elde etme adına önemlidir. Ayrıca ekolojik alanda yapılan allelopatik araştırmaların tür dağılımı, türler arasındaki etkileşimlerin koşulluluğu ve tür çeşitliliğinin korunmasını adına üç odak için özellikle önemli olduğu bildirilmektedir (Hierro ve Callaway 2021). Dolayısıyla, Türkiye’nin yerel aralığı içerisinde zengin olarak değerlendirilebilecek *Heracleum* cinsi içerisinde yer alan, tüm taksonlara yönelik allelopatik çalışmaların artırılması önerilmektedir. Benzer öneriler *Heracleum* taksonları konusunda çalışmalar yürüten pek çok çalışmada da vurgulanmaktadır (ör.; Güneş ve Özhatay 2011; Bahadori ve ark. 2016;

Hosseinzadeh ve ark. 2019; Güneş Özkan ve ark. 2020). Özellikle *Heracleum* cinsinin pek çok etkisinin belirlendiği dünya genelinde yapılan bir inceleme çalışmasında; ilgili cins içerisinde 38 taksonun biyolojik aktivite, 29 taksonun uçucu yağ bileşimi ve 21 taksonun bileşenlerinin izolasyonu için olmak üzere yaklaşık 120 taksonun kullanımının olduğu ve buna göre araştırılmamış *Heracleum* taksonlarının; farmakolojik, beslenme ve fitokimyasal çalışmalarının yeni biyoaktif ajanların tespiti için oldukça önemli olduğu vurgulanmaktadır (Bahadori ve ark. 2016). Son bir öneri ise *Heracleum* taksonlarına ile yapılacak çalışmaların, ilgili taksonların Türkiye'nin yerli bitkileri arasında yer almaları durumu ve sahip oldukları etki çeşitliliği dikkate alınarak değerlendirmesine yöneliktir. Nitekim bu yönlü değerlendirmeler ile çalışmalara farklı bakış açıları kazandırılabilir ve taksonların Türkiye için önemi adına değerli katkılar sağlanabilir.

Bu çalışma *Heracleum* taksonlarının önemine dikkat çekmenin yanı sıra Türkiye'de mevcut *Heracleum* taksonları ile yapılacak çalışmalara güncel veriler, ulusal ve Türkiye kayıtları bakımından uluslararası veri bankalarına bir kaynak sağlayabilir. Elde edilen sonuçlar ayrıca, *Heracleum* taksonlarının; allelokimyasal içeriklerinin tespiti ve mekanizmalarının anlaşılması, etnobotanik kullanım konusunda farkındalığın geliştirilmesi ve ekonomik olarak incelenmesi konularında ileri çalışmalara ihtiyaç olduğunu gösterir. Tüm bunların dışında son olarak; bitkilerin yayılım durumları, yeni keşifler, yok oluşlar ve bitki sistematikteki gelişmeler dikkate alınarak, bu çalışmanın tüm yönleri ile güncellenmeye açık olduğunu belirtmek gerekir.

Yazarların Katkısı

Yazar makalenin tüm aşamalarını ele alan tek yazardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazar herhangi bir çıkar çatışması bulunmadığını beyan eder.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Tablo 1. Türkiye’de mevcut *Heracleum* taksonları, yerel aralıkları (statü), Türkiye’de kayıtlı oldukları yöreler ve etki durumları

<i>Heracleum</i> taksonları	Türkçe Adı	Statü	Tehlike durumu	Türkiye’de kayıtlı olduğu alan	*Etki Durumları	Kanıt No
1 <i>H. antasiaticum</i> Manden.	Kamşam	Endemik	-	Doğu Karadeniz, Erzurum-Kars Bölümü	A	1, 2, 3, 4, 5
2 <i>H. amanum</i> Boiss & Kotschy	Amanos öğrek otu	Endemik	-	Hatay Bölümü	-	6
3 <i>H. apiifolium</i> Boiss.	Telehaş	Yerli	-	Orta Karadeniz, Doğu Karadeniz, Erzurum-Kars Bölümü	A	7, 8
4 <i>H. argaeum</i> Boiss. & Balansa	Yayla öğrekotu	Endemik	Korumaya tabi (CD)	Orta Karadeniz, Orta Kızılırmak Bölümü	A	1, 2, 9, 10, 11
5 <i>H. chorodanum</i> (Roffm.) DC.	Kekreot	Yerli	-	Erzurum-Kars Bölümü	A	1, 2, 12, 13
6 <i>H. crenatifolium</i> Boiss. (\equiv <i>H. davisii</i> Manden.)	Sov	Endemik	-	Doğu Karadeniz, Orta Kızılırmak Bölümü, Konya, Erzurum-Kars, Yukarı Murat-Van Bölümü	A+E+EE	1, 2, 8, 14, 15
7 <i>H. humile</i> Sibth. & Sm. (\equiv <i>H. massyciticum</i>)	Kaya öğrekotu	Endemik	-	Güney Marmara, Orta Karadeniz Bölümü, İç Batı Anadolu, Antalya, Adana Bölümü	A	1, 2, 16, 17
8 <i>H. paphlagonicum</i> Czezcott	Tavşancilotu	Endemik	-	Batı Karadeniz Bölümü	A	1, 2, 10, 14
9 <i>H. pastinaca</i> Fenzl	Taş öğrekotu	Endemik	Korumaya tabi (CD)	Adana Bölümü	A	1, 2, 9, 10
<i>H. pastinacifolium</i> C. Koch	Van öğrekotu	Yerli	-	Batı Karadeniz, Orta Karadeniz, Doğu Karadeniz, Yukarı Fırat Bölümü, Erzurum-Kars, Hakkâri Bölümü	A+E+EE	1, 2, 11, 14, 18, 19
10 <i>H. pastinacifolium</i> subsp. <i>incanum</i> (Boiss. & A. Huet) P.H.Davis	Kuru öğrek	Endemik	-	Batı Karadeniz, Orta Karadeniz, Doğu Karadeniz, Yukarı Fırat Bölümü, Erzurum-Kars Bölümü	A	1, 2, 10, 14
11 <i>H. pastinacifolium</i> subsp. <i>pastinacifolium</i>	Van öğrekotu	Yerli	-	Hakkâri Bölümü	A	1, 2, 5, 14, 18, 20, 21
12 <i>H. persicum</i> Desf.	Suh	Yerli	-	Yukarı Fırat Bölümü, Yukarı Murat-Van Bölümü, Hakkâri Bölümü, Adana Bölümü	**A+E+EE	1, 2, 8, 11, 14, 15, 16, 18, 19
13 <i>H. peshmenianum</i> Ekim	Bey öğrek	Endemik	Duyarlı (VU)	Orta Kızılırmak Bölümü	-	1, 2, 5, 9, 22
14 <i>H. platytaenium</i> Boiss.	Öğrekotu	Yerli	Düşük riskli (LC)	Güney Marmara, Batı Karadeniz, Orta Karadeniz, Doğu Karadeniz, Ege, İç Batı Anadolu, Yukarı Sakarya, Konya Bölümü	A+E+R+EE	1, 2, 8, 9, 11, 12 14, 15, 16, 23

	<i>H. rawianum</i> C. C. Towns.	Hömeti	Yerli	-	Hakkâri Bölümü	E+EE	1, 2, 14
16	<i>H. sosnowskyi</i> Manden.	Koçuk	Yerli	-	Doğu Karadeniz Bölümü	A**	1, 2, 12, 14
	<i>H. sphondylium</i> L.	Devesil, çayır tavşancıl otu, herkül otu, öküz havucu	Yerli	-	Istranca Bölümü, Çatalca-Kocaeli Bölümü, Ergene Bölümü, Batı Karadeniz, Doğu Karadeniz, İç Batı Anadolu Bölümü, Yukarı Sakarya Bölümü	A+E+EE	1, 2, 12, 13, 14, 24, 30
17	<i>H. sphondylium</i> subsp. <i>artvinense</i> (Manden.) P.H. Davis	Kadife koçuk	Endemik	Tehlikede (EN)	Doğu Karadeniz Bölümü	A	1, 2, 9, 14, 19
18	<i>H. sphondylium</i> subsp. <i>cyclocarpum</i> (K.Koch) P.H. Davis	Çember koçuk	Yerli	-	Doğu Karadeniz Bölümü	A+E+EE	1, 2, 13, 14
19	<i>H. sphondylium</i> subsp. <i>montanum</i> (Schleich.ex Gaudin) Briq.	Dağ koçuğu	Yerli	-	Batı Karadeniz Bölümü	A+E+EE	1, 2, 13, 14
20	<i>H. sphondylium</i> subsp. <i>ternatum</i> (Velen.) Brummitt	Devesil	Yerli	-	Istranca Bölümü, Çatalca-Kocaeli Bölümü, Ergene Bölümü, Batı Karadeniz, İç Batı Anadolu Bölümü, Yukarı Sakarya Bölümü	A+E+R+EE	1, 2, 14, 15, 25, 26, 27
21	<i>H. trachyloma</i> Fisch. & C. A. Mey.	Poğluk	Yerli	-	Erzurum-Kars Bölümü	E+EE	1, 2, 5, 8, 15, 28, 29
22	<i>H. transcaucasicum</i> Manden. (\equiv <i>H. pastinacifolium</i> subsp. <i>transcaucasicum</i> (Manden.) P.H. Davis)	Kısır öğreği	Yerli	-	Doğu Karadeniz, Erzurum-Kars Bölümü	A+E+EE	1, 2, 14

***Kısaltmalar:** A: Allelopatik, E: Etnobotanik, R: Yabancı ot olarak tarımsal üretime etki/rekabet, EE: Ekonomik etki,**Avrupa'da istilacı (Jahodová ve ark. 2007) **Kayıtlar:** 1- Bizim Bitkiler 2020, 2- Duran 2012, 3-Ergene 2009, 4- Brundu ve ark. 2011 5- Güneş ve Özhatay 2011, 6- Güzel ve Kayıkçı 2017, 7- Çil 2010, 8- Tkachenko, 2010, 9- Tehdit altındaki bitkiler 2020, 10- Hacıoğlu, 2006, 11- İşcan ve ark. 2002b 12- Hosseinzadeh 2019, 13- Pieroni 2001, 14- Bahadori ve ark. 2016 15- Doğan ve ark. 2014 16- CORDIS 2019, 17- Machaka-Houri ve Hourı 2012 18- Kılıç ve ark. 2014 19- Kadioğlu ve ark. 2020 20- Tunçtürk ve Tunçtürk 2020, 21- Mükemre ve ark. 2016 22- Ecevit Genç 2015 23- Yazlık ve ark. 2019 24- Uluğ ve ark. 1993 25- Alkan ve Gökçe 2017 26- Güneş Özkan ve ark. 2020, 27- İşcan ve ark. 2002a, 28- Bayan ve ark. 2017, 29- Gültekin 2006, 30- Uluğ ve ark. 1993

Kaynaklar

- Alkan, M. ve Gökçe, A. (2017). Toxicological and behavioural effects of some plant extract on Colorado potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* Say, 1824 (Coleoptera: Chrysomelidae). *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 41, 309-317.
- Bahadori, M. B., Dinparast, L., Zengin, G. (2016). The genus *Heracleum*: a comprehensive review on its phytochemistry, pharmacology, and ethnobotanical values as a useful herb. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 15, 1018–1039.
- Bayan, Y., Yılar, M. ve Onaran, A. (2017). *Heracleum platytaenium* Boiss. ve *Myrtus communis* L. bitki uçucu yağlarının *Alternaria solani* Ell. and G. Martin ve *Monilia laxa* Aderh. and Ruhl. (Honey) üzerine antifungal aktivitesinin araştırılması. *Akademik Ziraat Dergisi*, 6, 11-16.
- Bakış, Y., Babaç, M.T. ve Uslu, E. (2011). Updates and improvements of Turkish Plants Data Service (TÜBIVES). In: Health Informatics and Bioinformatics (HIBIT), *6th International Symposium on IEEE*. 136-140.
- Bizim Bitkiler (2020). Bizim Bitkiler® Version 3.1 <https://www.bizimbitkiler.org.tr> (Erişim tarihi: 27 Kasım 2020).
- Brundu, G., Aksoy, N., Brunel, S., Eliáš, P., Fried, G (2011). Rapid surveys for inventorying alien plants in the Black Sea region of Turkey. *Bulletin OEPP/EPPO Bulletin* 41, 208-216
- Callaway RM, Ridenour WM. (2004). Novel weapons: invasive success and the evolution of increased competitive ability. *Frontiers in Ecology and the Environment* 2: 436.
- Çil, B. (2010). *Heracleum L. (Apiaceae) cinsine ait bazı türlerin anatomik özelliklerinin sistematik açıdan karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Community Research and Development Information Service (CORDIS) (2019). Giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) a pernicious invasive weed: developing a sustainable strategy for alien invasive plant management in Europe. <https://cordis.europa.eu/project/id/EVK2-CT-2001-00128/results> (Erişim tarihi: 03.11.2019).
- Doğan A, Bulut G, Tuzlacı E, Şenkardeş İ. (2014). A review of edible plants on the Turkish Apiaceae species. *Journal of Faculty Pharmacy of Istanbul University*. 44, 251– 262.
- Duran, A. (2012). *Heracleum*. Bizimbitkiler: <http://www.bizimbitkiler.org.tr>, (Erişim tarihi: 26 Nisan 2021)
- Ecevit-Genç, G. (2015). Anatomical, micromorphological and palynological studies on Turkish endemic *Heracleum platytaenium* Boiss. (Apiaceae). *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, 44, 207-214
- Ergene, A., Tn, S., Mirici, S., Güler, P., Yildirim, S. (2009). Antimicrobial activity of *Heracleum antasiaticum*, *Acta Horticulturae*, 826, 267-270
- European and Mediterranean Plant Protection Organization (EPPO) (2020). National regulatory control system PM 9/9 (2) *Heracleum mantegazzianum*, *H. sosnowskyi* and *H. persicum*. *Bulletin OEPP/EPPO Bulletin* 50: 515–524.
- Global Biodiversity Information Facility (GBIF). (2020). <https://www.gbif.org/species>, (Erişim tarihi: 12 Eylül 2020)
- Guo, Q. (2006). Intercontinental biotic invasions: what can we learn from native populations and habitats? *Biol Invasions* 8,1451–1459.
- Güner A, Teşken M, Çimen AÖ (2020) Uygulamalı sistematik revizyon veya monografi hazırlama kılavuzu. Ali Nihat Gökyiğit Botanik Bahçesi, 44 sayfa
- Güneş F, Özhatay N. (2011) An ethnobotanical study from Kars (Eastern) Turkey. *Biological Diversity and Conservation*, 4, 30-41.
- Güneş Özkan, N. & Yazlık, A. (2020). *Polygonum orientale* (= *Persicaria orientalis*; Polygonaceae) in Turkey re-discovered after 73 years and considerations about its status . *Eurasian Journal of Forest Science* 8, 302-308.
- Güneş Özkan, N, Yazlık, A, Jabran, K. (2020). Düzce'de doğal olarak yayılış yapan *Heracleum L.* taksonları, habitatları ve bu habitatların floristik kompozisyonu. *Eurasian Journal of Forest Science*, 8, 264-284
- Güzel, Y., Kayıkçı, S. (2017). Rediscovery and reinstatement of *Heracleum amanum* (Apiaceae) based on morphological and carpological data. *Phytotaxa* 299, 55-65.
- Hacıoğlu, S. (2006). *Bazı Heracleum L. (Umbelliferae) taksonlarında uçucu yağların antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.

- Hierro J.L., Callaway R.M. (2021). The ecological importance of allelopathy. *Annual Review of Ecology Evolution and Systematics*, 52: 25-45.
- Machaka-Houri, N., Hourı, A. (2012). Impact of global warming on eastern mediterranean high altitude plant biodiversity. Chapter 10. p: 115 -125. Öztürk, M., Ghazanfar S (eds) Environment and Ecology in the Mediterranean Region II. Newcastle upon Tyne: Cambridge Scholars Publishing, 399 p. ISBN 978-1-438-5538-9.
- Mükemre, M., Behçet, L., Çakılcıoğlu, U. (2016). Survey of wild food plants for human consumption in villages of Çatak (Van-Turkey). *Indian Journal of Traditional Knowledge* 15, 181-191.
- Hosseinzadeh, Z., Ramazani, A., & Razzaghi-Asl, N. (2019). Plants of the Genus *Heracleum* as a Source of Coumarin and Furanocoumarin. *Journal of Chemical Reviews*, 1, 78-98.
- İşcan, G., Demirci, F., Kürkçüoğlu, M., Kıvanç, M., Başer, H. C. (2002a). The Bioactive Essential Oil of *Heracleum sphondylium* L. subsp. *ternatum* (Velen.) Brummitt. *Zeitschrift für Naturforschung C* 58, 195–200.
- İşcan, G., Demirci, F., Kırimer, F., Kürkçüoğlu, M., Başer, K.H.C. ve Kıvanç, M. (2002b). Bazı Umbelliferae türlerinden elde edilen uçucu yağların antimikrobiyal etkileri. 14. *Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı*, Eskişehir
- Jahodová, Š., Trybush, S., Pyšek, P., Wade, M., Karp, A. (2007). Invasive species of *Heracleum* in Europe: an insight into genetic relationships and invasion history. *Diversity and Distributions*, 13, 99-114.
- Kadioğlu, Z., Çukadar, K., Kandemir, A., Kalkan, N., Vurgun, H., Dönderalp, V. (2020). Kars ilinde sebze olarak tüketilen yabancı bitki türlerinin tespiti ve kullanım şekilleri. *Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi* 30, 11-32.
- Kılıç, Ö., Esim, N., Güneş H. (2014). Türkiye’den *Heracleum persicum* (Apiaceae) Türünün Uçucu Yağ Kompozisyonu. 22. *Ulusal Biyoloji Kongresi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
- Pieroni, A. (2001). Evaluation of the cultural significance of wild food botanicals traditionally consumed in Northwestern Tuscany. *Italy. J Ethnobiol.* 21: 89–104.
- Pimenov, M.G. ve Leonov, M.V. (2004). The Asian Umbelliferae biodiversity database (ASIUM) with particular reference to south-west Asian taxa. *Turk. J. Bot.* 28, 139-145.
- Plants of the World Online (POWO). (2019). Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew. Published on the Internet; <http://www.plantsoftheworldonline.org/>, (Erişim tarihi: 10 Eylül 2020).
- Pauchard A, Meyerson LA, Bacher S, Blackburn TM, Brundu G, Cadotte MW, et al. (2018). Biodiversity assessments: Origin matters. *PLoS Biol* 16, e2006686.
- Pyšek, P, Richardson, D.M., Rejmánek, M., Webster, G., Williamson, M., Kirschner, J. (2004). Alien plants in checklists and floras: towards better communication between taxonomists and ecologists. *Taxon*, 53, 131-143.
- Pyšek, P., Hulme, P.E., Simberloff, D., Bacher, S., Blackburn, T.M., Carlton, J.T., Dawson, W., Essl, F., Foxcroft, L.C., Genovesi, P., Jeschke, J.M., Kühn, I., Liebhold, A.M., Mandrak, N.E., Meyerson, L.A., Pauchard, A., Pergl, J., Roy, H.E., Seebens, H., van Kleunen, M., Vilà, M., Wingfield, M.J., Richardson, D.M. (2020). Scientists’ warning on invasive alien species. *Biological Reviews* 95, 1511-1534.
- Rejmánek, M., Simberloff, D. (2017). Origin matters. *Environmental Conservation*, 44, 97-99.
- Sipek, M., Perčin, A., Zgorelec, Z., Sajna, N. (2020). Morphological plasticity and ecophysiological response of ground ivy (*Glechoma hederacea*, Lamiaceae) in contrasting natural habitats within its native range. *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 155, 136-147.
- Uluğ, E., Kadioğlu, İ., Üremiş, İ. (1993). Türkiye’nin yabancı otları ve bazı özellikleri. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Ziraat Mücadele Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Adana. 78, 513 s
- Tehdit altındaki bitkiler (2020). <http://www.tehditaltindabitkiler.org.tr/v2/>, (Erişim tarihi: 08 Ağustos2020)
- The International Plant Names Index (IPNI). (2020). <https://www.ipni.org/>, (Erişim tarihi: 03 Kasım2020)
- The Plant List (TPL). (2020). <http://www.theplantlist.org/>, (Erişim tarihi: 05 Kasım.2020)
- Tkachenko, K.G. (2010). Essential oils from leaves of several *Heracleum* species growing in Leningrad oblast, *Chemistry of Natural Compounds*, 46, 319–321.
- Tunçtürk, M., Tunçtürk, R. (2020). Van otlı peyniri ve yapımında kullanılan bitkiler ile ilgili genel bir değerlendirme. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, Türkiye 13. Ulusal, I. Uluslararası Tarla Bitkileri Kongresi Özel Sayısı, 238-244.
- Yazlık, A., Güneş Özkan, N., Jabran, K. (2019). Distribution of *Heracleum* species in different habitat types in Düzce, Turkey. Eds: Trajanovski S., Trichkova T., Tomov R., Vladimirov V., Kalcheva H., Zdraveski K. (Eds.) 2019. Book of Abstracts, *Joint ESENIAS and DIAS Scientific Conference and 9th ESENIAS Workshop ‘Species, ecosystems and areas of conservation concern under threat from the invasive alien species*, HIO, ESENIAS, DIAS, IBER-BAS, Ohrid, Republic of North Macedonia, 160pp.

- Yazlık, A., Albayrak, B. (2020). Türkiye’de küsküt taksonları ve etkileri. *Turkish Journal of Biodiversity*, 3, 95-106.
- Yazlık, A., Kavak, M., Aşkın, E., Külcüoğlu, N., Ersoy, Ö., Kovankaya, F., Demirtaş, E. & Aydoğdu, A. (2020). Kentsel Yaşam Alanında Bitki Çeşitliliği ve Etkileri: Düzce Üniversitesi Konuralp Kampüsü Örneği. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 7, 66-77.

Co-Digestion of Orange Pulp and Cattle Manure with Different C/N Ratios and A New Modeling of Biogas Production

M. Raşit ATELGE

Abstract

In this study, the co-digestion of orange pulp (OP) and cattle manure (CM) were investigated. The anaerobic process (40 d) of five reactors prepared according to different carbon to nitrogen (C/N) ratios (17, 26, 29, 35, 43.76) was completed. Anaerobic digestion (AD) was investigated in batch reactors (1000 mL) and both biogas production measured every five days and soluble chemical oxygen demand (SCOD) value % removals were determined. The highest biogas production was observed as 373.9 mL/g TS in the reactor in which the (C/N) ratio was 29. Compatibility of biogas production measured every five days of all reactors was investigated by Wood model and Wilmink model. Model evaluation criteria were interpreted on the basis of coefficient of determination (R^2), sum of remaining squares (RSS), Akaike information criterion (AIC) and Bayesian information criterion (BIC) tests. As a result, except for other studies, biogas production measured in anaerobic processes (every 5 days) was successfully completed according to Wood and Wilmink models.

Keywords: Biofuels, Biogas, C/N ratio, Wood model, Wilmink model.

Portakal Posasının ve Sığır Gübresi Farklı C/N Oranlarına ile Birlikte Parçalanması ve Biyogaz Üretiminde Yeni Bir Modelleme

Öz

Bu çalışmada, portakal posası (OP) ve sığır gübresinin (CM) birlikte sindirimi incelenmiştir. Farklı karbon azot (C/N) oranlarına (17, 26, 29, 35, 44) göre hazırlanmış beş reaktörün anaerobik süreci (40 d) tamamlanmıştır. Anaerobik parçalama (AP) kesikli reaktörlerde (1000 mL) incelenmiş ve her iki biyogaz üretimi her beş günde bir ölçülmüş ve %SCOD değeri giderimi belirlenmiştir. C/N oranının 29 olduğu reaktörde en yüksek biyogaz üretimi 373.9 mL / g TS olarak gözlemlendi. Tüm reaktörlerin beş günde bir ölçülen biyogaz üretiminin Wood modeline ve Wilmink modeline uyumu araştırılmıştır. Belirleme katsayısı (R^2), kalan kareler toplamı (RSS), Akaike bilgi kriteri (AIC) ve Bayesian bilgi kriteri (BIC) testleri baz alınarak model değerlendirme kriterleri yorumlanmıştır. Sonuç olarak, diğer çalışmalar haricinde anaerobik proseslerde ölçülen biyogaz üretimi (5 günde bir) Wood ve Wilmink modellerine göre başarıyla tamamlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyoyakıtlar, Biyogaz, C/N oranı, Ahşap model, Wilmink modeli.

1. Introduction

The growing population has increased the energy demand in the last century. The production of energy to meet this incremental demand pushes human beings to find sustainable and renewable energy sources because traditional energy production from fossil fuels cause irreversible damages to the earth such as global warming and climate change. Renewable energy systems (RES) can include solar, wind, hydro, geothermal, and biomass. Among them, biomass energy has caught the attention of policy makers and researchers due to two major benefits which are energy security and waste management in the last two decades (Atelge et al., 2021). Biomass energy can be produced through anaerobic digestion (AD) methods which are defined where organic waste resources can be converted into methane as an energy carrier and carbon dioxide in an oxygen-free environment by microorganisms (Atelge, 2021). AD is a way to produce bio-methane and bio-hydrogen which are forms of renewable energy. Developed countries including many European countries are the leaders for biogas production and its utilization according to their established biogas facilities. In Europe, the biogas production facilities increased from 6,227 to 18,943 between 2009 and 2019 (EBA, 2020). If this growth rate remains, it is projected that biogas production may reach an equivalent of 467 TWh by 2030 and 1,020 TWh by 2050 (EBA, 2020). Feedstocks for AD process have been heavily studied in the literature; however, there are still some gaps for usage of different agricultural waste such as orange waste.

Although orange production is concentrated in the Mediterranean region, more than 6 million tonnes are collected each year in Spain, Italy, Greece and Portugal (Negro et al., 2017). About 30% of this production takes place in Italy, which produces bulky waste flows of about 0.6 million tonnes of orange waste (Ferrari et al., 2016). The orange waste constitutes about 50-60 % by weight (wet weight) of the processed fruit and the shell of 60-65 % by weight, 30-35 % by weight of the inner tissue and the share of the remaining seeds (Crawshaw, 2003). Numerous promising suggestions for the use of this waste are described in the literature (Ángel Siles López et al., 2010). Orange industry wastes are generally applied in many areas in the form of orange peels and orange straws. Studies on the production of biogas from orange wastes have been investigated in two different categories such as orange straw or orange shells (Calabrò et al., 2018; Wang et al., 2019).

Ortiz-Sanchez et al. (Ortiz-Sanchez et al., 2020) reported biogas production from orange peel waste as a mono substrate after applying pectin extraction process. Their result revealed that 0.256 N m³/g TS of biogas was obtained from orange peel waste. In another study, orange waste (pulp and peel) with ensuing aerobic after treatment of the digestate was utilized for AD under thermophilic condition. In batch assays, methane production amount of approximate 0.49 m³ kg⁻¹ VS_{added} waste was obtained (Kaparaju & Rintala, 2006). Wikandari et al. (Wikandari et al., 2015) reported that AD

of the orange shells yielded biogas production at a value of 61-217 mL/g VS. The most acceptable and easy method for improvement of biogas production is co-digestion strategy.

Co-digestion is a waste treatment method where different wastes are mixed and processed together (Ağdağ & Sponza, 2007; Şenol, 2020b). Anaerobic co-digestion of orange peel wastes and jatropha de-oiled cake for biogas production were carried out on the batch scale (500 mL) under anaerobic condition at ambient temperature (in various mixing ratios of two substrates). The experimental data showed a highest biogas output of 1140 mL of gas production at (1:2) ratio of jatropha deoiled cake with orange peel waste obtained for a period of 17 days (Elaiyaraju & Partha, 2012). Another study was reported that orange peel and catering waste were investigated the co-digestion effect on biogas yield (Anjum et al., 2017). The biogas production was increased 1.5 times when a 1:1 mixing ratio of orange peel and catering waste was used (Anjum et al., 2017). One of the most abundant feedstocks for the AD process is daily manure which is widely used. Even though daily manure is abundant, its nutrition levels are very low for the AD process, so that, the biogas and methane yields are lower. To overcome this issue, co-digestion should be done with another organic material (Alonso et al., 2016). In the literature, co-digestion was applied to poultry manure and orange peel with different mixing ratios under the mesophilic condition at the batch reactor (Lami & Chimdessa, 2017). The result revealed that the highest cumulative biogas production was obtained to be 768 mL that was 3.5 times higher than 100% orange peel when the mixing ratio was 75% poultry manure and 25% of orange peel (Lami & Chimdessa, 2017). This result showed that the co-digestion strategy is important for orange waste because the carbon to nitrogen ratio (C/N) in the reactor can be adjusted with this strategy.

The C/N ratio should be in a range between 16/1 and 45/1 for hydrolysis, and 20/1 and 30/1 for methanogenesis. If the C/N ratio is high, methanogenic bacteria quickly consume the available nitrogen for their cell synthesis, and carbon utilization will be limited. Therefore, the degradation process could stop. If the ratio is too low, nitrogen is converted to ammonia, which is inhibitory for AD because pH is increased in the reactor (Atelge et al., 2020b).

To maximize bioenergy recovery from waste, the optimization of the AD process is an essential step such as using co-substrates to balance nutrient level. Moreover, the modelling of the AD process is a crucial topic to understand the process and improvement of bioenergy production. In the literature, there are various models, with the most acceptable being the logistic growth curve and the modified Gompertz model, which have been created to clarify the AD process (Özarslan et al., 2021). The aim of this study is to investigate the co-digestion of orange pulp (OP) and cow manure (CM) with different mixing ratios with the AD process. Five different mixing ratios are used based on C/N values as 17, 26, 29, 35, 44. Furthermore, to understand the synergistic effect of co-digestion, two new modeling approaches, Wood and Wilmink model, are applied to biogas production.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Organic Wastes and Anaerobic Digestion Setup

Orange pulp (OP) and cow manure (CM) at different mixing ratios were used as feedstocks for co-digestion. Orange was collected from an agriculture farm in Antalya. OP was obtained as waste after the juicing process. CM was used as a co-substrate was obtained from an animal farm in Samsun. CM was passed through the shredder before use, and it was ensured that the material diameter was around 1-2 mm. The characterizations of OP and CM are presented in Table 1.

1000 mL flasks with a 600 mL working volume were used as a reactor for the AD process. The AD process was taken place at 55 ± 2 °C as the thermophilic condition. The dry matter content was fixed at 9% for all reactors. Moreover, the reactors were connected to gas collector bags. The produced biogas volume was determined with the water displacement method every 5 days. The produced biogas was measured with the water displacement method. The produced biogas was stored in a bag as seen in Figure 1. The volume of biogas was determined every 5 days to transfer to a measuring cylinder that was full of water. In this way, the volume was determined.

The AD process can be divided into four main steps, which are namely hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis, and methanogenesis. Depending on substrate types, either hydrolysis or methanogenesis is the rate-determining process for AD. If the substrate has a more complex structure, hydrolysis becomes the limiting step while methanogenesis is the rate-determining step if substrate is easily broken down (Passos et al., 2017). Hydrolysis takes place within a few hours for carbohydrates, a few days for proteins and lipids, and several days for lignin and lignocellulose (Atelge et al., 2020b). Moreover, the digestion process cannot be fully completed if the substrate has high lignin and lignocellulose (Atelge et al., 2020a). Therefore, the hydrolysis phase can generally be accepted as the rate-determining step because microorganisms produce several kinds of hydrolytic enzymes and they are not sufficient to break down the substrate's highly complex structure (Atelge et al., 2020b). Applying new model for biogas production needs a meaningful difference between intervals. Therefore, the produced biogas volume was determined with the water displacement method every 5 days. CM and OP were mixed with different ratios for the anaerobic digestion process. After the mixing process, five C/N ratios in the reactors were obtained as 17, 26, 29, 35, and 44. AD process for each mixing ratio was run triplicate. To remove oxygen from the bottle and establish anaerobic conditions, nitrogen was flushed into each bottle for 5 min before they were tightly sealed with a stopper. Figure 1 shows the AD test setup. The inoculum used in experiments was derived from a wastewater treatment plant (Samsun East Advanced Biological Wastewater Treatment Plant). The volatile solids (VS), total solids (TS), and SCOD values of the inoculum used were 9.8, 5.1, and

1877 mg O₂/L, respectively. The inoculum/substrate ratio of all reactors was set at 1.0 on a TS basis. Additionally, to determine soluble chemical oxygen demand (SCOD) removal, the sample was taken from each reactor every 5 days. AD process was concluded about 40 days.



Figure 1. Anaerobic digestion test setup (a) before start, (b) during AD process

2.2. Analytical Methods

Volatile solids (VS), total solids (TS), moisture, SCOD, carbon-nitrogen ratio (C/N), pH, cellulose, hemicellulose and lignin analyze were performed before starting AD to organic waste. TS and VS were analyzed according to standard method 2540 (APhA, 1988). Cellulose, hemicellulose and lignin were measured using fiber analyzer (Van Soest et al., 1991). The C/N ratio of the lignocellulosic substrates was determined by the Costec elemental analyzer. With the elemental analysis, the sample was burn with dry air. During the combustion, exhaust gases were determined as CO₂, H₂O, SO_x, and NO_x. According to these gases, the combinations of substrates can be determined as C, H, S, and N. The O content was deduced by difference. The moisture content of substrate was deduced by difference of TS. Liquid samples were centrifuged at 9,000 rpm for 45 μm membrane filter. Thus, SCOD analyzes were performed according to closed reflux method (cod closed reflux titrimetric method) (Astm, 2002). The analysis results are given in Table 1. As a result of all experiments, the amount of biogas produced was determined as mL biogas volume per gram total solid by deducting the yield of the inoculum.

Table 1. Characteristics of organic raw materials

Parameters	CM	OP
TS (w/w %)	19.70 ±0.1	17.41±0.1
VS (TS %)	85.80±0.09	79.95±0.08
Moisture (w %)	80.30±0.09	82.59±0.09
% C (w/w %)	29.13±0.25	45.95±0.25
% N (w/w %)	1.72±0.05	1.05±0.05
SCOD (mg O ₂ /L _{slurry})	29,680±85	8968±56
C/N	17	44
pH	6.81±0.01	3.75±0.01
Cellulose (w/w %)	24.09±3.0	15.82±3.1
Hemicellulose (w/w %)	17.12±1.8	7.23±1.6
Lignin (w/w %)	9.85±2.8	3.95±2.2

2.3 Data Analysis

Wood and Wilmlink models were carried out to perform a full analysis of all reactors. These models are called lactation curves (Janković et al., 2016). The Wood model to define the lactation curve of dairy cows proposed by Wood (1967) is one of the most common models (Sherchand et al., 1995). The Wilmlink model was proposed by Wilmlink (1987) (Vargas et al., 2000). Wood and Wilmlink models are represented in **Eq. (1)** and **Eq. (2)**, respectively.

$$Y(t) = at^b \exp(-ct) \quad (1)$$

$$Y(t) = a - b \exp(-ct) - dt \quad (2)$$

In this study, lactation curve models given in Eq. (1) and (2) were adapted to % CH₄ production. For all models, “a” represents production at the beginning of lactation, “b” is the inclining slope parameter up to peak production, “c” and “d” are the declining slope parameter (Silvestre et al., 2006). Y (t) is % CH₄ in lactation on day t. The parameters a, b, c, and d in these models were calculated from the actual values with SPSS 23.0 program. Expression of % CH₄ yields with mathematical models allows the predictability of yields along AD. The shape of the lactation curve is the criterion of total or lactation % CH₄ yield in the evaluation of % CH₄ yield.

To determine a compatible model, the statistical indicators were compared (the coefficient of determination (R²), the residual sum of squares (RSS) (Eq. 3) (Draper & Smith, 2014), the second-order Akaike information criterion (AIC) test (Eq. 4) (Akaike, 1974), and the Bayesian information criterion (BIC) test (Eq.5) (Schwarz, 1978)).

$$RSS = \sum_{k=1}^N (y_k - \widehat{y}_k)^2 \quad (3)$$

$$AIC = \begin{cases} N \ln \left(\frac{RSS}{N} \right) + 2K, & \text{when } \frac{N}{K} \geq 40 \\ N \ln \left(\frac{RSS}{N} \right) + 2K + \frac{2K(K+1)}{N-K-1}, & \text{when } \frac{N}{K} < 40 \end{cases} \quad (4)$$

$$BIC = N \ln \left(\frac{RSS}{N} \right) + K \ln (N) \quad (5)$$

where, y_k is measured values, \widehat{y}_k is estimated values, N is number of data point, k is number of model parameters.

3. Results and Discussion

Five different reactors (C/N: 17 for R₁, C/N: 26 for R₂, C/N: 29 for R₃, C/N: 35 for R₄ and C/N: 44 for R₅) prepared according to different C/N ratios were identified. The total anaerobic process took about 40 days. It was determined that the highest biogas production was obtained when the C/N ratio was 29 (373.9 ± 4.52 mL/g TS). In one study, the optimum value of C/N ratio was obtained 25 (Ning et al., 2019). According to the C/N ratios, the average methane gas production from the agricultural wastes (olive pomace, cattle manure, poultry litter, whey, and corn silage) was 239 mL CH₄ / g VS (Valenti et al., 2018). In this study, the lowest biogas production occurred in the reactor in which the C/N ratio was 17 (315 ± 7.89 mL / g TS). As the C/N ratio was higher than 26, nitrogen requirement for anaerobic bacteria was found and inhibitor effect was observed. The biogas yields of the reactors with C/N ratio: 17 and 35 were close to each other. As the C/N ratio went from 17 to 29, biogas yield increased in AD. As the C/N ratio increased from 26, biogas production slightly decreased. Therefore, it was understood that the optimum ratio among the C/N ratios determined in the study for two different organic wastes was 29.

Figure 2 shows SCOD removal of the reactors. The anaerobic process was monitored by SCOD removal measurements. The SCOD removals of all reactors were consistent with the amount of biogas production. SCOD removal for ten reactors was between 69.9 ± 2.37 – 87.5 ± 3.87 %. In AD study of microalgae, SCOD removal was 69.1 % (Nguyen et al., 2019b). Among the reasons why SCOD removal cannot be close to 100 % may be the short duration of the process where the maximum number of anaerobic bacteria is present.

Normally, the rate of decomposition of organic matter by anaerobic bacteria was directly proportional to the rate of biogas production, so SCOD removal would have to show a curve similar to sigmoidal biogas production curves (Şenol et al., 2020). A different situation may be the result of

experimental errors. Biogas production was slow in the first 15 days for all reactors and accelerated after 15 days. After 30 days, it started to slow down. A study carried out with OP that biogas production measured daily started to accelerate after the first 7 days (Erdogan et al., 2015). The reason for this acceleration is that there is no pretreatment, no vaccination, or late gain of resistance to C/N ratios of microorganisms. Another possible reason is that the high cellulose content in OP is partially dissolved in water over a long period of time (Şenol, 2021).

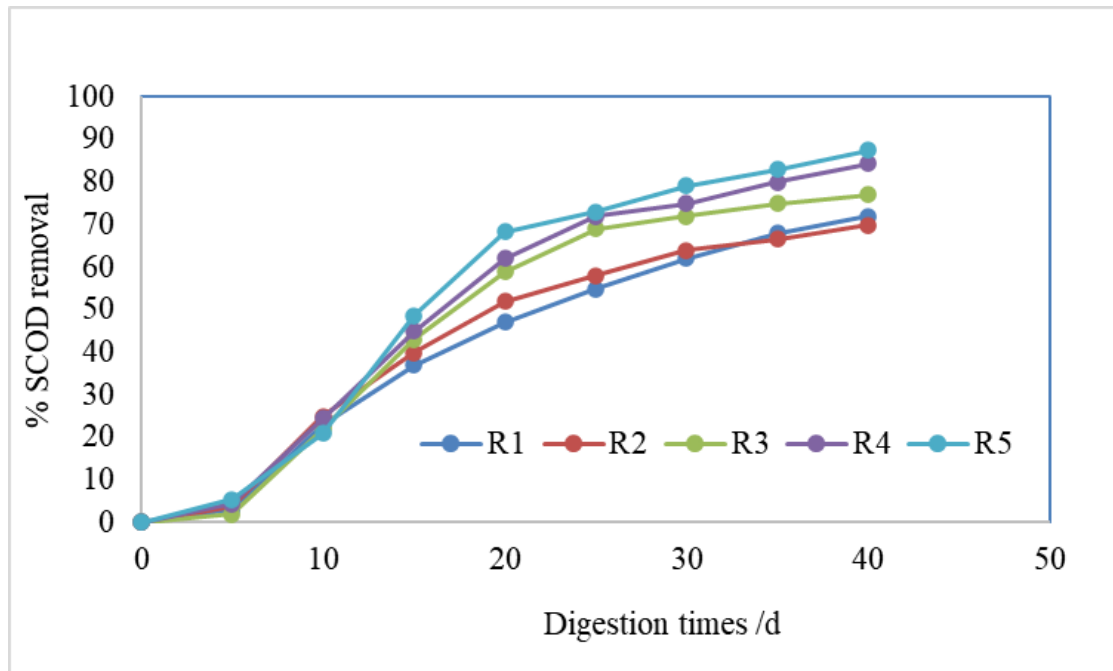


Figure 2. SCOD removed of reactors prepared according to C/N ratios (C/N: 17 for R₁, C/N: 26 for R₂, C/N: 29 for R₃, C/N: 35 for R₄ and C/N: 44 for R₅).

The objective of AIC model selection is to estimate the information loss when the probability distribution f related to the true model is approximated by possibility distribution g , related to the model that is to be evaluated (Wagenmakers & Farrell, 2004). Detailed reporting on these model selection criteria in AD has not been found in literature. In addition, in the biogas production modeling studies, previously, Wood model and Wilmink model have not been used. The criteria parameters of RSS, R^2 , AIC and BIC were calculated (Table 2) and used as the main decomposers to determine a better fit of the model to the measured experimental value. The lower values of RSS, AIC, and BIC indicate a more appropriate model (Yang et al., 2016). R^2 is a measure that allows us to determine how certain one can be in making predictions from a certain model. The closer the R^2 value to 1, the better the model applied (Ali et al., 2015).

Table 2. Criteria for the analysis of the best fit of the Wood and Wilmink models to the experimental data.

		R₁	R₂	R₃	R₄	R₅
Wood	RSS	225.963	185.163	291.384	287.985	81.777
	R²	0.912	0.945	0.919	0.896	0.969
	AIC	47.008	45.216	49.297	49.191	37.861
	BIC	37.797	36.005	40.086	39.980	28.650
Wilmink	RSS	134.130	111.475	140.138	91.221	36.447
	R²	0.948	0.967	0.961	0.967	0.986
	AIC	54.314	52.649	54.709	50.845	42.588
	BIC	35.300	33.635	35.695	31.831	23.574

A value of R^2 higher than 0.9 indicates that the data fit the models used mathematically (Şenol, 2020a). This study shows that biogas production from reactors was fitted with the Wood model, except the R_4 reactor. The deviation of the data obtained on the 5th day in the R_4 reactor from the model curves may have decreased the R^2 value. In the Wilmink model, considering the R^2 evaluation criteria, it is seen that all the data successfully fit ($R^2 > 0.9$).

According to RSS and R^2 values, all reactors were better suited to the Wilmink model. The most compatible reactor for the Wilmink model was R_5 ($R^2 = 0.986$ - RSS = 36.447) and the most compatible reactor for the Wood model was R_5 ($R^2 = 0.969$ - RSS = 81.777). According to Wood and Wilmink model, the most compatible C/N ratios in AD were found to be 44.

According to the AIC values, the R_5 reactor for the Wood and Wilmink model were the most compatible reactors. The interpretations of the AIC model evaluation criteria appear to be similar to the BIC model evaluation criteria (Table 2). According to the BIC values, the all reactors were better fitted to the Wilmink model (BIC = 23.574 - 35.300) In a previous study, the compatibility of cumulative biogas production to sigmoidal model (modified Gompertz) was discussed and the AIC value found 75.153 and the BIC value found 70.078. Similarly, the AIC value for the Cone model found 63.543 and the BIC found 58.468 (Nguyen et al., 2019a).

Figure 3 shows the curves of Wood and Wilmink models drawn according to the experimental data. The biogas production in the reactors were measured at intervals of five days, and after the first 5 days, the data ranged from 22.4 ± 1.1 mL/ g TS to 35.6 ± 1.2 mL/ g TS. Final (cumulative) biogas productions for R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and R_5 reactors were found as 315, 319, 350, 362.9 and 373.9 mL / g TS values, respectively. Generally, when all five reactors were analyzed, all reactors were well fitted to Wood and Wilmink models.

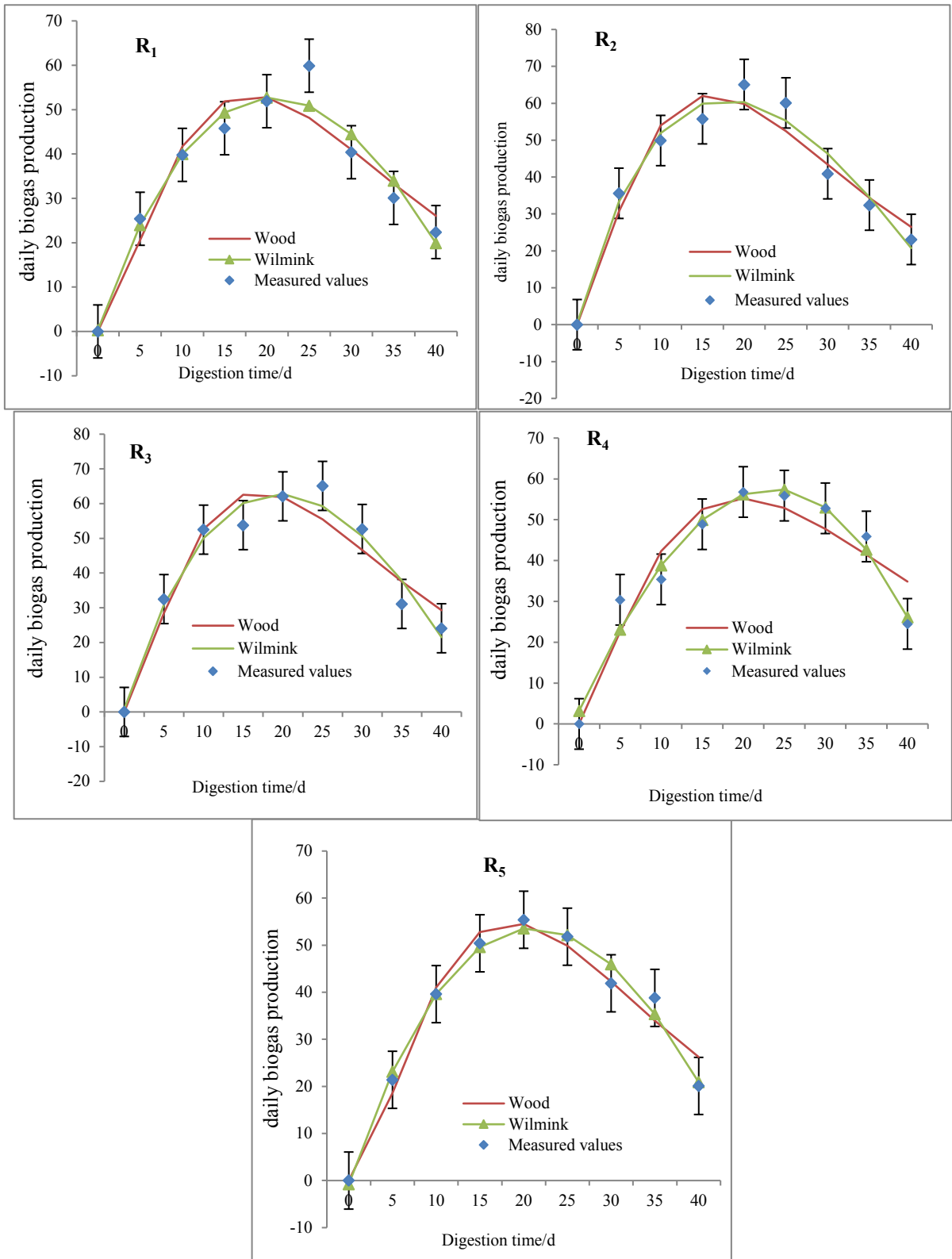


Figure 3. Compatibility of biogas production measured every five days to Wood and Wilmink model (C/N:17 for R₁, C/N:26 for R₂, C/N:29 for R₃, C/N: 35 for R₄ and C/N:44).

4. Conclusions and Recommendation

Five different reactors were determined according to carbon to nitrogen ratios of orange pulp and cattle manure and the anaerobic process of these mixtures was examined. It was concluded that the carbon to nitrogen ratios at the end of anaerobic digestion affect the microorganisms that breed in the anaerobic process. The highest biogas production was obtained to be 373.9 ± 4.52 mL / g TS from R₃ (the carbon to nitrogen ratio:29) while the lowest biogas production as 315 ± 7.89 mL / g TS occurred in the R₁(the carbon to nitrogen ratio:17). Moreover, the soluble chemical oxygen demand removals of all reactors were consistent with the amount of biogas production. The soluble chemical oxygen demand removal for ten reactors was between $69.9 \pm 2.37 - 87.5 \pm 3.87$ %. Additionally, RSS, R², AIC and BIC were determined as the criteria parameters of Wood and Wilmink models. According to RSS and R² values, all reactors were better suited to the Wilmink model. The most compatible reactor for the Wilmink model was R₅ (R² = 0.986 - RSS = 36.447) and the most compatible reactor for the Wood model was R₅ (R² = 0.969- RSS = 81.777). According to Wood and Wilmink models, the most compatible carbon to nitrogen ratios in AD were found to be 44. Thus, it was concluded that daily biogas production in anaerobic digestion could be modeled with lactation curves.

Acknowledgement

The authors would like to thank Doç. Dr. Sabit HOROZ for proofreading this paper.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Ağdağ, O.N., Sponza, D.T. 2007. Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. *J. Hazard. Mat.*, **140**(1-2), 75-85.
- Akaike, H. 1974. A new look at the statistical model identification. in: *Selected Papers of Hirotugu Akaike*, Springer, pp. 215-222.

- Ali, M., Eyduran, E., Tariq, M.M., Tirink, C., Abbas, F., Bajwa, M.A., Baloch, M.H., Nizamani, A.H., Waheed, A., Awan, M.A. 2015. Comparison of artificial neural network and decision tree algorithms used for predicting live weight at post weaning period from some biometrical characteristics in Harnai sheep. *Pakistan J. Zool.*
- Alonso, R.M., del Río, R.S., García, M.P. 2016. Thermophilic and mesophilic temperature phase anaerobic co-digestion (TPAcD) compared with single-stage co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation. *Biomass Bioenergy*, **93**, 107-115.
- Ángel Siles López, J., Li, Q., Thompson, I. 2010. Biorefinery of waste orange peel. *Crit. Rev. Biotechnol.*, **30**(1), 63-69.
- Anjum, M., Khalid, A., Qadeer, S., Miandad, R. 2017. Synergistic effect of co-digestion to enhance anaerobic degradation of catering waste and orange peel for biogas production. *Waste Management & Research*, **35**(9), 967-977.
- APhA, A. 1988. WPCF, 1992 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington.
- Astm, A. 2002. Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water.
- Atelge, M.R., Atabani, A.E., Banu, J.R., Krisa, D., Kaya, M., Eskicioglu, C., Kumar, G., Lee, C., Yildiz, Y.Ş., Unalan, S., Mohanasundaram, R., Duman, F. 2020a. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel*, **270**(January), 117494-117494.
- Atelge, M.R., Krisa, D., Kumar, G., Eskicioglu, C., Nguyen, D.D., Chang, S.W., Atabani, A.E., Al-Muhtaseb, A.H., Unalan, S. 2020b. Biogas production from organic waste: recent progress and perspectives. *Waste and Biomass Valorization*, **11**(3), 1019-1040.
- Atelge, M.R., Senol, H., Djaafri, M., Hansu, T.A., Krisa, D., Atabani, A., Eskicioglu, C., Muratçobanoğlu, H., Unalan, S., Kalloum, S., Azbar, N., Kıvrak, H.D. 2021. A Critical Overview of the State-of-the-Art Methods for Biogas Purification and Utilization Processes. *Sustainability*, **13**(20), 11515-11515.
- Atelge, R. 2021. Türkiye'de Sığır Gübresinden Biyoyakıt Olarak Biyogaz Üretiminin Potansiyeli ve 2030 ve 2053 Yıllarında Karbon Emisyonlarının Azaltılmasına Öngörülen Etkisi. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, **5**(1).
- Calabrò, P., Paone, E., Komilis, D. 2018. Strategies for the sustainable management of orange peel waste through anaerobic digestion. *J. Environ. Manage.*, **212**, 462-468.
- Crawshaw, R. 2003. Co-product feeds: animal feeds from the food and drinks industries R Crawshaw Nottingham University Press, Nottingham, 2001 pp 285, price£ 30.00 (paperback) ISBN 1-897676-35-2. *J. Sci. Food Agric.*, **83**(4), 362-362.
- Draper, N.R., Smith, H. 2014. *Applied regression analysis*. John Wiley & Sons.
- EBA. 2020. European Biogas Association Annual Report 2020.
- Elaiyaraju, P., Partha, N. 2012. Biogas production from co-digestion of orange peel waste and jatropha de-oiled cake in an anaerobic batch reactor. *Afr. J. Biotechnol.*, **11**(14), 3339-3345.
- Erdogan, E., Atila, B., Mumme, J., Reza, M.T., Toptas, A., Elibol, M., Yanik, J. 2015. Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. *Bioresour. Technol.*, **196**, 35-42.
- Ferrari, A., Morone, P., Tartiu, V. 2016. Tackling Uncertainty through Business Plan Analysis—A Case Study on Citrus Waste Valorisation in the South of Italy. *Agriculture*, **6**(1), 5.
- Janković, M., Leko, A., Šuvak, N. 2016. Application of lactation models on dairy cow farms. *Croat. Oper. Res. Rev.*, **7**(2), 217-227.
- Kaparaju, P.L.-N., Rintala, J. 2006. Thermophilic anaerobic digestion of industrial orange waste. *Environ. Technol.*, **27**(6), 623-633.
- Lami, M., Chimdessa, M. 2017. Biogas Production from Co-Digestion of Poultry Manure and Orange Peel through Thermal Pre-Treatments in Batch Fermentation. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, **38**(2), 226-246.
- Negro, V., Ruggeri, B., Fino, D., Tonini, D. 2017. Life cycle assessment of orange peel waste management. *Resour. Conserv. Recycl.*, **127**, 148-158.
- Nguyen, D.D., Jeon, B.-H., Jeung, J.H., Rene, E.R., Banu, J.R., Ravindran, B., Vu, M.C., Ngo, H.H., Guo, W., Chang, S.W. 2019a. Thermophilic anaerobic digestion of model organic wastes: Evaluation of biomethane production and multiple kinetic models analysis. *Bioresour. Technol.*
- Nguyen, M.-L.T., Lin, C.-Y., Lay, C.-H. 2019b. Microalgae cultivation using biogas and digestate carbon sources. *Biomass Bioenergy*, **122**, 426-432.
- Ning, J., Zhou, M., Pan, X., Li, C., Lv, N., Wang, T., Cai, G., Wang, R., Li, J., Zhu, G. 2019. Simultaneous biogas and biogas slurry production from co-digestion of pig manure and corn straw: performance optimization and microbial community shift. *Bioresour. Technol.*

- Ortiz-Sanchez, M., Solarte-Toro, J.-C., González-Aguirre, J.-A., Peltonen, K.E., Richard, P., Cardona Alzate, C.A. 2020. Pre-feasibility analysis of the production of mucic acid from orange peel waste under the biorefinery concept. *Biochemical Engineering Journal*, **161**, 107680.
- Özarslan, S., Abut, S., Atelge, M.R., Kaya, M., Unalan, S. 2021. Modeling and simulation of co-digestion performance with artificial neural network for prediction of methane production from tea factory waste with co-substrate of spent tea waste. *Fuel*, **306**, 121715.
- Passos, F., Ortega, V., Donoso-Bravo, A. 2017. Thermochemical pretreatment and anaerobic digestion of dairy cow manure: Experimental and economic evaluation. *Bioresource Technology*, **227**, 239-246.
- Schwarz, G. 1978. Estimating the dimension of a model. *The Annals of Statistics*, **6**(2), 461-464.
- Şenol, H. 2020a. Anaerobic digestion of hazelnut (*Corylus colurna*) husks after alkaline pretreatment and determination of new important points in Logistic model curves. *Bioresource Technology*, **300**, 122660.
- Şenol, H. 2021. Effects of NaOH, thermal, and combined NaOH-thermal pretreatments on the biomethane yields from the anaerobic digestion of walnut shells. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.
- Şenol, H. 2020b. Enhancement in methane yield from anaerobic co-digestion of walnut shells and cattle manure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **39**(6), e13524.
- Şenol, H., Erşan, M., Görgün, E. 2020. Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology. *Fuel*, **271**, 117585.
- Sherchand, L., McNew, R., Kellogg, D., Johnson, Z. 1995. Selection of a mathematical model to generate lactation curves using daily milk yields of Holstein cows. *J. Dairy Sci.*, **78**(11), 2507-2513.
- Silvestre, A., Petim-Batista, F., Colaco, J. 2006. The accuracy of seven mathematical functions in modeling dairy cattle lactation curves based on test-day records from varying sample schemes. *J. Dairy Sci.*, **89**(5), 1813-1821.
- Valenti, F., Zhong, Y., Sun, M., Porto, S.M., Toscano, A., Dale, B.E., Sibilla, F., Liao, W. 2018. Anaerobic co-digestion of multiple agricultural residues to enhance biogas production in southern Italy. *Waste Manage.*, **78**, 151-157.
- Van Soest, P.v., Robertson, J., Lewis, B.J.J.o.d.s. 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. **74**(10), 3583-3597.
- Vargas, B., Koops, W., Herrero, M., Van Arendonk, J.A. 2000. Modeling extended lactations of dairy cows. *J. Dairy Sci.*, **83**(6), 1371-1380.
- Wagenmakers, E.-J., Farrell, S. 2004. AIC model selection using Akaike weights. *Psychon. Bull. Rev.*, **11**(1), 192-196.
- Wang, D., Yang, X., Tian, C., Lei, Z., Kobayashi, N., Kobayashi, M., Adachi, Y., Shimizu, K., Zhang, Z. 2019. Characteristics of ultra-fine bubble water and its trials on enhanced methane production from waste activated sludge. *Bioresour. Technol.*, **273**, 63-69.
- Wikandari, R., Nguyen, H., Millati, R., Niklasson, C., Taherzadeh, M. 2015. Improvement of biogas production from orange peel waste by leaching of limonene. *BioMed Research International*, **2015**.
- Yang, H., Deng, L., Liu, G., Yang, D., Liu, Y., Chen, Z. 2016. A model for methane production in anaerobic digestion of swine wastewater. *Water res.*, **102**, 464-474.

Sleipner Soğuk İş Takım Çeliğinin Elektro-Erozyon Tezgaahında Bakır Krom Zirkonyum Alaşımı Elektrot ile İşlenmesinde İşleme Parametrelerinin Kerf ve Yüzey Pürüzlülüğü Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Ferhat CERİTBİNMEZ^{1*}, Ahmet YAPICI²

Öz

Bu çalışmada 60-62 HRC sertlik değerine sahip Sleipner Soğuk İş Takım Çeliğinden Bakır Krom Zirkonyum Alaşımı Elektrot kullanılarak elektro erozyon işleme (EEİ) yöntemi ile talaş kaldırılmıştır. Bu kapsamda üç farklı boşalım akımı (6,25; 12,5; 25 A), üç farklı ark süresi (3; 6; 9 µs), üç farklı bekleme süresi (4; 6; 8 µs) işleme parametreleri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan işleme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü, kerf açısı, işleme süresi gibi temel performans çıktıları üzerindeki etkileri analitik ölçümler ve makro analizler ile belirlenmiştir. Yapılan analizler neticesinde bekleme süresinin artması ile işleme süresi büyük ölçüde artmış boşalım akımının ve ark süresinin artması ile azalmıştır. Boşalım akımının artması iş parçası ve elektrot arasında kıvılcımlanmayı artırarak noktasal erime ve buharlaşma arttırmıştır bunun neticesinde yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Düşük ark süresi ve yüksek bekleme süresi elektrotu birim zamanda daha fazla çalıştırarak aşındırılmış bu aşınma sonucunda ortalama kerf açısı artmıştır. Boşalım akımının % 100 ve % 300'lük artışı neticesinde ortalama yüzey pürüzlülüğü sırasıyla % 62 ve % 87 oranında artmıştır. EEİ esnasında hem iş parçasının hemde elektrot malzemesinin aşınmasıyla ortaya çıkan debris ve kalıntıların ortamdaki tahliye edilememesi veya elektrot uç kısımlarına yapışması işleme süresinde, yüzey pürüzlülüğünde ve elektrot aşınmasına bağlı kerf oluşumunda düzensizliğe sebep olmuştur.

Anahtar Kelimeler: EEİ, Kerf, Yüzey pürüzlülüğü, Sleipner.

Investigation of the Effect of Processing Parameters on Kerf and Surface Roughness in the Machining of Sleipner Cold Work Tool Steel with Copper Chromium Zirconium Alloy Electrode in Electro-Erosion Machine

Abstract

In this study, metal was removed by electro erosion processing method using Copper Chromium Zirconium Alloy Electrode from Sleipner Cold Work Tool Steel with 60-62 HRC hardness value. In this context, experiments were carried out using three different discharge currents (6,25; 12,5; 25 A), three different pulse on times (3; 6; 9 µs), three different pulse off times (4; 6; 8 µs). The effects of the used processing parameters on the fundamental performance outputs such as surface roughness, kerf angle, processing time were determined by analytical measurements and macro analysis. As a result of the analysis, the processing time increased significantly with the increase in the pulse off time and decreased with the increase of the working current and pulse on times. The increase in the working current increased the spark between the workpiece and the electrode, increasing the point melting and evaporation, as a result of which the surface roughness increased. The electrode was worn out due to the effect of the low pulse on time and high pulse off time parameters, as it worked more per unit time, as a result of this wear, the average kerf angle increased. As a result of the % 100 and % 300 increase in the discharge current, the average surface roughness increased by % 62 and % 87, respectively. Failure to evacuate debris and residues caused by wear of both the workpiece and the electrode material during EDM or sticking to electrode tips were caused irregularity in the processing time, surface roughness and kerf formation due to electrode wear.

Keywords: EDM, Kerf, Surface roughness, Sleipner.

¹Haier Europe, Candy - Hoover Group, Araştırma ve Geliştirme Merkezi, Eskişehir, Türkiye, ferhatceritbinmez@gmail.com

²İskenderun Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye, ahmet.yapici@iste.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-5615-3124>

²<https://orcid.org/0000-0003-4274-2697>

1. Giriş

Soğuk iş takım çelikleri 200-250 °C altındaki soğuk uygulamalarda genellikle hassas kesme, form verme, çekme, soğuk dövme, toz presleme gibi operasyonların kalıplarında ve ekipmanlarında tercih edilen yüksek alaşımlı malzemelerdir (Rahim ve ark., 2018). Kullanım yerlerine göre mukavemet, aşınma ve sıvama direnci, tokluk, yüksek sertlik, işlenebilirlik ve yüzey kalitesi bu çeliklerden beklenen en önemli özelliklerdir (Zappelino ve ark., 2020). Sahip oldukları mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı bu çeliklerin kullanım yerlerine ve son şekillerine getirilebilmeleri için uygun talaşlı veya talaşsız imalat yöntemlerinin kullanılması takım aşınması, işleme süresi, maliyet ve işlem kalitesi açısından büyük önem taşır (Srithar ve ark., 2014). Sertliğinden ve diğer mekanik özelliklerinden bağımsız olarak elektrik iletkenliği olan bütün malzemeler üzerlerine uygulanan kıvılcım atlamaları ile noktasal olarak ergime ve buharlaşma prensibine dayanan talaş kaldırma metodu Elektro Erozyon İşleme (EEİ) yöntemi kullanılarak işlenebilmektedir (Kalyon ve Fatatit, 2019; Lee ve Li, 2001). Bu yöntemde dielektrik sıvı altında, istenilen formda hazırlanmış elektrot (katot) malzeme iş parçası (anot) üzerine yaklaştırılarak elektrodun formu iş parçası üzerinde elektro termal talaş kaldırma ile aktarılmış olur (Bari ve ark, 2017; Gupta ve ark, 2016). Havacılık ve otomotiv sektörü başta olmak üzere birçok kalıp imalatında yaygın olarak kullanılan, konvansiyonel yöntemlerle kesilmesi pek mümkün olmayan veya yüksek maliyetli olan, sertliği yüksek malzemeler EEİ yöntemi kullanılarak iş parçasına mekanik temas ve gerilme olmadan işlenebilmektedir (Mohanty ve ark, 2014; Li ve ark, 2015; Singh ve ark, 2004). EEİ yönteminde seçilen işleme parametrelerinin ve kullanılan elektrot malzemesinin iş parçası üzerindeki yüzey pürüzlülüğü, kerf açısı, işleme süresi gibi performans çıktıları üzerindeki etkileri temel kalite göstergeleridir. Payal ve diğerleri, EN-31 takım çeliğinin EEİ yöntemiyle işlenmesinde bakır, pirinç, grafit elektrot ve dielektrik sıvı olarak gaz yağı kullanarak elde edilen yüzeylerin pürüzlülüğünü ve talaş kaldırma oranlarını analiz etmişlerdir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop analizleri neticesinde yüksek boşalım akım parametresinde bakır elektrot kullanımında en yüksek talaş kaldırma oranına ulaşılmış, pirinç elektrot kullanımında ise en iyi yüzey kalitesi elde edilerek daha az talaş kaldırma oranına ulaşılmıştır. Grafit elektrot kullanımında çalışma yüzeyinde eşit olmayan ısı dağılımı nedeniyle daha kötü bir yüzey kalitesi elde etmişlerdir (Payal ve ark, 2008). Nas ve diğerleri, bakır ve grafit elektrot kullanarak AISI 1.2738 malzemesinden EEİ yöntemi ile talaş kaldırarak en düşük yüzey pürüzlülüğü için ideal parametreler belirlemeye çalışmışlardır. İşleme parametreleri olarak 100, 200 ve 300 µs vurum süreleri; 10, 20 ve 30 µs bekleme süreleri ve 10, 20 ve 30 A boşalım akımları kullanılarak elde edilen yüzeylerin pürüzlülüğü Taguchi Orthogonal Array Design L54 istatistiksel metodu kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan analizler neticesinde yüzey pürüzlülüğünde en etkili parametreler sırasıyla boşalım akımı, vurum süresi, bekleme süresi ve elektrot olarak

belirlenmiştir. En düşük ortalama yüzey pürüzlülük değerleri bakır elektrot kullanımında Ton 300 μ s, Toff 30 μ s ve 10 A parametrelerinin seçilmesi neticesinde 4,73 μ m olarak, grafik elektrot kullanımında ise Ton 100 μ s Toff 10 μ s ve 20 A parametreleri seçilmesi neticesinde 4,35 μ m olarak hesaplanmıştır (Nas ve ark, 2018). Lee ve diğerleri, EEİ parametrelerinin AISI 1045 karbon çeliğinin yüzey bütünlüğünün çeşitli yönleri üzerindeki etkisini belirlemek için düşük aşınma oranlı bakır-tungsten elektrot ile 1,5 mm çapında küçük alanlı elektro-erozyon işleme gerçekleştirmişlerdir. Yüksek boşalım akımı ve vurum sürelerinde talaş kaldırma oranının, yüzey pürüzlülüğünün, EEİ etki alanının ve curuf tabakasının artma eğiliminde olduğunu vurgulamışlardır (Lee ve ark, 2004). Yılmaz ve diğerleri, AISI 1040 çeliği üzerinde EEİ yöntemi ile mikro deliklerin delinebilirliğini deneysel olarak inceleyerek üç farklı boşalım akımı (6, 12, 24 A), üç farklı elektrot devir sayısı (200, 400, 600 dev/dak), sabit vurum süresi (12 μ s), sabit vurum aralığı (3 μ s) ve üç farklı dielektrik sıvı uygulama basıncı (40, 80, 120 bar) işleme parametrelerinin işleme hızı, elektrot aşınma hızı ve bağlı aşınma gibi performans çıktıları üzerindeki etkilerini analiz etmişlerdir. Yapılan analizler neticesinde delik delme sürelerini etkileyen en önemli parametrenin boşalım akımı olduğunu vurgulayarak; boşalım akımının artması ile iş parçası işleme hızı, elektrot aşınma hızı ve bağlı aşınmanın arttığını bildirmişlerdir (Özdemir ve ark, 2015). Guu, EEİ yöntemiyle işlenmiş AISI D2 takım çeliğinin yüzey morfolojisini, yüzey pürüzlülüğünü ve mikro çatlak analizini atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tekniği ile analiz etmiştir. AFM tekniğini, nanometre ölçeğinde üç boyutlu bir görüntü elde etmek ve üzerinde oluşan mikro çatlakların derinliğini değerlendirmek için başarıyla uygulayarak; EEİ'den sonraki yüzey dokusunun, işleme sırasındaki deşarj enerjisi tarafından belirlendiğini, daha yüksek bir deşarj enerjisinin daha zayıf bir yüzey yapısı ile sonuçlandığını raporlayarak deşarj enerjisinin artışının yüksek yüzey pürüzlülüğü ve artan mikro çatlak derinliğine sebep olduğunu vurgulamıştır (Guu, 2005). Kalyon, demir dışı alaşımlardan olan alüminyumun 6082 T-651 alaşımını bakır ve grafit elektrot kullanarak EEİ metodu ile işlemiştir. Optimum yüzey pürüzlülüğü ve iş parçası işleme hızı (İİH) parametrelerini 6, 12, 25 A boşalım akımı ve 50, 100, 200 μ s vurum süresi değerlerini kullanarak Taguchi optimizasyonu ile belirlemiştir. Anova analizini kullanarak boşalım akımının yüzey pürüzlülüğüne etkisinin % 90,09; İİH'a etkisinin % 95,54 oranında olduğunu rapor etmiştir (Kalyon, 2019). Yıldız, magnezyum-kalsiyum (Mg-0,8Ca) alaşımının EEİ yöntemiyle işlenmesinde boşalım akımı ve vurum süresinin işleme performansına etkisini (ANOVA) ve regresyon analizi gibi istatistiksel metotlarla belirlemeye çalışmıştır. Boşalım akımı olarak 10, 15, 20, 25 A ve vurum süresi olarak 20, 40, 60, 80 μ sn parametreleri ile yapılan çalışmalar neticesinde 4,22 mm³/sn talaş kaldırma oranı ve % 0,37 ortalama elektrot aşınma oranına ulaşıldığını, yüzey pürüzlülük değerinde 9,69 μ m olabildiğini bildirmiştir. Boşalım akımının talaş kaldırma oranına etkisinin vurum süresinden daha fazla olduğu daha fazla talaş kaldırma oranı için daha yüksek değerler kullanılmasını önermiştir (Yıldız, 2017). Kalyon, AISI D2 soğuk iş takım çeliğini bakır elektrot kullanarak EEİ yöntemi ile

işlemiştir. İşleme parametreleri olan 6, 12, 25 A boşalım akımı ve 50, 100, 200 μ sn vurum süresi değerlerinin yüzey pürüzlülüğü, iş parçası işleme hızı, elektrot aşınma hızı ve bağıl aşınma üzerindeki etkilerini belirlemiştir. Deneysel olarak SEM ve mikroskop analizleri neticesinde vurum süresi ve boşalım akımının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün, iş parçası işleme hızının ve elektrot aşınma hızının arttığını rapor ederek; düşük boşalım akımı ve vurum süresi değerlerinin kullanılmasıyla yüksek yüzey kalitesi ve ölçüsel hassasiyetin elde edilebileceğini belirtmiştir (Kalyon, 2020). Literatür çalışmaları incelendiğinde EEİ yöntemi kullanılarak farklı yapıdaki soğuk / sıcak iş takım çelikleri, alaşım malzemeleri iş parçası olarak seçilmiş; bu malzemelerden talaş kaldırmak için bakır, pirinç, grafit gibi malzemeler elektrot olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda boşalım akımı, vurum ve bekleme süresi gibi işleme parametreleri değişken olarak kullanılarak; yüzey pürüzlülüğü, iş parçası işleme hızı, talaş kaldırma oranı, elektrot aşınma oranı gibi performans çıktıları değerlendirilerek işleme kaliteleri belirlenmeye çalışılmıştır. EEİ yönteminde kullanılan, kıvılcımlanma ile iş parçasından talaş kaldırmak için kullanılan elektrot malzemesinin erozyon başlangıcındaki ölçüleri ile işlem sonundaki ölçüleri aynı değildir. Termal etkiler ve seçilen işlem parametrelerinin etkisiyle elektrodun uç kısımlarında termal yoğunluk ve kıvılcımlanmalar sebebi ile deformasyonlar olur ve elektrot aşınır. Bu sebepten dolayı iş parçası üzerinde kerf açısı meydana gelir. Ortaya çıkan bu kerf açısı neticesinde iş parçasında elde edilen formun ölçüleri değişir. Bu değişimlerden kaynaklanan hatalı parça üretimi, tekrar işleme ihtiyacından dolayı ortaya çıkacak maliyet ve işleme zamanı gibi istenmeyen problemler bertaraf edilmeli veya belirli sınırlarda tutulmalıdır. Bu çalışmada literatürden farklı olarak 60-62 HRC sertlik değerine sahip Sleipner Soğuk İş Takım Çeliğinden Bakır Krom Zirkonyum Alaşımı Elektrot kullanılarak EEİ yöntemiyle talaş kaldırılmıştır. Bu kapsamda farklı işleme parametrelerinin ortalama kerf açısı ve yüzey pürüzlülüğü, işleme süresi gibi temel performans çıktıları üzerindeki etkileri analitik ölçümler ve makro analizler ile tespit edilmiştir. Bu makaleden elde edilen sonuçlar, en iyi yüzey kalitesinin elde edilmesinde ayrıca kerf probleminin asgari düzeyde tutulmasında endüstriyel uygulamalar için çok değerli bir referans olma potansiyelini barındırmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Sleipner İş Parçası

Uddeholm Sleipner genel amaçlı soğuk iş için kullanılan bir krom-molibden-vanadyum alaşımlı takım çeliği olarak ; iyi aşınma direnci, yüksek basınç dayanımı, ısıl işlem uygunluğu ve yüksek sertlik, WEDM (Wire Electric Discharge Machining) ve EDM (Electric Discharge Machining) işlemeye uygunluk gibi özelliklerinden dolayı bir çok kullanım alanına sahiptir. Bu

çalışmada EEİ yöntemiyle talaş kaldırmak için Sleipner malzeme iş parçası olarak kullanılmıştır. Sleipner malzemeler Alseko Metal firmasından ısıl işlemlerle olarak temin edilerek teknik özellikleri; kimyasal bileşenleri ve mekanik özellikleri sırası ile Tablo 1 ve 2’de belirtilmiştir.

Tablo 1. Sleipner Kimyasal bileşeni

Karbon (% C)	Silisyum (% Si)	Manganez (% Mn)	Krom (% Cr)	Molibden (% Mo)	Vanadyum (% V)
0,9	0,9	0,5	7,8	2,5	0,5

Tablo 2. Sleipner Mekanik Özellikleri

Sertlik (HRC)	Termal İletkenlik (W/m •°C)	Özgül Isı Sığası (J/kg•°C)	Elastisite Modülü (kN/mm ²)	Termal Genleşme katsayısı	Yoğunluk (g/cm ³)
60-62	20-25	460	205	12,7x10 ⁻⁶	7,73

2.2. Cupro MAX CuCrZr Elektrot

Cupro MAX CuCrZr Bakır Krom Zirkonyum Alaşımı yapısında ihtiva ettiği krom ve zirkonyum sayesinde saf bakıra göre daha yüksek sertliğe sahiptir. Ayrıca elektrik iletkenliği en yüksek olan bakır alaşımlarından biridir. Sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı direnç kaynağında elektrot ucu ve diski, alüminyum enjeksiyon makina pistonlarında, plastik ejeksiyon makinalarının püskürtme memelerinde ve dalma erozyon tezgahlarında elektrot malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada elektrot olarak kullanılan Cupro MAX CuCrZr Sağlam Metal firmasından temin edilerek, kimyasal bileşenleri ve mekanik özellikleri sırası ile Tablo 3 ve 4’te belirtilmiştir.

Tablo 3. Cupro MAX CuCrZr Kimyasal bileşeni

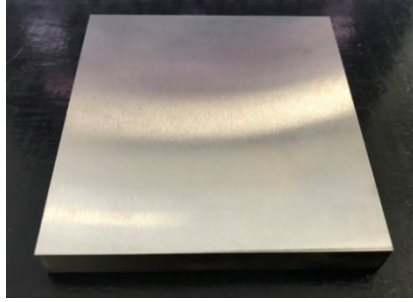
Krom (% Cr)	Zirkonyum (% Zr)	Diğer (Maksimum)	Bakır (% Cu)
1	0,1	0,2	Kalan

Tablo 4. Cupro MAX CuCrZr Mekanik Özellikleri

Sertlik (HB)	Çekme Dayanımı (N/mm ²)	Akma Dayanımı (kN/mm ²)	Elastisite Modülü (kN/mm ²)	Uzama (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
120-140	400-500	320-410	122	18	8,9

EEİ öncesi iş parçası ve elektrot malzemeler Charmilles Robofil 290P (WEDM), Makino S33 (CNC), Proth satıh taşlama tezgahları kullanılarak 0,005 mm ölçüm hassasiyeti ile işlenerek taşlanmıştır. Hazırlanan test malzemeleri Şekil 1’de gösterilmiştir. Tüm yüzeyleri taşlanmış 20 x 20

mm lama bakırlar CNC tezgahlarında işlenerek 14 x 8 mm slot profiline getirilmiştir daha sonra EEİ yönteminde iş parçasına 3 mm derinliğinde dalma yaptırılmıştır.



(a)

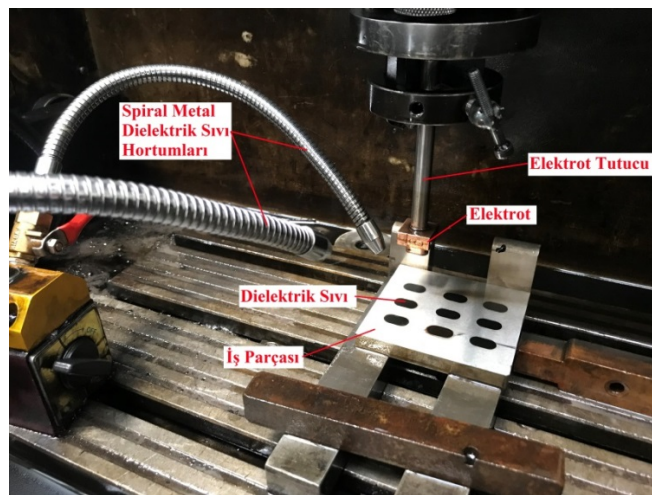


(b)

Şekil 1. Test Malzemeleri: (a) Uddeholm Sleipner (b) Cupro MAX CuCrZr

2.3. İşleme Metodu

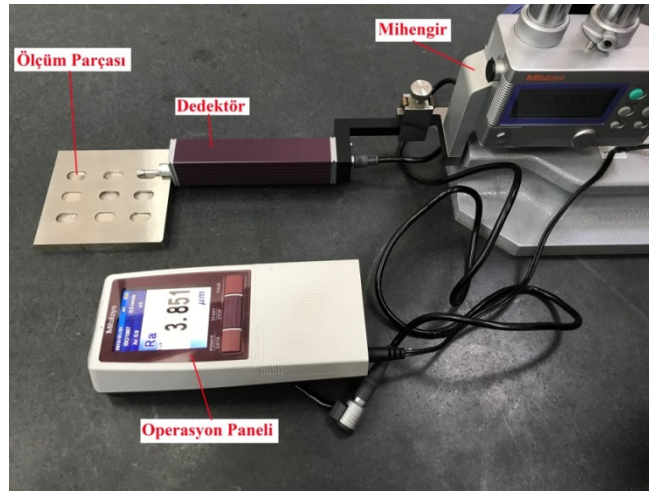
Sleipner malzemenin elektro erozyon işleme yöntemi ile işlenmesinde Furkan Marka 50 Amper gücünde EDM (electric discharge machining) makina kullanılmıştır. Elektrot ve iş parçası arasındaki talaşın tahliyesi için Eralube marka dielektrik sıvı spiral metal hortumlar vasıtasıyla püskürtülerek erozyon işlemi dielektrik sıvı altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Deney öncesi iş parçasının ve elektrotların yüzeyleri hassas taşlanarak her bir deney öncesi elektrot tutucu vasıtasıyla diklik ve merkezleme ayarı yapılmıştır. Erozyon öncesi dielektrik sıvı, iş parçasını tamamen dielektrik sıvı altında bırakacak şekilde spiral metal hortumlar ile püskürtülmüştür ve erozyon işlemi sonrası ortamdaki tahliye edilmiştir.



Şekil 2. Elektro Erozyon İşlemi

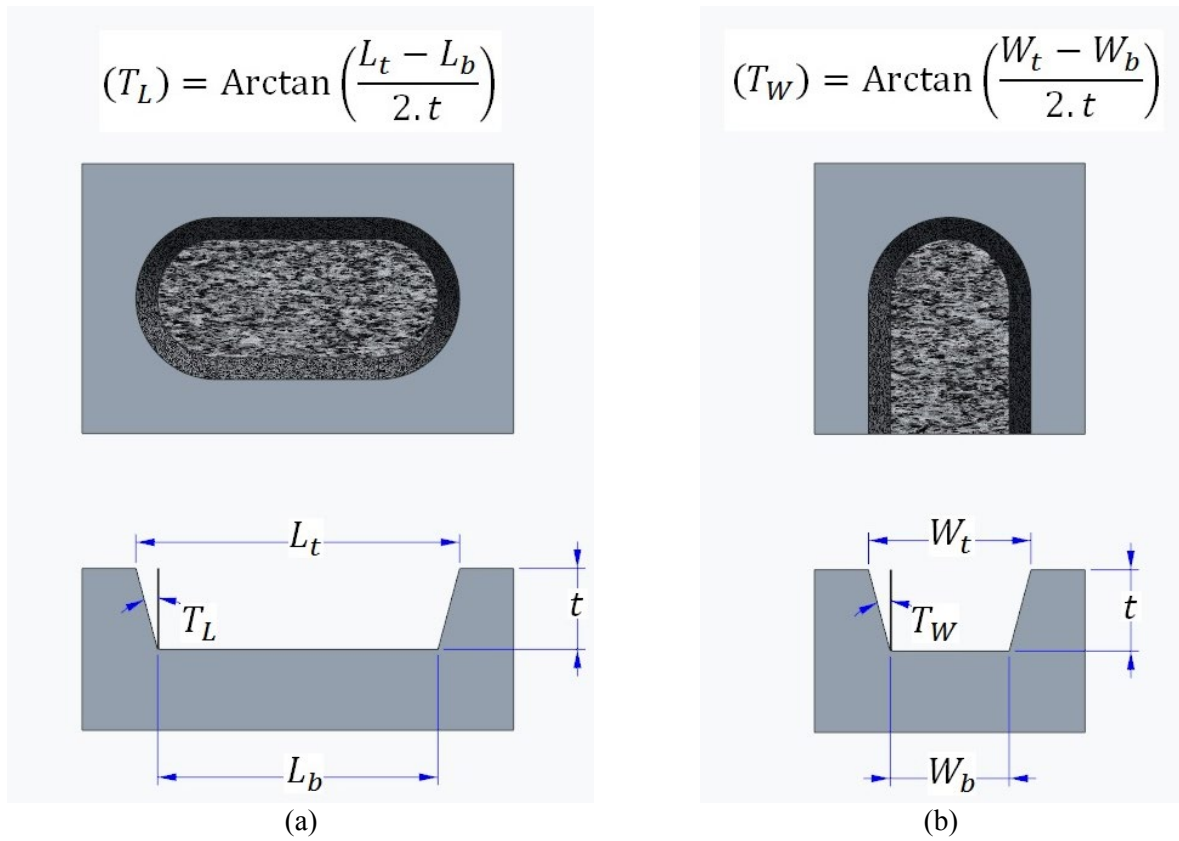
2.4. İşlenen Parçaların Analiz Yöntemleri

EEİ sonrası test malzemesi yüksek basınçlı hava kullanılarak dielektrik sıvı ve curuf kalıntılarından temizlenmiştir. Talaş kaldırma işlemi sonrası açılan slotların farklı derinlikte olduğu görülmüştür bu sebeple Mitutoyo Mihengir'e bağlanan yüzey pürüzlülük ölçüm dedektörü (tarama ünitesi) yardımı ile işlenen kanallardan hassas ölçümler alınmıştır. Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde Mitutoyo SJ200 marka taşınabilir yüzey pürüzlülük test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3). Dedektör ucunda bulunan, dikey ve yatay hareket kabiliyetine sahip sürücünün 3 mm derinliğe kadar temas edebilmesi neticesinde ölçümler sorunsuzca tamamlanmıştır. Ayrıca her bir yüzeyden alınan 3 farklı ölçüm sonucunun yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Elektrot malzemesinin iş parçasına ilk yaklaşması sonrası her işlemde biraz daha aşınmasından kaynaklanan ve son işlemde istenilen ölçüden düşülmesi sebebi ile kerf açısı ortaya çıkmıştır. İş parçasına elektrotun ilk temas noktası $L_t - W_t$, son temas noktası $L_b - W_b$ ve derinlik t değerleri ölçülerek Şekil 4' belirtilen eşitlik yardımı ile hesaplamalar yapılarak kerf açısı rapor edilmiştir. Açılan slotların eninden, boyundan ve derinliğinden Mitutoyo kumpaslar kullanılarak ölçümler alınmıştır; derinlik kumpasları ile her bir slotun farklı bölgelerinden ayrı ayrı ölçümler alınarak üç ölçüm tekrarının ortalama değerleri hesaplamalara dahil edilmiştir. Derinlik ölçümlerinde slot'un iki uç ve tam orta yüzey kısımlarından ölçümler alınmıştır. Slot'un en-boy ölçümlerinde ise en ve boydaki en uzak noktalar ölçülerek ortalama değerler rapor edilmiştir.



Şekil 4. Kerf Açısı: (a) Boyuna kerf ölçümü (b) Enine kerf ölçümü

3. Bulgular ve Tartışma

Farklı işleme parametreleri kullanılarak yapılan deney bilgileri ve elde edilen sonuçlar Tablo 5'te listelenmiştir. Seçilen akım, vurum ve bekleme sürelerinin değişimi ile işleme süresinin, yüzey pürüzlülüğünün ve kerf açılarının değiştiği görülmüştür.

Tablo 5. EEİ parametreleri ve analiz sonuçları

Deney No	Boşalım Akımı (A)	Servo Voltajı (V)	Vurum Süresi (µs)	Bekleme Süresi (µs)	İşleme Süresi (dak)	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)	Kerf Açısı	
							T _L (derece)	T _W (derece)
1	6,25	60	9	6	157	4,146	0,955	0,955
2	6,25	60	6	4	26	6,315	1,896	1,135
3	6,25	60	3	8	540	3,851	1,668	2,085
4	12,5	60	9	8	18	9,200	2,730	0,188
5	12,5	60	6	4	10	10,197	0,691	0,395
6	12,5	60	3	6	72	3,804	3,021	2,862
7	25	60	9	8	7	15,796	0,826	0,367
8	25	60	6	6	12	6,346	1,301	0,651
9	25	60	3	4	9	4,625	2,905	1,308

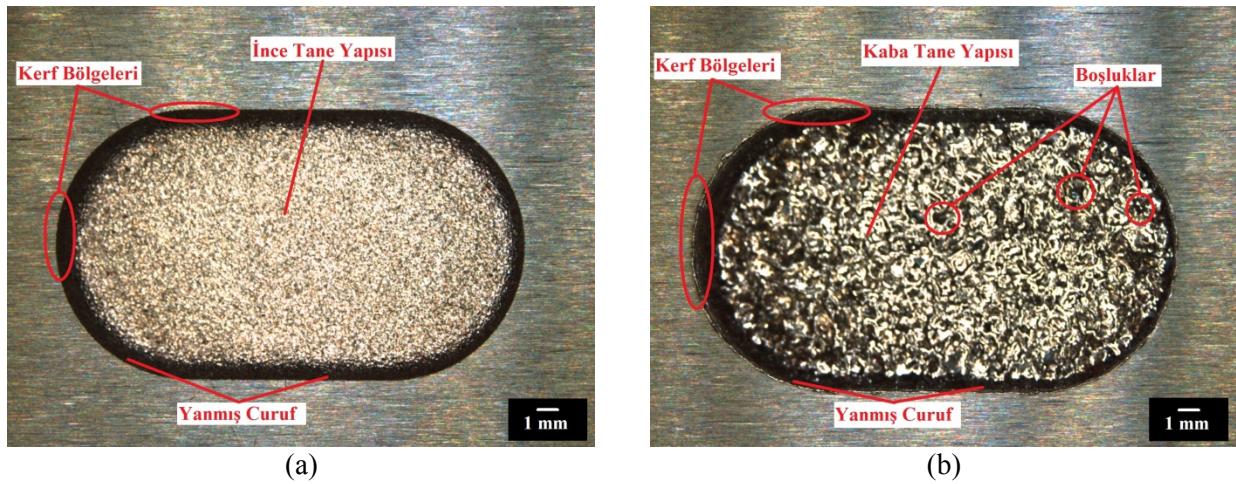
EEİ yöntemi sonrası işlenen her bir yüzey ayrı ayrı analiz edilmiştir. Tane yapısı, curuf kalıntıları ve kerf bölgelerinin tespit edildiği makro görüntüler Nikon SMZ 745T mikroskop kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 5). EEİ, bir elektro-termal işleme prosesidir. Burada elektrik enerjisi elektrik kıvılcımı (ark) oluşturmak için kullanılır ve neticesinde termal enerji ile talaş kaldırılır (Abhishek ve ark, 2017). Farklı işleme parametreleri ve özellikle yüksek akım kullanımı durumunda işlenen yüzeylerde farklı büyüklükte noktasal ergime ve buharlaşma olabilmektedir. Bu durumda girintili-çıkıntılı yüzeyler elde edilebilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü yüzey dokusunun bir bileşenidir, Ra pürüzlülük parametresi de referans mesafe içindeki profil sapmalarının mutlak değerlerinin aritmetik ortalaması olarak tanımlanmıştır.



Şekil 5. Deney numunelerinin optik mikroskop görüntüleri

EEİ yönteminde kullanılan dielektrik sıvı ve bu sıvının erozyon ile parça yüzeyinden kalkan curufu ortamdan tahliye etmesi, akımın şiddeti, ark ve bekleme sürelerinin tamamı yüzey pürüzlülüğüne etki etmektedir. Aynı şartlar altında yapılan deneyler ve ortalama değerler neticesinde

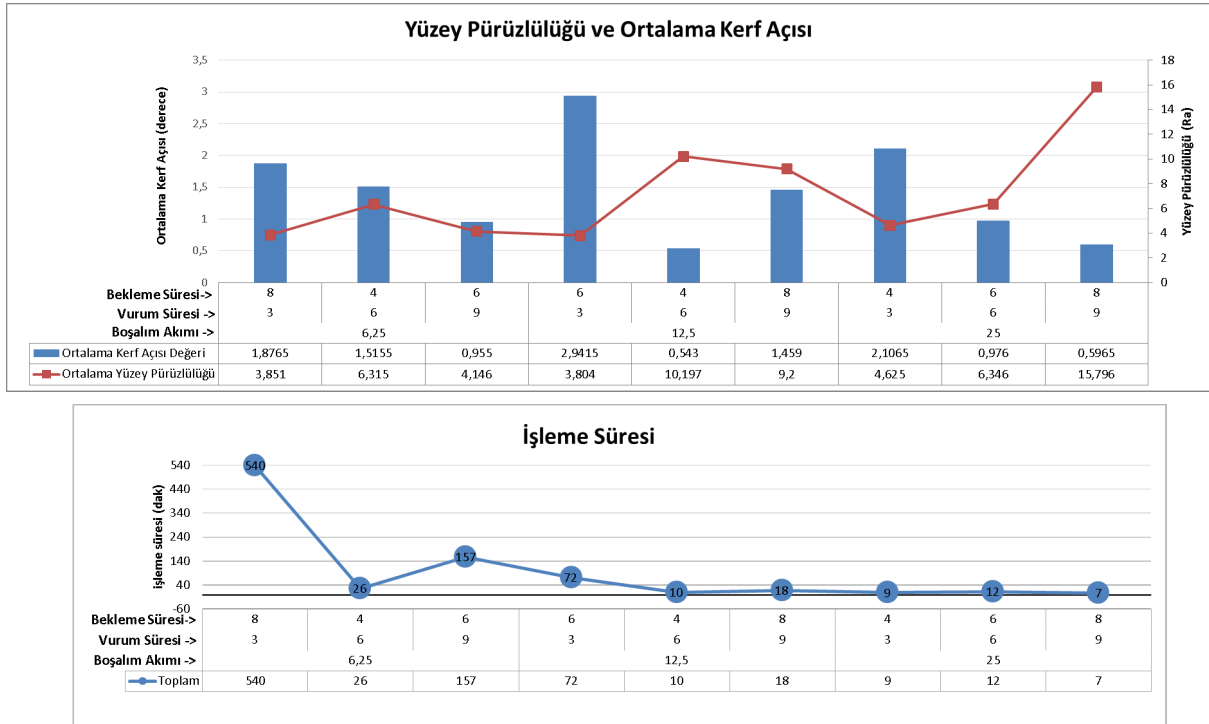
boşalım akımının artması ortalama yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen en pürüzlü ve en pürüzsüz yüzey incelendiğinde yüksek akım değerleri kullanımında Şekil 6. b’de görüldüğü gibi kerf bölgelerinde malzemenin ergiyerek aktığı ve saçıldığı tespit edilmiştir. Daha düşük akım değerlerinde Şekil 6. a’da görüldüğü gibi keskin hatlar ve temiz bir yüzey elde edilmiştir. EEİ yöntemiyle bakır elektrotta verilen formun iş parçası üzerinde oyuk şeklinde oluşturulması neticesinde curuf kalıntıları köşe kısımlarında kalıntı şeklinde tespit edilmiştir bu durum dielektrik sıvının işlenen yüzeylerin köşe kısımlarından curufu yeterli seviyede tahliye edememesi sebebiyledir. İşlenen yüzeylerin topografik yapısı incelendiğinde düşük pürüzlülüğe sahip yüzeylerin ince tane yapısında olduğu, yüzeyde dalgalanma ve oyuklar arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6. Yüzey analizi: (a) En pürüzsüz yüzey (b) En pürüzlü yüzey

EEİ’de elektrot ile iş parçası arasında mekanik bir temas söz konusu değildir; dielektrik bir ortamda sürekli tekrarlayan elektriksel boşalım söz konusudur. Yaklaşık 20,000 °C’ye ulaşılan ısı neticesinde iş parçasında erime ve buharlaşma olur. Bu süreçte hiçbir mekanik gerilme meydana gelmez (Torres ve ark., 2016; Sengottuvel ve ark., 2013). EEİ esnasında elektrotların köşe kısımlarında meydana gelen deformasyonlar esas olarak elektrot ucundaki aşırı elektrik yoğunluğundan meydana gelmektedir (Yıldız, 2017). Bu durum elektrotların köşesinde çok fazla aşınmalara sebep olmaktadır (Sundaram ve Rajurkar, 2008). Elektrot malzemesinin erozyon başlangıcındaki form ve ölçüsü EEİ sonrası form ve ölçüleriyle aynı değildir. Bu sebeple iş parçası üzerindeki formun başlangıç ve bitiş ölçüleri farklıdır. Bu durum kerf açısına sebebiyet vermektedir. Seçilen işleme parametrelerinin ortalama kerf açısına ve yüzey pürüzlülüğüne etkileri ve bu etkilerin yanı sıra farklı EEİ proseslerinin işleme süreleri Şekil 7’de gösterilmiştir. Genel olarak boşalım akımının artmasıyla artan boşalım enerjisine bağlı olarak buharlaşan malzeme miktarı artmıştır bu sebeple işleme süresi azalmıştır. Bu durumlar elektrot aşınmasına sebebiyet verdiği için ortalama yüzey pürüzlülüğü ve ortalama kerf açısı artmıştır. Ayrıca bekleme süresi ve vurum süresinde yüzey

pürüzlülüğü, ortalama kerf açısı ve işleme sürelerine etki ettiği tespit edilmiştir. Düşük akım ve vurum süresi değerlerinde bekleme süresinin artması ile işleme süresi ciddi şekilde artmıştır.



Şekil 7. Test sonuçlarının grafiksel gösterimi

Literatürde bulunan benzer çalışmalar incelendiğinde boşalım akımının yüzey pürüzlülüğüne etki eden en baskın parametre olduğu, savunma sanayisinde kullanılan Ramor 500 zırh çeliğinin EEİ yöntemiyle işlenmesinde Ra yüzey pürüzlülük değerine etkisinin % 79,07 olduğu belirtilmiştir (Nas, 2020). Başka bir çalışmada, matris malzemesi olarak AA7075 alaşımı içeren metal matris kompozit malzemelerin işlenmesinde boşalım akımının yüzey pürüzlülüğüne etkisi % 48,77 olarak bildirilmiştir (Uğur ve ark., 2020).

4. Genel Sonuçlar

Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen analitik hesaplamalar ve makro analiz sonuçlarına göre;

- EEİ parametrelerinden boşalım akımı, vurum ve bekleme sürelerinin yüzey pürüzlülüğü, kerf açısı ve işlem süresine etki ettiği tespit edilmiştir. Bekleme süresinin artması ile işleme süresi büyük ölçüde artmış boşalım akımının ve vurum süresinin artması ile azalmıştır.
- Boşalım akımının artması iş parçası ve elektrot arasında kıvılcımlanmayı artırarak noktasal erime ve tahribatı (talaş kopartma) arttırmıştır bunun neticesinde yüzey pürüzlülüğü artmıştır.

Boşalım akımının % 100 ve % 300'lük artışı neticesinde ortalama yüzey pürüzlülüğü sırasıyla % 62 ve % 87 oranında artmıştır.

- Düşük vurum süresi ve yüksek bekleme sürelerinde elektrot birim zamanda daha fazla çalıştırılarak, elektrodun uç kısımlarında aşırı elektrik yoğunluğu ve kıvılcımlanmadan kaynaklı aşınmalar oluşmuştur bu aşınmalar sonucunda ortalama kerf açısı artmıştır.

- Boşalım akımının ne çok yüksek nede çok düşük olduğu 12.5 A değeriyle 3 µs vurum süresi ve 6 µs bekleme süresi parametrelerinin kullanımında en düşük yüzey pürüzlülüğü olan 3.804 Ra değeri elde edilmiştir fakat kerf değerlerinin T_L : 3.021° ve T_w : 2.862° olarak deneylerdeki en yüksek değerler olduğu görülmüştür. Bu durum aşınan iş parçası ve elektrot kalıntılarının ark bölgesinden başarılı bir şekilde tahliyesi sonucu meydana gelmiş; iş parçasının yüzeyinin daha pürüzsüz olması, elektrot yüzeyinin ise daha fazla ark yapması sonucu daha fazla aşınması ile sonuçlanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışmadaki EEİ verilerinin elde edilmesi esnasında EEİ makinasının çalıştırılmasında ve diğer süreçlerde rol alan Haier Europe, Candy-Hoover kalıphane çalışanlarına teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Abhishek, K., Datta, S., Biswal, B. B., & Mahapatra, S. S. (2017). Machining performance optimization for electro-discharge machining of Inconel 601, 625, 718 and 825: an integrated optimization route combining satisfaction function, fuzzy inference system and Taguchi approach. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 39(9), 3499-3527. <https://doi.org/10.1007/s40430-016-0659-7>

- Bari, P., Chauhan, S., Patil, K., Mhasde, S., & Dharmadhikari, A. (2017, January). Optimization of electric discharge machining process parameters using carbon nanotubes. *In 2017 International Conference on Nascent Technologies in Engineering (ICNTE)* (pp. 1-6). IEEE. DOI: [10.1109/ICNTE.2017.7947980](https://doi.org/10.1109/ICNTE.2017.7947980)
- Bin Abdul Rahim, M. A. S., bin Minhat, M., Hussein, N. I. S. B., & bin Salleh, M. S. (2018). A comprehensive review on cold work of AISI D2 tool steel. *Metallurgical Research & Technology*, 115(1), 104. <https://doi.org/10.1051/metal/2017048>
- Guu, Y. H. (2005). AFM surface imaging of AISI D2 tool steel machined by the EDM process. *Applied Surface Science*, 242(3-4), 245-250. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.028>
- Gupta, R., Bibave, P., Shelke, A., Kesarkar, R., Bari, P., & Chauhan, S. (2016). Optimization of electrical discharge machining process parameters using flushing and drilled tool. *Int. Res. J. Eng. Technol.*, 3(4), 1316-1320.
- Kalyon, A. (2019). Elektro Erozyon ile İşlemede Yüzey Pürüzlülüğü ve İş Parçası İşleme Hızının Alüminyum Alaşımı İçin Taguchi Tekniği ile Optimizasyonu. *DEUFMD*, 21(62), 595-605. DOI: [10.21205/deufmd.2019216223](https://doi.org/10.21205/deufmd.2019216223)
- Kalyon, A., & Fatatit, A. Y. (2019). The Environmental Impact of Electric Discharge Machining. *International Journal of Engineering Science and Application*, 3(3), 123-129. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ijesa/issue/49080/556823>
- Kalyon, A. (2020). AISI D2 Soğuk İş Takım Çeliğinin Elektro Erozyon Tekniği İle İşlenebilirliğinin Deneysel Olarak İncelenmesi. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 3(1), 75-86. DOI: [10.31200/makuubd.494265](https://doi.org/10.31200/makuubd.494265)
- Lee, H. T., Hsu, F. C., & Tai, T. Y. (2004). Study of surface integrity using the small area EDM process with a copper-tungsten electrode. *Materials Science and Engineering: A*, 364(1-2), 346-356. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.046>
- Lee, S. H., & Li, X. P. (2001). Study of the effect of machining parameters on the machining characteristics in electrical discharge machining of tungsten carbide. *Journal of materials processing Technology*, 115(3), 344-358. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00992-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00992-X)
- L. Li, Z. Y. Li, X. T. Wei & X. Cheng (2015). Machining Characteristics of Inconel 718 by Sinking-EDM and Wire-EDM, *Materials and Manufacturing Processes*, 30:8, 968-973, <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2014.973579>
- Mohanty, C. P., Mahapatra, S. S., & Singh, M. R. (2014). An experimental investigation of machinability of Inconel 718 in electrical discharge machining. *Procedia materials science*, 6, 605-611. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.075>
- Nas, E. (2020). Analysis of the electrical discharge machining (EDM) performance on Ramor 550 armor steel. *Materials Testing*, 62(5), 481-491. <https://doi.org/10.3139/120.111510>
- Nas, E., Argun, K., & Zurnacı, E. (2018). AISI 1.2738 Çeliğinin Elektro-Erozyon Tezgaahında Bakır ve Grafit Elektrot İle İşlenmesinde İşleme Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğü Üzerine Etkisinin Deneysel ve İstatistiksel Olarak İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(4), 1082-1093.
- Özdemir, M., Yılmaz, V., Dilipak, H. (2015). AISI 1040 Çeliğinin Elektro Erozyon ile İşleme Yöntemiyle Delinmesinde İşleme Parametrelerinin Temel Performans Çıktıları Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 3 (1), 417-426. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gujsc/issue/7466/98309>
- Payal, H. S., Choudhary, R., & Singh, S. (2008). Analysis of electro discharge machined surfaces of EN-31 tool steel. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67(12) <https://www.researchgate.net/publication/242121494>
- Sengottavel, P., Satishkumar, S., & Dinakaran, D. (2013). Optimization of multiple characteristics of EDM parameters based on desirability approach and fuzzy modeling. *Procedia Engineering*, 64, 1069-1078. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.09.185>
- Singh, S., Maheshwari, S., & Pandey, P. C. (2004). Some investigations into the electric discharge machining of hardened tool steel using different electrode materials. *Journal of materials processing technology*, 149(1-3), 272-277. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2003.11.046>
- Srithar, A., Palanikumar, K., & Durgaprasad, B. (2014). Experimental investigation and surface roughness analysis on hard turning of AISI D2 steel using coated carbide insert. *Procedia Engineering*, 97, 72-77. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.226>
- Sundaram, M. M., & Rajurkar, K. P. (2008). Toward freeform machining by micro electro discharge machining process. *In Transactions of the North American Manufacturing Research Institution of SME - Paper Presented at NAMRC 36* (pp. 381-388). (Transactions of the North American Manufacturing Research Institution of SME; Vol. 36).

- Torres, A., Puertas, I., & Luis, C. J. (2016). EDM machinability and surface roughness analysis of INCONEL 600 using graphite electrodes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 84(9), 2671-2688. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7880-x>
- Uğur, A., Nas, E., & Gökçaya, H. (2020). Investigation of the machinability of SiC reinforced MMC materials produced by molten metal stirring and conventional casting technique in die-sinking electrical discharge machine. *International Journal of Mechanical Sciences*, 186, 105875. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105875>
- Yıldız, Y. (2017). Biyomedikal Uygulamalar için Magnezyum-Kalsiyum (Mg-0.8Ca) Alaşımının Dalma Elektro Erozyon ile İşlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20(59), 336-346. DOI: 10.21205/deufmd.2018205927
- Zappelino, B. F., de Almeida, E. D. S., Krelling, A. P., da Costa, C. E., Fontana, L. C., & Milan, J. C. G. (2020). Tribological behavior of duplex-coating on Vanadis 10 cold work tool steel. *Wear*, 442, 203133. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203133>

Moleküler Baskılanmış Polimer Temelli Kreatinin-Seçici Katı-Hal Mikrosensör

Nurşen DERE¹, Zuhal YOLCU², Murat YOLCU^{3*}

Öz

Kreatinin baskılanmış polimer temelli bütünüyle katı-hal polivinilklorür (PVC)-membran potansiyometrik kreatinin-seçici mikrosensör geliştirildi. Baskılanmış polimer sentezinde; kalıp molekül, fonksiyonel monomer ve çapraz bağlayıcı olarak sırasıyla; kreatinin, metakrilik asit ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanıldı. Elde edilen kreatinin-baskılanmış polimerin iyonofor olarak kullanılmasıyla, PVC-membran yapısında kreatinine karşı seçici bir yanıt elde edildi. Kreatinin-seçici mikrosensörün bazı potansiyometrik performans özellikleri (doğrusal çalışma aralığı, tayin sınırı, seçicilik, eğim, cevap süresi, kullanım ömrü, pH ve sıcaklık vb.) incelendi. Hazırlanan mikrosensör, $57,2 \pm 1,2$ mV (R^2 : 0,9979) eğimle 10^{-1} - 10^{-5} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığında Nernst davranışı sergiledi. Geliştirilen mikrosensör elde edilen potansiyellerde önemli farklılıklar olmaksızın yaklaşık olarak altı hafta boyunca kullanıldı. Geliştirilen mikrosensörün tayin sınırı $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ ve cevap süresi oldukça kısaydı (<15 s). Mikrosensörün pH çalışma aralığı 6,0-10,0 olarak belirlendi. Geliştirilen mikrosensör kullanılarak, sentetik numunelerde bulunan kreatinin başarıyla tayin edildi. Elde edilen potansiyometrik veriler, UV spektroskopisi yöntemi ile elde edilen verilerle karşılaştırıldı ve metotların %95 güven seviğinde uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Kreatinin, Mikrosensör, Moleküler baskılanmış polimer, Potansiyometri, PVC-membran.

Creatinine-Selective Solid-State Microsensor Based on Molecular Imprinted Polymer

Abstract

A solid-state polyvinylchloride (PVC)-membrane potentiometric creatinine-selective microsensor based on a creatinine-imprinted polymer was developed. For the imprinted polymer synthesis process; creatinine, methacrylic acid and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) were used as template molecule, functional monomer and crosslinker, respectively. By using the obtained creatinine-imprinted polymer as an ionophore, a selective response was obtained towards creatinine in the PVC-membrane structure. The potentiometric performance characteristics (linear operating range, detection limit, selectivity, slope, response time, lifetime, pH and temperature, etc.) of the creatinine-selective microsensor were investigated. The prepared microsensor exhibited Nernst behavior in the concentration range of 10^{-1} - 10^{-5} mol.L⁻¹ with a slope of 57.2 ± 1.2 mV (R^2 : 0.9979). The developed microsensor was used for approximately six weeks without significant differences in the potentials obtained for creatinine. The detection limit of the developed microsensor was 5.0×10^{-6} mol.L⁻¹ and the response time was rather short (<15 s). The pH working range of the microsensor was determined as 6.0-10.0. Using the developed microsensor, the creatinine determination was successfully performed in synthetic samples. The obtained potentiometric data were compared with the results obtained by UV spectroscopy method. The obtained results were in good harmony in 95% confidence level.

Keywords: Creatinine, Microsensor, Molecular imprinted polymer, Potentiometry, PVC-membrane.

¹Giresun Üniversitesi, Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD Doktora Öğrencisi, Giresun, Türkiye, nursen.dere@giresun.edu.tr

^{2,3}Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye, zuhal.yolcu@giresun.edu.tr
murat.yolcu@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-7964-7445> ²<https://orcid.org/0000-0001-7761-122X> ³<https://orcid.org/0000-0003-3477-3792>

1. Giriş

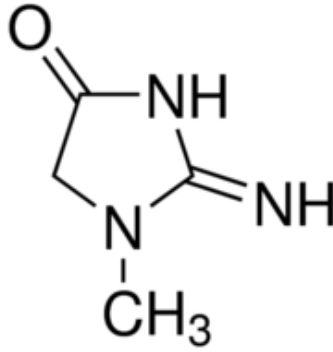
Kreatinin (Şekil 1), vücuttan kreatin parçalanması sonucu salınan bir metabolik atık üründür (Horne ve Swearingen, 1993). Kreatinin, kreatin yan ürünü olarak kendiliğinden ve enzimatik olmayan bir bozunma sonucu oluşan bir moleküldür (Wyss ve Kaddurah-Daouk, 2000). Günlük kas yıpranması sırasında ortaya çıkan kreatinin seviyeleri, kas-böbrek fonksiyonunun hesaplanmasında önemli rol oynar. Kadın serumundaki normal kreatinin aralığı 5-11 ppm iken erkeklerde 6-12 ppm'dir (Davis, 2021). Kreatinin konsantrasyonu 15,836 ppm'in üzerine çıktığında tıbbi müdahale gerekirken, 59,952 ppm'i aştığında ise böbrek hastalığının göstergesidir. Ayrıca; böbrek yetmezliğinde kreatinin konsantrasyonu 113,18 ppm'in üzerine çıkabilir. Bunlara ek olarak; böbrek hastalığı olan kişilerde kreatinin miktarının günlük olarak kontrol edilmesi gerekmektedir (Kintzel, 2001). Normal kreatinin seviyesinin korunması önemlidir, çünkü yüksek seviyedeki kreatinin diyabetik nefropati, eklampsi, glomerülonefrit, kas distrofisi, preeklampsi, piyelonefrit azalmış renal kan akışı, böbrek yetmezliği, idrar yolu tıkanıklığı ve üretrit gibi rahatsızlıkların göstergesidir. Bunlara ilaveten; koyu renkli idrar, idrara çıkmanın aciliyeti, hematüri, yorgunluk, ayaklarda veya ayak bileklerinde kas şişmesi, halsizlik, kusma veya mide bulantısı, kafa karışıklığı, nöbet gibi belirtilerde görülebilir. Düşük seviyedeki kreatinin ise müsküler distrofi ve miyasteninin göstergesi olabilir (Delaney ve ark., 2002).

Biyolojik numunelerde kreatinin miktarının belirlenmesi için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Carducci ve ark. 2002), gaz kromatografisi (Tsikas, 2010), sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometrisi (Sukhang, 2020), kızılötesi spektroskopi (Barnea ve Abookasis, 2019), kapiler bölge elektroforezi (Vitali ve ark., 2017) ve UV/Vis spektrofotometri (Mohammadi ve Khayatian, 2015) gibi farklı analitik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler hem karmaşık numune hazırlama prosedürü hem de pahalı ekipman gerektirdiği için zaman alıcıdır. Öte yandan elektrokimyasal yöntemler, analitin belirlenmesini düşük maliyetle kolaylaştırır ve iyileştirir. İyon-seçici elektrotlar daha pahalı yöntemlerle karşılaştırıldığında; düşük tasarım maliyeti, düşük tayin limiti, geniş çalışma aralığı, kısa cevap süresi, yüksek seçicilik, minimum numune hazırlama süresi, doğruluk ve hassasiyet, basit tasarım ve basit ölçüm gibi çeşitli avantajlara sahiptir (Işıldak ve Covington, 1993).

Moleküler baskılanmış polimerler (MBP), hedef molekül için mükemmel seçicilik gösteren yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak oluşan katı maddelerdir. Moleküler baskılama yöntemi; hedef molekülün, monomer ve çapraz bağlayıcı ile birlikte polimerize edilmesi işlemidir (Sellergren ve ark., 2001; Kryscio ve Peppas, 2012; Cheong ve ark., 2013) ve hedef molekül için spesifik tanıma ve bağlanma bölgeleri oluşturduğu için önemli bir tekniktir (Chen ve ark., 2011). Polimerizasyondan sonra hedef molekül uygun bir çözücü yardımı ile polimer yapısından uzaklaştırılır ve böylece polimer yapısında hedef moleküle özgü bir kavite oluşur. Bu teknik, moleküler tanıma boşluklarına

sahip bir polimer matris oluşturmak için hızlı ve çok uygun bir yöntemdir. Sonuç olarak; MBP'ler şekil, boyut ve işlevsellik açısından hedef moleküle özgü yüksek seçiciliğe sahip özel bağlanma bölgeleri sağlar. MBP'lerin iyi fiziksel ve kimyasal kararlılık, yüksek seçicilik ve düşük maliyet gibi birçok avantajları vardır. MBP'ler; ilaç salınımı (Hu ve ark., 2019), katı faz ekstraksiyonu (Ge ve ark., 2010), enzim simülasyonu (Salgarello, 2013), kromatografik ayırma (Borisov ve ark., 2019), kanser biyobelirteçleri (Wanga ve ark., 2010) ve sensörlerde (Yolcu ve Dere, 2018) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, kreatinin-baskılanmış polimerin (KR-BP) iyonofor olarak kullanılmasıyla bütünüyle katı-hal PVC-membran potansiyometrik kreatinin-seçici mikrosensör tasarlandı. Hazırlanan mikrosensörün potansiyometrik davranışları (tayin sınırı, seçicilik, doğrusal aralık, eğim, cevap süresi, sıcaklık ve pH aralığı vb.) ayrıntılı olarak incelendi. Hazırlanan mikrosensör kullanılarak, sentetik numunelerdeki kreatininin potansiyometrik tayini başarıyla gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar UV spektroskopisi yöntemi ile % 95 güven seviyesinde karşılaştırıldı.



Şekil 1. Kreatinin (2-amino-1-metil-2-imidazolin-4-on) molekülünün yapısı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

Metakrilikasit (MMA), kreatinin, azobisisobütironitril (AİBN), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), asetonitril, etanol, yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), tetrahidrofuran (THF), o-nitrofeniloktiller (o-NFOE), dioktilsebakat (DOS), dibutilsebakat (DBS), potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat (KTpCIPB) ve grafit Sigma Aldrich (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE) Bayer AG (Germany) firmasından, çalışmada kullanılan diğer tuzlar ve çözücüler Merck (Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı.

2.2. Cihazlar

Potansiyel ölçümleri, tasarımı ve yazılımı araştırma laboratuvarımızda geliştirilen ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl referans elektrotu (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su Sartorius Stedim (Arium*611UV) marka ultra saf su (18.6 MΩ) cihazı kullanılarak temin edildi. Polimerden kreatininin çıkarılması için bir Memmer (GmbH & Co. KG D.91126 Tip: WNB 14) çalkalayıcı kullanıldı. Tartım işlemlerinde Shimadzu (model AUX220) marka analitik terazi kullanılmıştır. Santrifüj için Kubota (model 4200) marka santrifüj kullanıldı. Yüzey görüntüleri için A Jeol JSM-6610 serisi bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanıldı. Son olarak, kreatinin ölçümlerinin spektroskopik tayininde Thermo Scientific Evuluation Array UV-Vis Spektrofotometre kullanıldı.

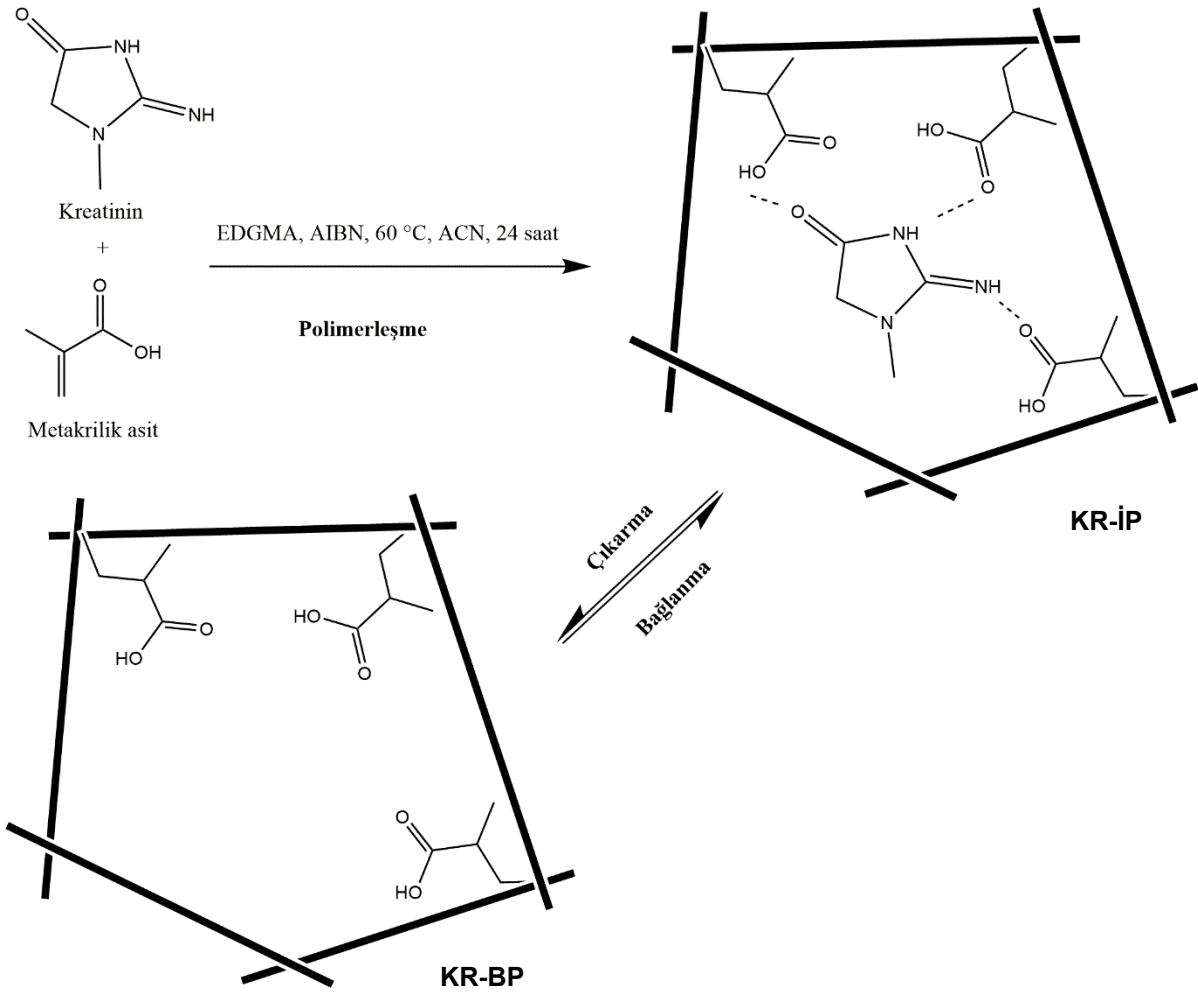
2.3. Kreatinin-Baskılanmış Polimer Sentezi

Kreatinin-baskılanmış polimerin hazırlanma süreci Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir. Literatürde atrazin molekülünün baskılanması amacıyla önerilen sentez metoduna (Royani ve ark., 2014) benzer bir metot uygulanarak kreatinin-baskılanmış polimer sentezlendi. 50 mL’lik bir cam balon içerisine alınan 6,2 mL asetonitrilde 59 mg kreatinin, 0,4 mL MMA ve 1,24 mL EGDMA çözüldü. Çözeltiden 15 dakika saf azot gazı geçirildi, su banyosunda 20 dakika sonike edildi ve sonra karışıma 0,02 mg AİBN ilave edildi. Çözelti, bir manyetik karıştırıcı üzerinde termostatik olarak ayarlanmış bir yağ banyosunda 60 °C’ye kadar ısıtıldı ve 24 saat sonunda polimerizasyon işlemi tamamlandı. Renksiz yarı saydam bir katı polimer kütlesi elde edildi. Elde edilen bu polimer yapısında kreatinin bulunduğu için kreatinin içeren polimer (KR-İP) olarak adlandırıldı. Elde edilen polimer partikülleri süzüldü ve etanol ile yıkandı. Metanol/asetikasit (90/10; h/h) çözeltisi, filtrelenmiş çözeltide UV spektrofotometri yöntemi ile herhangi bir kreatinin tespit edilmeyene kadar polimerden kreatinin moleküllerinin uzaklaştırılması için tekrar tekrar kullanıldı. Son ürün olarak elde edilen polimer tozu 50 °C’de vakum altında kurutuldu ve kreatinin baskılanmış polimer (KR-BP) olarak adlandırıldı. Kreatinin kullanılmadan aynı prosedür izlenerek baskılanmamış polimer olarak adlandırılan polimer tozu da sentezlendi ve karşılaştırma amacıyla iyonofor olarak kullanıldı.

2.4. Kreatinin seçici mikrosensör üretimi

Hazırlanan tümüyle katı-hal kreatinin seçici mikrosensör, önceki çalışmamızda açıklanan yöntemle göre üretildi (Işıldak ve ark., 2004). Sensör üretiminin ilk aşamasında; % 50 grafit, % 35

epoksi ve % 15 sertleştirici THF içerisinde homojenize edildi. İkinci aşamada; yaklaşık 10 mm uzunluğunda ve 2 mm yarıçapında dış yüzeyi yalıtılmış bir bakır tel, yaklaşık 0,5 mm kalınlık elde edilene kadar bu karışıma birkaç kez daldırıldı ve laboratuvar koşullarında bir gün kurumaya bırakıldı. Son aşamada; PVC-membran kokteyl karışımına (4-6 (a/a) KR-BP, % 67-69 (a/a) o-NFOE, DOS veya DBS, % 26-27 (a/a) PVC ve % 1 (a/a) KTpCIPB 2,5 mL THF içerisinde) ikinci aşamada oluşan katı temas yüzey 4-5 kez daldırıldı ve hazırlanan mikrosensör bir gün laboratuvar şartlarında kurumaya bırakıldı. Mikrosensör bu son haliyle potansiyometrik performans özelliklerinin incelenmesi amacıyla kullanıldı.



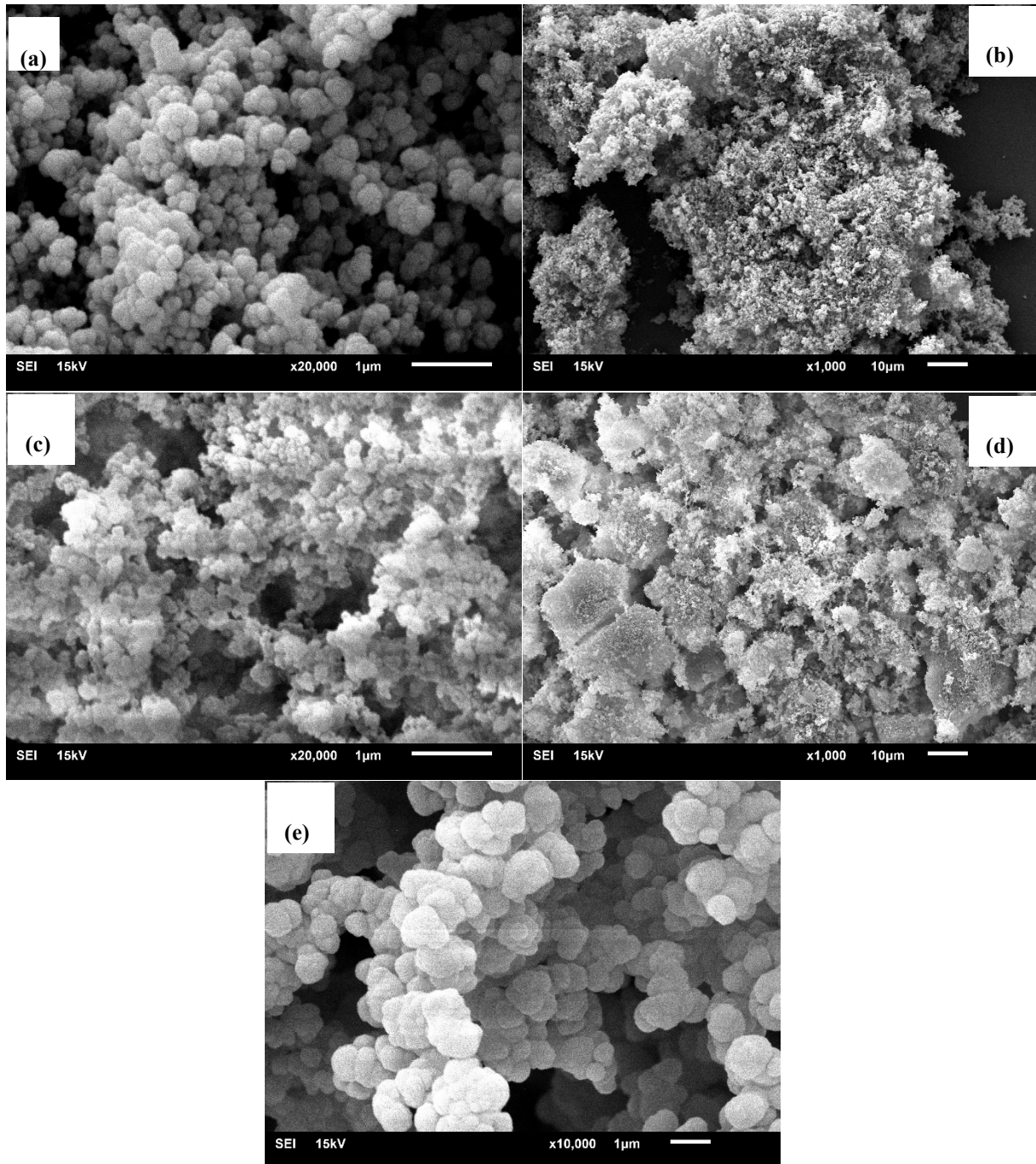
Şekil 2. KR-BP sentez sürecinin şematik gösterimi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SEM Analizi

KR-İP, KR-BP ve baskılanmamış polimerin yüzey morfolojileri SEM analizi yoluyla incelendi. İlgili SEM mikrografikleri Şekil 3'te görülmektedir. Mikrografikler incelendiğinde, polimer

parçacıklarının yapısal farklılıklara sahip olduğu söylenebilir. KR-İP (Şekil 3a-b) ve KR-BP (Şekil 3c-d) tanecikleri baskılanmamış polimer taneciklerine (Şekil 3e) kıyasla daha küçük boyuttadır. Baskılanmamış polimer parçacıklarının, diğerlerine kıyasla daha homojen olduğu ve ayrıca genel görüntüsünün KR-İP taneciklerine benzediği söylenebilir. KR-BP yüzeyinin (Şekil 3d) KR-İP yüzeyine (Şekil 3b) kıyasla daha geniş bir yüzey alanına ve daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Bu durum baskılama işleminin etkisini kısmen desteklemektedir. Sonuç olarak, KR-BP'nin nispeten daha gözenekli yüzeyi, kreatinin için uygun etkileşim bölgelerine ve özel boşluklara sahiptir. Bu durum potansiyometrik bulgularla da desteklenmiştir.



Şekil 3. KR-İP (a, b), KR-BP (c, d), ve baskılanmamış (e) polimerlerin SEM görüntüleri.

3.2. Optimum Membran Bileşiminin Belirlenmesi

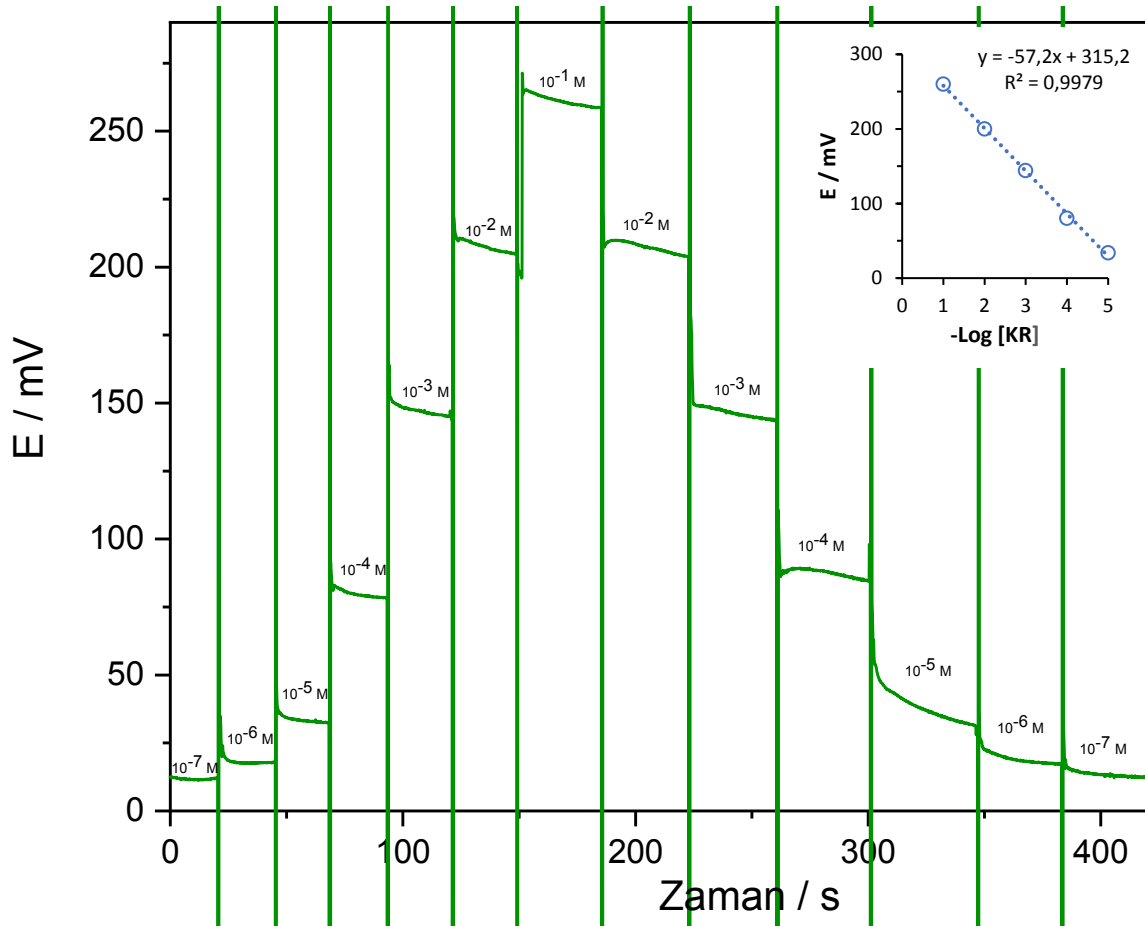
Kimyasal sensörler için ideal membran oranlarının belirlenmesi önemlidir. Çünkü membranın içerdiği türler ve miktarları sensör performansını oldukça etkilemektedir. Bu nedenle çalışmamızda çok sayıda ve farklı membran bileşimine sahip sensörler hazırlanarak test edildi ve en iyi performansı sergileyen sensör belirlendi. İncelenen membran bileşimleri ve bazı potansiyometrik performans özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. İncelenen membran bileşimleri.

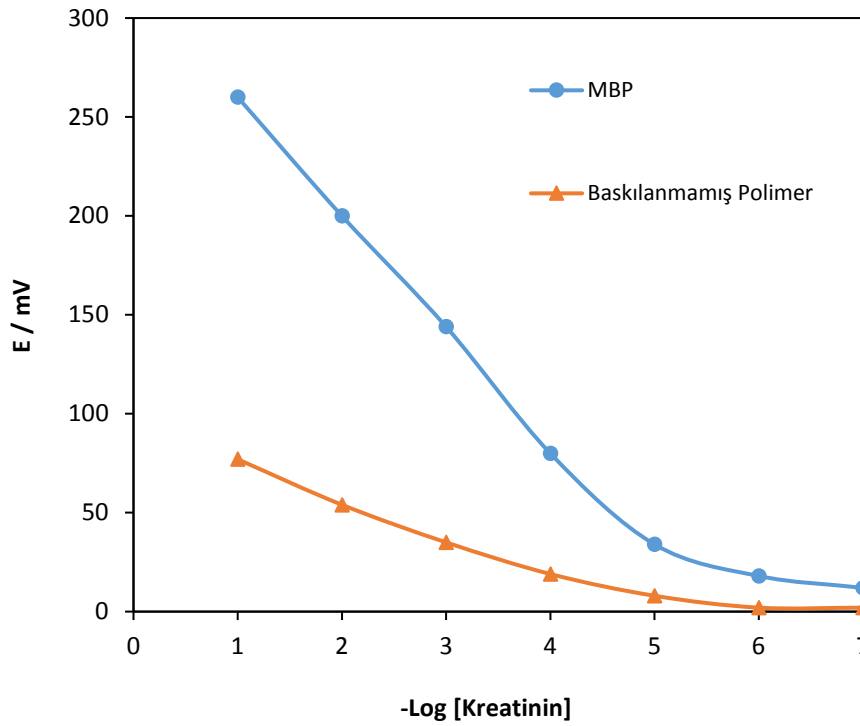
No	Membran Bileşimi (% a/a)						Potansiyometrik Özellikler		
	PVC	o-NPOE	DOS	DBS	KTpCIPB	KR-BP	Eğim (mV)	Doğrusal aralık (mol.L ⁻¹)	Tayin limiti (mol.L ⁻¹)
I	26	69	-	-	1	4	49,1	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	7,1x10 ⁻⁶
II	26	-	69	-	1	4	57,2	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	5,0x10 ⁻⁶
III	26	-	-	69	1	4	43,7	10 ⁻¹ -2x10 ⁻⁵	8,1x10 ⁻⁶
IV	27	69	-	-	-	4	39,3	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	7,3x10 ⁻⁶
V	27	-	69	-	-	4	50,5	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	6,1x10 ⁻⁶
VI	27	-	-	69	-	4	41,6	10 ⁻¹ -5x10 ⁻⁵	9,6x10 ⁻⁶
VII	26	67	-	-	1	6	45,8	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	7,0x10 ⁻⁶
VIII	26	-	67	-	1	6	52,6	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	6,5x10 ⁻⁶
IX	26	-	-	67	1	6	42,2	10 ⁻¹ -3x10 ⁻⁵	8,3x10 ⁻⁶

Tablo 1 incelendiğinde; özellikle eğim ve tayin limiti açısından II nolu olarak tanımlanan sensörün en iyi performansı sergilediği görülmektedir. Çalışmanın devamında II nolu sensörün potansiyometrik performans özellikleri daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda özetlenmiştir. Şekil 4’te 1x10⁻⁷-1x10⁻¹ mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart kreatinin çözeltilerine sırasıyla daldırılan KR-seçici mikrosensörün potansiyometrik davranışı ve bu sensöre ait kalibrasyon grafiği (sağ üstte) birlikte görülmektedir.

Grafikler incelendiğinde; sensörün geniş bir derişim aralığında (1x10⁻⁵-1x10⁻¹ mol.L⁻¹) doğrusal davrandığı, kısa cevap zamanına (<15 s) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırı IUPAC’a göre (Buck ve Lindner, 1994) 5,0x10⁻⁶ mol.L⁻¹ ve her logaritmik derişim birimim artışı için ortalama potansiyel değişimine karşılık gelen eğim değeri 57,2±1,2 mV olarak hesaplanmıştır. KR-BP ve baskılanmamış polimer içeren membranlar ile hazırlanan sensörlere ait kalibrasyon grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5’te verilmiştir. KR-BP kullanılarak hazırlanan (MBP tabanlı) sensörün potansiyometrik performansı, baskılanmamış polimer tabanlı sensöre kıyasla belirgin şekilde daha üstündür. Açıkçası, baskılanmamış polimer tabanlı sensörün yanıtı, polimer taneciklerinin yüzeyindeki spesifik olmayan etkileşime atfedilebilir.



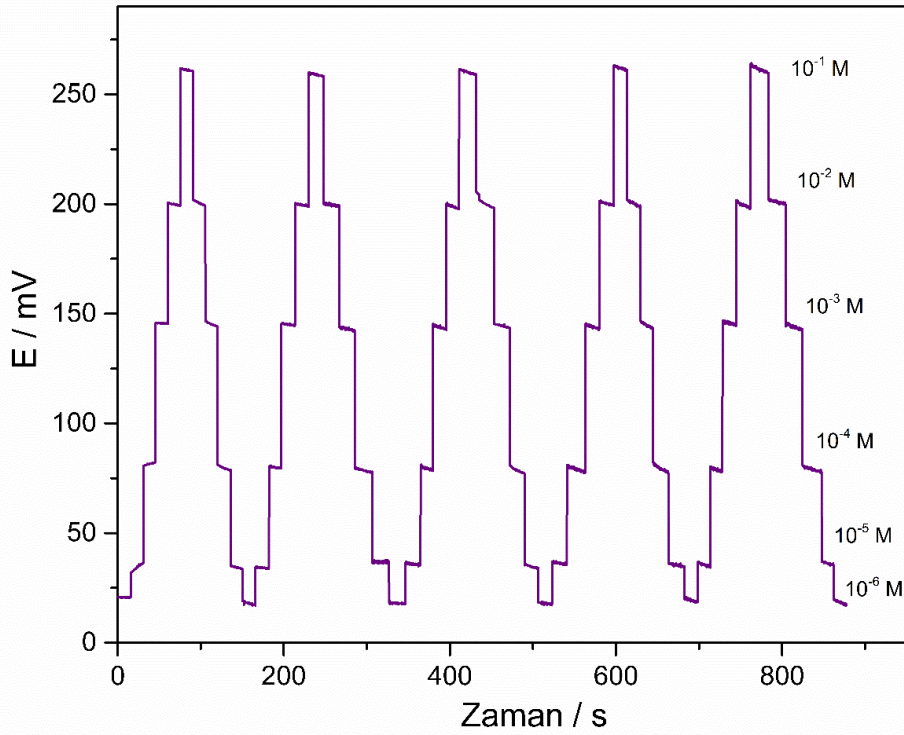
Şekil 4. KR-seçici mikrosensöre ait potansiyel-zaman grafiği.



Şekil 5. MBP ve baskılanmamış polimer tabanlı sensörlere ait kalibrasyon grafikleri.

3.3. Tekrarlanabilirlik ve Yaşam Ömrü

Geliştirilen sensörün tekrarlanabilirliğini incelemek amacıyla; KR-seçici mikrosensör standart kreatinin çözeltilerine sırasıyla 5'er kez daldırılmış ve tekrarlanan potansiyometrik ölçümler alınmıştır (Şekil 6.). KR-seçici sensöre ait tekrarlanabilirlik ölçümleri için potansiyel değerleri, ortalama ve standart sapmaları ile birlikte Tablo 2'de verilmiştir. Sensörün sergilediği davranışın oldukça düşük standart sapma ile tekrarlanabilir olduğu söylenebilir.



Şekil 6. KR-seçici mikrosensörün tekrarlanabilirliği için potansiyel-zaman grafiği.

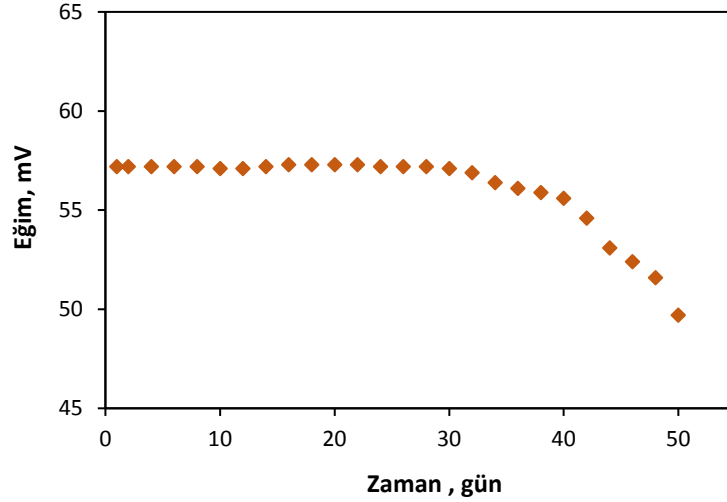
Tablo 2. KR-seçici mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik potansiyel değerleri.

Derişim (mol/L)	Tekrarlanan Potansiyometrik Ölçümler (mV)					$(\bar{X} \pm S)^*$
	1	2	3	4	5	
10^{-1}	260,7	258,1	258,9	261,4	259,7	$259,7 \pm 1,3$
10^{-2}	199,3	198,9	197,7	199,3	198,3	$198,7 \pm 0,7$
10^{-3}	145,4	144,4	142,9	142,9	144,3	$143,9 \pm 1,1$
10^{-4}	81,6	79,6	78,3	77,4	77,6	$78,9 \pm 1,7$
10^{-5}	35,6	34,0	34,7	35,6	34,5	$34,9 \pm 0,7$
10^{-6}	20,6	17,9	17,7	17,0	18,9	$18,4 \pm 1,4$

*n=5 için ortalama değer \pm standart sapması ile birlikte verilmiştir.

KR-seçici mikrosensörün kullanım ömrünü belirlemek için belirli günlerde 10^{-1} - 10^{-6} mol.L⁻¹ kreatinin konsantrasyonu aralığındaki standart çözeltiler için potansiyometrik ölçümler alındı ve

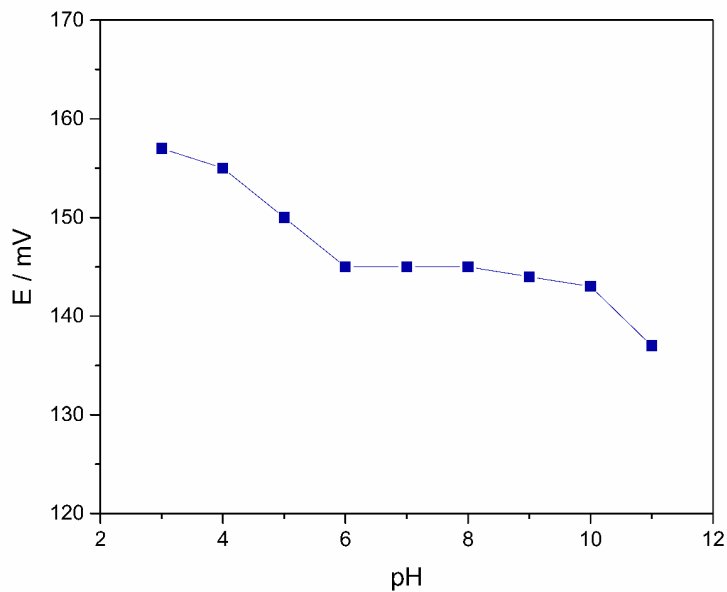
kalibrasyon eğrilerinden eğim değerleri belirlendi. Elde edilen eğim değerleri Şekil 7’de gösterilmiştir. Şekil 7’den de görülebileceği gibi, özellikle 42 gün sonra, eğim değerlerinde belirgin bir azalma görülmüş ve bu durumun sensörün kararlılığının bozulmaya başladığının bir göstergesi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, sensörün kullanım ömrü yaklaşık 6 hafta olarak tespit edilmiştir.



Şekil 7. KR-seçici mikrosensöre ait kararlılık grafiği.

3.4. pH Etkisi

Sensör yanıtı üzerine pH etkisini incelemek için pH 3,0–11,0 aralığında ve herbiri $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ kreatinin içeren çözeltilerde potansiyometrik ölçümler alındı (Şekil 8.).



Şekil 8. KR-seçici mikrosensörün pH'ya karşı davranışı.

Şekil 8'den de görüldüğü gibi, sensör potansiyeli pH: 6,0-10,0 aralığında önemli ölçüde değişmeden kalmıştır. pH: 6,0'dan daha düşük değerlerde potansiyeldeki artış, hidronyum iyonlarının sensör membranında etkileşim yaparak girişime neden olması ile açıklanabilir. Benzer şekilde pH:10,0'dan yüksek değerlerde potansiyeldeki azalma ise hidroksil iyonlarının girişimi ile açıklanabilir. Bu nedenle, geliştirilen sensör için pH: 6,0-10,0 aralığı optimum pH çalışma aralığı olarak belirlenmiştir.

3.5. Seçicilik

Geliştirilen KR-seçici mikrosensörün kreatinin yanında girişimi muhtemel olabilecek bazı iyonik türlere karşı seçiciliği ayrı çözelti metoduna (Buck ve Lindner, 1994) göre belirlenmiş ve seçicilik katsayıları (log K) aşağıda verilen Nicolsky eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K_{A, B}^{\text{pot}} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}} \quad (1)$$

Burada A ve B sırasıyla ana ve girişim yapan türleri; a ilgili türün sensöre karşı cevabını ve z ilgili türün yükünü ifade etmektedir. Hesaplanan seçicilik katsayıları logaritmik olarak Tablo 3'te verilmiştir. Bilindiği üzere seçicilik katsayısının logaritmik değeri sıfırdan uzaklaştıkça sensörün daha seçici olduğunu ifade edilmektedir. Dolayısıyla değerler incelendiğinde; sensörün birçok tür yanında kreatinine karşı seçici davrandığı ve bunun yanında en çok ve en az girişim yapan türlerin sırasıyla laktoz ve tiyoasetamid olduğu söylenebilir.

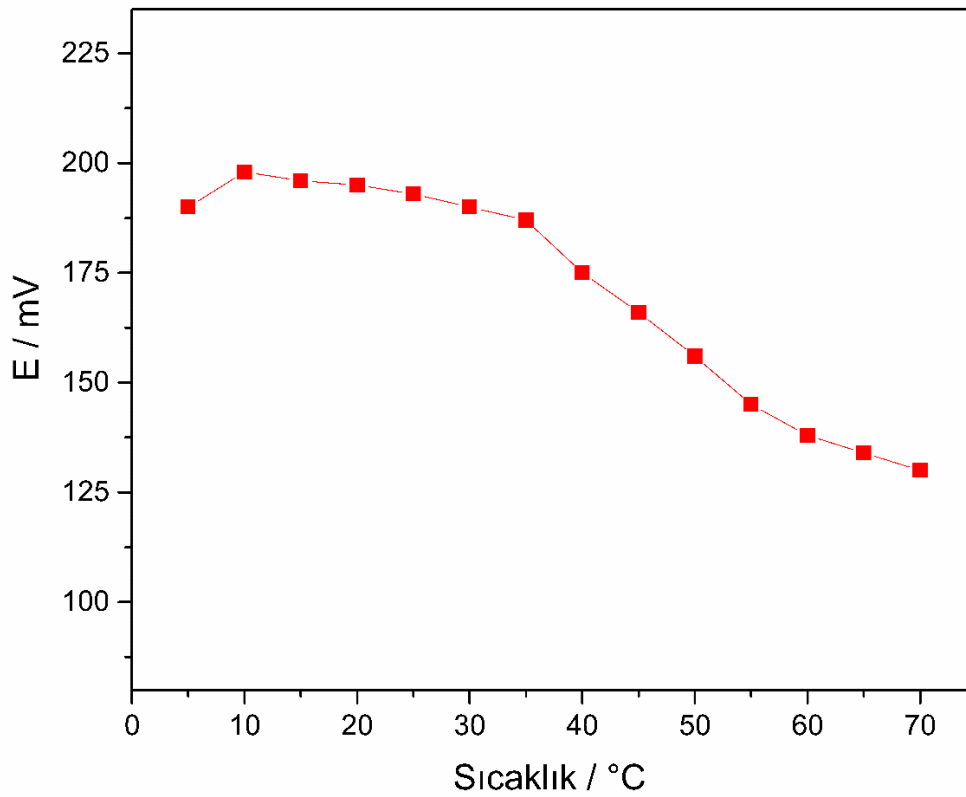
Tablo 3. KR-seçici mikrosensör için hesaplanan logaritmik seçicilik katsayıları.

Tür	log K _{A, B}	Tür	log K _{A, B}
K ⁺	-2,04	Zn ²⁺	-2,91
Na ⁺	-2,00	Ba ²⁺	-2,95
NH ₄ ⁺	-2,87	Ni ²⁺	-2,29
Ca ²⁺	-2,20	Co ²⁺	-2,33
Mg ²⁺	-2,04	Fe ³⁺	-1,95
Cu ²⁺	-3,54	Pb ²⁺	-3,05
Cd ²⁺	-2,83	Dopamin	-2,08
Fruktoz	-3,54	Glukoz	-2,00
Üre	-2,08	Laktoz	-1,12
Trietanolamin	-2,12	Tiyoüre	-2,58
Askorbik asit	-1,83	Tiyoasetamid	-3,62

A: Kreatinin, B: Girişim yapan tür

3.6. Sıcaklık Çalışma Aralığı

Sıcaklık, iyon-seçici elektrotların performansına etki eden diğer önemli bir parametredir. Geliştirilen sensörün optimum çalışma sıcaklık aralığını belirlemek için 10^{-2} mol.L⁻¹ KR çözeltisinin sıcaklığı 5 °C'den 70 °C'ye değiştirildi ve ölçümler alındı (Şekil 9). Şekil 9'dan da görüleceği gibi; KR-seçici mikrosensörün, yaklaşık 10-35 °C sıcaklık aralığında (± 2 mV'luk sapma ile) performansında önemli bir değişiklik olmadan çalışabildiği ve yaklaşık 35 °C'nin üzerinde ise sensör performansının sıcaklık değişiminden etkilendiği tespit edildi. Ayrıca sensörün 35 °C'nin üzerinde deforme olduğu belirlendi (Dybko, 2001).



Şekil 9. KR-seçici mikrosensör performansına sıcaklığın etkisi.

3.7. Kreatinin-Seçici Sensörlerin Karşılaştırılması

Geliştirilen mikrosensörün literatürde verilen kreatinin-seçici mikrosensörlerle performans karşılaştırması Tablo 4'te verilmiştir. Geliştirilen sensörün çoğu durumda daha önce bildirilen sensörlerle kıyaslanabilir olduğu düşünülmektedir. Geliştirilen sensör, hızlı cevap, düşük tayin limiti, geniş doğrusal aralık ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenle geliştirilen sensörün, kreatinin seçici sensörler listesinde iyi bir örnek olarak kabul göreceği düşünülmektedir.

Tablo 4. Geliştirilen sensörün bildirilen çeşitli kreatinin-seçici sensörlerle karşılaştırılması.

Eğim, mV	Doğrusal aralık, mol/L	Cevap zamanı, s	Kullanım ömrü, hafta	pH aralığı	Tayin limiti, mol/L	Girişim	Kaynak
59,5	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}$	6	24	3,5-6,5	$1,0 \times 10^{-5}$	-	Elmosallamy., 2006
27,5	$1 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-5}$	<10	6	7,2	$6,0 \times 10^{-5}$	-	Cubuk ve ark., 2012
23,2	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6}$	91-192	-	-	$5,5 \times 10^{-6}$	üre	Darmokoesoem ve ark., 2017
28,4	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6}$	91-192	-	-	$5,5 \times 10^{-6}$	üre	Darmokoesoem ve ark., 2017
52,0	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7}$	<50	7	7,0	$7,9 \times 10^{-8}$		Khasanah ve ark., 2018
-	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	-	-	3,8	$1,0 \times 10^{-5}$	-	Erenas ve ark., 2019
57,2	$1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}$	<15	6	6-10	$5,0 \times 10^{-6}$	laktoz	Bu çalışma

3.8. Analitik Uygulama

Kreatinin içeren sentetik numunelerdeki kreatinin miktarı, KR-seçici mikrosensör ile belirlenmeye çalışıldı. İlk önce doğrudan ölçüm yöntemi kullanılarak potansiyometrik kreatinin tayini gerçekleştirildi. Ardından UV-Vis analizi için 200 nm dalga boyunda spektroskopik ölçümler alındı ve sonuçlar hesaplandı. Her iki metotla elde edilen sonuçlar için istatistiksel hesaplamalar yapıldı (Tablo 5). Elde edilen sonuçlara istatistiksel çift taraflı *t*-testi uygulandı (Skoog ve ark., 2004). Hesaplanan deneysel *t* değerinin (1,88) %95 güven seviyesinde ve serbestlik derecesi 7 için tablo değeri olan kritik *t* değerinden (2,36) küçük olması, her iki metot ile elde edilen veriler arasında önemli derecede farklılıkların olmadığı sonucunu desteklemektedir.

Tablo 5. Sentetik kreatinin çözeltileri için potansiyometri ve UV-Vis sonuçları, % bağıl hatalar ve *t* değeri.

No	KR miktarı, ppm			E_r^a	E_r^b	<i>t</i> ^c
	Standart	Potansiyometri	UV-Vis			
1	1,13	1,10±0,03	1,11±0,01	-2,42	-1,48	
2	2,83	2,76±0,06	2,78±0,02	-2,66	-1,79	
3	5,66	5,50±0,16	5,56±0,14	-2,84	-1,81	
4	11,31	10,92±0,78	11,06±0,50	-3,43	-2,25	
5	28,28	24,55±2,02	27,36±1,09	-3,25	-3,47	1,88
6	56,56	51,57±4,88	53,92±3,58	-7,95	-4,67	
7	113,12	104,94±5,37	107,39±2,68	-7,23	-5,07	
8	282,80	259,73±17,34	269,58±4,79	-8,16	-5,03	

^a : Potansiyometrik veriler için hesaplanan % bağıl hata değerleridir.

^b : Spektroskopik veriler için hesaplanan % bağıl hata değerleridir.

^c : Bütün değerler için hesaplanan *t* deneysel değeridir. (%95 güven seviyesi ve serbestlik derecesi=7 için *t* kritik değeri:2,36).

4. Sonuçlar ve neriler

Bu çalışmada, kreatinin baskılanmış polimer temelli tümüyle katı-hal PVC-membran KR-seçici potansiyometrik mikrosensör geliştirilmiştir. Geliştirilen sensörün; 10^{-1} - 10^{-5} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığında $57,2\pm 1,2$ mV'luk eğim değeri ile Nernst davranışına yakın cevap sergilediği, tayin sınırının $5,0\times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, kullanım ömrünün yaklaşık 6 hafta, cevap süresinin 15 s'den kısa ve pH çalışma aralığının 6,0-10,0 olduğu belirlendi. Mikrosensör aynı zamanda sentetik örneklerde bulunan kreatininin hızlı, doğru, seçici ve tekrarlanabilir tespiti için başarıyla kullanıldı. Geliştirilen mikrosensörün diğer türler yanında KR'ne karşı seçici davrandığı tespit edildi.

Geliştirilen KR-seçici mikrosensörün performansı, literatürde yer alan bazı KR-seçici sensörler ile bazı potansiyometrik özellikler açısından karşılaştırıldığında; önerilen sensörün literatürde verilen KR-seçici sensörlere göre bazı avantajlara sahip olduğu belirlendi. Geliştirilen sensör, geniş çalışma aralığı, düşük tayin sınırı, basit kullanım, düşük maliyet ve hızlı cevap süresine sahip olup, minyatür uçlu ve katı hal tipinde olması sebebiyle küçük hacimli numune analizinde kolayca kullanılabilir. Geliştirilen KR-seçici mikrosensör, literatürdeki KR-seçici sensörler arasında başarıyla yer alabilecek kapasitededir. Ayrıca geliştirilen mikrosensörün ileriki çalışmalarda akış enjeksiyon analizi gibi kromatografik sistemlerde dedektör olarak başarıyla kullanılabilceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Yazarlar, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'nın desteğine (proje no: FEN-BAP-C-281119-81) teşekkür eder.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

ıkar atışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar atışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Barnea, Z. H. and Abookasis, D. (2019). Determination of creatinine level in patient blood samples by Fourier NIR spectroscopy and multivariate analysis in comparison with biochemical assay. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, 12(6), 1950015.
- Borisov, S. M., Mayr T., Mistlberger, G., Waich, K., Koren, K. Chojnacki, P. and Klimant, I. (2019). Precipitation as a simple and versatile method for preparation of optical nanochemosensors, *Talanta*, 79(5), 1322-1330.
- Buck, R. P. and Lindner E. (1994). IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recommendations for nomen-clature of Ion-selective Electrodes, *Pure and Applied Chemistry*, 66, 2527-2536.
- Carducci, C., Birarelli M. Leuzzi, V., Carducci, C., Battini R., Cioni G. and Antonozzi I., (2002). Guanidinoacetate and creatine plus creatinine assessment in physiologic fluids: an effective diagnostic tool for the biochemical diagnosis of arginine: glycine amidinotransferase and guanidinoacetate methyltransferase deficiencies. *Clinical Chemistry*, 48(10), 1772-1778.
- Chen, L., Xu, S., and Li, J., (2011). Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chemical Society Reviews*, 40, 2922-2942.
- Cheong W. J., Yang S. H. and Ali F. (2013). Molecular imprinted polymers for separation science: a review of reviews. *Journal of Separation Science*, 36(3), 609-628.
- Cubuk O., Altikatoglu M., Erci V., Isildak I., and Tinkilic N. (2012). An all solid-state creatinine biosensor based on ammonium-selective PVC-NH₂ membrane electrode. *Sensor Letters*, 10, 1-6.
- Darmokoemo H., Khasanah M., Sari N. M., Kadmi Y., Elmsellem H., Kusuma H. S. (2017). Development of electrode carbon paste modified by molecularly imprinted polymer as sensor for analysis of creatinine by potentiometric. *Results in Physics*, 7, 1808-1817.
- Darmokoemo H., Khasanah M., Sari N. M. and Kusuma H.S. (2017). Analysis of creatinine by potentiometric using electrode carbon paste modified by molecularly imprinted polymer as sensor. *Rasayan Journal of Chemistry*, 10(2), 450-453.
- Davis, C. P., Shiel C. W. (2021, January 29). Creatinine (Low, High, Blood Test Results Explained). Retrieved from https://www.medicinenet.com/creatinine_blood_test/article.htm
- Delaney T.P., Mirsky V.M. and Wolfbeis O.S., (2002). Capacitive creatinine sensor based on a photografted molecularly imprinted polymer. *Electroanalysis*, 14(3), 221-224.
- Dybko A. (2001). Errors in Chemical Sensor Measurements. *Sensors*, (1), 29-37.
- Elmosallamy M.A.F. (2006). New potentiometric sensors for creatinine. *Analytica Chimica Acta*, 564(2), 253-257.
- Erenas M. M., Ortiz-Gómez I., Orbe-Payá I., Hernández-Alonso D., Ballester P., Blondeau P., Andrade F. J., Salinas-Castillo A. and Capitán-Vallvey L. F. (2019). Ionophore-based optical sensor for urine creatinine determination. *ACS Sensors*, 4, 421-426.
- Ge S., Yan M., Cheng X., Zhang C., Yu J., Zhao P. and Gao W. (2010). On-line molecular imprinted solid-phase extraction flow-injection fluorescence sensor for determination of florfenicol in animal tissues. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 52(4), 615-619.
- Horne M.M. and Swearingen P. L. (1993). *Fluids, Electrolytes and Acid-Base Balance*. (2nd ed.). Mosby, St Louis.
- Hu J., Dai H., Zeng Y., Yang Y., Wang H., Zhu X., Li L., Zhou G., Chen R. and Guo L. (2019). A cross-linker-based poly(ionic liquid) for sensitive electrochemical detection of 4-nonylphenol. *Nanomaterials*, 9(4), 513.
- Isildak I. and Covington A. K. (1993). Ion-selective electrode potentiometric detection in ion-chromatography. *Electroanalysis*, 5 (9-10), 815-824.
- Isildak, I.; Yolcu M.; Isildak O., Demirel N., Topal G. and Hosgoren H. (2004). All-solid-state PVC membrane Ag⁺-selective electrodes based on diaza-18-crown-6 compounds, *Microchimica Acta*, 144(1), 177-181.
- Khasanah M., Handajani U. S., Widati A. A., Abdulloh A. and Rindarti R. R. (2018). Construction and performance of creatinine selective electrode based on carbon paste-imprinting zeolite. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*. 10(4), 429-438.
- Kintzel, P. E. (2001). *Anticancer drug-induced kidney disorders incidence, prevention and management*. Drug Safety, 24(1), 19-38.
- Kryscio D. R. and Peppas N. A., (2012). Critical review and perspective of macromolecularly imprinted polymers. *Acta Biomaterialia*, 8(2), 461-473.

- Mohammadi S. and Khayatian G. (2015). Highly selective and sensitive photometric creatinine assay using silver nanoparticles. *Microchimica Acta*, 182:1379-1386.
- Royani I., Widayani, Abdullah M. and Khairurrijal (2014). An atrazine molecularly imprinted polymer synthesized using a cooling-heating method with repeated washing: Its physico-chemical characteristics and enhanced cavities. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 5651-5662.
- Salgarello M., Visconti G. and Barone-Adesi L. (2013). Interlocking circumareolar suture with undyed polyamide thread: a personal experience, *Aesthetic Plastic Surgery*, 37(5), 1061-1062.
- Sellergren B. and Lanza F., (2001). *Molecularly Imprinted Polymers: Man-made mimics of antibodies and their application in analytical chemistry: Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science.
- Sukhang M., Junkuy A., Buckley N., Mohamed F. and Wunnapuk K. (2020). An LC-MS/MS method for creatine and creatinine analysis in paraquat-intoxicated patients. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 55(3), 273-282.
- Tsikis D., Wolf A., Mitschke A., Gutzki F-M., Will W. and Bader M. (2010). GC-MS determination of creatinine in human biological fluids as pentafluorobenzyl derivative in clinical studies and biomonitoring: Inter-laboratory comparison in urine with Jaffé, HPLC and enzymatic assays. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1;878(27), 2582-2592.
- Vitali L., Gonçalves S., Rodrigues V., Fávere V. T. and Micke G. A. (2017). Development of a fast method for simultaneous determination of hippuric acid, mandelic acid, and creatinine in urine by capillary zone electrophoresis using polymer multilayer-coated capillary. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(7), 1943-1950.
- Wanga Y., Zhang Z., Jain V., Yi J., Mueller S., Sokolov J., Liu Z., Levon K., Rigas B. and Rafailovich M. H. (2010). Potentiometric sensors based on surface molecular imprinting: detection of cancer biomarkers and viruses, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146(1), 381-387.
- Wyss, M. and Kaddurah-Daouk, R., (2000). Creatine and creatinine metabolism. *Physiological Reviews*, 80(3), 1107-1213.
- Yolcu M. and Dere N. (2018). All-solid-state potentiometric Cu(II)-selective sensor based on ion imprinted methacrylamide polymer, *Electroanalysis*, 30, 1147-1154.

Mincane fındık çeşidinde klon seleksiyonu: Yağ asitleri bileşimi

Ali TURAN

Öz

Çalışma 2014-2019 yılları arasında Trabzon ili Esiroğlu vadisinde Mincane fındık çeşidinde yağ asitleri bakımından üstün özellikteki klonları belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Araştırmanın yürütüldüğü bu vadideki farklı lokasyonlarda 14 adet Mincane klonu tespit edilmiştir. Bölgede günümüze kadar yağ asitleri bakımından değerlendirilemeyen Mincane çeşidi içerisinde büyük bir varyasyon olduğu görülmüş ve bu farklılık istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($P<0.001$). İncelenen Mincane fındık klonlarında C14:0, C16:0, C17:0, C18:0, C20:0, C22:0, C16:1, C17:1, C18:1, C20:1 ve C24:1, C18:2 ve C13:3 olmak üzere toplam 13 yağ asidi tespit edilmiş, C6:0, C8:0, C10:0, C12:0, C24:0, C22:1, C20:2 ve C22:2 toplam 8 yağ asidinin ise tespit edilebilir seviyede olmadığı saptanmıştır (<0.001). Çalışmada doymuş yağ asitleri %5.78-8.18, tekli doymamış %79.17-84.23 ve çoklu doymamış yağ asidi değerleri ise %8.88-12.69 arasında değişkenlik göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen verilere göre, G13 klonu doymamış yağ asitleri bakımından ümitvar bulunmuştur.

Anahtar kelimeler. Fındık, İyot değeri, Kalite index değeri, Mincane, Nervonik asit

Clonal selection in Mincane (cv) hazelnuts: Fatty acids profiles

Abstract

The aim of this work was to determine type with superior traits in terms of fatty acids profiles in Mincane cv in Esiroğlu district of Trabzon province between 2014 and 2019. In the study, 14 Mincane clones were identified in different locations in the Esiroğlu valley. It was observed that there was a large variation within the Mincane variety, which could not be evaluated in terms of fatty acids in the region until recently, and this difference was found to be statistically significant ($P<0.001$). C14:0, C16:0, C17:0, C18:0, C20:0, C22:0, C16:1, C17:1, C18:1, C20:1 and C24:1, C18:2 and C13:3 total 13 fatty acids were identified in Mincane cv, C6:0, C8:0, C10:0, C12:0, C24:0, C22:1, C20:2, and C22:2 total 8 fatty acids were not found at detectable levels ($<0.001\%$). In the study, saturated 5.78-8.18%, monounsaturated 79.17-84.23%, and polyunsaturated fatty acids varied between 8.88% and 12.69%. According to the data obtained from this work, G13 clone was found to be promising in terms of its unsaturated fatty acids profiles.

Keywords: Hazelnut, Iodine value, Quality indices, Mincane, Nervonic acid

1. Giriş

İnsan sağlığı ve beslenmesinde önemli role sahip olan fındık (*Corylus avellana* L.) dünyadaki en önemli sert kabuklu meyve türlerinden birisidir (Granata ve ark., 2017). Son yıllarda yapılan çalışmalar fındığın, günlük diyetlerde insan vücudu için yüksek miktarda kalori, tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri, vitaminler ve nutrasotikler sağladığını, bunun yanısıra zengin besin içeriğinden dolayı kalp damar hastalıkları, koroner kalp riski, tip II diyabet tedavisi, bazı kanser tedavilerinin önlenmesi ve yaşa bağlı semptomların azaltılmasını sağlayarak insan sağlığı üzerine çok önemli yararları olduğu rapor edilmiştir (Phuc ve ark., 2017; Cittadini ve ark., 2020). Bu yüzden de fındıklar yüksek miktarda yağ içermeleri nedeniyle, sağlığı destekleyici besin maddesi olarak kabul edilirler.

Organoleptik özellikleri ile de fındıklar sadece bir meyve olarak değil, aynı zamanda işlenmiş gıda olarak da dünyanın her yerinde tüketilmektedir. Ayrıca fındık protein, karbonhidrat, diyet lifi, vitaminler, esansiyel aminoasit, fitosteroller, antioksidan fenoller, polifenoller ve skualen içeren özel bir yağ bileşimine sahiptir (Sciubba ve ark., 2014; Rabadan ve ark., 2019; Krol ve ark., 2020). Diğer yandan da koroner kalp hastalığı riskini azaltan ve tansiyonu düşüren, kemik demiralizasyonunu engelleyen, önemli düzeyde magnezyum, kalsiyum ve potasyum gibi temel mineralleri bol miktarda içermektedir (Roncero ve ark., 2016; Rabadan ve ark., 2019). Aslında fındığın insan beslenmesinde temel besin maddesi olarak değerlendirilmesi, içerdiği tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinin varlığı (Cristofori ve ark., 2008), insanlardaki kan basıncı ve kandaki toplam kolesterolü düşürmede sahip olduğu (Torabian ve ark. 2009) önemli rolden kaynaklanmaktadır.

Fındık sadece lezzetli değil aynı zamanda kalori değeri yüksek olması nedeniyle en sevilen kuruyemişlerden bir tanesidir ve natürel ve/veya beyazlatılmış olarak tüketilmektedir. Gıda endüstrisinde fındık, kıyılmış fındık ve fındık sütü gibi bazı üst düzey ürünlerde ve kek, şekerleme ve çikolatalarda kullanılmaktadır (Fan ve ark., 2020). Yüksek kalitede doymamış yağ asidi bakımından zengin olan fındık yağı, sarı renk ve lezzet bakımından yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır (Matthaus ve ark., 2012). Yenilebilir işlevinin yanı sıra, fındık yağı sabun, kozmetik, mum vb. alanlarda da kullanılmaktadır (Alaşalvar ve ark., 2006).

Fındığın şekil ve büyüklüğü entegre tesislerin makinelerinin yapılanmasını etkilediği için işlenmesinde gerekli projelendirmeler kabuklu ve iç fındık çeşitlerinin ticari olarak tanımlanması morfolojik özellikleri olarak bilinen fiziksel özelliklere dayandırılmaktadır (Turan, 2007, Hosseinpour ve ark., 2013; Krol ve ark., 2020). Bununla birlikte, coğrafi kökenlerini göz önünde bulundurarak fındık çeşitlerinin net bir tanımını elde etmek için, genetik ve/veya metabolomik belirteçlerin kullanılması ile birlikte istatistiksel analiz yapmak daha uygun bir yöntem olarak değerlendirilmektedir (Ghisoni ve ark., 2020).

Türkiye’de 18 standart fındık çeşidi bulunmakta ve çeşit tescil çalışmaları da devam etmektedir. Yeni tescil edilen çeşitlerin haricinde diğer çeşitlerin tamamında morfolojik özellikler bakımından büyük bir varyasyon vardır ve bu yüzden ticari olarak üretilen Tombul, Foşa ve Palaz çeşitlerinde fındık üretimi yapılan bölgelerde seleksiyon başlamış ve devam etmektedir (Turan, 2021a). Ancak menşei Trabzon olan Mincane fındık çeşidinde günümüze kadar seleksiyon çalışması yapılmamıştır. Uzun yıllardır süren seleksiyon ıslahı çalışmalarına baktığımızda çok geniş alanda, çok fazla materyal ile çalışıldığı anlaşılmaktadır. Bu durumda üstün özellikli birey seçme sürecini bir taraftan uzatırken diğer taraftan da zorlaştırmaktadır. İnanılmaz potansiyeli olan Ülkemiz ve özelde Doğu Karadeniz Bölgesinde seleksiyon çalışmalarının dahi tamamlanamaması büyük bir eksiklik olarak görülmektedir. Bu eksikliğin çok hızlı bir şekilde giderilmesi ve dar alanlarda detaylı çalışma yapılması büyük önem taşımaktadır. Çünkü dar alanlarda detaylı çalışmalar yapılarak geride materyal bırakılma ve/veya hata yapma ihtimali azaltılabilmektedir.

Mincane fındık çeşidinin yetiştirildiği ve oldukça fazla varyasyona sahip Trabzon ili Esiroğlu vadisinde bu seleksiyon çalışması yürütülmüştür. Çalışma ile vadi çevresindeki tüm köy ve mahalleler detaylı taranarak üstün özellikli bireylerin seçilmesi amaçlanmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda yağ asitlerinin insan sağlığı üzerindeki olumlu etkilerinin tespit edilmesi nedeniyle bu seleksiyon çalışması yağ asitleri üzerinden yürütülmüştür. Ayrıca Esiroğlu bölgesinde tespit edilen turunçgil uzun antenli böceği (*Anoplophora chinensis*) zararı ve sonrasında alınan eradikasyon kararı bu çalışmanın önemini daha da arttırmıştır. Bu zararlının, Mayıs 2016’da başta Japon akçaağacı, *Acer palmatum* olmak üzere bazı süs bitkilerinde ciddi zararı tespit edilmiş ve bu bitkilerde önceki yıllara ait uçma deliklerinin etrafında oluşmuş odun dokusundan, bu alandaki varlığının 3-5 yıl öncesine dayanmış olabileceği öngörülmektedir (Eroğlu ve ark., 2017). Günümüze kadar yapılan survey ve arazi incelemeleri Esiroğlu vadisi civarında zararlının yayılmasının devam ettiği gözlenmiştir. Bu yüzden de her bir bahçe için kapsamlı çalışma büyük değer taşımaktadır. Çalışma sonrasında buradaki özellikle insan sağlığı bakımında üstün nitelikli bireylerin kaybolması bir yandan engellenirken diğer yandan bu bireyler fındık sektörüne kazandırılarak ekonomiye ve bilime katkı sağlanacaktır.

2. Materyal ve metot

2.1. Meyve örnekleri

Çalışma 2014-2019 yılları arasında Trabzon ili Esiroğlu vadisinde yürütülmüştür (Tablo 1).

Tablo 1. Fındık örneklerinin lokasyonu, kodlaması, rakımı ve coğrafi pozisyonu

Lokasyon	Klon kodu	Rakım (m)	Coğrafi pozisyonu
Kaynarca	G1	682 m	40°53'36.0"N, 39°39'06.3"E
Hızarlı	G2	771 m	40°52'27.50"N, 39°39'45.96"E
Esiroğlu	G3	205 m	40°52'41.59"N, 39°41'16.09"E
Esiroğlu	G4	424 m	40°52'50.04"N, 39°40'18.62"E
Hızarlı	G5	347 m	40°51'35.00"N, 39°39'58.15"E
Gayretli	G6	280 m	40°51'27.7158"N, 39°39'22.8708"E
Akoluk	G7	396 m	40°55'05.18"N, 39°41'54.11"E
Barışlı	G8	209 m	40°52'15.97"N, 39°41'11.04"E
Hızarlı	G9	195 m	40°52'11.11"N, 39°40'54.43"E
Barışlı	G10	227 m	40°52'37.24"N, 39°41'56.89"E
Yeniköy	G11	476 m	40°51'13.89"N, 39°41'45.72"E
Barışlı	G12	308 m	40°52'09.49"N, 39°42'09.58"E
Günay	G13	460 m	40°53'57.43"N, 39°42'11.64"E
Alaçam	G14	341 m	40°52'56.87"N, 39°40'36.52"E

Seleksiyon çalışmasında bölgenin tüm köyleri incelenmiş ve büyüklüğü en az 5 da olan ve kimyasal zirai mücadele ilacı kullanılmayan 14 fındık bahçesi seçilmiştir (Şekil 1). Bu seçim işlemlerinde Tarım İlçe Müdürlüğü teknik elemanları, tarım danışmanları, muhtarlar, köylüler ve bahçe sahiplerinden bilgi ve destek alınmıştır. Çalışma seçilen bahçeyi temsil eden ~25 yaşlarındaki bir bitki (dal) üzerinde yürütülmüştür. Ayrıca bu bahçelerde çalışma süresince yılda bir defa Mart ayının ortalarında serpme şeklinde (~50kg/da) amonyum nitrat gübresi ($5Ca(NO_3)2NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$, CAN %26N) uygulandığı, yılda iki defa dip sürgünü ve yabancı ot temizliği yapıldığı, kuruyan ve çok yaşlı (>50) dalların kesildiği ve başkada uygulama yapılmadığı gözlenmiştir. Seçilen bu bahçeler 5 yıl boyunca verim, hastalık ve zararlılara dayanıklılık yönünden gözlemlenmiş ve düzenli verim veren ile TGHB (2017)'ye göre hastalık ve zararlılara karşı zirai mücadele yapılması için gerekli eşik değerinin altında olan bahçeler (Zararlılar: Fındık kurdu, kokarca, kozalak akarı, dalkıran; Zararlılar: Külleme ve bakteriyel yanıklık) seçilmiştir. Bu klonlardan devam eden çalışma süresince, eşik değerinin üstünde hastalık ve/veya zararlı tespit edilenler elenmiş ve çalışma kalan materyal üzerinden devam etmiştir. Çalışma süresince yaklaşık 200 fındık bahçesi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Seçilen bahçelerin belirlenme, işaretleme, hasat ve kurutma işlemleri Turan ve Beyhan (2009)'a göre yapılmıştır. Kurutma sonrasında örnekler ~1 kg'lık kese kâğıdına konulmuş ve yağ ekstraksiyonu yapılana kadar ~5°C sıcaklık ve 60–65% nisbi nem değerinde buzdolabında muhafaza edilmiştir (Bosch KDN53NW22N A, Derin dondurucu, Almanya).



Şekil 1. Fındık klonlarının toplandığı lokasyon (Kaynak: Google Maps, ve Getamap)

2.2. Yağ ekstraksiyonu

Fındık yağı Ceselsan soğuk pres yağ ekstraksiyon sistemi ile (AISI3004, Ceselsan, Giresun, Türkiye) (Basınç kuvveti: 10000 kgf, basınç: 34.7 MPa, sıcaklık: $-5^{\circ}\text{C} \sim +45^{\circ}\text{C}$ and kapasite; 250 g iç fındık) elde edilmiştir (Turan, 2018a-b). Elde edilen fındık yağı analiz yapılana kadar -18°C 'de dondurucuda muhafaza edilmiştir (Bosch KDN53NW22N A, Derin dondurucu, Almanya).

2.3. Kimyasal analizler

Yağ asitleri analizi; yağ asitleri içeriğinin belirlenmesinde gaz kromatografisi (Shimadzu GC-2010, Tokyo, Japan), yağ asidi metil esterlerinin elde edilmesinde ise Ficarra ve ark. (2010)'a küçük modifikasyon yapılarak Turan (2018a-b) ve Turan (2019)'a göre yapılmıştır. Oksidasyon parametreleri; Oleik/linoleik asit (O/L) değeri oranlama (Turan, 2018a-b), iyot değeri (IV) ise yağ asitleri yüzdesi (Turan, 2021b) ile hesaplanmıştır. Yağ kalite indeks değerleri; Aterojenisite (AI) ve trombojenisite indeks (TI) değerleri (Bezerra ve ark., 2017) ve hipokolesterolemik/hiperkolesterolemik yağ asitleri oranı (H/H) değerleri Fernandes ve ark. (2019) ve Turan (2021b)'e göre yağ asitleri formülasyonu ile hesaplanmıştır.

2.4. İstatistiksel analizler

Seçilen klonlar üzerinde analizler üç tekerrürlü olarak yürütülmüş ve tanımlayıcı istatistikler SPSS v. 22.0 (Armok, New York: IBM Corp.)'a göre yapılmıştır. İstatistiksel testler SAS-JAMP v. 10.0 (SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, USA) kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar arasındaki farklılık $P < 0.05$, $P < 0.01$ ve $P < 0.001$ düzeylerinde belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yağ asitleri kompozisyonu

Mincane çeşidinde C14:0, C16:0, C17:0, C18:0, C20:0 ve C22:0 tespit edilirken, C6:0 C8:0 C10:0 C12:0 ve C24:0 doymuş yağ asitleri (SFA) tespit edilememiştir (Tablo 2). Besin olarak tüketilen doymuş yağ asitlerinin başlıca kaynakları et ve süt ürünlerinin yanı sıra bitkisel yağlardır (Hammad ve ark., 2016). Beslenmede kalp sağlığını korumak için doymuş yağ asitleri kullanımını azaltmak gerektiği belirtilmiş (Mozaffarian ve ark., 2010) ve bu yüzden de diğer özellikler yanında SFA değeri düşük olan genotipler tercih edilmiştir. Genotipler arasında en düşük doymuş yağ asidi değeri %6.11 ile G8'de tespit edilmişken, en yüksek değer ise %8.18 ile G7'de tespit edilmiş ve genotipler arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 2). Türk fındık çeşitlerinde doymuş yağ asitleri değerinin %5.77-8.10 arasında değiştiği (Turan, 2018a-b; Turan 2019; Turan ve İslam, 2019a-b; Turan, 2021b), Mincane çeşidinde ise bu değer %6.92 olduğu görülmüştür (Köksal, 2018). Doymuş yağ asidi tüketimindeki artışın kilo ve insulin direnci, anormal glisemik tepki ve yağ dokularındaki iltihap kapasitesinin artışına neden olduğu bilinmektedir (Kennedy ve ark., 2009). Bu yüzden doymuş yağ asidi tüketimi toplam enerji tüketiminin %10'unun altında olması önerilmektedir.

Tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) kanser ve kalp hastalıkları riskini engellemesi nedeniyle, insan sağlığı açısından hayati öneme sahiptir (Rizwan ve ark., 2019). Ayrıca MUFA tüketiminin kalp damar hastalık riskini %20 azalttığına dair güçlü kanıtlar bulunduğunu (Gillingham ve ark., 2011) ve bu yüzden toplam enerji tüketiminin %20'sinin MUFA olması gerektiği bildirilmektedir (Schwingshack ve ark., 2012). Çalışmada tekli doymamış yağ asitlerinden C16:1, C17:1, C18:1, C20:1 ve C24:1 tespit edilirken, C22:1 tespit edilememiştir (Tablo 2). En yüksek MUFA değeri G10 (%84.23), en düşük değer ise G7 (%79.17) genotipinde tespit edilmiştir.

Çoklu doymamış yağ asitlerinde (PUFA) ise C18:2 ve C13:3 tespit edilirken, C20:2 ve C22:2 yağ asitleri tespit edilememiştir (Tablo 2). Ayrıca en yüksek PUFA değeri G7 (%12.69), en düşük ise G13 (%9.46) genotipinde tespit edilmiştir ($P < 0.001$). Bilindiği gibi PUFA insülin direncini artırarak ve sistemik iltihabı azaltarak kalp sağlığına katkıda bulunmaktadır (Pischon ve ark., 2003).

Tablo 2. Mincane fındık çeşidi klonlarının yağ asidi profilleri, kalite indeks değerleri ve oksidasyon parametreleri

Yap asitleri	Klon kodu							Önemlilik
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	
C14:0	0.03±0.01ef	0.05±0.00abc	0.05±0.01bcd	0.04±0.00cde	0.05±0.00abc	0.05±a0.00bc	0.05±0.00abc	***
C16:0	5.63±0.01b	4.40±0.01h	3.78±0.01i	5.01±0.02d	4.18±0.02j	5.18±0.01c	5.95±0.01a	***
C17:0	0.04±0.01bcd	0.05±0.01ab	0.03±0.01cd	0.04±0.01ab	0.04±0.01ab	0.04±0.01ab	0.05±0.01a	***
C18:0	2.13±0.01c	1.80±0.02g	1.80±0.02g	2.08±0.06cd	2.11±0.03c	2.73±0.02a	2.00±0.07de	***
C20:0	0.07±0.01bc	0.08±0.00abc	0.09±0.01a	0.08±0.01ab	0.09±0.01a	0.09±0.01a	0.08±0.07ab	***
C22:0	0.04±0.01bc	0.05±0.00ab	0.04±0.01bc	0.05±0.00ab	0.05±0.00ab	0.05±0.00ab	0.04±0.01bc	***
ΣSFA	7.93±0.09b	6.42±0.03g	5.78±0.02j	7.31±0.07c	6.52±0.02f	8.13±0.02a	8.18±0.06a	***
C16:1	0.09±0.01bcd	0.06±0.01e	0.09±0.01bcd	0.08±0.01cd	0.08±0.01de	0.08±0.01de	0.07±0.00de	***
C17:1	0.04±0.00b	0.05±0.01ab	0.04±0.01ab	0.05±0.01ab	0.05±0.00ab	0.05±0.00ab	0.06±0.01ab	*
C18:1	80.36±0.08d	82.50±0.05bc	83.79±0.01b	80.19±0.07e	81.09±0.02e	79.46±0.01e	78.93±0.03f	***
C20:1	0.05±0.01d	0.06±0.00cd	0.06±0.00cd	0.08±0.01ab	0.05±0.01d	0.05±0.01d	0.05±0.01d	***
C24:1	0.03±0.00fg	0.06±0.00bc	0.04±0.01ef	0.02±0.00g	0.07±0.01ab	0.07±0.01ab	0.06±0.01cd	***
ΣMUFA	80.57±0.09g	82.74±0.04d	84.01±0.02b	80.43±0.09h	81.35±0.02f	79.74±0.02j	79.17±0.04k	***
C18:2	11.43±0.11c	10.73±0.02d	10.12±0.02e	12.18±0.04b	12.04±0.05b	12.04±0.01b	12.59±0.08a	***
C18:3	0.07±0.01f	0.11±0.01abc	0.09±0.01c-f	0.08±0.00ef	0.09±0.01c-f	0.09±0.01c-f	0.10±0.00a-e	***
ΣPUFA	11.50±0.11e	10.84±0.03f	10.20±0.01g	12.26±0.14b	12.13±0.02c	12.13±0.02c	12.69±0.03a	***
UFA	92.07±0.04e	93.58±0.03c	94.22±0.02a	92.69±0.07d	93.46±0.02c	91.67±0.02f	91.86±0.05f	***
UFA/SFA	11.61±0.06i	14.57±0.07d	16.29±0.06a	12.68±0.13h	14.33±0.04e	11.30±0.08j	11.23±0.08j	***
PUFA/SFA	1.45±0.02g	1.69±0.01cd	1.76±0.01b	1.68±0.00cd	1.86±0.01a	1.49±0.01f	1.55±0.02e	***
PUFA/MUFA	0.14±0.00e	0.13±0.00f	0.12±0.00g	0.15±0.00c	0.15±0.00d	0.15±0.00c	0.16±0.00a	***
MUFA/SFA	10.16±0.05j	12.88±0.07d	14.53±0.05a	11.00±0.10h	12.47±0.03e	9.80±0.03k	9.68±0.07k	***
MUFA/PUFA	7.01±0.08e	7.64±0.03d	8.23±0.01c	6.56±0.08g	6.71±0.01f	6.57±0.01g	6.24±0.02h	***
QI								
AI	0.19±0.04de	0.25±0.02abc	0.23±0.02bcd	0.22±0.00bcd	0.25±0.00abc	0.26±0.00ab	0.28±0.00ab	***
TI	0.17±0.00b	0.13±0.00g	0.12±0.00i	0.15±0.00c	0.14±0.00f	0.17±0.00a	0.17±0.00a	***
H/H	16.23±0.13k	20.98±0.05e	24.54±0.06a	18.30±0.09i	22.02±0.08c	17.53±0.02j	15.26±0.02l	***
O								
O/L	7.03±0.07e	7.69±0.02d	8.28±0.01c	6.58±0.08g	6.73±0.01f	6.60±0.01g	6.27±0.02h	***
IV	93.32±0.13h	94.05±0.05f	94.08±0.02ef	94.56±0.19c	95.13±0.03a	93.69±0.04g	94.20±0.05def	***

SFA: Doymuş yağ asitleri; C14:0; Miristik asit, C16:0; Palmitik asit, C17:0; Margarik asit, C18:0; Stearik asit, C20:0; Araşidik asit, C22:0; Behenik asit, MUFA: Tekli doymamış yağ asitleri; C16:1; Palmitoleik asit, C17:1; Heptadesenoik asit, C18:1; Oleik asit, C20:1; Eikosenoik asit, C24:1; Nervonik asit, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri; C18:2; Linoleik asit, C18:3; Linolenik asit; UFA: Doymamış yağ asitleri; QI: Kalite indeks değerleri; AI: Aterojenite, TI: Trombojenite; H/H: Hipokolesterolemik/ hiperkolesterolemik; O: Oksidasyon parametreleri; O/L: Oleik/linoleik asit oranı; IV: İyot değeri. Ortalama±SD şeklinde ifade edilmiştir. Klonlar arasındaki farklılıklar farklı harflerle gösterilmiştir. Önem seviyeleri; *, **, *** ve “öd” P<0.05, 0.01, 0.001 ve “önemli değil”

Tablo 2. Mincane fındık çeşidi klonlarının yağ asidi profilleri, kalite indeks değerleri ve oksidasyon parametreleri (Devam)

Yağ asitleri	Klon kodu							Önemlilik
	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	
C14:0	0.05±0.00abc	0.05±0.01ab	0.04±0.01def	0.04±0.01def	0.04±0.01def	0.03±0.01f	0.06±0.00a	***
C16:0	3.96±0.02k	4.94±0.02e	4.52±0.02g	4.59±0.05f	4.95±0.03e	4.31±0.02i	4.32±0.01i	***
C17:0	0.04±0.00abc	0.05±0.00ab	0.04±0.00abc	0.05±0.01ab	0.04±0.00abc	0.02±0.01d	0.05±0.01a	***
C18:0	1.92±0.02ef	1.87±0.01fg	2.16±0.04c	2.59±0.01b	2.16±0.02c	1.87±0.01fg	1.79±0.02g	***
C20:0	0.08±0.00abc	0.07±0.01bc	0.09±0.00a	0.09±0.00a	0.08±0.02abc	0.06±0.01c	0.07±0.01bc	***
C22:0	0.06±0.01a	0.05±0.01bc	0.05±0.01bc	0.05±0.01bc	0.05±0.01bc	0.03±0.01c	0.05±0.01ab	***
ΣSFA	6.11±0.02i	7.03±0.02d	6.89±0.03e	7.40±0.04c	7.31±0.04c	6.32±0.02h	6.34±0.02gh	***
C16:1	0.07±0.01de	0.10±0.01ab	0.11±0.00a	0.10±0.01abc	0.08±0.00cde	0.07±0.01de	0.08±0.00cde	***
C17:1	0.05±0.01ab	0.06±0.00a	0.06±0.01ab	0.05±0.01ab	0.06±0.01ab	0.06±0.01ab	0.05±0.01ab	*
C18:1	82.79±0.02b	81.11±0.02c	83.96±0.03a	79.66±0.03e	80.21±0.02d	84.02±0.01a	81.82±0.02bc	***
C20:1	0.07±0.00bc	0.06±0.01cd	0.06±0.01cd	0.09±0.01a	0.09±0.01a	0.03±0.01e	0.05±0.00d	***
C24:1	0.04±0.01def	0.04±0.01ef	0.05±0.01cde	0.09±0.01a	0.03±0.00fg	0.05±0.01cde	0.05±0.01cde	***
ΣMUFA	83.02±0.01c	81.37±0.03f	84.23±0.03a	79.98±0.04i	80.47±0.02gh	84.22±0.02a	82.05±0.03e	***
C18:2	10.75±0.01d	11.48±0.02c	8.78±0.01g	12.53±0.05a	12.14±0.03b	9.37±0.02f	11.51±0.02c	***
C18:3	0.11±0.01ab	0.12±0.00a	0.09±0.01b-e	0.10±0.01b-e	0.08±0.01def	0.09±0.01b-e	0.10±0.01a-d	***
ΣPUFA	10.86±0.01f	11.60±0.02d	8.88±0.01i	12.63±0.04a	12.22±0.03bc	9.46±0.02h	11.61±0.02d	***
UFA	93.89±0.02b	92.97±0.02cd	93.11±0.03cd	92.61±0.04	92.69±0.04d	93.68±0.02b	93.66±0.0b	***
UFA/SFA	15.36±0.04b	13.22±0.04g	13.51±0.06f	12.52±0.07h	12.69±0.07h	14.82±0.04c	14.76±0.04c	***
PUFA/SFA	1.78±0.01b	1.65±0.00d	1.29±0.00h	1.71±0.01c	1.67±0.01cd	1.50±0.01f	1.83±0.00a	***
PUFA/MUFA	0.13±0.00f	0.14±0.00e	0.11±0.00i	0.16±0.00b	0.15±0.00c	0.11±0.00h	0.14±0.00e	***
MUFA/SFA	13.58±0.04b	11.57±0.03g	12.23±0.05f	10.81±0.06i	11.01±0.06h	13.33±0.04c	12.93±0.04d	***
MUFA/PUFA	7.64±0.00d	7.01±0.01e	9.49±0.01a	6.33±0.02h	6.59±0.02g	8.90±0.02b	7.07±0.01e	***
QI								
AI	0.25±0.00abc	0.27±0.02ab	0.20±0.02cde	0.20±0.02cde	0.21±0.02cde	0.16±0.02e	0.29±0.00a	***
TI	0.13±0.00h	0.15±0.00d	0.14±0.00e	0.16±0.00c	0.15±0.00c	0.13±0.00g	0.13±0.00g	***
H/H	23.37±0.14b	18.57±0.06h	20.39±0.09f	19.95±0.22g	18.55±0.12h	21.57±0.06d	21.33±0.05d	***
O								
O/L	7.70±0.01d	7.06±0.01e	9.56±0.02a	6.36±0.02h	6.61±0.02g	8.97±0.02b	7.11±0.02e	***
IV	94.38±0.02cd	94.27±0.01de	91.88±0.02j	94.80±0.06b	94.51±0.06c	92.92±0.02i	94.86±0.01b	***

SFA: Doymuş yağ asitleri; C14:0; Miristik asit, C16:0; Palmitik asit, C17:0; Margarik asit, C18:0; Stearik asit, C20:0; Araşidik asit, C22:0; Behenik asit, MUFA: Tekli doymamış yağ asitleri; C16:1; Palmitoleik asit, C17:1; Heptadesenoik asit, C18:1; Oleik asit, C20:1; Eikosenoik asit, C24:1; Nervonik asit, PUFA: Çoklu doymamış yağ asitleri; C18:2; Linoleik asit, C18:3; Linolenik asit; UFA: Doymamış yağ asitleri; QI: Kalite indeks değerleri; AI: Aterojenite, TI: Trombojenite; H/H: Hipokolesterolemik/ hiperkolesterolenik; O: Oksidasyon parametreleri; O/L: Oleik/linoleik asit oranı; IV: İyot değeri. Ortalama±SD şeklinde ifade edilmiştir. Klonlar arasındaki farklılıklar farklı harflerle gösterilmiştir. Önem seviyeleri; *, **, *** ve “öd” P<0.05, 0.01, 0.001 ve “önemli değil”

Ayrıca yüksek oranda MUFA ve PUFA değerlerinin kolesterol düşürücü özelliği yanısıra şeker hastalığı riskini azaltan glisemik indeks değerinin de düşmesine neden olduğu bilinmektedir (Esteki ve ark., 2019). Düşük oranda SFA, yüksek oranda MUFA ve PUFA değerlerini içeren fındık gibi besinlerin tüketilmesi halinde kalp damar hastalığı riskinin önemli oranda azalabileceği değerlendirilmektedir (Hammad ve ark., 2016). FDA (2003) günlük 42.5 g ve EFSA (2011) ise 30 g iç fındık tüketiminin koroner kalp riski hastalığını azaltacağını bildirmişlerdir. Stuetz ve ark. (2017) ise bu tüketimin günlük 25 g olması gerektiğini bildirmişlerdir. Buradan hareketle günlük yaklaşık olarak bir avuç iç fındık tüketiminin insan sağlığı üzerine olumlu etki yapacağını ve bu etkinin doymamış yağ asitleri içeriği yüksek olan fındıkların tüketilmesi halinde daha fazla olabileceği söylenebilir.

Yağ asitleri içeriğini kültürel uygulamalar dahil pek çok faktörün etkilediği genel olarak bilinmektedir. Hasat döneminin sonuna doğru bu yağ asitleri değeri hızlı bir şekilde artış göstermektedir. O nedenle hasatta ve klon seçim aşamasında erken hasattan kesinlikle kaçınılmalı, bitki besleme ve zirai mücadele başta olmak üzere kültürel uygulamalar zamanında ve doğru bir şekilde yapılmalıdır. Çünkü iyi beslenememiş ve böcek zararına uğramış fındıklardan insan sağlığı üzerine arzu edilen düzeyde katkı sağlayamayacağı önceki çalışmalarda görülmüştür (Turan, 2021b).

3.2. Kalite indeks değerleri

Aterojenisite (AI) ve trombojenisite (TI) indeks değerleri sifıra yakın olması gerektiği değerlendirilmektedir (Bezerra ve ark., 2017; Turan, 2021b). Çünkü bu eğilim kalp hastalıklarını önleyen anti-aterojenik yağ asitleri seviyesinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, değerlerin sifıra doğru yakın olması arzu edilmekte ve insan sağlığı açısından çok önemli görülmektedir. Çalışmamızda, AI ve TI değeri en düşük olarak G13 klonunda tespit edilmiştir. Bu çalışmaya dayanarak G3 klonunun kalp ve damar hastalıkları yönüyle insan sağlığına daha fazla katkı sağlayacağından tercih edilmesinin uygun olacağı öngörülmektedir. Diğer taraftan hipokolesterolemik/hiperkolesterolenik (H/H) yağ asitleri oranı değerinin kolesterol mekanizması ile alakalı olduğu değerlendirilmekte (Turan, 2021b) ve insan sağlığı açısından yüksek olması istenmektedir. Klonlar arasında en yüksek değerler G3, G5, G8 ve G13 klonlarında kaydedilmiştir.

3.3. Yağ oksidasyonu

Oleik/linoleik asit oranı (O/L) değeri fındığı değerlendirmede kullanılan kalite özelliklerinden birisidir ve yüksek olması arzu edilmektedir (Turan, 2018a-b; Turan ve İslam, 2018a-b; Turan, 2019;

Turan, 2021b). Linoleik asit oleik aside göre oksidasyona karşı daha hassastır. Dolayısıyla oleik asit değerinin yüksek, linoleik asit değerinin düşük olması bu değer yüksek olmasına, oksidasyona karşı daha kararlı olmasına neden olacaktır. Diğer taraftan da iyot değerinin (IV) yüksek olması oksidasyona karşı kararsızlık, yani hassasiyet göstergesi olarak değerlendirilmektedir (Turan, 2021b). Klonlar arasında O/L değeri en yüksek (8.97) ve iyot değeri en düşük (92.92) olarak G13, yani aynı klonda kaydedilmiştir. Elde edilen verilerden, G13 klonunun oksidasyona karşı daha dayanıklı ve dolayısıyla raf ömrünün daha uzun olduğu söylenebilir.

Yağ asitlerinin insan vücudunda bir çok işlevde hayati derecede önemli rol oynadığı genel olarak bilinmektedir (Tang ve ark., 2013). Fındıkların içerdiği yüksek orandaki tekli doymamış yağ asitleri kolesterol üzerine faydalı etkileri nedeniyle tercih edilirler (Hashempour ve ark., 2010) ve bu nedenle de sağlığı destekleyici besin olarak kabul edilirler. Diğer yandan bu yağ asitlerinin insan sağlığı üzerine olumlu etkisi olduğu çok sayıda çalışmada da görülmüştür (Stuetz ve ark., 2017; Piskernik ve ark., 2018; Pelvan ve ark., 2018; Wang ve ark., 2021; Comlekcioglu ve ark., 2021, Turan, 2021b). Bu yağ asitlerinden biri olan nervonik asit (C24:1), bir yandan kandaki yağ oranını azaltma işlevi görürken diğer yandan beyin fonksiyonlarını artırarak beyin sağlığını korumada hayati rol oynadığı son dönem çalışmalarda görülmektedir. Bu eğilim nedeniyle nervonik asit (C24:1) gıdalara eklenerek Zellwegers sendromu, andrelökodistrofi ve çoklu doku sertleşmesi gibi beyin hastalıklarının tedavisinde kullanılabilir. Ayrıca nervonik asidin dikkat eksikliği, psikoz ve şirofreni gibi hastalıkların tedavisinde kullanıldığı görülmüştür (Comlekcioglu ve ark., 2021). Bu kadar hayati öneme sahip özelliği bakımından fındıkların günümüze kadar yeterince değerlendirilememiş olması büyük bir eksiklik olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle yürütülecek seleksiyon çalışmalarının özellikle II. aşamalarında fındığın insan sağlığı üzerine etkili besin içeriği konusunda değerlendirme yaparak yürütülmesinde büyük yarar görülmektedir.

Çalışma sonucunda tüm veriler bütünsel olarak değerlendirildiğinde G13 klonunun birçok özellik yönünden, özellikle de insan sağlığı üzerine muhtemel pozitif etkisi nedeniyle tercih edilmesi gerektiği ifade edilebilir. Bu güne kadar yapılan bu ve benzeri çalışmalarda pek çok genotip ile çalışılmış ve çalışmaya devam edilmektedir. Çalışmalarda tespit edilen genotiplerin çok önemli bir kısmı ümitvar görülmesine rağmen değerlendirilemediği görülmüştür (Turan, 2007). Dolayısıyla bundan sonraki çalışmalara da örnek olması bakımından amaca yönelik tek bir genotip tercih edilerek seleksiyonun ikinci aşamasına geçilecektir. Öne çıkan diğer genotiplerin bazıları da alınıp ikinci aşamada değerlendirilebilirdi. Ancak zamanı ve alanı verimli kullanmak ve amaca yönelik çalışmaları devam ettirebilmek için böyle tercihlerin arkaya takılıp kalmadan yapılmasının çok önemli olacağı düşünülmektedir. Yine de morfolojik yönden farklılıkları gözlenen ancak seçilmeyen genotiplerin genetik kaynak olarak kullanımına yönelik kayıt tutma işlemleri devam etmektedir. Genetik yapı, coğrafi farklılık, hasat zamanı, çeşit, toprak yapısı, iklim, kültürel uygulama farklılığı ve kurutma

metodu gibi pek çok faktörün yağ asitlerinde farklılığa neden olduğu bilinen bir gerçektir (Turan, 2018a-b; Turan, 2019; Turan, 2021b). Dolayısıyla farklı arazilerde tespit edilen farklılıkların aynı şartlar altında değişkenlik gösterebileceği akla gelebilir. Ancak birbirine çok yakın arazi ve uygulama yöntemlerinin uygulandığı bahçeler tercih edilmiştir. Her ne kadar bazı farklılıkların test edilmesi gerektiği akla gelse de, çok uzun soluklu seleksiyon çalışması süresinde de benzer davranışları gösteren bir bireyin genetik yönden de diğerlerine göre daha üstün olabileceğini değerlendirmek yanlış olmayacaktır.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu araştırma, Mincane fındık çeşidinde seleksiyon ıslahı konusunda ve Esiroğlu vadisinde fındıkta yapılan ilk çalışmadır. Bölgede yürütülen seleksiyon çalışmasında yağ asitleri bakımından çok büyük bir varyasyon olduğu görülmüştür. Buradaki farklı bireyler bu çalışma sonucunda değerlendirmeye alınmamış ancak, genetik kaynak olarak öne çıkan diğer bireyler ilgili kurum ve kuruluşlar tarafından değerlendirilmeye mutlaka alınmalıdır. Çünkü bölgede devam eden turuncuğil uzun antenli böceği zararının yayılması ile bu değerli genetik kaynaklar materyali, önlem alınmazsa kaçınılmaz olarak yok olma durumu ile karşı karşıya kalacaktır.

Sonuç olarak, en düşük SFA G8, en yüksek MUFA G10 ve G13, en yüksek O/L ve en düşük iyot değeri yine G13 klonunda tespit edilmiştir. Bu yüzden, bu çalışmaya dayanarak G13 klonunun insan sağlığı için önemli olan yağ asitleri bakımından daha zengin olduğu ve diğer klonlara göre daha fazla öne çıktığı söylenebilir.

Teşekkür

Çalışma Altaş Yağ Sanayi (Ordu, Turkey) tarafından desteklenmiştir. İstatistiksel analizler için Doç. Dr. Fatih ÖNER'e teşekkür ederim.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

Alasalvar C., Amaral, J.S., ve Shahidi, F., (2006). "Functional lipid characteristics of Turkish tumbled hazelnut (*Corylus avellana* L.)," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26), 10177–10183.

- Bezerra, C.V., Rodrigues A.M.C., Olivera, P.D., Silva, D.A., ve Silva, L.H.M. (2017). Technological properties of amazonian oil and fats and their applications in the food industry. *Food Chem*, 221, 1466-1473.
- Cittadini, M.C., Martin, D., Gallo, S., Fuente, G., Bodoira, R., Martinez, M., ve Maestri, D., (2020). Evaluation of hazelnut and walnut oil chemical traits from conventional cultivars and native genetic resources in a non-traditional crop environment from Argentina. *Eur food Res Technol*, 246, 833-843.
- Comlekcioglu, N ve kutlu, M., (2021). Fatty acids, bioactive substances, antioxidant and antimicrobial activity of *Ankyropetalum* spp., a novel source of nervonic acid. *Grasas Y Acetias*, e399.
- Cristofori V, Ferramondo S, Bertazza G, ve Bignami C., (2008). Nut and kernel traits and chemical composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars. *J Sci Food Agric*, 88, 1091–1098.
- Eroglu, M., Coşkuner K.A., ve Usta, Y., (2017). *Anoplophora chinensis* (Forster, 1771) (Coleoptera: Cerambycidae) Trabzon'da; tanıtımı, gelişimi ve zararı. *Kastamonu Üniv, Orman Fakültesi Dergisi*, 17 (4), 565-579.
- Esteki, M., Ahmadi, P., Vander Heyden, Y., ve Simal-Gandara, J., (2019). Fatty Acids-Based Quality Index to Differentiate Worldwide Commercial Pistachio Cultivars. *Molecules*, 24, 58.
- EFSA, (2011). Scientific opinion on the substantiation of health claims related to nuts and essential fatty acids (omega-3/omega-6) in nut oil (ID 741, 1129, 1130 1305, 1407) pursuant to Article 13(1) of Regulation (EC) No 1324/2006. *EFSA Journal*, 9(4), 2032.
- Fan, L., Ren, J., Yang, Y., ve Zhang, L., (2020). Comparative analysis on essential nutrient compositions of 23 wild Hazelnuts (*Corylus heterophylla*) grown in Northeast China. *Journal Of Food Quality*, 2020, 9.
- FDA, (2003). Qualified health claims: Letter of enforcement discretion- nuts and coronary heart disease. Docket No 02P-0505. Washington DC: Food and Drug Administration.
- Fernandes, I., Fernandes, T., ve Cordeiro, N., (2019). Nutritional value and fatty acid profile of two wild edible limpets from the Madeira Archipelago. *Eur Food Res. Technol*, 245, 895-905.
- Ficarra, A., Lo Fiego, D.P., Minelli, G., ve Antonelli, A., (2010). Ultra fast analysis of subcutaneous pork fat. *Food Chem*, 121, 809–814.
- Gillingham, L.G., Harris-Janzen, S., ve Jones, P.J., (2011). Dietary monounsaturated fatty acids are protective against metabolic syndrome and cardiovascular disease risk factors. *Lipids*, 46(3), 209–228.
- Ghisoni, S., Lucini, L., Rocchetti, G., Chiodelli, G., Farinelli, D., Tombesi, S., ve Trevisan, M., (2020). Untargeted metabolomics with multivariate analysis to discriminate hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars and their geographical origin. *J Sci Food Agric*, 100, 500–508.
- Granata, M.U., Bracco, F., Gratani, Catoni, R., Corana, F., Mannucci, Sartori, F., ve Martino, E., (2017). Fatty acid content profile and main constituents of *Corylus avellana* kernel in wild type and cultivars growing in Italy. *Natural Product Research*, 31(2), 204-209.
- GTHB, (2017). *Fındık entegre mücadele teknik talimatı*. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı, Ankara.
- Hammad, S., Pu, S., ve Jones, P.S., (2016). Current evidence supporting the link dietary fatty acids and cardiovascular disease. *Lipids*, 51, 507-517.
- Hosseinpour, A., Seifi, E., Javadi, D., Ramezani, S.S., Molnar, T.J., (2013). Nut and kernel characteristics of twelve hazelnut cultivars grown in Iran. *Sci Horti*, 150, 410–413.
- Kennedy, A., Martinez, K., Chuang, C.C., LaPoint, K., ve McIntosh, M., (2009). Saturated fatty acid-mediated inflammation and insulin resistance in adipose tissue: mechanisms of action and implications. *J Nutr*, 139(1), 1–4.
- Köksal, A.İ., (2018). *Türk fındık çeşit kataloğu*. Fındık Tanıtım Grubu, Ankara.
- Krol, K., ve Gantner, M., (2020). Morphological traits and chemical composition of hazelnut from different geographical origins: A review. *Agriculture*, 10, 375.
- Matthaus, B., ve Özcan, M.M. (2012). The comparison of properties of the oil and kernels of various hazelnuts from Germany and Turkey. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(7), 801–806.
- Mozaffarian, D., Micha, R., ve Wallace, S., (2010). Effects on coronary heart disease of increasing polyunsaturated fat in place of saturated fat: a systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials. *PLoS Med*, 7(3):, e1000252.
- Pelvan, E., Olun, E.Ö., Karadağ, A., ve Alaşalvar, C., (2018). Phenolic profiles and antioxidant activity of Turkish Tombul hazelnut samples (natural, roasted, and roasted hazelnut skin). *Food Chem*, 244, 102-108.
- Piskernik, Vidrih, R., Demšar, L., Koron, D., Rogelj, M., Zontar, P.Z. (2018). Fatty acids profiles of seeds from different *Ribes* species. *LWT Food Science and Technol*, 98,424-427.

- Phuc, D., Popovich, D., (2017). Screening for paclitaxel and other taxanes in kernel and shell of *Corylus avellana* (Hazelnut). *J Pharmacogn Phytochem*, 6, 247–254.
- Pischon, T., Hankinson, S.E., Hotamisligil, G.S., Rifai, N., Willett, W.C., ve Rimm, E.B. (2003). Habitual dietary intake of n-3 and n-6 fatty acids in relation to inflammatory markers among US men and women. *Circulation*, 108(2), 155–160
- Rabadan, A., Alvarez-Orti, M., ve Pardo, J.E., (2019). A comparison of the effect of genotype and weather conditions on the nutritional composition of most important commercial nuts, *Scientia Horticulturae*, 244, 218-224.
- Rizwan, S., Benincasa, C., Mehmood, K., Arjum, S., Mehmood, Z., Alizai, H.G., Azam, M., perri, E., ve Sajjad, A., (2019). Fatty acids and phenolic profiles of extravirgin olive oils from selected italian cultivars introduced in southwestern province of Pakistan. *Journal Of Oleo Science*, 68(1), 33-43.
- Roncero, J.M., Alvarez-Orti, M., Pardo-Giménez, A., Gómez, R., Rabadán, A., ve Pardo, J.E., (2016). Virgin almond oil: extraction methods and composition. *Grasas y Aceites*, 67.
- Schwingshack, L., ve Hoffmann, G., (2012) Monounsaturated fatty acids and risk of cardiovascular disease: synopsis of the evidence available from systematic reviews and meta-analyses. *Nutrients*, 4(12), 1989–2007.
- Sciubba, F., Di Cocco, M.E., Gianferr, R., Impellizzeri, D., Mannina, L., De Salvador, F.R., Venditti, A., ve Delfini, M., 2014. Metabolic profile of different Italian cultivars of hazelnut (*Corylus avellana*) bynuclear magnetic resonance spectroscopy. *Nat Prod Res*, 28, 1075–1081.
- Stuetz, W., Schlormann, W., ve Gleit, M., (2017). B-vitamins, carotenoids and a/c-tocopherol in raw and roasted nuts. *Food Chem*, 221, 222-227.
- Torabian, S., Haddad, E., Rajara, S., Banta, J., ve Sabate, J., (2009). Acute effect of nut consumption on plasma total polyphenols, antioxidant capacity and lipid peroxidation. *J Hum Nutr Diet*, 22, 64–71.
- Turan, A., (2007). *Giresun ili Bulancak ilçesi Tombul findık klon seleksiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Turan, A., ve Beyhan, N., (2009). Investigation of the pomological characteristics of selected Tombul hazelnut clones in the Bulancak area of Giresun province. *Seventh International Congress on Hazelnut, Book of Proceeding* (61–66), 23–27 June, Viterbo, Italy.
- Turan, A., (2017). *Findıkta kurutma yöntemlerinin meyve kalitesi ve muhafazası üzerine etkileri*. Doktora Tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- Turan, A., (2018a). Effect of drying methods on nut quality of hazelnuts (*Corylus avellana* L.). *Journal of Food Science and Technology*, 11, 4554–4565.
- Turan, A., (2018b). Effect of drying methods on fatty acid profile and oil oxidation of hazelnut oil during storage. *European Food Research and Technology*, 12, 2181–2190.
- Turan, A., ve İslam, A., (2019a). Tombul findık çeşidinde yağ oksidasyonunu azaltacak kurutma yönteminin belirlenmesi. *GIDA*, 44 (4), 563-575.
- Turan, A., ve İslam, A., (2019b). Hasat sonrası işlemlerin Palaz findık çeşidinin kimyasal özellikleri üzerine etkisi. *İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(3), 1407-1416.
- Turan, A., (2019). Effect of drying on the chemical composition of Çakıldak (cv) hazelnuts during storage. *Grasas y Aceites*, 70(1): e296.
- Turan, A., (2021a, July). Evaluation of traits of selection breeding studies conducted in hazelnut. *II. International Applied Statistics Conference* (pp: 105-113). Tokat, Türkiye: Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- Turan, A., (2021b). Effect of the damages caused by the green shield bug (*Palomena prasina* L.) on the qualitative traits of hazelnuts. *Grasas Aceites* 72 (1), e391.
- Wang, C, Sun, Y, Zhou, Y, Cui, Y., Yao, W., Yu, H., Gou, Y., ve Xie, Y., (2021). Dynamic monitoring oxidation process of nut oils through Raman technology combined with PLSR and RF-PLSR model. *LWT Food Science and Technol*, 146,111290.

Sıfır Değerlikli Alüminyumun Aktive Ettiği Persülfat ile Reactive Yellow 145'in oksidasyonu: Proses şartlarının optimizasyonu

Nevim GENÇ^{1*}, Elif DURNA², Şeyda AYDIN³

Öz

Sıfır değerlikli alüminyum (ZVAL) çok iyi elektron verici özelliğe sahip olması dolayısı ile atıksudaki pek çok organik ve inorganik kirleticinin yükseltgenme veya indirgenme yolu ile giderilmesinde etkili bir metaldir. ZVAL tarafından verilen elektronlar, ortamda bulunan oksidantlar tarafından alınması sonucu oluşan güçlü radikal türleri ile yükseltgenme tepkimelerine veya bu elektronların kirleticiler tarafından direkt alınarak indirgenme tepkimelerine yol açarak kirleticiyi parçalamaktadır. Bu çalışmada Reactive Yellow 145'in ZVAL ile aktive olmuş persülfat ile oksidasyonu incelenmiştir. Oksidasyon prosesinin işletim koşulları Taguchi Deneysel Tasarım yaklaşımı ile optimize edilmiştir. Optimum koşullar 60 dakika oksidasyon süresi, 0,8 g/L ZVAL dozu, pH 10 ve 15 g/L persülfat dozu olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda Reactive Yellow 145 giderim verimi %76,19 olarak belirlenmiş olup modelin öngördüğü %77,22 giderim ile uyum içindedir. Oksidasyonu etkileyen her bir parametrenin Reactive Yellow 145 giderim verimine etkisi ANOVA ile açıklanmıştır. Verimi etkileyen en önemli parametrenin % 80,06 katkı oranı ile pH olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıfır değerlikli alüminyum, persülfat, optimizasyon, Reactive Yellow 145

Oxidation of Reactive Yellow 145 by Zero Valent Aluminum Activated Persulfate: Optimization of process conditions

Abstract

Zero-valent aluminum (ZVAL) is an effective metal for removing many organic and inorganic pollutants from wastewater by oxidation or reduction reactions due to its high electron-donating properties. Electrons given by ZVAL, break down the pollutant by causing oxidation reactions with strong radical species formed as a result of taken by oxidants or reduction reactions by being directly taken by pollutants. In this study, the oxidation of Reactive Yellow 145 with ZVAL-activated persulfate was investigated. The operating conditions of the oxidation process were optimized with the Taguchi Experimental Design. Optimum conditions were determined as oxidation time of 60 minutes, ZVAL dose of 0.8 g/L, pH of 10 and persulfate dose of 15 g/L. In optimum conditions, the removal efficiency of Reactive Yellow 145 was determined as 76.19%, which is in compliance with the 77.22% removal predicted by the model. The effect of each parameter on Reactive Yellow 145 removal efficiency was explained by ANOVA. It was determined that the most important parameter affecting the removal efficiency was pH with an contribution rate of 80.06%.

Keywords: Zero valence aluminum, persulfate, optimization, Reactive Yellow 145.

^{1,2,3}Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli, Türkiye, ngenc@kocaeli.edu.tr
elif.durna@kocaeli.edu.tr sydaydn1994@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-6185-1090> ²<https://orcid.org/0000-0003-4478-2967> ³<https://orcid.org/0000-0002-6298-8144>

1. Giriş

Son yıllarda atık arıtım uygulamalarında nano teknolojinin kullanımı dikkat çekmektedir. Özellikle nano materyallerinin organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonunda ve parçalanmasında etkinliği birçok çalışmada kanıtlanmıştır (Ajith ve ark., 2021; Chkirida ve ark., 2021; Rathi ve ark., 2021; Sridevi ve ark., 2021). Nano ve mikro boyutlu sıfır değerlikli alüminyum (ZVAL) kullanılarak kirleticilerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi yolu ile giderimi üzerine çalışmalar artmaktadır. Al, düşük maliyetli ve doğada bol miktarda bulunan bir metal olmasının yanı sıra yüksek elektron yoğunluğuna sahip olup kuvvetli indirgeme yeteneğine sahiptir ($E_0 (Al^{+3} / Al^0) = -1,662 \text{ V}$) (Xie ve ark., 2020). Bu özelliği atık su arıtımında etkin bir biçimde kullanımını sağlamaktadır.

ZVAL diğer metallere göre daha düşük redoks potansiyelinden dolayı elektron transferi için daha büyük termodinamik sürücü güç sağlayabilir (Mahmoud ve ark., 2019). ZVAL 'in nano ve mikro boyutlu olanları karşılaştırıldığında, mikro ölçekli sıfır değerlikli Al (mZVAL)'in kolaylıkla temin edilebilir, daha ucuz ve çevre dostu olduğu görülmüştür (Ren ve ark., 2019). ZVAL'in uygulanması sonucu, çözeltide çözünmüş Al derişimi artar. Ancak sisteme verilen ZVAL dozundan çok düşük seviyelerdedir. 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda çözeltide görülen toplam Al iyon derişiminin yüklenen dozun % 2'sinden az oranda olduğu belirlenmiştir. Bunun büyük bir kısmının Al-(hidro)oksit veya kalıntı ZVAL tozundan oluştuğu ifade edilmektedir (Yang ve ark., 2017). Arıtım süresince Al_2O_3 'ün dissolüsyonu sebebi ile sulu çözeltide alüminyumun önce arttığı sonrasında ise kısmi flokülasyon ve çökeltme ile Al iyonlarının suda azaldığı tespit edilmiştir (Shen ve ark., 2018).

Çok iyi bir elektron vericisi olmasına rağmen mZVAL'ın yıkama ve ön işlem uygulanmaksızın kullanılması durumunda oksit film tabakası varlığından dolayı elektron akışının olmayacağı ifade edilmektedir. Bu özellik mZVAL'ın kullanımını sınırlamaktadır (Ren ve ark., 2019). mVZAl dış yüzeyindeki pasif alüminyum oksit film tabakası kirletici giderimini engellemektedir. Arıtım uygulamalarında, Al partikülü üzerindeki pasif oksit tabakası, iç metal Al' in dışını saran su ile etkileşimini önlemektedir (Xie ve ark., 2020). mVZAl'ın reaktivitesini aktive etmek için yüzeydeki oksit filmin giderilmesi gerekmektedir. Bunun için asidik veya alkali yıkama, Al- bazlı bimetaller veya alüminyum alaşımlarının hazırlanması, mekanik öğütme gibi çeşitli metotlar önerilmiştir (Ren ve ark., 2019).

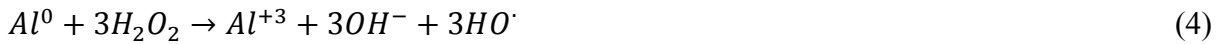
Al'un bulunduğu ortamın pH'ı önemlidir. Asidik çözeltilerde, H^+ varlığında tabaka parçalanır ve ZVAL korozyona uğrar (Denklem 1 ve 2) (Yang ve ark., 2017).





H₂O bu sitemlerde iki reaksiyon meydana getirmektedir. ZVAl partikülleri suyun içinde Al₂O₃'in hidrasyon reaksiyonu meydana getirir. Hidrasyon Al–O–Al bağlarının hidroliz yoluyla kırılması Al – OH türlerine dönüşümünü ifade etmektedir. Böylece yoğun oksit film kaybolur ve ZVAl'ın elektron salması için uygun hale gelir. Diğer taraftan su ZVAl ile reaksiyon verir ve H₂ oluşur, elektronlar tükenmiş olur, kirleticiye aktarılacak elektronların efektif kullanım oranı bu yolla azalmış olur (Yang ve ark., 2017).

Asidik ortamda, oksijen varlığında ZVAl bulunduğu ortamda hidroksil radikal oluşturabilir. Bu oluşumun için optimum pH 2 olarak ifade edilmektedir. Arıtım uygulamalarında sistemde kendiliğinden oluşan H₂O₂ yeterli gelmemesi durumunda dışarıdan ilave edilmektedir (Denklem 4 ve 5) (Mahmoud ve ark., 2019).



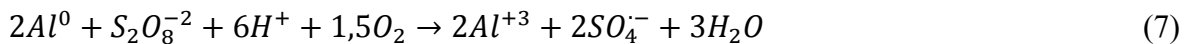
Sıfır değerlikli metalin uygulandığı ileri oksidasyon proseslerinde, katalizör ilavesi ile arıtma verimi geliştirmiştir.

ZVAl, persülfatı (PS) aktive edecek mükemmel heterojen bir elektron vericidir. Bu özelliğin kullanıldığı ZVAl / PS sistemlerinde arıtım çalışmaları yapılmıştır. Teorik olarak 1 mol ZVAl , 3 mol elektron salar, direkt olarak elektron transfer yolu ile PS aktivasyonunu sağlar (Ren ve ark., 2019).

ZVAl'in verdiği elektronları alan PS, sülfat radikali (SO₄^{•-}) oluşturur. SO₄^{•-} ile H₂O /OH^{•-} arasındaki reaksiyon OH^{•-} radikali oluşturabilir (Denklem 8 ve 9) (Ren ve ark., 2019).



Bunun yanı sıra denklem 10'da görüldüğü gibi H₂O₂ ve PS gibi oksidantların ilavesi hidroksil radikali ve SO₄^{•-} oluşumunu sağlamaktadır (Khatri ve ark., 2018).



Yüksek persülfat derişimleri ise, sülfat radikallerinin, sülfat iyonuna dönüşümünü sağlar ve yükseltgeme verimi düşer (Denklem 11 ve 12) (Khatrı ve ark., 2018).

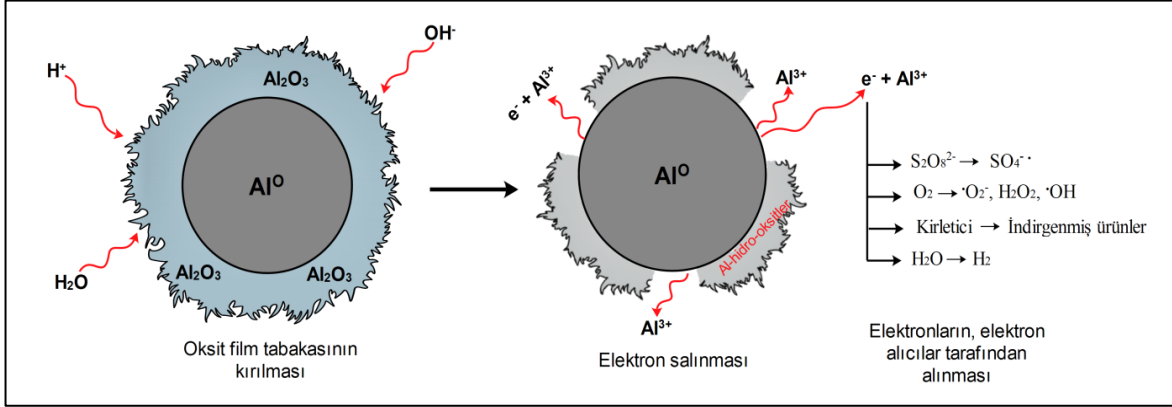


ZVAL, sulu çözeltilerde elektron kaynağıdır, kuvvetli indirgeyici kapasiteye sahip olmasından dolayı çevre koşulları altında kolaylıkla oksitlenebilir. Çok kuvvetli indirgeme performansı göstermesi sebebi ile arıtım uygulamalarında reaktif indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır [6]. İndirgeme prosesinde kirleticiler elektron alıcısı olarak iş görür. ZVAL, efektif elektron vericisi olmasına rağmen, hızlı alüminyum oksit ve hidroksit oluşumu, reaktif ajan olarak uygulamasını sınırlar. ZVAL, ZVAL oksidi ve hidroksidi amfoteriktir. Su arıtımında ZVAL yükseltgeme ve indirgeme reaksiyonları ile kirleticiyi parçalayabilir. Yükseltgeme sistemleri ZVAL /O₂ veya oksidantlar /H⁺ kombinasyonlarını kapsar. Bunun gerçekleşebilmesi için kuvvetli asidik şartlar gereklidir. Nötrale yakın şartlarda ZVAL'ın oksit film tabakası kırılmadığı için giderim verimliliği düşük olmaktadır. Alkali koşullarda O₂'den H₂O₂ üretmek güçtür, çünkü elektronlar H₂O ve H₂ üretmek için transfer olur. O₂, H₂O ve kirleticiler gibi bazı maddeler arasında elektronlar için rekabet vardır. Elektronu en iyi alan O₂'dir. Bu yüzden kirleticinin indirgenmesinin istendiği ortamlarda çözülmüş oksijen giderilmelidir. Bunun yanı sıra oksit film tabakası Al/ H₂O reaksiyonu ile gevşeyebileceği de dikkate alınmalıdır (Yang ve ark., 2017).

Stabil oksijen molekülleri belirli şartlar altında reaktif oksijen türleri üretmek üzere (O₂⁻, H₂O₂ ve OH⁻) aktive olabilir. Bu türler organik kirleticileri etkili olarak parçalayabilir. Çevresel uygulamalar için oksijenin aktivasyonu önemlidir. ZVAL ile oksijenin aktivasyonu dikkat çeken bir yöntem olmuştur. ZVAL 'ın yüksek bir negatif redox potansiyeline sahip olması onun daha hızlı elektron transfer hızı ve daha yüksek O₂ aktivasyon verimliliğine sahip olduğunu gösterir (sıfır değerlikli demir (ZVI) için E⁰ (Fe⁺²/Fe) = -0,44 V, ZVAL için E⁰(Al⁺³/ Al) =-1,67 V). Korozyon potansiyeli, indirgeme kapasitesi indeksi olarak iş görür. ZVAL için korozyon potansiyeli -0,66 V, ZVI'in -0,58 V dur. Bu ise O₂'i aktive etmek için ZVAL'ün, ZVI'dan daha kolay elektronlar vereceği anlamına gelmektedir (Shen ve ark., 2018).

ZVAL ile organik ve inorganik bazı kirleticilerin (Bisfenol-A (Dogan ve ark., 2016), 4-klorofenolün (Bokare ve Choi, 2009), trikloroetilen (Ren ve ark., 2019), metil oranj ve metilen mavisi (Xie ve ark., 2020), Cr(VI) (Ren ve ark., 2020), atrazin (Shen ve ark., 2018), heksabromosiklododekan (Jiang ve ark., 2020) gideriminde oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

ZVAL'in pasif tabakasının parçalanması ve elektronların elektron alıcısına akış mekanizması Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. ZVAL'in pasif tabakasının parçalanması ve elektronların elektron alıcıya akışı.

ZVAL'ın su ve atık su arıtmasındaki uygulamaları tek sistem, bimetel sistem ve ileri oksidasyon süreçleri olmak üzere üç bölümde ele alınabilir. ZVAL, güçlü bir indirgeyici ajan ve adsorbandır. Ayrıca, koşulları değiştirerek ve bimetelik sistemler kullanarak diğer ZVM (sıfır değerlikli metal) ile birlikte ZVAL'ın performansı geliştirilebilir. ZVAL, bimetel sistemde (Fe / Al, Pd / Al, Cu / Al) çeşitli kombinasyonlarda, sulu ortamdan çeşitli kirletici maddeleri uzaklaştırabilir. Ayrıca, ZVAL'ın su ortamında hidroksil ve sülfat radikalleri üretebildiğini ve biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin giderilmesini geliştirdiği ispatlanmıştır (Nidheesh ve ark., 2018). Kirleticilerin ZVAL ile parçalanmasında önemli faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

ZVAL dozu: ZVAL dozunun artışı ile birlikte reaktif yüzey alanı artar, bu durum daha çok elektron salınımına neden olacağından kirleticinin parçalanması artar (Jiang ve ark., 2020). ZVAL dozu, parçalanma reaksiyonları için elektron salabilecek aktif bölgelerin varlığını arttırması yanı sıra ayrıca kirleticinin adsorpsiyonu içinde alan sağlaması bakımından önemlidir (Mahmoud ve ark., 2019). ZVAL dozunun artışı ile kirletici gideriminin artması, Al⁰ korozyonu ile oluşan H₂O₂'nin artması ve metalin toplam yüzey alanının artması ile açıklanmıştır (Zhang ve ark., 2012).

Çözünmüş oksijenin etkisi: ZVAL (Denklem 4) ve (Denklem 5)'te gösterildiği üzere hidroksil radikalleri üretebilir. Asidik ve çözünmüş oksijen bulunan ortamda H₂O₂ oluşur ve daha ileri

reaksiyon ile hidroksil radikalleri meydana gelir. Hidroksil radikali oluşumu için ideal pH 2 olarak ifade edilmektedir (Khatri ve ark., 2018). ZVAL ile kirletici giderim proseslerinde ZVAL'den salınan elektronlar oksitleyici türlere (O_2 , H_2O veya kirletici) geçer. Oksijen elektron alıcısı olarak H_2O ve kirletici ile rekabet eder. Elektron alıcısı olarak proste kullanılır (Ren ve ark., 2018; Yang ve ark., 2017). Oksijenin varlığında ZVAL bazlı ileri oksidasyon proseslerinde yüksek dereceden H_2O_2 üretimi ve ardından hidroksil radikali üretimi gözlenmiştir. Oksijenin bulunmadığı ortamda ise hidroksil radikalleri ZVAL ile dışarıdan ilave edilen H_2O_2 arasındaki reaksiyonla üretilir (Nidheesh ve ark., 2018). Oksijenin varlığı oksit filmin oluşmasına sebep olabilir ve elektronların alınmasında rekabet yaratır. Metalik alüminyum çözülmüş oksijen ile temasta olduğu zaman oksit film oluşur, dolayısı ile elektron salınımı etkilenir (Jiang ve ark., 2020).

Sıcaklığın Etkisi: Sıcaklık, ZVAL'in yer aldığı reaksiyonlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Artan sıcaklıklar ile reaksiyon hızının belirgin bir şekilde arttığı bilinmektedir. Hem nano hem de mikro boyutlu ZVAL ortam basıncı altında hafif sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek hidrojen üretebilir. Nano ZVAL tozu 20 °C'de suyla tamamen reaksiyona girebilirken mikro ZVAL tozlarının çoğu >40 °C sıcaklıkta su ile reaksiyona girebilir, bu da küçük boyutlu Al tozunun herhangi bir aktivasyon olmaksızın suyla reaksiyona girebileceğini ve hidrojen üretebileceğini göstermektedir (Gai ve ark., 2012). ZVAL kullanıldığı sistemde sıcaklığın bromat giderimi üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın artması ile bromat gideriminin pozitif yönde arttığı belirlenmiştir (Lin ve Lin, 2016).

Anyonların etkisi: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} gibi anyonlar ZVAL'ın yüzeyini kaplar ve kirleticilerin ZVAL yüzeyi ile temasını azaltarak verimi düşürür (Lin ve ark., 2017). SO_4^{2-} , Cl^- iyonları sularda bol miktarda bulunan iyonlar olup, bunların varlığı ZVAL ile kirleticinin parçalanma verimini düşürmektedir. SO_4^{2-} in etkisinin Cl^- den daha kuvvetli olduğu belirlenmiştir. Bu ise SO_4^{2-} nin çift yüke sahip olması ve böylece alüminyum yüzeyi için kuvvetli adsorptif ilgiye sahip olması ile açıklanmıştır. Bunun yanı sıra Cl^- in ZVAL üzerinde oluşturduğu korozyonun daha önemli olduğu vurgulanmaktadır. Cl^- , Al-(hidro) oksiti belirli bir seviyeye kadar parçalayabilir. Ayrıca iyon derişimi arttıkça kirleticinin parçalanmasının azaldığı belirlenmiştir. Bu durum ise, kirletici ve iyonların, ZVAL'in reaktif yerleri için rekabet etmelerinden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır (Jiang ve ark., 2020) (Li ve ark., 2021).

pH'in etkisi: ZVAL'in içinde bulunduğu sulu çözeltinin pH'ı, ZVAL'in korozyonunun etkileyen çok önemli parametredir. Oksit film için korozyonu pH <4,00 veya pH > 8,60 'da hızlıca meydana gelir. Asidik koşullar altında pasif oksit film tabakasının korozyonu, alkali koşullardan daha azdır (Denklem 13 ve 14) (Jiang ve ark., 2020).





Literatürde ZVAI içeren sistemlerde çeşitli oksidantların kullanımı ile kirleticinin oksidasyon ile giderimi ya da oksijen kullanılmayan sistemlerde indirgenme reaksiyonları üzerinden kirletici giderimi üzerine çalışmalar mevcuttur. Bu sistemlerde proses şartlarının etkilerinin tek tek ele alındığı belirlenmiştir. Proses şartlarının optimizasyonu için geniş çaplı çalışma olmadığı görülmektedir.

Bu çalışmada ZVAI elektron verici, persülfat elektron alıcı ve oksitleyici ajan olarak kullanılarak Reactive Yellow 145 boyar maddesinin oksidasyonu incelenmiştir. Oksidasyon prosesini etkileyen şartlar birlikte ele alınarak, en yüksek boya giderim verimi sağlayacak biçimde optimize edilmiştir. Optimizasyonda L9 Taguchi Deney Tasarım Modeli kullanılmıştır. Oksidasyonda etkili parametrelerin bireysel önem dereceleri varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Materyal: Bu çalışmada Reactive Yellow 145 reaktif boyar maddesi kullanılmıştır. Azo boyalar sınıfında yer alan boyar madde, boyama işlemi yapan tekstil fabrikasından temin edilmiş olup saflaştırmaksızın kullanılmıştır. Merck'den temin edilen %2 yağ içeriğine sahip stabilize edilmiş ince toz formunda ZVAI (26,98 g/mol) aktivatör olarak kullanılmıştır. pH ayarlamak için kullanılan HCl, NaOH ve oksitleyici ajan olarak kullanılan sodyum persülfat Merck'den temin edilmiştir.

Deneysel Çalışma: Boyar maddenin oksidasyonu üzerine yapılan çalışmada ZVAI, persülfatı aktive etmek için kullanılmıştır. Deneysel çalışma L9 Taguchi Deneysel Tasarım deseninde verilen şartlar uygulanarak yürütülmüştür. Kesikli sistemde 50 ml çalışma hacmine sahip kapaklı tüplerde yürütülen çalışmada ZVAI partiküllerinin çözelti ile tam karışımının sağlanması için oda sıcaklığındaki su banyosunda yatay konumlandırılarak karıştırılmıştır. Oksidasyon sonunda alınan numunelerde boyar madde analizi yapılmıştır. Boyar maddesinin analizi Hach Lange DR-6000 UV-VIS spektrofotometre kullanılarak spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Boya çözeltilisinin maksimum absorbans veren dalga boyunda (419 nm), çözeltilerin absorbansı belirlenmiştir. Standart boya çözeltilerin konsantrasyonuna karşı absorbans değerlerinin ilişkisini ifade eden kalibrasyon eğrisi ($Absorbans=0,067 \times \text{Boya konsantrasyonu (mg/L)} - 0,007$, $R^2=0,998$) yardımı ile boyar maddenin konsantrasyonu belirlenmiştir.

2.1. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu

Taguchi Deney Tasarımı ortogonal deney düzeni kullanan bir optimizasyon tekniğidir. Taguchi Deney Tasarımının en büyük avantajı yanıtı etki eden pek çok faktör eş zamanlı olarak daha az sayıda

deney ile optimize edebilmesidir (Kavcı ve ark., 2021). Deneysel sonuçlardan elde edilen veriler Sinyal/Gürültü (S/N) oranına dönüştürülür. S / N oranı (istenen kısım / istenmeyen kısım)'ı temsil eder.

Bu çalışmada boyar maddenin oksidasyon veriminin en yüksek seviyelerde sağlayacak oksidasyon şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. Taguchi Deney Tasarımı'nda karakteristik tipine bağlı olarak daha düşük daha iyi, daha büyük daha iyi ve nominal daha iyi olmak üzere mevcut üç S / N oranı vardır. Her bir karakteristik için S / N oranları hesaplanabilir (Arıcı ve Keleştemur, 2018). Bu çalışmada Taguchi Deneysel Tasarım Metodunda “daha büyük daha iyi” durumu ifade eden S/N dikkate alınmıştır. Bu durum için S/N değeri denklem 15'teki eşitlik ile gösterilir (Ross 1996).

$$\frac{S}{N} = -\log_{10}\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right) \quad (12)$$

y_i , kontrol faktörü seviyelerinin belirli bir kombinasyonu için i 'nci deneyde gözlemlenen performans karakteristiği ve n , tekrar sayısıdır.

Taguchi L9 deney tasarım deseni oluşturulabilmesi için oksidasyon prosesinde etkili 3 seviyeli 4 faktör belirlenmiştir. Faktör ve seviyelerinin belirlenmesi aşamasında ön denemeler ve literatür verileri dikkate alınmıştır (Ren ve ark., 2018; Yang ve ark., 2017). Parametre seviyeleri, deney deseninde düşük, orta ve yüksek boya giderim verimi elde edilecek biçimde seçilmesine özen gösterilmiştir. Oksidasyon prosesinde etkili faktör olarak ZVAI dozu, Persülfat dozu, çözeltinin pH ve oksidasyon süresi seçilmiştir. Her bir faktörün seviyesi Tablo 1 de verilmiştir. Oksidasyon prosesinde cevap parametresi olarak boyar madde giderim verimi (%) belirlenmiştir. Taguchi Deneysel Tasarımı Design Expert 10 yazılımı ile çözümlenmiştir.

Tablo 1. Deneysel tasarım için belirlenen faktörler ve seviyeleri.

Faktör/Seviye	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Oksidasyon süresi (dakika)	40	60	80
pH	3	Orijinal (6,2)	10
ZVAI dozu (g/L)	0,4	0,8	1,6
PS (g anion/L)	5	10	15

Çalışmada ayrıca varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi bağımsız değişkenlerin ve bunların etkileşimlerinin yanıtlar üzerindeki etkisini açıklar. ANOVA ile deneysel set içerisindeki tüm faktörlerin toplam varyansı ile her faktörün varyansı karşılaştırılarak faktörlerin birbirlerine göre etkisi belirlenir (Sohrabi ve ark., 2017). Fisher testi (F değeri) ve olasılık (p değeri) faktörlerin istatistiksel önemini ifade etmek için kullanılır. ANOVA analizinde 0,05'ten küçük P

değeri ve büyük F değeri o parametrenin performans karakteristiği üzerinde daha büyük etkisi olduğunu ifade etmektedir (Dhawane ve ark., 2016).

3. Bulgular ve Tartışma

Taguchi L9 ortogonal deney tasarımı ve her bir deneyde yanıt parametresi olarak değerlendirilen boya giderim veriminin aldığı değerler Tablo 2’de verilmiştir. Oksidasyon proses şartları, en yüksek boya giderim verimi elde edilecek biçimde optimize edilmiştir.

Tablo 2. Deney tasarımı ve yanıt parametresi

Deney No	Oksidasyon süresi(dakika)	pH	PS (g/L)	ZVAL dozu (g/L)	Verim (%)
1	40	3	5	0,4	50,10
2	40	6,2	10	0,8	18,73
3	40	10	15	1,6	70,48
4	80	3	15	0,8	72,35
5	60	10	5	0,8	73,48
6	80	6,2	5	1,6	18,73
7	60	6,2	15	0,4	14,60
8	80	10	10	0,4	67,85
9	60	3	10	1,6	74,23

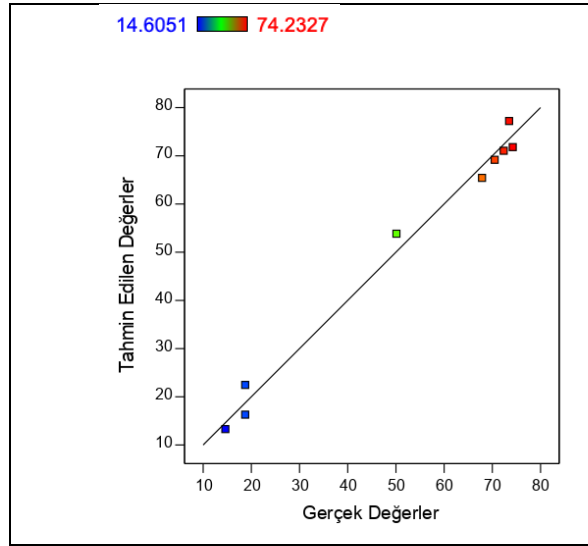
Oksidasyon prosesini etkileyen her bir değişkenin yanıt üzerindeki etkisi ANOVA ile belirlenmiştir (Tablo 3). Parametrelerden PS miktarının kareler toplamı en düşük değeri aldığı için hataya dahil edilmiştir. Modele ait P değeri $0,0345 < 0,05$ olduğundan elde edilen modelin anlamlı olduğu görülmüştür. Modelin R^2 değeri 0,9884 olarak elde edilmiştir. Tahmin edilen R^2 (0,7647) ile düzeltilmiş R^2 (0,9535) arasındaki fark 0,2’den düşük olduğu için uyum içindedir. Modelde S/N oranının bir göstergesi olarak hassasiyet oranı (adeq precision) kullanılır. Hassasiyet oranı sinyal-gürültü oranını ölçer ve 4’ten büyük bir oran arzu edilir. Bu çalışmada hassasiyet oranı 12,7367 olarak bulunduğu modelin, tasarım için kullanılabilir olduğu söylenebilir (Gupta ve Mondal, 2019).

ANOVA tablosunda F ve P değerlerine bakıldığında oksidasyon prosesinde boya giderim verimini etkileyen en önemli parametrenin yüksek bir etkiyle pH parametresi olduğu, sonrasında ZVAL dozu olduğu görülmektedir. Oksidasyon prosesine etkisinin en düşük olduğu parametre PS dozu olduğundan modelde hataya dahil edilmiştir.

Tablo 3. Deneysel tasarımı ve yanıt parametresi

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P Değeri
Model	5508,13	6	918,02	28,35	0,0345
A-Oksidasyon süresi	102,91	2	51,45	1,59	0,3863
B-pH	5185,27	2	2592,64	80,06	0,0123
D-ZVAL dozu	219,95	2	109,97	3,40	0,2275
Hata	64,77	2	32,38		
Toplam	5572,89	8			

Şekil 2’de gösterildiği üzere oksidasyon prosesinde elde edilen gerçek değerler ile modelin tahmin değerleri arasında uyumlu bir ilişkinin olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Reactive Yellow 145 giderim veriminin gerçek değerleri ile model tahmin değerleri arasındaki ilişki.

Proses optimizasyon sonuçları ve doğrulama deneyi ile elde edilen sonuçlar Tablo 4’de verilmiştir. Belirlenmiş optimum şartlar deney deseninde yer almamaktadır. Bu şartlar altında yapılan deney neticesinde elde edilen gerçek renk giderimi %76,19 olarak belirlenmiştir. Bu değer modelin öngördüğü ortalama %77,22 renk giderim verimi ile %95 güven aralığında verdiği maksimum ve minimum giderim verimleri ile uyumludur.

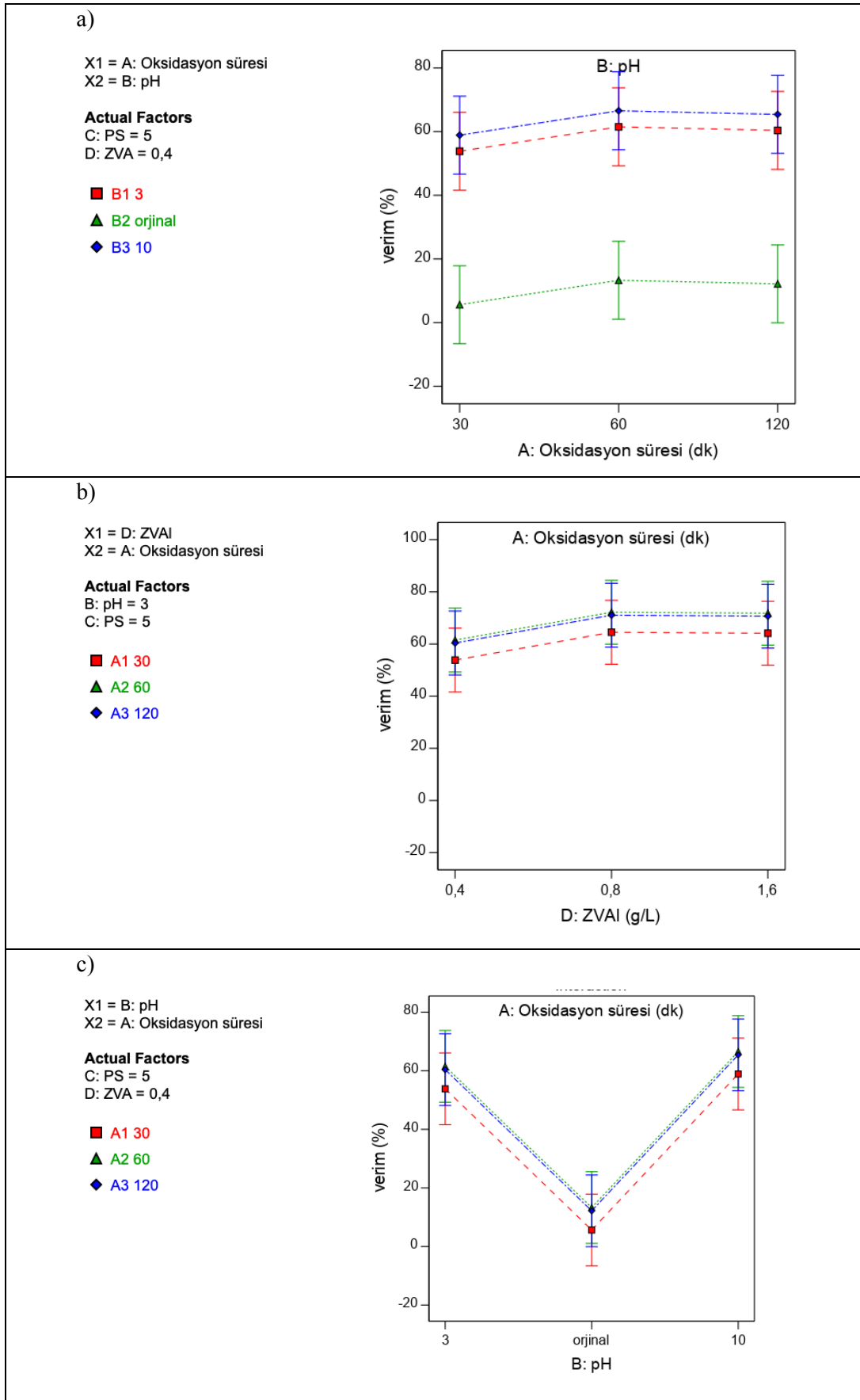
Tablo 4. Optimum koşullar, öngörülen ve gerçek renk giderimi

Optimum şartlar	Öngörülen Renk Giderimi (%)	Gerçek Renk Giderimi (%)
Oksidasyon süresi: 60 dakika ZVAL dozu: 0,8 g/L pH: 10 PS dozu:15 g/L	%95 güven aralığında Minimum % 54,50 Maksimum %97,69	%76,19

3.1. Proses Değişkenlerinin Renk Giderim Verimine Etkisi

Şekil 3'te boya maddesi gideriminde etkili parametrelerin etkileşimleri verilmiştir. Oksidasyon prosesinde en etkili parametrenin pH olduğu belirlenmiştir. Şekil 3a'da PS 5 g/L, ZVAl 0,4 g/L sabit şartlar altında farklı pH'lara sahip boya çözeltilerinin oksidasyon durumu incelendiğinde, asidik ve bazik ortam koşullarında boya giderim verimlerinin orijinal pH durumuna göre çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Renk giderim verimi orijinal pH'da 60 dakika oksidasyon süresince yaklaşık %10 seviyelerinde iken pH 3 ve 10'da yaklaşık olarak %60 seviyelerine ulaşmıştır. Renk giderim verimi, 60 dakika oksidasyon süresince maksimum seviyeye ulaşmıştır, ancak sürenin 120 dakikaya uzatılması ile verimde önemsiz dereceden düşüşler gözlemlenmiştir. Bu durum uzun oksidasyon süresi ile pasif tabakanın kısmen yeniden oluşma olasılığını ifade etmektedir. PS varlığında ZVAl'ın yüzey korozyon mekanizması incelendiğinde, PS'nin oksitleyici etkisi ile korozyonun hızlandığı fakat aynı zamanda korozyon ürünleri olan Al-(hidro)oksit'in çökmesi sonucu sekonder pasif tabakanın oluştuğu ve bu durumun ZVAl reaktivitesini azalttığı ifade edilmiştir (Ren ve ark., 2019).

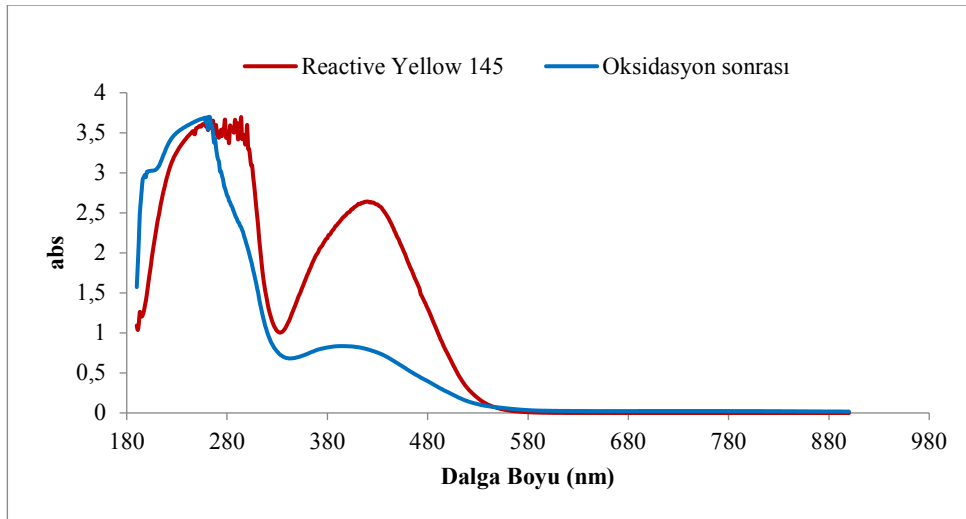
Şekil 3b' de pH 3, PS 5 g/L sabit durumda, farklı oksidasyon sürelerinde ZVAl dozuna karşı boya giderim veriminin değişimi verilmiştir. ZVAl dozu 0,4 g/L'den 0,8 g/L'ye artması ile renk giderim verimi en yüksek seviyeye ulaşmıştır. 1,6 g/L dozunda ise verimde önemsiz ölçüde azalma gözlenmiştir. Bu eğilim tüm oksidasyon sürelerinde belirlenmiş olup, 60 dakika oksidasyon süresinde verim maksimum seviyelerde kalmıştır. Şekil 3c'de PS 5 g/L, ZVAl 0,4 g/L sabit şartlarda, pH değişimine karşı farklı oksidasyon sürelerindeki renk giderim verimi gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, asidik ve bazik koşullarda, 60 dakika oksidasyon süresinde verim yüksek seviyelerde kalmıştır.



Şekil 3. Oksidasyon prosesini etkileyen parametreler arasındaki etkileşim

3.2. UV-Görünür Absorpsiyon Spektrumundaki Değişim

Ham boya çözeltisinin ve optimum proses şartlarında okside olmuş boya çözeltisinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu Şekil 4'te verilmiştir. 419 nm ve 294 nm dalga boyundaki absorpsiyon piklerinin sırası ile $-N=N-$ bağları ve aromatik halkaların varlığını gösterdiği tahmin edilmektedir (Xie ve ark., 2020; Yang ve ark., 2017). Oksidasyon sonucunda 419 nm'deki absorpsiyon piki azalmış %70 dolaylarında düşmüştür, bu kromoforik grubun, oksidasyon süresince kırıldığını göstermektedir. UV bölgesindeki adsorpsiyon pikinin dalga boyunda değişimler gözlenmiştir. Bu oksidasyon sonucunda farklı dalga boylarında absorpsiyon piki veren aromatik bileşiklerin oluşma olasılığını göstermektedir. UV bölgesindeki piklerin yer değişimi, aromatik halkalardaki elektron absorpsiyon geçişlerindeki değişimlerden kaynaklandığı ifade edilmektedir (Xie ve ark., 2020).



Şekil 4. Ham ve okside olmuş Reactive Yellow 145'in UV-Görünür bölge spektrumu

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada tekstil sektöründe kullanılan Reactive Yellow 145'in ZVAI ile aktive edilen persülfatın oluşturduğu sülfat radikali ile oksidasyonu incelenmiştir. Oksidasyon proses şartları Taguchi Deneysel Tasarım yaklaşımı ile optimize edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

-60 dakika oksidasyon süresi, 0,8 g/L ZVAI dozu, pH 10 ve 15 g/L persülfat dozu optimum koşullarında Reactive Yellow 145 giderim verimi %76,19 olarak belirlenmiştir.

-Oksidasyonu etkileyen en önemli parametre pH olup, giderim verimine katkısı %80,06 seviyelerindedir.

- Spektral taramada oksidasyon süresince Reactive Yellow 145 yapısındaki azo bağlarının kırıldığı, farklı aromatik bileşiklerin oluştuğu tahmin edilmektedir.

-Bu çalışmada elde edilen verilerden, doğada bol miktarda bulunan, endüstride yan ürün olarak oluşan alüminyum metalinin ileri oksidasyon prosesinde aktivatör olarak kullanılabilmesi ispatlanmıştır. ZVAI kullanımı, persülfatın aktivasyonunda kullanılan ısı, UV ışınım veya Fe ilavesi gibi metotlara bir alternatif olarak önerilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi, BAP birimi tarafından FYL-2021-2621 nolu projesi ile desteklenmiştir. Yazarlar destek için teşekkür etmektedirler.

Yazarların Katkıları

NG çalışmanın orijinal ilk fikrini ortaya koyan kişi olup çalışmanın genel yürütücüsüdür. ŞD deneyleri gerçekleştirmiştir ve ED istatistiksel çözümlenmeleri gerçekleştirmiştir. Makalenin yazımı ED ve NG tarafından ortak olarak gerçekleştirilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Arıcı, E., ve Keleştemur, O., (2018). Tufal katkılı harçların basınç dayanımının taguchi metodu ile analizi. *Fırat üniversitesi mühendislik bilimleri dergisi*, 30(3), 145-151.
- Ajith, M. P., Aswathi, M., Priyadarshini, E., ve Rajamani, P. (2021). Recent innovations of nanotechnology in water treatment: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 342, 126000.
- Bokare, A. D., ve Choi, W., (2009). Zero-valent aluminum for oxidative degradation of aqueous organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 43(18), 7130–7135.
- Chkirida, S., Zari, N., Bouhfid, R., ve Qaiss, A. el kacem. (2021). Insight into the bionanocomposite applications on wastewater decontamination: Review. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102198.
- Dhawane, S. H., Kumar, T., ve Halder, G., (2016). Biodiesel synthesis from Hevea brasiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method. *Renewable Energy*, 89, 506–514.

- Dogan, M., Ozturk, T., Olmez-Hanci, T., ve Arslan-Alaton, I., (2016). Persulfate and hydrogen peroxide-activated degradation of bisphenol a with nano-scale zero-valent iron and aluminum. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 19(2), 266–275.
- Erdinç, A., ve Keleştemur, O. (2018). Tufal Katkılı Harçların Basınç Dayanımının Taguchi Metodu ile Analizi. *Fırat üniversitesi mühendislik bilimleri dergisi*, 30(3), 145–151.
- Gai, W. Z., Liu, W. H., Deng, Z. Y., ve Zhou, J. G. (2012). Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 13132–13140.
- Gupta, G. K., ve Mondal, M. K. (2019). Bio-energy generation from sagwan sawdust via pyrolysis: Product distributions, characterizations and optimization using response surface methodology. *Energy*, 170, 423–437.
- Jiang, Y., Yang, S., Liu, J., Ren, T., Zhang, Y., ve Sun, X., (2020). Degradation of hexabromocyclododecane (HBCD) by nanoscale zero-valent aluminum (nZVAL). *Chemosphere*, 244, 125536.
- Kavcı, E., Üniversitesi, K., Mimarlık Fakültesi, M., Mühendisliği Bölümü, K., ve Özet, T. (2021). Direct Red BWS tekstil boyası adsorpsiyonunun Taguchi L9 (3⁴) ortogonal deney tasarımı ile araştırılması Investigations of adsorption of Direct Red BWS textile dye using Taguchi L9(3 4) orthogonal experimental design. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 358–363.
- Khatri, J., Nidheesh, P. V., Anantha Singh, T. S., ve Suresh Kumar, M., (2018). Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 348, 67–73.
- Li, Y., Zhang, Y., Yang, S., Xue, Y., Liu, J., Wang, M., Liu, S., ve Chen, Y., (2021). Citrate ligand-enhanced microscale zero-valent aluminum corrosion for carbon tetrachloride degradation with high electron utilization efficiency. *Science of the Total Environment*, 783, 146999.
- Lin, K. Y. A., ve Lin, C. H. (2016). Simultaneous reductive and adsorptive removal of bromate from water using acid-washed zero-valent aluminum (ZVAL). *Chemical Engineering Journal*, 297, 19–25.
- Lin, K. Y. A., Lin, C. H., ve Yang, H. (2017). Enhanced bromate reduction using zero-valent aluminum mediated by oxalic acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 5085–5090.
- Mahmoud, A. S., Farag, R. S., Elshfai, M. M., Mohamed, L. A., & Ragheb, S. M., (2019). Nano Zero-Valent Aluminum (nZVAL) Preparation, Characterization, and Application for the Removal of Soluble Organic Matter with Artificial Intelligence, Isotherm Study, and Kinetic Analysis. *Air, Soil and Water Research*, 12, 1178622119878707.
- Nidheesh, P. V., Khatri, J., Anantha Singh, T. S., Gandhimathi, R., ve Ramesh, S. T., (2018). Review of zero-valent aluminium based water and wastewater treatment methods. *Chemosphere*, 200, 621–631.
- Rathi, B. S., Kumar, P. S., ve Vo, D. V. N. (2021). Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 797, 149134.
- Ren, T., Yang, S., Jiang, Y., Sun, X., & Zhang, Y. (2018). Enhancing surface corrosion of zero-valent aluminum (ZVAL) and electron transfer process for the degradation of trichloroethylene with the presence of persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 348, 350–360.
- Ren, T., Yang, S., Wu, S., Wang, M., ve Xue, Y., (2019). High-energy ball milling enhancing the reactivity of microscale zero-valent aluminum toward the activation of persulfate and the degradation of trichloroethylene. *Chemical Engineering Journal*, 374, 100–111.
- Ren, T., Zhang, Y., Liu, J., Zhang, Y., ve Yang, S., (2020). Ethanol-assisted mechanical activation of zero-valent aluminum for fast and highly efficient removal of Cr(VI). *Applied Surface Science*, 533, 147543.
- Ross PJ. (1996). *Taguchi Techniques for Quality Engineering*. Singapore: McGraw Hill Professional Editions, New York, United States.
- Shen, W., Kang, H., ve Ai, Z., (2018). Comparison of aerobic atrazine degradation with zero valent aluminum and zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 408–414.
- Sohrabi, M. R., Khavaran, A., Shariati, S., ve Shariati, S., (2017). Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3523–S3531.
- Sridevi, M., Nirmala, C., Jawahar, N., Arthi, G., Vallinayagam, S., ve Sharma, V. K. (2021). Role of nanomaterial's as adsorbent for heterogeneous reaction in waste water treatment. *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130596.
- Xie, S., Yang, Y., Gai, W. Z., ve Deng, Z. Y., (2020). Oxide modified aluminum for removal of methyl orange and methyl blue in aqueous solution. *RSC Advances*, 11(2), 867–875.

- Yang, S., Zheng, D., Ren, T., Zhang, Y., ve Xin, J., (2017). Zero-valent aluminum for reductive removal of aqueous pollutants over a wide pH range: Performance and mechanism especially at near-neutral pH. *Water Research*, 123, 704–714.
- Zhang, H., Cao, B., Liu, W., Lin, K., ve Feng, J., (2012). Oxidative removal of acetaminophen using zero valent aluminum-acid system: Efficacy, influencing factors, and reaction mechanism. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 314–319.

Dolgu ile İyileştirilen Zeminlerde Dolgu ve Temel Parametrelerinin Taşıma Gücüne Etkilerinin Araştırılması

Bahadır OK^{1*}, Talha SARICI², Murteda ÜNVERDİ³, Hüseyin ÇOLAKOĞLU⁴

Öz

Tabakalı zeminlerin nihai taşıma kapasitesinin belirlenmesine yönelik birçok teorik yaklaşım ortaya konulsa da zeminlerin karmaşık yapılarını basitleştirmek için yapılan kabuller özellikle tabakalı zeminlerin taşıma kapasitelerinin doğru olarak belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, zeminlerin davranışının belirlenmesinde sonlu eleman yöntemi kullanılması son yıllarda popülerleşmektedir. Bu çalışma kapsamında, sonlu elemanlar yöntemini kullanan Plaxis programı kullanılarak tabakalı zeminlere oturan dairesel bir temelin gerilme-şekil değiştirme davranışları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Tabakalı zeminler, arazide yapılmış bir gurup plaka yükleme deneyi dikkate alınarak, alt kısımda kohezyonlu zayıf bir zemin ve üst kısımda ise dolgu olarak düşünülen kohezyonsuz farklı zeminlerden oluşturulmuştur. Plaxis ile yapılan sayısal analizler ile arazide yapılan deney sonuçları karşılaştırılarak modelin güvenilirliği kanıtlanmıştır. Model doğrulandıktan sonra, temel çapı, dolgu yüksekliği ve dolgunun mukavemeti gibi parametrelerin yük deformasyon davranışına etkisini belirlemek için parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışma sonuçlarındaki ölçek etkisi ortaya konmuştur. Analiz sonuçları tabakalı zeminlerin nihai taşıma kapasitelerini karşılaştırmak için boyutsuz taşıma kapasitesi oranları şeklinde sunulmuştur. Taşıma kapasitesi oranları incelendiğinde, temel çapı, dolgu kalınlığı ve dolgunun mukavemeti arttıkça taşıma kapasitesi oranının da arttığı belirlenmiştir. Örneğin, içsel sürtünme açısının artmasıyla kalın bir dolgunun taşıma kapasitesi oranında 3,37 kat artış elde edilmiştir. Bununla birlikte temel çapının küçülmesi ile birlikte dolgu kalınlığı ve dolgunun mukavemeti arttıkça ölçek etkisinin arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tabakalı zeminler, Dolgu ile zemin ıslahı, Sonlu elemanlar analizi, Plaka yükleme deneyi

Investigation of the Effects of Filling and Foundation Parameters on Bearing Capacity in Soil Improved by Filling

Abstract

Although many theoretical approaches have been put forward to determine the ultimate bearing capacity of layered soils, the assumptions made to simplify the complex structures of soils make it difficult to determine the bearing capacity of layered soils accurately. As a consequence, the use of the finite element method in determining the behavior of soils has become popular in recent years. In this study, the stress-strain behaviors of a circular foundation settling on layered soils were investigated in detail by using the Plaxis program, which uses the finite element method. Layered soils were formed from weak cohesive soil at the bottom and cohesionless soil (filling) at the top, taking into account a group of plate loading tests conducted in the field. The reliability of the model was proven by comparing the numerical analyzes made with the Plaxis and the results of the field experiments. After the model was validated, parametric studies were carried out to determine the effect of some parameters such as foundation diameter, the height of filling, and strength, on load-deformation behavior. In addition, the scale effect in the results of the study was revealed. The results of the analyses are presented as nondimensional bearing capacity ratios to compare the ultimate bearing capacities of layered soils. When the bearing capacity ratios were examined, an increase was noticed in the bearing capacity ratio as the foundation diameter, the height of filling, and the strength increased. For example, with the increase of the internal friction angle, an increase of 3.37 times at bearing capacity ratio was obtained for a thick filling. However, an increase was observed in the scale effect as the height of filling soil and the strength increased with the reduction of the foundation diameter.

Keywords: Layered soils, Filling, Soil improvement, Finite element analysis, Plate loading test.

^{1,3,4}Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, İnşaat Müh. Böl., Adana, Türkiye, bahadirok@atu.edu.tr
unverdi.murteda@gmail.com huseyincolakoglu.hc@gmail.com

²İnönü Üniversitesi, İnşaat Müh. Böl., Malatya, Türkiye, talha.sarici@inonu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-8333-5671>

²<https://orcid.org/0000-0001-8488-5851>

³<https://orcid.org/0000-0002-0893-7450>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-6804-0963>

1. Giriş

Yapıdan gelen yükleri zemine aktaran yapı elemanları temel olarak isimlendirilmektedir. Temelden gelen yüklere maruz kalan ve temel zemini olarak adlandırılan ortam ile temeller arasında kaçınılmaz bir etkileşim olmaktadır. Yüzeysel ve derin temeller olmak üzere genel olarak iki ana kısma ayrılan temel sistemlerinden uygun temel sistemini belirleyebilmek için temelin inşa edileceği temel zemininin özelliklerinin iyi bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Yüzeysel temel sistemleri, tekil, şerit ve radye temel sistemlerini kapsamaktadır. Ayrıca, bu temel sistemleri, yapıdan gelen yükleri daha çok yüzeye en yakın temel zeminine iletmektedirler. Yüzeysel temellerden biri olan tekil temellerin diğer yüzeysel temellere göre maliyetleri düşüktür ve inşa aşamaları nispeten daha kolaydır. Bu ve buna benzer sebeplerden dolayı kullanımını oldukça yaygındır. Ancak, taşıma gücü ve oturma koşullarını sağlayabilmek için genellikle orta ve iyi derecedeki zemin ortamlarına inşa edilen küçük ve orta boyuttaki yapılarda kullanılabilirler. Tekil temel sistemlerinde, her taşıyıcı elemanın altında tipik olarak bir tekil temel bulunmaktadır. Bununla birlikte, bir tekil temel üzerinde birden fazla taşıyıcı eleman (kolon, taşıyıcı duvar vb.) bulunması isteniyorsa tekil temelin bir boyutu arttırılabilir. Bu durumda oluşturulan temel sistemleri sürekli temel olarak isimlendirdiler. Bir diğer yüzeysel temel çeşidi olan radye temeller ise genellikle yapının tüm temas yüzeyini kuşatırlar. Diğer yüzeysel temellere göre inşa maliyeti yüksek ve yapım aşamaları daha zorlu olmasına karşın, taşıma gücü ve oturma koşullarını diğer temellere kıyasla daha iyi sağlarlar. Genellikle, bir yüzeysel temelin, bulunduğu yapının temas alanının yaklaşık olarak üçte birinden daha fazla alanı kaplaması planlanıyorsa, yüzeysel temel olarak radye temel tipini seçmek daha avantajlı olabilmektedir (Coduto ve ark., 2001; Murthy, 2002; Uzuner, 2016).

Temel ile temel zemini arasındaki etkileşimin iyi bir şekilde belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Bu etkileşimde, temel zemininin taşıma gücü ve oturma davranışı çeşitli yöntemler ile belirlenebilmektedir (Murthy, 2002). Bu amaçla geleneksel olarak çeşitli teorik yaklaşımlar ve deneysel çalışmalar kullanılsa dahi, günümüzde sonlu elemanlar yöntemi gibi sayısal metotlar gittikçe yaygın hale gelmektedir. Zeminin göçme olmaksızın teorik olarak taşıyabileceği maksimum basınç nihai taşıma kapasitesi olarak tanımlanmaktadır. Taşıma kapasitesini bulmak amacıyla güvenilir bir yöntem belirlemek için çeşitli çözümler, kapsamlı bir şekilde uygulanmalıdır. Nihai taşıma kapasitesini teorik olarak hesaplayabilmek için Terzaghi (Terzaghi ve ark., 1943), Hansen (Hansen, 1970) ve Meyerhof (Meyerhof, 1963) gibi geleneksel hesaplama yöntemleri önerilmektedir. Bu ve buna benzer geleneksel taşıma gücü teorileri, homojen zemin ortamlarının nihai taşıma kapasitesi hesaplamaları için uygundur. Ancak zemin özelliklerinin derinlikle değiştiği ya da farklı zemin tiplerinin bulunduğu tabakalı zemin durumlarında nihai taşıma kapasitesinin bu tarz geleneksel taşıma gücü teorileri ile hesaplanması uygun olmayacaktır (Coduto ve ark., 2001; Murthy, 2002). Bu

durumun nedeni olarak potansiyel yenilme yüzeylerinin zemin yüzeyinin önemli bir uzaklığına kadar uzanarak farklı özellikteki zeminler tarafından karşılanmaya çalışılmasıdır.

En yaygın homojen olmayan zemin türü olarak, farklı özelliklerde ve yaklaşık olarak sabit kalınlıkta olan farklı zemin tabakalarının oluşturduğu zemin ortamları kabul edilebilir. Bu durumdaki problemleri çözebilmek için dikkate alınabilecek en basit iki durum vardır. Bu iki durumda, iki farklı karakteristik özellikteki iki farklı katmanlı bir zemin profili olabilir. Bu durumların ilkinde üstteki katman alttaki katmandan nihai taşıma kapasitesi olarak daha zayıfken, ikincisinde daha güçlüdür. Tabakalı bir zemin ortamında inşa edilen yüzeysel bir temelin nihai taşıma kapasitesi hesaplanırken dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Bunlar; yüzeysel temelin derinliği ve çeşidi, zemin tabakalarının kalınlığı ve mukavemeti gibi parametrelerdir. Tabakalı zemin ortamlarının nihai taşıma kapasitesi hesaplanırken çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlar; arazi deneyleri yöntemleri, laboratuvarında model yükleme deneyleri yöntemleri, mevcut farklı zeminlerin mukavemet parametrelerinin ağırlıklı ortalama değerleri ile hesaplama yöntemi, limit denge yöntemleri, limit analiz yaklaşımları, sonlu elemanlar yöntemi, vb. (Florkiewicz, 1989; Michalowski ve Shi, 1995; Frydman ve Burd, 1997; Dewaikar ve Mohapatra, 2003; Silvestri, 2003; Shiau ve ark., 2003). Tabakalı zeminler üzerine inşa edilen temellerde temel ile zemin arasındaki etkileşim literatürde farklı şekillerde araştırılmıştır. Kohezyonlu zemin üzerinde kohezyonsuz zemin ya da kohezyonsuz zemin üzerinde kohezyonlu zemin bulunduğu tabakalı zemin ortamları ile ilgili Meyerhof (1974), Kenny ve Andrawes (1997), Mustafa ve Elsharief (2020) çalışmalar gerçekleştirmiştir. Hanna (1981, 1982) iki farklı kum tabakası üzerine inşa edilmiş temellerin, taşıma gücünün belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirmiştir.

Son yıllarda, geoteknik mühendisliği problemlerinin çözümünde, sonlu elemanlar yöntemi giderek artan bir şekilde tercih edilmektedir. Zeminin karmaşık davranışı, bazı durumlarda, sadece hazır denklemlerle ve/veya arazi/laboratuvar deneylerinden elde edilen veriler ile belirlenemeyebilmektedir. Bundan dolayı, sonlu elemanlar yöntemi kullanarak uygun bir şekilde oluşturulan sayısal modeller ile zeminlerin gerilme-şekil değiştirme davranışı, doğru bir şekilde hesaplanabilmektedir. Zemin ortamının daha küçük sonlu elemanlara ayrıştırıldığı sonlu elemanlar yöntemi, son yıllarda geoteknik modellemeler için önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemde, modellerdeki malzemelerin doğrusalsızlığı, karışık sınır koşulları ve karmaşık geometriler de dikkate alınmaktadır (Nujid ve Taha, 2014). Geoteknik alanında yapılan bilimsel araştırmalarda, deneysel ve sayısal çalışmalar birbirlerini tamamlayabilmektedir. Sonlu eleman yöntemi ile yapılan sayısal çalışmaların deneysel çalışmalara göre çeşitli avantajları vardır. Örneğin, sayısal analizlerde çeşitli parametreler kolaylıkla değiştirilebilir ve problem genelindeki gerilme ve deformasyon detayları rahatlıkla incelenebilir. Bu incelemeyi bir deneysel çalışmada yapmak son derece zordur. Özellikle, tabakalı zemin ortamlarında zeminin davranışını sonlu elemanlar yöntemi

ile araştırmak işleri kolaylaştıracaktır (Ramadan ve Hussien, 2015). Ancak, sonlu elemanlar yöntemi ile yapılan modellemelerde dikkat edilecek en önemli husus, oluşturulan modelin, zemin ortamının özelliklerini ve bulunduğu koşulları çok iyi temsil etmesidir.

Literatürde yapılan çalışmalarda tabakalı zeminler incelenirken genellikle üç temel konu üzerinde durulmuştur. Bunlar; tabakalı zeminlerin taşıma gücünün belirlenmesi, zayıf zeminlerin güçlendirilmesi ve ölçek etkisidir (Ochiai ve ark., 1996; Fukushima ve ark., 2005; Ornek ve ark., 2012; Mosallanezhad ve Moayedi, 2017). Mosallanezhad ve Moayedi (2017) yaptıkları çalışmada model deneysel çalışmalar ve sonlu elemanlar analizleri ile tabakalı zemin ortamının taşıma gücünü belirlemeye yönelik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca yaptıkları araştırma kapsamında limit denge metodunu da kullanmışlardır. Sonlu elemanlar analizini gerçekleştirirken Plaxis paket programını kullanmışlardır. alışmalarında, zeminin tabaka kalınlığı ve özelliği, uygulanan gerilme ve tasarım analizi türü gibi parametrelerin zeminin taşıma kapasitesini etkileyebileceğini belirtmişlerdir. Geleneksel yöntemler ile zeminin nihai taşıma kapasitesinin belirlenmesi üzerine birçok araştırma yapılmış olsa da elde edilen sonuçların bazen güvenilir olamayabileceğini belirtmişlerdir. Bunun nedeni olarak, geleneksel teorilerin taşıyıcı zemin katmanını sonsuz ve homojen bir katman olarak basitleştirmesi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Plaxis paket programı ile yaptıkları analizlerin tutarlı ve güvenilir olduklarını bildirmişlerdir. Ornek ve ark. (2012) granüler dolgu tabakası ile güçlendirilmiş kil zemin üzerinde bulunan dairesel temelin taşıma gücünü arazi ortamında deneysel çalışmalar ve Plaxis paket programı yardımıyla sayısal analizler yaparak belirlemişlerdir. Ayrıca çalışmalarının temel hedefinin ölçek etkisini araştırmak olduğunu belirtmişlerdir. alışmalarında, deneysel çalışmalar ile sayısal analizleri mukayese ederek oluşturdukları sonlu elemanlar modelinin geçerli olduğunu kanıtlamışlardır. Yaptıkları çalışmanın sonucunda, granüler dolgu tabakasının dairesel temellerin taşıma kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Gerçekleştirdikleri arazi deneyleri ve sayısal çalışmalar ışığında, granüler dolgu bulunan kil zemin formasyonun taşıma kapasitesi oranının, temel çapının artmasıyla arttığını ifade etmişlerdir. İlave olarak, kil zemin üzerine oturan dairesel temelin önemli bir ölçek etkisinin olmadığını bildirmişlerdir. Dash ve ark. (2003), yumuşak kil zemin üzerinde yer alan granüler dolgunun davranışını incelemek için laboratuvarda model deneyler gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca granüler dolgunun güçlendirilmesi etkisini de araştırmışlardır. Granüler dolgu tabakasının kalınlığının artması ile yük taşıma kapasitesinde artış olduğunu belirtmişlerdir. Singh ve Roy (2021) yaptıkları çalışmada dikey ve eğimli bir yüklemeye maruz kalan tabakalı bir zemin üzerinde duran dairesel bir temelin davranışını incelemişlerdir. Bunun için, çalışmalarında, Plaxis paket programını kullanmışlardır. Yaptıkları parametrik çalışmalarda, üstte bulunan tabakanın kalınlığının ve her iki tabakanın içsel sürtünme açısının etkisini incelemişlerdir. Plaxis paket programından elde ettikleri sonuçların literatürden elde edilen verilerle uyumlu olduğunu

belirtmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, üstteki tabaka kalınlığı ve içsel sürtünme açısı değeri arttıkça taşıma kapasitesinin arttığını bildirmişlerdir. Demir ve ark. (2009), zayıf bir kil zemininde inşa edilmiş granül dolgu üzerinde bulunan dairesel temellerin taşıma kapasitesinin ve oturma davranışını belirlemek için laboratuvarında model testler yapmışlardır. Bununla birlikte dolgunun güçlendirilmesi durumunu da araştırmışlardır. Ayrıca, Plaxis paket programı kullanarak sayısal analizler gerçekleştirmişlerdir. Deneysel sonuçların sayısal analizler ile uyumlu olduğunu, granüler dolgunun taşıma kapasitesini artırdığını ve dolgu kalınlığı arttıkça taşıma kapasitesinin arttığını söylemişlerdir. Ibrahim (2016) çalışmasında, arazide plaka yükleme deneyleri ve Plaxis paket programı kullanarak sayısal analizler gerçekleştirmişlerdir. Yaptığı çalışmada, nihai taşıma kapasitesinin, granüler zeminin içsel sürtünme açısı, granüler zeminin tabaka kalınlığı ve temelin derinliği ile doğru orantılı ancak temel çapı ile ters orantılı olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, arazide yaptığı plaka yükleme deneyleri ile sayısal analizlerin birbiri ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir.

Literatür incelendiğinde, farklı özelliklerdeki tabakalı zeminlerin ve granüler dolgu ile ıslah edilmiş zemin ortamlarının gerilme-şekil değiştirme davranışlarının incelenmesinde, Plaxis paket programının etkin bir şekilde kullanıldığı ve bu program yardımıyla yapılan analizlerden güvenilir sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu çalışmanın temel amacı, Plaxis paket programı kullanılarak, kohezyonlu bir zemin üzerinde bulunan kohezyonsuz bir zeminin (dolgunun) oluşturduğu tabakalı bir zemin ortamına yerleştirilmiş dairesel bir temelin, gerilme-şekil değiştirme davranışının belirlenmesidir. Bu çalışma kapsamında literatürde bulunan, arazide yapılmış plaka yükleme deney sonuçları, Plaxis paket programı yardımıyla modellenmiştir. Arazi çalışmalarında, alt kısımda kohezyonlu ve üst kısımda ise kohezyonsuz zeminden oluşan tabakalı bir zemin ortamı üzerinde plaka yükleme deneyleri yapılmıştır. Oluşturulan sonlu elemanlar modeli arazide yapılmış plaka yükleme deney sonuçları ile karşılaştırılmış, bunun neticesinde modelin güvenilir sonuçlar verdiği görülmüştür. Daha sonra, Plaxis yardımıyla oluşturulan bu model kullanılarak parametrik çalışmalar yapılmıştır. Parametrik çalışmalarda, temel çapı ile dolgunun mukavemet özelliklerinin ve yüksekliğinin gerilme-şekil değiştirme davranışına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu parametrelerin ölçek etkisi üzerindeki etkileri de incelenmiştir.

2. Sonlu Elemanlar Analizi (FEM)

Sayısal analiz yöntemleri içerisinde yer alan sonlu elemanlar yöntemi geoteknik mühendisliğinde en iyi sistematığe ve en iyi etkinliğe sahip olarak kullanılan bir yöntemdir. Sonlu elemanlar yöntemi, sürekli sistemlerin matematiksel olarak tanımlanması ile oluşan bir çözüm yöntemidir. Belirlenen bölgenin, eleman adı verilen alt bölgelere ayrılması ve bu alt bölgelerin yani

elemanların düğüm noktaları (node) ile ilişkilendirilerek çözüm bölgesini sonlu elemanlar ağına dönüştürmesi (mesh), sonlu elemanlar yöntemini diğer sayısal yöntemlerden ayıran en önemli özelliğidir. Bu özelliği sayesinde karmaşık geometriye ve farklı malzemelere sahip bölgeler modellenabilmektedir. Sonlu elemanlar yönteminde tek bir eleman için oluşturulan denklem bütün sistem için kullanılabilir (Zienkiewicz, 1977). Sonlu elemanlar yöntemi, yükleme sırasında ve nihai durumda deformasyon şekillerini ve gerilme dağılımını belirlemek açısından özellikle yararlı olabilir. Bu sebeplerle sonlu elemanlar yöntemi sığ temelleri ve çevreleyen zemin davranışını belirlemek açısından oldukça uygundur (Ornek ve ark., 2012).

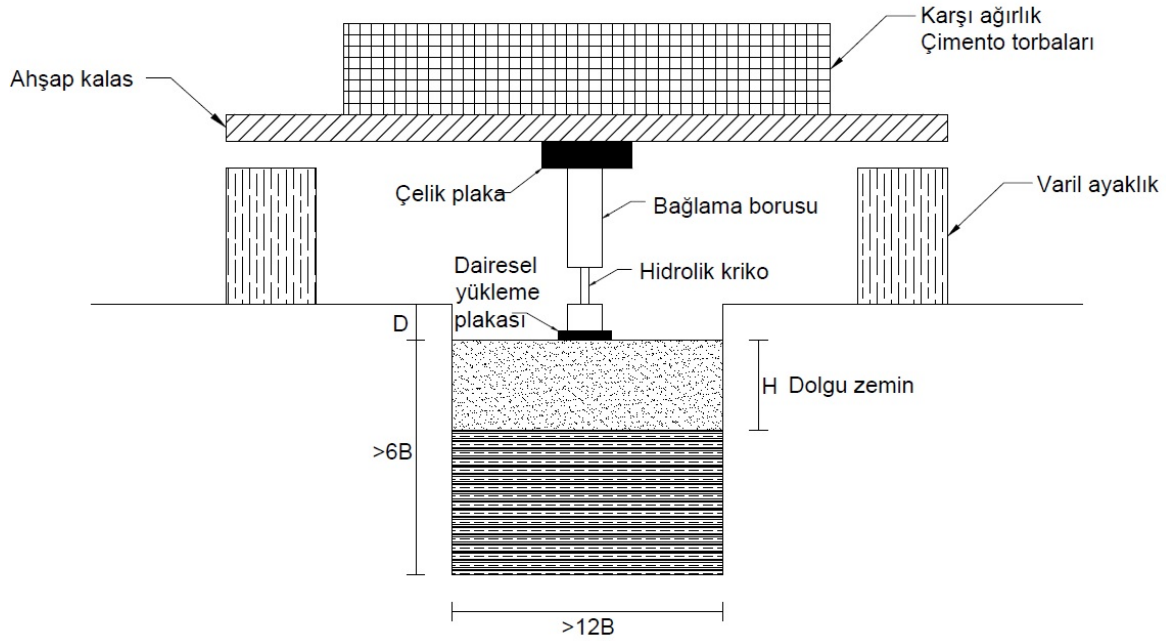
Geoteknik mühendisliğinde gerçeğe yakın sonuçlar elde edilebildiği için tercih edilen sonlu elemanlar yöntemini esas alan birçok paket program geliştirilmiştir. Bu çalışmada sonlu elemanlar yöntemi ile geoteknik mühendisliğindeki stabilite ve deformasyon problemlerinin analiz edilebilmesi için tasarlanmış olan Plaxis 2D V8.6 programıyla analizler yapılmıştır (Brinkgreve ve ark., 2004).

Temelin ve zeminin yarısının analiz edildiği problemi temsil etmek için aksel simetrik model seçilmiştir. Çalışmadaki bütün zeminlerin davranışlarını modellemek için Mohr-Coulomb teorisi kullanılmıştır. Özellikle göçme anındaki gerilme durumları belirli kayma mukavemeti parametreleri yardımı ile Mohr-Coulomb göçme kriteri kullanılarak iyi bir şekilde belirlenebileceği bildirilmektedir (Ornek ve ark., 2012). Granüler zemin için drenajlı bir koşul seçilirken, doymuş yumuşak zemini temsil etmek için drenajsız bir yükleme seçilmiştir. Rijit elastik temel kabulü yapılmıştır. Modelin sınır koşullarında, alt sınır yer değiştirmelere iki yönde de izin vermemektedir. Sağ ve sol kenarlar yatay yer değiştirmelere izin vermemektedir. Zemin ortamı, 15 düğümlü üçgen elemanlar kullanılarak modellenmiştir.

3. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında mevcut kohezyonlu bir zemin üzerine kohezyonsuz bir dolgu tabakası yerleştirildiğinde oluşan tabakalı zeminin gerilme-şekil değiştirme davranışı ve nihai taşıma gücü üzerine farklı parametrelerin etkisinin detaylı incelenebilmesi için sonlu elemanlar yöntemi kullanan Plaxis programında modellemeler ve analizler gerçekleştirilmiştir. Belirtilen şekilde tabakalı zemin için farklı parametrelerin etkisi araştırılabilmesi literatürdeki Ibrahim (2016)'in çalışması baz alınarak ağ (mesh) analizi ve doğrulama gerçekleştirilmiştir. Ibrahim (2016) çalışmasında arazide mevcut bir zayıf zemin üzerine dolgu tabakası yerleştirmiş ve 0.2 m çaplı bir plaka ile yükleme deneyi gerçekleştirmiştir. Deneylerde farklı içsel sürtünme açısına sahip iki farklı dolgu tabakası kullanmıştır. Ayrıca deneyleri dört farklı dolgu kalınlığı (H) için tekrarlamıştır. Buna rağmen deneylerde plaka çapını (B) sabit tutmuştur. Ibrahim (2016)'in arazi deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'deki D deney düzeneğinin gömülme derinliğini göstermekle birlikte arazide

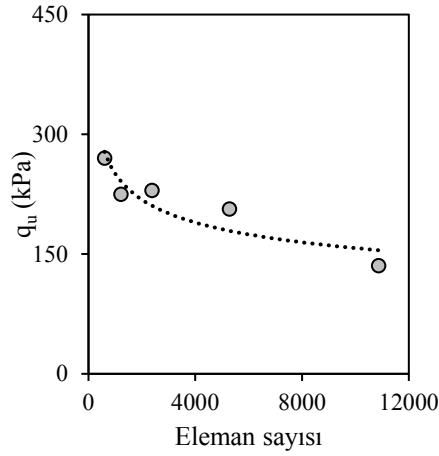
deney yapılan kısmın genişliği $12B$ 'den fazla olduğu için deney düzeneğine bir etkisi olmayacağı düşünülmektedir.



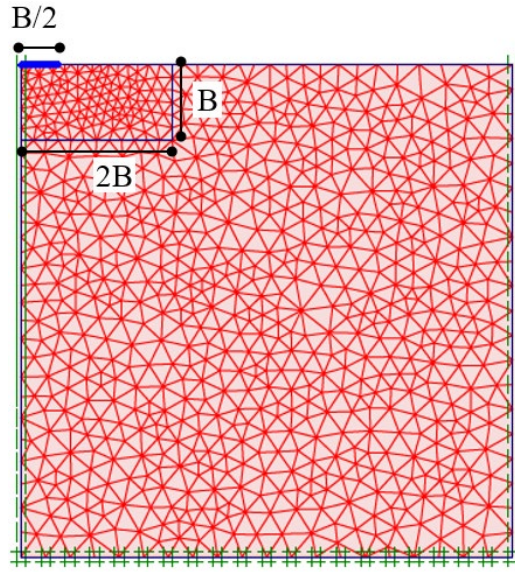
Şekil 1. Arazi deney düzeneği (Ibrahim, 2016).

3.1. Ağ (Mesh) Analizi

Plaxis programı modelleme alanını birbirine uyumlu yapısal elemanlara bölerek otomatik olarak ağ oluşturabilmektedir. Programda çok kabadan (coarse) oldukça inceye (very fine) kadar ağ oluşturmak mümkünken bölgesel ağ sıkılaştırmaları da yapılabilmektedir (Ornek ve ark., 2012). Bu çalışma kapsamında yapılacak nümerik analizler için Ibrahim (2016)'in çalışmasındaki yumuşak kil zemin üzerine yapılan yüklemeler temel alınarak oluşturulan farklı ağlara sahip modeller üzerinde analiz yapılarak bir ağ analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde 603 eleman sayısına sahip ağdan, $B/2$ çapındaki temelin altında $2B$ genişlik ve B derinlikteki (zemin içinde oluşacak gerilmelerin yüksek olacağı bölge) kısımda ağ sıkılaştırması yapılarak oluşturulan oldukça sıkı 10869 elemana sahip ağa kadar farklı ağlar oluşturulmuştur. Yumuşak kil zemin için Mohr Column zemin modeli kullanılmıştır. Zeminin kohezyonu 21 kPa doğal birim hacim ağırlığı 20 kN/m^3 , elastisite modülü 4000 kPa ve poisson oranı 0.5 'tir (Ibrahim, 2016). Ağ analizinden elde edilen sonuç Şekil 2'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre Şekil 3'te gösterildiği gibi ağ sıkılaştırması yapılarak oluşturulan durumdaki sonuçların yeterince hassas olduğu kanaatine varılmış ve sonraki çalışmalar bu ağ düzeni ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Ağ (mesh) etkisi araştırması.

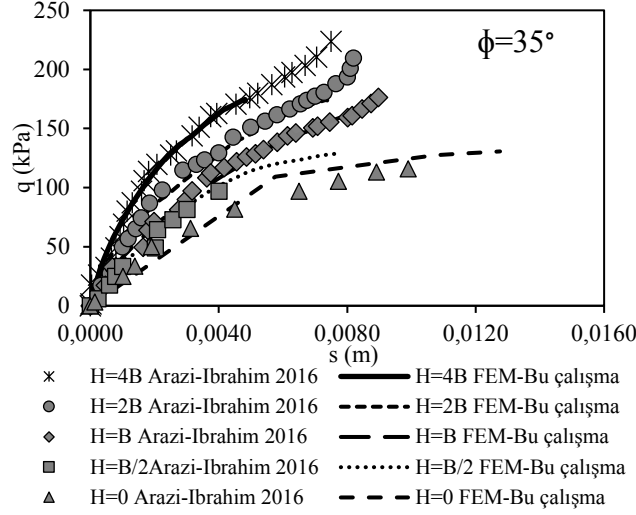


Şekil 3. Tipik sıklaştırılmış ağ (mesh) görünümü.

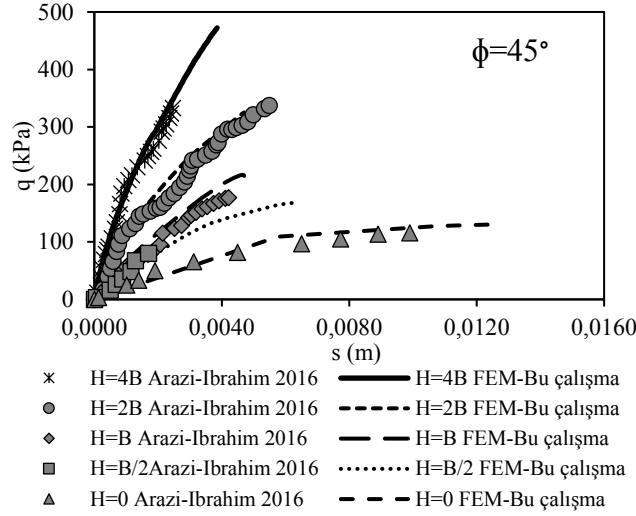
3.2. Nümerik Modelin Doğrulanması

Modellemede elde edilecek sonuçların güvenilirliğinin belirlenmesi için Ibrahim (2016)'ın çalışmasında gerçekleştirdiği arazi deneyleri modellenmiş ve arazi deney sonuçları ile analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Ibrahim (2016) çalışmasında yumuşak kil zemin üzerine doğrudan (dolgusuz) ve B yüklem plakası çapı olmak üzere B/2, B, 2B ve 4B kalınlıklarda dolgulu arazi yüklem deneyleri gerçekleştirmiştir. Bu deneylerde içsel sürtünme açısı 35° ve 45° olmak üzere iki farklı dayanıma sahip dolgu kullanmıştır. Doğrulama çalışması için yapılan analizlerde yumuşak kil zemin için ağ analizinde ifade edilen zemin modeli ve parametreler kullanılmıştır. Dolgular için Mohr Colum zemin modeli kullanılmıştır. İçsel sürtünme açısı 35° olan dolgu dilatasyon açısı 5°, birim hacim ağırlık 19 kN/m³, elastisite modülü 20000 ve poisson oranı 0.30'dur. İçsel sürtünme açısı 45° olan dolgu dilatasyon açısı 15°, birim hacim ağırlık 22 kN/m³, elastisite modülü 50000 ve poisson oranı 0.29'dur (Ibrahim, 2016). Analiz ve arazi deneylerinin karşılaştırması basınca (q) karşılık

oturma (s) cinsinden içsel sürtünme açısı 35° olan dolgu için Şekil 4'te içsel sürtünme açısı 45° olan dolgu için Şekil 5'te verilmiştir. Arazi deneyleri ve analiz sonuçları karşılaştırıldığında analiz sonuçlarının arazi deney sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.



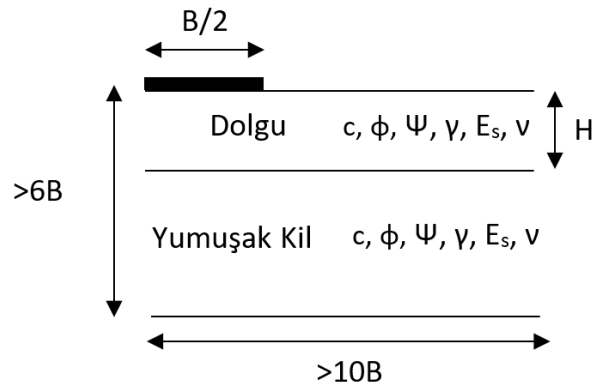
Şekil 4. Arazi deneyleri ve analizlerin karşılaştırılması ($\phi=35^\circ$).



Şekil 5. Arazi deneyleri ve analizlerin karşılaştırılması ($\phi=45^\circ$).

3.3. Parametrik Çalışma

Çalışma kapsamında yumuşak kil zemin üzerine dolgu yerleştirildiği tabakalı zemin durumunda temel çapı, dolgu yüksekliği ve dolgunun mukavemeti gibi parametrelerin yük deformasyon davranışına ve taşıma gücüne etkilerinin belirlenebilmesi için Plaxis programında modeller yapılmıştır. Analizlerin şematik çizimi Şekil 6'da sunulmuştur. Ayrıca çalışma için gerçekleştirilen 65 analiz Tablo 1'de özetlenmiştir.



Şekil 6. Analizlerin Şematik Çizimi.

Tablo 1. Analizler.

Seriler	Dolgu Durumu	Dolgu İçsel Sürtünme Açısı	Dolgu Kalınlığı (H)	Temel Çapı (B)
Seri I	Yok	-	-	B=1.6m, 3.2m, 6.4m, 10m, 20m
Seri II	Var	35°, 43°, 45°	H/B=0.5, 1.0, 2.0, 4.0	B=1.6m, 3.2m, 6.4m, 10m, 20m

Analizlerde kullanılan yumuşak kil zemin (İbrahim, 2016) ve dolgu zeminlerin parametreleri (İbrahim, 2016; Ornek ve ark., 2012) literatürdeki arazi deneyleri yapılan çalışmalardan alınmıştır. Zemin parametreleri ve zemin modelleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Analiz parametreleri.

	Eleman Tipi	Model	c (kPa)	ϕ (°)	Ψ (°)	γ (kN/m ³)	E_s (kPa)	ν
Üst tabaka	Dolgu 1	Mohr Column	1	35	5	19	20000	0.30
	Dolgu 2	Mohr Column	1	43	13	21	42500	0.20
	Dolgu 3	Mohr Column	1	45	15	22	50000	0.29
Alt tabaka	Yumuşak kil zemin	Mohr Column	21	-	-	20	4000	0.50
Temel	Çelik	Elastik	-	-	-	-	2E+08	0.30

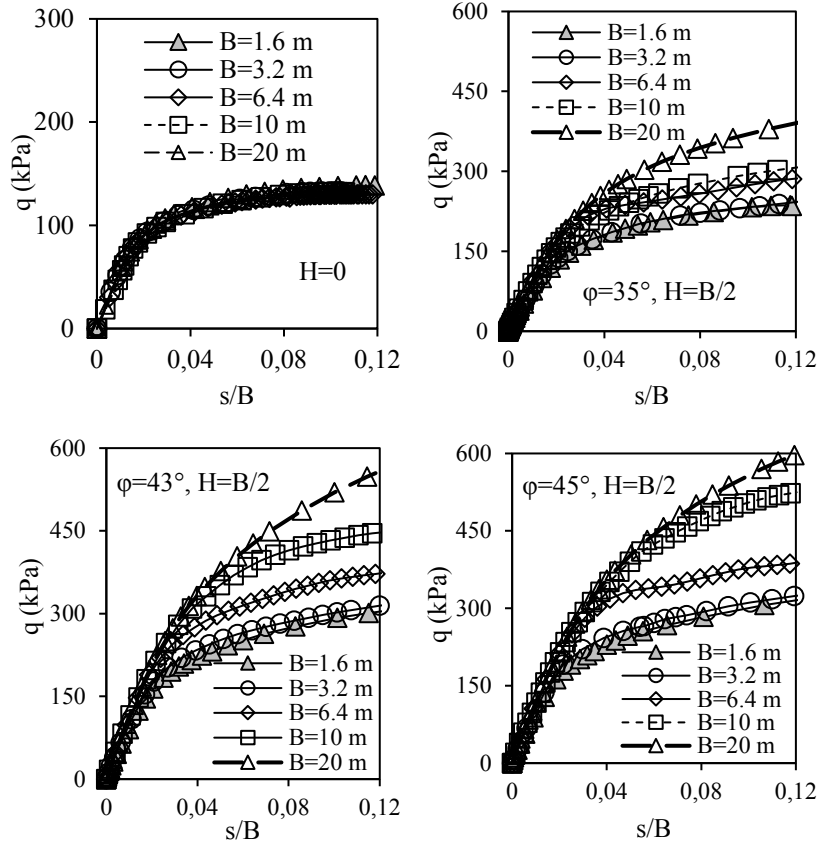
Analizler sonucunda, araştırılan parametrelerin taşıma gücüne etkileri Taşıma Kapasitesi Oranı (BCR) (Binquet ve Lee, 1975) ile ifade edilmiştir. BCR dolgu tabakası ile güçlendirilmiş durumda elde edilen taşıma gücü değerinin yumuşak kil zeminden elde edilen taşıma gücü değerine oranı şeklinde hesap edilmiştir. Analiz sonuçlarında 0.1B yöntemine göre temel çapının %10’u kadar ($s/B=\%10$) deplasman yapmasına karşılık gelen basınç değeri o analiz için nihai taşıma gücü (q_u) olarak kabul edilmiştir (Briaud ve Jeanjean, 1994).

4. Bulgular ve Tartışma

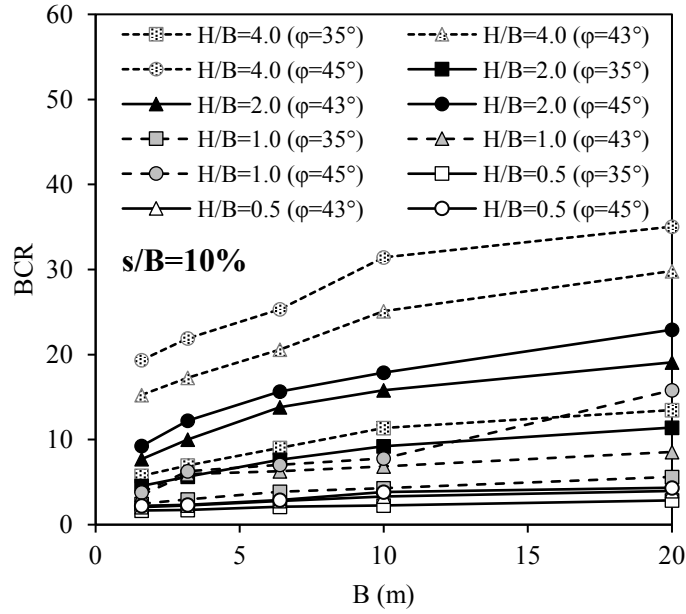
4.1. Temel Çapı

Dolgunsuz durumda temel çapının etkisi ve üç farklı dolgu malzemesi için B/2 kalınlığında dolgulu durumda temel çapının etkisi Şekil 7’de gösterilmiştir. Şekil 7’de görülebileceği gibi dolgunsuz durumda plaka çapının taşıma gücü üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Benzer sonucu başka araştırmacıların da bulması ile birlikte bu durum Terzaghi’nin (Terzaghi ve ark., 1943) taşıma gücü teorisine de uygundur (Ornek ve ark., 2012; Ibrahim, 2016). Ayrıca yine Şekil 7’de sunulduğu gibi, B/2 kalınlığında dolgulu durumlarda, temel çapı arttıkça taşıma gücü değerleri artmıştır.

Bütün dolgu kalınlıkları için temel çapı ve BCR değişimi Şekil 8’de verilmiştir. Burada dolgu içsel sürtünme açısı ve kalınlığı sabit tutulduğu bütün durumlar için temel çapındaki artışın BCR’yi arttırdığı görülmektedir. Ayrıca temel çapı artışı ile elde edilen BCR artışının dolgu kalınlığı ve içsel sürtünme açısı ile biraz daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Örneğin, dolgu kalınlığı 0.5B ve içsel sürtünme açısı 35° için temel çapı 1.6 m’den 20 m’ye yükseltildiğinde BCR değeri 1.71 katına çıkarken dolgu kalınlığı 4.0B ve içsel sürtünme açısı 45° için temel çapı 1.6 m’den 20 m’ye yükseltildiğinde BCR değeri 1.81 katına çıkmıştır.



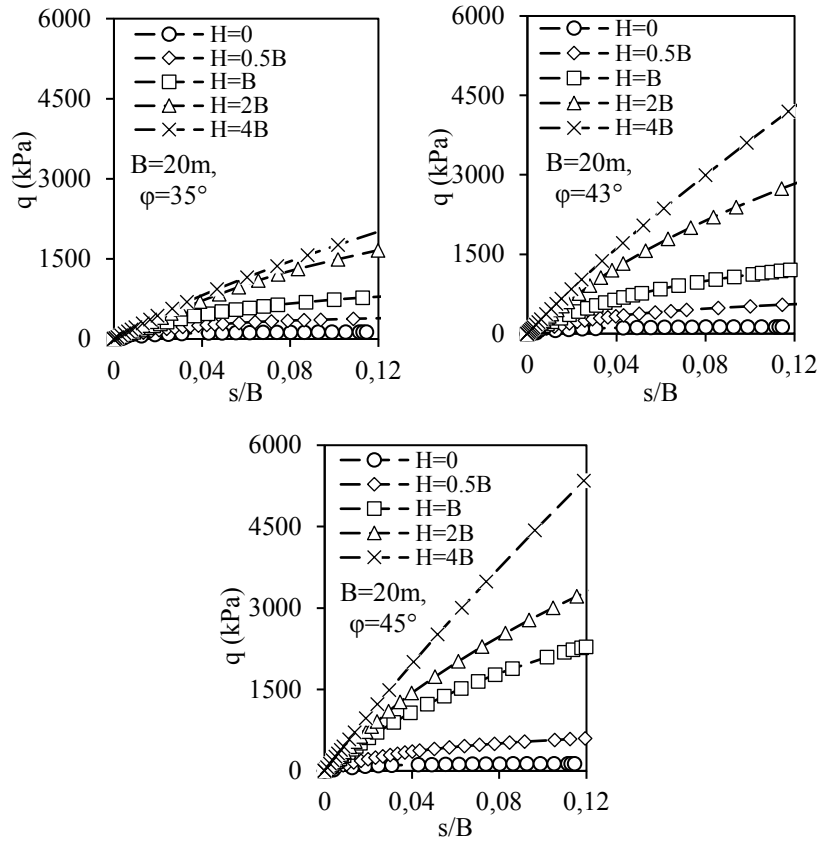
Şekil 7. Temel çapının etkisi.



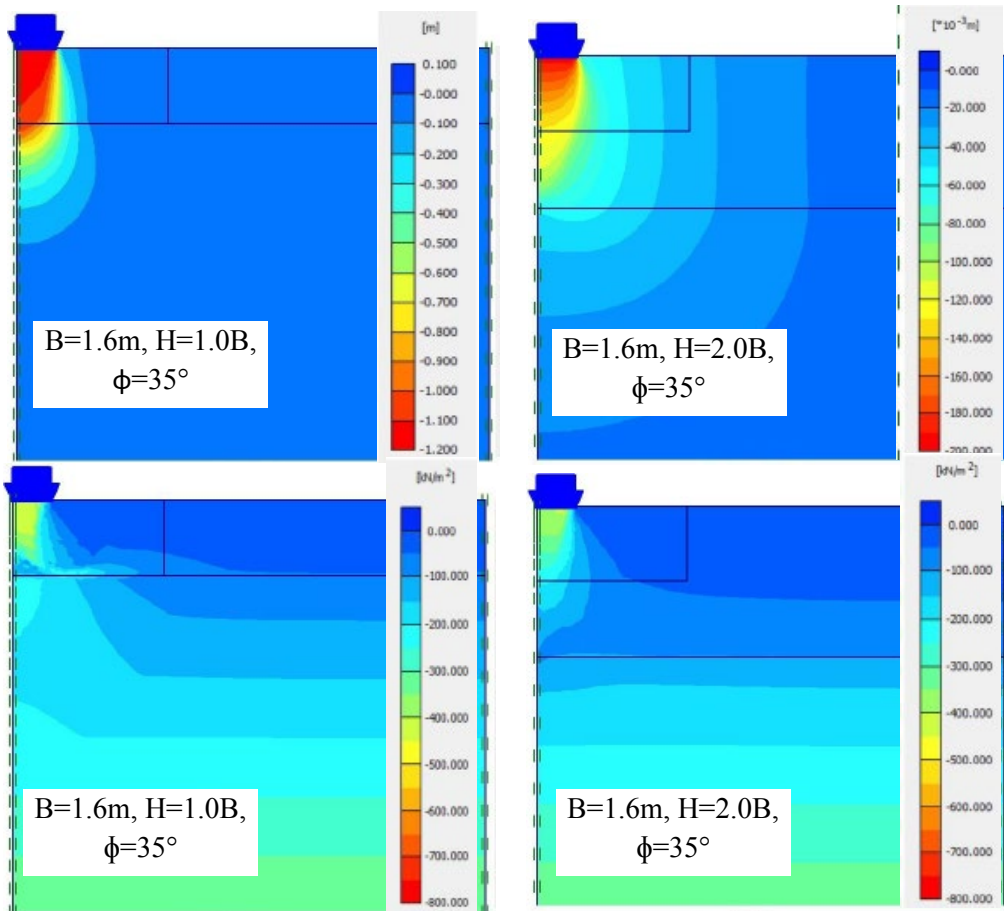
Şekil 8. Temel çapı ile BCR değişimi.

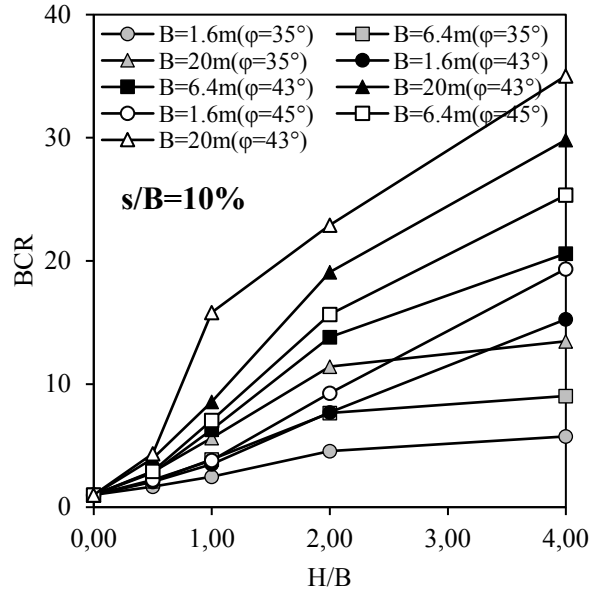
4.2. Dolgu Kalınlığı

Dolgu kalınlığı artışında elde edilen gerilme deformasyon davranışları Şekil 9’da sunulmuştur. Dolgu kalınlığındaki artış taşıma gücünü artırmıştır. Buradaki dolgu tabakası olan sağlam zeminin artması temel etki derinliğine girecek zayıf zemin kalınlığını azaltacağı için bu sonuç doğal olarak karşılanmaktadır. Bu durum Şekil 10’daki 1.6 m temel çapı için düşey deplasman ve gerilme değişiminde de görülebilir. Ayrıca tabakalı zeminlerde güçlü üst tabaka kalınlığının artması ile taşıma gücünün artması durumu Meyerhof (1974) ve Hanna (1982) yaklaşımları ile uyumludur. Şekil 11’de 1.6 m, 6.4 m ve 20 m temel çapları için farklı dolgu içsel sürtünme açılarına sahip dolgularda dolgu kalınlığı ile BCR değişimi gösterilmektedir. Dolgu içsel sürtünme açısı 35° iken dolgu kalınlığı 2.0B’den sonra üç temel çapı için de BCR’deki artış miktarı oldukça sınırlı kalırken, içsel sürtünme açısı 43° ve 45°’de dolgu kalınlığı 2.0B’den sonra bile üç temel çapı için de önemli artışlar elde edilmiştir.



Şekil 9. Dolgu kalınlığı etkisi.

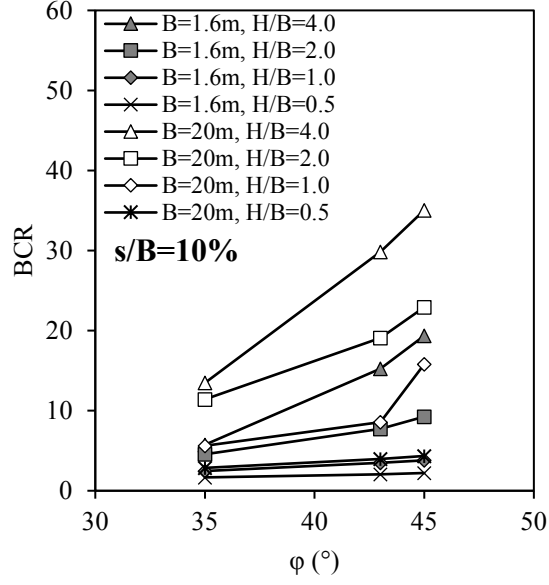
Şekil 10. Düşey deplasman ve gerilme kıyaslaması ($q=600$ kPa).



Şekil 11. Dolgu kalınlığı ile BCR değişimi.

4.3. Dolgu İçsel Sürtünme Açısı

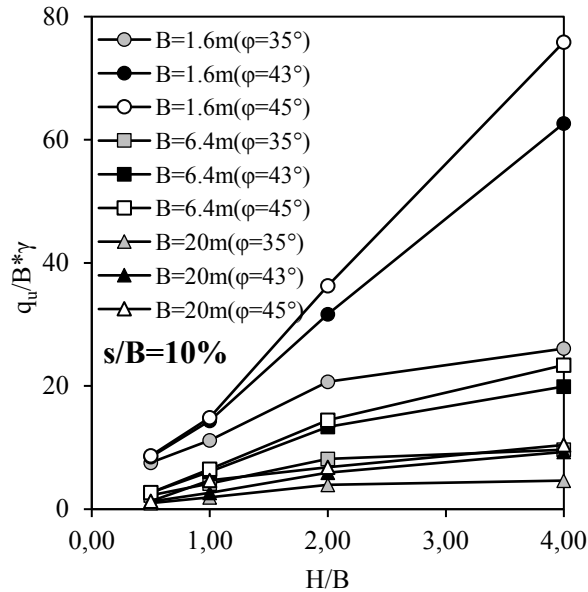
Dolgunun içsel sürtünme açısındaki artışın BCR ile değişimi Şekil 12’de sunulmuştur. Dolgunun içsel sürtünme açısı arttıkça BCR değeri artmıştır. Bu artış dolgunun mukavemetinin artması ile gerilmeyi daha geniş alana yayarak zayıf zemine gelen gerilmelerin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu zayıf zemine gelen gerilmenin azalması durumu dolgu kalınlığı ile de doğru orantılıdır (Love ve ark., 1987). Örneğin 1.6 m temel çapında 0.5B kalınlığına sahip dolgu için içsel sürtünme açısı 35°’den 45°’ye arttırıldığında BCR değeri 1.33 katına çıkarken benzer şartlarda 4.0B dolgu kalınlığı için BCR değeri 3.37 katına çıkmıştır.



Şekil 12. İçsel sürtünme açısının etkisi.

4.4. Ölçek Etkisi

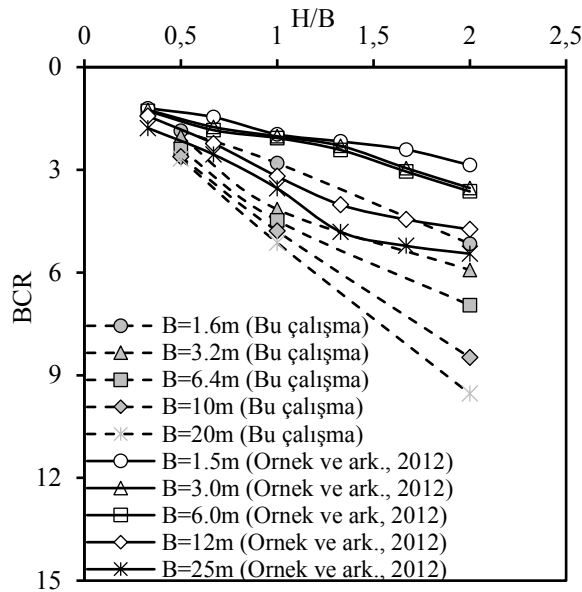
Analiz sonuçlarından ölçek etkisinin araştırılabilmesi için Terzaghi'nin (Terzaghi ve ark., 1943) taşıma gücü teorisi düşünülerek nihai taşıma kapasitesi temel çapı ve zemin birim hacim ağırlığına bölünerek boyutsuzlaştırılmıştır (İbrahim, 2016). Bu durumda temel çapı 1.6 m, 6.4 m ve 20 m için 35°, 43° ve 45° içsel sürtünme açısına sahip dolgularda dolgu kalınlığı ve boyutsuz parametre değişimi Şekil 13'te verilmiştir. Buna göre temel çapı, arttıkça ölçek etkisinin arttığı görülmüştür. Ayrıca ölçek etkisi dolgunun içsel sürtünme açısı ve dolgu tabakasının kalınlığından da etkilenmiş bu parametrelerin artması ölçek etkisini arttırmıştır.



Şekil 13. Ölçek etkisi.

4.5. Literatürle Karşılaştırma

Literatürde daha önce benzer şartlarda bu çalışmada elde edilen BCR'lere yakın BCR değerleri elde edilmiştir. Ornek ve ark., (2012) çalışmalarında nihai göçme yükünü plaka teğet kesiştirme yöntemine göre belirleyerek tek tip dolgu ile (içsel sürtünme açısı 43° olan tek çeşit dolgu araştırılmış) farklı temel çapları ve dolgu kalınlıkları için BCR hesaplamışlardır. Çalışmalarında teğet kesiştirme yöntemi ile elde ettikleri nihai taşıma gücü temel çapının yaklaşık %3'üne denk gelmektedir. Bu çalışmadaki aynı dolgu parametrelerine sahip analiz sonuçlarından temel çapının %3'ü deplasmana karşılık taşıma gücü değerlerinden BCR'ler elde edilmiş ve bu BCR'ler benzer şartlardaki Ornek ve ark., (2012) çalışmasında elde ettiği BCR'ler ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Şekil 14'te sunulmaktadır. Şekil 14'te de görülebileceği gibi genel anlamda sonuçlar birbirine yakın olmakla beraber özellikle dolgu kalınlığı arttıkça ortaya çıkan eğriler arasındaki farkın iki çalışmadaki dolgu tabakası altındaki zayıf zemin parametrelerinin birbirinden farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple çalışmanın literatür ile uyumlu olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 14. Literatür kıyaslaması.

5. Sonuçlar

Çalışmada sonlu tabakalı zeminlere oturan dairesel temellerde, farklı parametrelerin gerilme-şekil değiştirme davranışları üzerine etkisi sonlu elemanlar yöntemini kullanan Plaxis programında yapılan analizlerle araştırılmıştır. Tabakalı zemin altta zayıf kil zemin üzerinde ise güçlendirme amacı ile kullanılan dolgu zeminden oluşturulmuştur. Zemin modellemesi sonrasında ağ (mesh) analizi yapılmış ve literatürden alınan arazi deneyleri sonuçlarına göre tabakalı zemin modellenerek

doğrulama yapılmıştır. Ardından dolgu kalınlığı, dolgu mukavemeti ve temel çapı değişkenleri ile parametrik bir çalışma yürütülmüştür. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda açıklanmaktadır.

- Çalışma kapsamında literatürde mevcut bir çalışmadaki arazi deneyleri sonlu elemanlar yöntemi kullanan bir programda modellenmiş ve yapılan analizlerin sonuçları arazi deney sonuçları ile uyumlu olarak elde edilmiştir. Bu kapsamda modelleme farklı dolgu kalınlığı ve içsel sürtünme açıları da benzer sonuçlar elde edilebileceği görülmüştür.
- Dolgu kalınlığı, dolgu içsel sürtünme açısı ve temel çapının herhangi birinin artırılması BCR değerini arttırmıştır.
- Dolgu içsel sürtünme açısı 35° iken dolgu kalınlığı 2.0B'den sonra bütün temel çapları için BCR'deki artış miktarı oldukça sınırlı kalırken, içsel sürtünme açısı 43° ve 45° 'de dolgu kalınlığı 2.0B'den sonra bile önemli artışlar elde edilmiştir. Bu bakımdan dolgu içsel sürtünme açısı düşük olduğu durumlarda 2.0B'den kalın dolgu yapmanın gerekli olmayacağı düşünülmüştür. Bunun yerine dolgunun içsel sürtünme açısını arttırmanın daha faydalı olabileceği öne sürülmektedir. Ayrıca uygulamada temel boyutlarının (B) genellikle oldukça büyük olması sebebi ile 2.0B'den büyük dolgular yapmak maliyet açısından uygun olamayacaktır.
- Dolgulu durumlarda temel çapı değişiminin bir ölçek etkisi oluşturduğu görülmüştür. İki temel çapı arasındaki fark arttıkça daha fazla ölçek etkisi görülmüştür. Ayrıca ölçek etkisi dolgunun içsel sürtünme açısı ve kalınlığı ile de doğru orantılı olarak artmıştır. Bu yüzden, eğer tasarımcı büyük veya tam ölçekli arazi deneyleri yapamıyorsa, daha güvenilir bir tasarım için önce sonlu elemanlar yöntemi ile modelleme yapması daha faydalı olabilir.

Teşekkür

Yazarlar analiz programının kullanımı konusunda desteğinden dolayı Çukurova Üniversitesinden Prof. Dr. Abdulazim YILDIZ'a teşekkürlerini bildirirler.

Yazarların Katkısı

Birinci yazar %35, ikinci yazar %30, üçüncü yazar %25 ve dördüncü yazar %10 gibi bir oranda katkı sunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Binquet, J., & Lee, K. L. (1975). Bearing capacity tests on reinforced earth slabs. *Journal of the geotechnical Engineering Division*, 101(12), 1241-1255.
- Briaud, J. L., & Jeanjean, P. (1994). Load settlement curve method for spread footings of sand. In *Vertical and Horizontal Deformations of Foundations and Embankments* (pp. 1774-1804). ASCE.
- Brinkgreve, R. B. J., Broere, W. and Waterman, D. (2004). Plaxis finite element code for soil and rock analysis, 2D –Version 8.6.
- Coduto, D. P., Kitch, W. A., & Yeung, M. C. R. (2001). *Foundation design: principles and practices* (Vol. 2). USA: Prentice Hall.
- Dash, S. K., Sireesh, S., & Sitharam, T. G. (2003). Model studies on circular footing supported on geocell reinforced sand underlain by soft clay. *Geotextiles and Geomembranes*, 21(4), 197-219.
- Demir, A., Ornek, M., Laman, M., Yildiz, A., & Misir, G. (2009). Model studies of circular foundations on soft soils. In *Proceedings of the 2nd International Workshop on Geotechnics of Soft Soils* (pp. 219-226). Taylor and Francis.
- Dewaikar, D. M., & Mohapatra, B. G. (2003). Computation of bearing capacity factor N_γ -Prandtl's mechanism. *Soils and foundations*, 43(3), 1-10.
- Florkiewicz, A. (1989). Upper bound to bearing capacity of layered soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 26(4), 730-736.
- Frydman, S., & Burd, H. J. (1997). Numerical studies of bearing-capacity factor N_γ . *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, 123(1), 20-29.
- Fukushima, H., Nishimoto, S., & Tomisawa, K. (2005). Scale effect of spread foundation loading tests using various size plates. *Independent Administrative Institution Civil Engineering Research Institute for Cold Region*, 1-8.
- Hanna, A. M. (1981). Foundations on strong sand overlying weak sand. *Journal of the Geotechnical Engineering Division*, 107(7), 915-927.
- Hanna, A. M. (1982). Bearing capacity of foundations on a weak sand layer overlying a strong deposit. *Canadian Geotechnical Journal*, 19(3), 392-396.
- Hansen, J.B. (1970). A revised and extended formula for bearing capacity. *Danish Geotechnical Institute Bulletin*, 28, 5-11.
- Ismail Ibrahim, K. M. H. (2016). Bearing capacity of circular footing resting on granular soil overlying soft clay. *HBRC journal*, 12(1), 71-77.
- Kenny, M. J., & Andrawes, K. Z. (1997). The bearing capacity of footings on a sand layer overlying soft clay. *Geotechnique*, 47(2), 339-345.
- Love, J. P., Burd, H. J., Milligan, G. W. E., & Houlsby, G. T. (1987). Analytical and model studies of reinforcement of a layer of granular fill on a soft clay subgrade. *Canadian Geotechnical Journal*, 24(4), 611-622.
- Meyerhof, G. G. (1963). Some recent research on the bearing capacity of foundations. *Canadian geotechnical journal*, 1(1), 16-26.
- Meyerhof, G. G. (1974). Ultimate bearing capacity of footings on sand layer overlying clay. *Canadian Geotechnical Journal*, 11(2), 223-229.
- Michalowski, R. L., & Shi, L. (1995). Bearing capacity of footings over two-layer foundation soils. *Journal of Geotechnical Engineering*, 121(5), 421-428.

- Michalowski, R. L., & Shi, L. (1995). Bearing capacity of footings over two-layer foundation soils. *Journal of Geotechnical Engineering*, 121(5), 421-428.
- Mosallanezhad, M., & Moayedi, H. (2017). Comparison analysis of bearing capacity approaches for the strip footing on layered soils. *Arab J Sci Eng*, 42(9), 3711-3722.
- Murthy, V. N. S. (2002). *Geotechnical engineering: principles and practices of soil mechanics and foundation engineering*. New York: CRC press
- Mustafa, B., & Elsharief, A. M. (2020). Experimental Study of the Bearing Capacity of Stiff Clay Overlying Sand with and without Geotextile Inclusion. *FES Journal of Engineering Sciences*, 9(3), 119-126.
- Nujid, M. M., & Taha, M. R. (2014). A review of bearing capacity of shallow foundation on clay layered soils using numerical method. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 19.
- Ochiai, H., Watari, Y. and Tsukamoto, Y. (1996). Soil reinforcement practice for fills over soft ground in Japan. *Geosynthetics International*, 3 (1), 31-48.
- Ornek, M., Laman, M., Demir, A., & Yildiz, A. (2012). Numerical analysis of circular footings on natural clay stabilized with a granular fill. *Acta geotechnica slovenica*, 9(1), 61-75.
- Ramadan, M. I., & Hussien, M. H. (2015). Bearing capacity of sand overlying clay–strip footing. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 4(11), 1852-1859.
- Shiau, J. S., Lyamin, A. V., & Sloan, S. W. (2003). Bearing capacity of a sand layer on clay by finite element limit analysis. *Canadian Geotechnical Journal*, 40(5), 900-915.
- Silvestri, V. (2003). A limit equilibrium solution for bearing capacity of strip foundations on sand. *Canadian geotechnical journal*, 40(2), 351-361.
- Singh, S. P., & Roy, A. K. (2021). Numerical Study of the Behaviour of a Circular Footing on a Layered Granular Soil Under Vertical and Inclined Loading. *Civil And Environmental Engineering Reports*, 31(1), 29-43.
- Terzaghi, K.; Peck, R.; Mesri, G. (1943): *Soil Mechanics in Engineering Practice*. Wiley, Hoboken, New Jersey, United States
- Uzuner, B., A. (2016). *Temel Mühendisliğine Giriş*. Derya Kitabevi, 6. Basım, Trabzon, 409s.
- Zienkiewicz, O.C., (1977). *The Finite-Element Method* 3rd ed., New York, McGraw- Hill Book Co., 787p.

Comparison of KRAS Mutation Status with Clinical Parameters in Colon Adenocarcinoma

Barış BOYLU^{1*}, Mustafa TÜRKMEN²

Abstract

KRAS mutations are mutually exclusive with other activating mutations on EGFR pathway. Detection of KRAS mutations associated with tumorigenesis, predicates the lack of other mutations on the same pathway and shows that the application of targeted therapy approaches which target other proteins in EGFR-MAPK pathway ineffective. In this study, frequency of KRAS mutations in colorectal cancer and relationship between KRAS mutation status and other clinical features were assessed. KRAS mutations were detected in 47,7% of the cases included in our study. We determined that 76% of the mutations were located in codon 12, 9% of the mutations were located in codon 13, 9% of the mutations were located in codon 61 and 6% of the mutations located in codon 117 or codon 146. Determination of mutation rates and association of mutations with clinical features for different populations are important for planning of the treatment strategies nationwide. In our study, we have demonstrated that KRAS mutation status and clinical features associated with KRAS mutation is in accordance with the literature. We have determined that there is statistically significant correlation between grade and KRAS mutation status.

Keywords: Colorectal cancer, KRAS oncogene, Anti-EGFR treatment

Kolon Adenokarsinomlarında KRAS Mutasyon Durumunun Klinik Veriler ile Karşılaştırılması

Öz

KRAS mutasyonu EGFR yolağındaki diğer aktiveleştirici mutasyonlarla birbirini dışlayan özellik göstermektedir. Tümörjenez ile bağlantılı KRAS mutasyonlarının tespiti, aynı yolak üzerinde başka mutasyonların yokluğunu da büyük ölçüde göstermekte ve dolayısıyla EGFR-MAPK yolağı üzerindeki başka proteinleri hedefleyen akıllı ilaçların kullanımının fayda sağlamayacağını göstermektedir. Bu çalışmada kolorektal kanser vakalarında KRAS mutasyonu görülme sıklığı ve mutasyon durumunun diğer klinik veriler ile ilişkisi incelenmiştir. KRAS mutasyonu çalışmamıza dahil edilen vakaların %47,7'sinde tespit edilmiştir. KRAS mutasyonlarının %76'sının 12. kodonda, %9'unun 13. kodonda, %9'unun 61. kodonda ve %6'sının 117. veya 146. kodonda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Farklı populasyonlarda değişebilen mutasyon oranlarının ve mutasyonların klinik özelliklerle ilişkisinin tespit edilmesi ulusal tedavi stratejilerinin planlanması açısından büyük öneme sahiptir. Çalışmamızda KRAS mutasyon durumunun ve KRAS mutasyonu ile bağlantılı klinik özelliklerin literatür ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. Çalışmamızda KRAS mutasyon durumu ile tümör grade'i arasında istatistiksel olarak anlamlı korelasyonun varlığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kolorektal kanser, KRAS onkogeni, Anti-EGFR tedavisi

^{1,2}Giresun University, Faculty of Science & Arts, Department of Biology, 281000 Giresun, Turkey, baris.boylu@giresun.edu.tr
mustafa.turkmen@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-1872-8422> ²<https://orcid.org/0000-0001-6700-5947>

1. Introduction

Colorectal cancer was the third most common cancer in the World and led second highest cancer related mortality in the year of 2018 (Wong et al., 2021). Extension of the lifespan in World, increases in the average body mass index and tobacco and alcohol consumption, obesity and negative changes in diet led the increase of incidence of colorectal cancer (Lee et al., 2020; Rawla et al., 2019).

Epidermal Growth Factor Receptor (EGFR) and pathways that EGFR is involved played significant roles in development of Colorectal Carcinoma (London and Gallo, 2020). For that reason, EGFR become an important target molecule in cancer treatment (London and Gallo, 2020; Belli et al., 2020). EGFR is a transmembrane protein that spans both sides of the plasma membrane. When specific ligands bind to EGFR, EGFR transmit signals coming outside of the cell to cytoplasm. When EGFR is activated, KRAS and PI3K pathways are activated subsequently directly or indirectly via adaptor proteins harboring SH2 domains (Vitiello et al., 2019). When these pathways are activated, they activate other proteins and transmit extracellular signals to the nucleus where gene expression occurs and these signals were to be effective on cell proliferation and cell survival.

KRAS protein is a protein localized at the inner surface of the plasma membrane with GTPase activity and activated by EGFR. While KRAS protein is activated when bound to GTP and KRAS become inactivated when GTP is hydrolyzed to GDP (Menyhárd et al, 2020). KRAS mutations are one of the most frequent mutations observed in human cancers and 30% to 40% of colorectal carcinoma cases harbors KRAS mutations (Prior et al., 2020, Timar and Kashofer, 2020). More than 90% of KRAS mutations associated with tumorigenesis are placed in 12th and 13th codons which corresponds to GTPase domain of the KRAS gene (Peeters et al., 2013). Apart from mutation in 12th and 13th codon mutations, there are also mutations that confer cancer phenotype located in codon 61, codon 117 and codon 146 (Imamura et al., 2014).

With the discovery of the role of EGFR pathway in tumorigenesis, monoclonal antibodies which target EGFR is also started to be developed (Hobbs et al., 2016; Cai et al., 2020). Monoclonal antibodies like Cetuximab and Panitumumab which competitively bound to EGFR, prevent the functioning of all MAPK pathway by blocking the binding of natural ligands of EGFR and also preventing internalization of EGFR from the plasma membrane (Li et al., 2020; García-Foncillas et al., 2019).

If a mutation occurs in KRAS which located downstream of the EGFR, blocking EGFR with a monoclonal antibody do not lead inhibition of cancer phenotype and RAS pathway remains activated independent of EGFR. Since KRAS gene is frequently mutated in all types of cancer including colorectal cancer, routine KRAS mutation testing for determination of the efficiency of anti-EGFR agents is performed in metastatic colorectal cancer. KRAS and EGFR were mutually exclusive

mutations and if RAS mutation (KRAS, NRAS) is detected in a patient, lack of EGFR mutation can be deducted (Sanchez-Ibarra et al., 2020).

Published data related to KRAS mutation status on Turkish cohorts are rare and analysis of KRAS mutation status with other clinical features were very valuable for understanding the nature of the disease and also planning of local treatment strategies since it is known that mutation frequencies change among cohorts of different populations. We aim to contribute the accumulation of knowledge related to tumorigenesis and cancer treatment by comparing KRAS mutations status and type with other clinicopathological parameters with this study.

2. Materials and Methods

In this study, pathology reports which belong to 44 Colonic-type adenocarcinoma cases which were admitted to Haydarpaşa Numune Training and Research Hospital between the dates of 21.07.2020 to 15.12.2020 on which KRAS mutation analysis were performed, were retrospectively analyzed.

Isolation of genomic DNA from FFPE specimen blocks was performed using the AmoyDx FFPE DNA Kit with nucleic acid purification spin columns (Amoy Diagnostics, Xiamen, China). By spectroscopy analysis, all purified DNA and RNA samples were judged to be of high quality for mutation analysis. The concentration of the DNA isolated from specimens was measured by a Merinton SMA4000 spectrophotometer (Merinton Inc., Beijing).

Pathologically significant mutations in KRAS gene were analyzed by AmoyDx KRAS Mutation Detection Kit which scans 19 mutations at 12th, 13th, 59th, 61st, 117th and 146th codons at the KRAS gene which based on ARMS-PCR and Reverse Transcriptase Polymerase Chain Reaction. Mutation specific primers labeled with FAM and HEX dyes were used in polymerase chain reaction.

35 microliter mastermix and 0,3 microliter Taq Polymerase enzyme was added to every reaction mix and then 5 microliter of DNA of the concentration of 2 nanogram/microliter is added to every mix, thus a Real Time Polymerase Chain Reaction was conducted with a total of 10 nanogram DNA.

Polymerase Chain Reaction was conducted according to the conditions stated in **Table 1**.

Ct value smaller than 26 is accepted as strong positive and means %5 or more mutant DNA in total DNA and CT value greater than 26 is accepted as weak positive and means %5 or lower mutant DNA.

Data which was used for statistical analysis was generated from RAS mutation scanning reports together with age, gender, tumor localization and other patient related data.

Table 1: Conditions of Polymerase Chain Reaction

Stage	Cycle No	Temperature	Time	Data Collection
1	1	95°C	5 min	
2	15	95°C	25 sec	
		64°C	20 sec	
		72°C	20 sec	
3	31	93°C	25 sec	FAM and HEX
		60°C	35 sec	
		72°C	20 sec	

Since all the variables in this data set were categorical variables, Chi-square independence test is performed upon this data set. The table used for these variables was a table which includes every two variables and frequencies.

The hypothesis was set as follows:

H0: Variables on Rows and Column were independent. (There is no relationship between Row and Column Variables.)

H1: Variables on Rows and Column were dependent. (There is relationship/s between Row and Column Variables.)

The method to be applied varies according to theoretical frequencies calculated for every cell in cross table. Generally, according to least theoretical frequency for 2x2 tables;

- if the least theoretical frequency > 25, Pearson Chi-square test
- if the least theoretical frequency is between 5 and 25 Yates' Chi-square test
- if the least theoretical frequency is <5 Fisher Exact Test

were used.

If the percentage of theoretical frequencies calculated for each cell which were lower than 5 is smaller than 20% Pearson chi-square test is used, if the percentage of theoretical frequencies calculated for each cell which were lower than 5 is larger than 20% Exact test was used.

In this data set Pearson Chi-square test was used for mutation status versus gender analysis and Fisher Exact Test was used for other variables.

All the statistical analysis is conducted by IBM SPSS Statistics for Windows, version 28.0.0.0 (190) (IBM Corp., Armonk, N.Y., USA).

3. Findings and Discussion

Our study group is comprised of 44 cases which were diagnosed as “adenocarcinoma colonic type” between the dates of 21.07.2021 and 15.12.2020.

56,8% (n=25) of the cases were male and 43,2% (n=19) of the cases were female. 47,7% (n=21) of the cases were KRAS positive and 52,3% (n=23) of the cases were KRAS negative (**Table 2**).

When cases were stratified according to age groups of age of 50 or lower, age between 51 and 70, and age greater than 70, it was observed that 18,2% (n=8) of the case were below the age of 50, 59,1% of the cases were between 51 and 70 and 22,7% of the cases were age of greater than 70 (**Table 2**).

Table 2: Patient characteristics and the association between KRAS mutational status and clinicopathologic parameters

	All	KRAS Wild Type	KRAS Mutant	P value
	N	%	%	
Gender				0,361
Male	25	60%	40%	
Female	19	42%	58%	
Age				0,540
<51	8	37,5%	62,5%	
51-70	26	57,7%	42,3%	
>70	10	50%	50%	
Tumor Location				0,4368
Colon	24	50%	50%	
Rectum	10	40%	60%	
Other	10	70%	30%	
Grade				0,0857
Well Differentiated	7	85,8%	14,2%	
Moderately Differentiated	23	43,5%	56,5%	

Average age of the cases included to this study is 61,4, while the average age of male patients were 62,6 and average age of female patients were 59,9.

KRAS positivity among male patients was 40% (n=10) and among female patients was 57% (n=11) (p=0.3610000).

When KRAS mutation status is assessed according to age groups, KRAS positivity ratio was 62,5% in the age group lower than 51, KRAS positivity ratio was 42% age group 51-70 and 50% in the age group greater than 70 (p= 0.5407361).

When patients enrolled to this study is stratified according to age groups of < 51, 51-70,> 70, age group stratification for males were found to be %16 (n=4), %64 (n=16) and %20 (n=5) and for females were found to be %21 (n=4), %52 (n=10) and %26 (n=5) (p= 0.7613762) respectively.

When distribution of mutations was assessed and when both mutations of the two cases which harbor two mutations rather than one were taken into consideration, it was determined that 26% of the mutations were G12D, 22% of the mutations were G12A, 22% of the mutations were G12V, 8,6% of the mutations were Q61X, 8,6 % of the mutations were K117X or A146X, 4,3% of the mutations were G12S, 4,3% of the mutations were G13C and 4,3% of the mutations were G13D. Two different

mutations were detected in two cases and tumors harboring two KRAS mutations reflects the tumor heterogeneity (**Table 3**).

Table 3: Distribution of KRAS Mutation Types

KRAS Mutation Type	Percentage %
G12D	26%
G12A	22%
G12V	22%
Q61X	8,6%
K117X or A146X	8,6%
G12S	4,3%
G13C	4,3%
G13D	4,3%

When mutations were separated according to codons which they affected, it was determined that 74% of the mutations were located in codon 12, 8,6% of the mutations were located in codon 13, 8,6% of the mutations were located in codon 61, 8,6% of the mutations were located in codon 117 or codon 146.

When distribution of mutation types with respect to age groups was analyzed, it was observed that 100% of mutation located in codon 117 or codon 146 and 50% of mutations located in codon 61 is placed in the group of patients whose ages were below 51. Moreover, two tumors which harbor two distinct mutations were located in the group of patients whose ages were below 51. In the group of patients whose ages varies between 51 and 70, all mutations effects codon 12 except one codon 13 mutation. In the group of patients whose ages were greater than 70, all mutations except one mutation effects codon 12.

Among the cases which were included of this study, 54,5% of the cases were obtained from Colon, 22,7% of the cases were obtained from Rectum, 9% of the cases were obtained from Liver, 2,27% of the cases were obtained from Brain, 2,27% of the cases were obtained from Omentum, 2,27% of the cases were obtained from Abdomen, 2,27% of the cases were obtained from Lymph Node and 2,27% of the cases were obtained from Bone.

When localization of the cases included in this study was compared with KRAS mutation status, it was observed that 57% of the KRAS positive cases were originated from Colon, 28,5% of the KRAS positive cases were originated from Rectum, 14,3% of the KRAS positive cases were originated from Other Organs. For the case of KRAS negative cases, it was observed that 52,2% of the KRAS positive cases were originated from Colon, 17,4% of the KRAS positive cases were originated from Rectum, 30,4% of the KRAS positive cases were originated from Other Organs

When cases included in this study were separated according to KRAS mutation status and tumor grade was compared, it was observed that 93% of the cases were moderately differentiated and 7% of the cases were well differentiated for KRAS positive cases, while it was observed that 62,5% of

the cases were intermediately differentiated and 37,5% of the cases were well differentiated for KRAS negative cases ($p=0.0859770$).

When grade of the tumor specimens and age of the cases were compared, it was observed that average age of moderately differentiated tumors were 63,9 (median 64) and average age of well differentiated tumors were 59,28 (median 64) ($p=0.2305158$).

Statistical analysis results of variables in this study are provided in **Table 4**. Moreover, we have determined that there is statistically significant correlation between grade and KRAS mutation status ($p=0.0859770$) and age group versus KRAS mutation type ($p= 0.0814710$) when type one error is taken as 0,1.

Table 4: Results of Statistical Analysis

Variables	p.value	Test
Sex-Age	0.7613762	Fisher-Freeman-Halton Exact
Sex-Localization	0.3596705	Fisher-Freeman-Halton Exact
Sex-Grade	0.6378073	Fisher's Exact
Sex-KRAS mutation type	0.1425540	Fisher-Freeman-Halton Exact
Sex-Mutation Status	0.3610000	Pearson Chi-Square
Sex-Codon	0.8540469	Fisher-Freeman-Halton Exact
Sex-Side	0.0877193	Fisher's Exact
Age-Localization	0.4156319	Fisher-Freeman-Halton Exact
Age-Grade	0.2305158	Fisher-Freeman-Halton Exact
Age-KRAS mutation type	0.0814710	Fisher-Freeman-Halton Exact
Age-KRAS Mutation Status	0.5407361	Fisher-Freeman-Halton Exact
Age-Codon	0.1403181	Fisher-Freeman-Halton Exact
Localization-Grade	0.2281776	Fisher-Freeman-Halton Exact
Localization-KRAS mutation type	0.6075764	Fisher-Freeman-Halton Exact
Localization-KRAS Mutation Status	0.4367983	Fisher-Freeman-Halton Exact
Localization-Codon	0.9351319	Fisher-Freeman-Halton Exact
KRAS mutation type -Grade	0.9195402	Fisher-Freeman-Halton Exact
Grade-KRAS Mutation Status	0.0859770	Fisher's Exact
Grade-Codon	1.0000000	Fisher-Freeman-Halton Exact

Colorectal cancer is developed with continuous proliferation and survival (evasion of apoptosis) of cells as a result of accumulation of various activating mutations, loss of function of tumor suppressor proteins and activation of proto-oncogenic proteins like KRAS (László et al., 2021). Surgical intervention cannot be applied to metastatic colorectal cancer. When surgical intervention is not enough, anti-EGFR treatment where EGFR monoclonal antibodies such as cetuximab or panitumumab are used (Li et al., 2020). When targeted therapy approaches are employed, anti-EGFR agents bind competitively to EGFR, thus prevents continuous activation of MAPK pathway by EGFR (Russo et al., 2015). But, if the activation of the MAPK pathway is caused by mutations on KRAS which is downstream of EGFR, application of agents that specifically target EGFR is not beneficial for the patient (Lee et al., 2018). Thereby, routine KRAS mutation testing is applied to colorectal cancer patients before determination of the treatment which will be applied to the patients.

KRAS mutation status and its relationship between various clinical features have been investigated in Turkey. In a recent study of Babat and colleagues, KRAS mutation status of colorectal cancer patients were investigated and 47% of the patients which KRAS mutation data available is found to harbor KRAS mutations (Babat et al., 2021). In another recent study, Uçar and colleagues, KRAS mutation ratio is found to be 45% and 4,5% of the KRAS positive cases harbors double mutations (Uçar et al., 2020). In a study published by Varlı and colleagues in 2020, KRAS mutation ratio is observed as 37,5% of patients and 88,9% of the mutations were found to be located in Codon 12 and 11,1% of mutation were found to be in Codon 13 (Varlı et al., 2020). In study conducted by Eraslan and colleagues, KRAS mutation ratio was observed as 37,5% (Eraslan et al., 2021). While there are some studies including KRAS mutation status were published, in our study we aimed to determine the KRAS mutation frequency in colorectal cancer in single institute in Turkey and investigate the relationship between KRAS mutation status with a unique set of clinical features

KRAS mutation status and its relationship with clinical parameters is assessed in several nationwide studies all around the World. In a recent NGS based study of Belardinilli and colleagues from Italy, KRAS mutation ratio is found 39,5 % of the patients and it is demonstrated the mutual exclusivity of KRAS, NRAS and BRAF mutations (Belardinilli et al., 2020). In a recent Chinese study, the clinicopathologic features and KRAS mutation status was compared. In the study of Chang and colleagues, KRAS positivity ratio was determined as 47,56% and KRAS mutation ratio in well-differentiated patients was found to be significantly higher than moderately differentiated patients (Chang et al., 2021). In a study conducted by Ikoma and colleagues from Japan, KRAS mutation ratio is determined as 48% (26% Codon 12, 17% Codon 13 and 5% non-Exon2 mutations) and while no correlation between KRAS mutation status with age and gender were found (Ikoma et al., 2021). In a study conducted by Abudabous and colleagues from Libya on 34 colorectal cases, KRAS mutation ratio is found to be 38,2%, while frequent mutations were G12D (46%), G12V (30,8%), G12C (15,4%) and G13D (7,7%) respectively and it was determined that well differentiated tumors more likely to harbor KRAS mutations (Abudabous et al., 2021).

Our results are similar with the results in the literature. In our study KRAS mutation ratio is determined as 47% which is in accordance with results listed in literature (**Table 5**)

Table 5: KRAS Mutation Ratio in Literature

KRAS Mutation Ratio in Literature	
Study	Percentage %
Balardinilli et al., 2020	39,4%
Chang et al., 2021	47,6%
Ikoma et al., 2021	48%
Babat et al., 2021	47%
Uçar et al., 2020	45%
Eraslan et al., 2021	37,5%
Abudabous et al., 2021	38,2%
Our Study	47%

When the relationship between gender and KRAS mutation status is assessed in our study, we have determined that KRAS mutation ratio of %40 (n=10) in male and %57 (n=11) in female patients. The percentage difference between male and female patients is not statistically significant and this difference maybe aroused from limited sample size of our study. When published results were assessed, in a study conducted by Chang and colleagues in 2021 on colorectal cancer patients, it was determined that %45,7 of female patients and %48,8 of male patients carried KRAS mutation (Chang et al., 2021). In a study conducted by Kwak and colleagues in 2018 on colorectal cancer patients, it was determined that %46 of female patients and %34 of male patients carried KRAS mutation (Kwak et al., 2018) (**Table 6**).

Table 6: KRAS Mutation Ratio according to Gender

	Chang et al., 2021	Baskin et al., 2014	Kwak et al.,2018	Our Study
Male	48,8%	31,3%	34%	40%
Female	45,7%	33,3%	46%	57%

When age of the patients with colorectal cancer is assessed, it was determined that Colorectal cancer is most frequently observed between ages of 50 and 70 and age threshold for “young-colorectal cancer” is still discussed (Davis et al., 2011). In a study conducted by Jianfei Fu and colleagues in 2014, threshold age for “young-colorectal cancer” is determined as 35 and below and the ratio of colorectal cancer patients under the age of 35 is determined as 5,7% (Fu et al., 2014). In our study percentage of patients under 35 is determined as 4,55%.

In our study, when KRAS mutation status according to age groups was assessed, KRAS mutation status is highest in the group of patients whose age is below 51 with 62,5%. KRAS mutation ratio is lowest in a group of patients whose age varies between 51 and 70 and 50% in patients whose age is higher than 70.

When the distribution of gender across age groups was assessed in our study, in the age groups of 50 or below, 51-70 and 71 and above, for males 15,3% (n=4), 64% (n=16) and 20% (n=5) and for females 21% (n=4), 52% (n=10) and 26% (n=5) respectively.

In a study conducted by Hsu and colleagues in 2016, tumor localization of colorectal cancer patients was evaluated and tumors located in colon and tumors located in rectum was compared, colon localized tumor versus rectum localized tumor ratio was found to be 60,4% versus 39,6% (Hsu et al., 2016). 54,5% of the samples included to our study is obtained from colon, %22 of the samples included to our study is obtained from rectum. When only colon originated and rectum originated tumors were compared, it was observed that 70,6% of the tumors were colon originated and 29,4% of the tumors were rectum originated. In our study, like the study of Hsu and colleagues, colon originated tumors were more numerous than rectum originated tumors.

Most frequent metastasis location of colorectal cancer is liver. In a study conducted by Holch and colleagues in 2017, 71% of the metastatic samples of colon tumors and 60% of the metastatic samples of rectal tumors were found in liver (Holch et al., 2017). In a study conducted by Riihimäki and colleagues, 62% of colon adenocarcinoma cases were found to metastasize in liver (Riihimäki et al., 2016). In our study when origin of tumor specimen is analyzed and when tumors originated from the colon and rectum were excluded, we found that 39,8% of the non-colon and rectum tumors were originated from liver. The difference between the reported results may arise from the limited size of our study group.

In a study conducted by Awidi and colleagues in 2019, KRAS mutation frequencies were detected as G12D (19,6%), G12A (17,4%), G12T (14,1%), G12V (10,7%), G13D (7,6%), G13A (6,5%), G12S (3,3%), G12C (2,2%), K117N or A146V (10,85%) and Q61X (5,4%) (Awidi et al., 2019). In a study conducted by Baskin and colleagues in 2014, ratio of KRAS mutations in codon 12 and codon 13 were evaluated (Baskin et al., 2014). In this study 93,4% of mutations are found to be in codon 12 and 2% of the mutations were found to be codon 13. Mutation frequencies were detected as G12D (12.2%), G12V (10.2%), G12C (4.1%), G12R (2%), and G13D (2%) respectively in this study. In our study when mutation distribution was assessed and cases which harbor two mutations were included, mutation frequencies were detected as 26% for G12D, 22% for G12A, 22% for G12V, 8,6% for Q61X, 8,6% for K117X or A146X, 4,3% for G12S, 4,3% for G13C and 4,3% for G13D. Two different mutations were detected in two cases and one tumor harboring two mutations represent tumor heterogeneity. Mutation frequency obtained from our study is in accordance with current literature (**Table 7**).

In a study conducted by Imamura and colleagues in 2014 where KRAS mutations in codons associated with resistance against anti-EGFR treatment, it was observed that 68% of the mutations were placed in codon 12, 22,7% of the mutations were placed in codon 13, 3,8% of the mutations were placed in codon 61 and 7,9 of mutations were located in codon 146 (**12**). In our study, it was observed that 74% of the mutations were placed in codon 12, 8,6% of the mutations were placed in

codon 13, 8,6% of the mutations were placed in codon 61 and 8,6% of the mutations were placed in codon 117 or codon 146. Our results are in accordance with current literature.

Table 7: Distribution of KRAS Mutations in Literature

	Mutations	Baskin et al., 2014	Awidi et al., 2019	Our Study
Codon 12	G12D	39%	19,6%	26%
	G12C	13,4%	2,1%	
	G12V	33%	10,1%	22%
	G12R	6,5%		
	G12A		17,4%	22%
	G12S		3,3%	4,3%
	G12T		14,1%	
	G12X			
Codon 13	G13D	6,5%	7,6%	4,3%
	G13A		6,5%	
	G13R			
	G13C			4,3%
	G13X			
Codon 61	Q61X		5,4%	8,6%
Codon 117 or Codon 146	K117X or A146X		10,9%	8,6%

When distribution of mutations types with respect to age groups was analyzed, it was observed that 100% of mutation located in codon 117 or codon 146 and 50% of mutations located in codon 61 is placed in the group of patients whose ages were below 51. Moreover, two tumors which harbor two distinct mutations were located in the group of patients whose ages were below 51. In the group of patients whose ages vary between 51 and 70, all mutations effects codon 12 except one codon 13 mutation. In the group of patients whose ages are higher than 70, all mutations except one mutation effects codon 12. Whether the stratification of mutations was random shall be further investigated.

When cases included in this study were separated according to KRAS mutation status and tumor grade was compared, it was observed that 93% of the cases were moderately differentiated and 7% of the cases were well differentiated for KRAS positive cases, while it was observed that 62,5% of the cases were intermediately differentiated and 37,5% of the cases were well differentiated for KRAS negative cases. We have demonstrated that there is statistically significant correlation between grade and KRAS mutation status where well differentiated tumors are associated with lower KRAS mutation rate when Type 1 error value is taken as 0,1.

4. Conclusions and Recommendations

Published data related to KRAS mutation status and its relationship between clinical features on Turkish cohorts are rare and analysis of KRAS mutation status with other clinical features are very valuable for understanding the nature of the disease and also planning of treatment strategies. In this

study, the KRAS mutation frequency in colonic type adenocarcinoma is compared with relevant clinical parameters. KRAS mutations subject to this study leads the constitutive activation of RAS signaling pathway. This activation of RAS pathway causes anti-EGFR monoclonal antibody treatments to be ineffective. Analysis of KRAS activating mutations has a predictive and prognostic value in identifying tumors that may confer resistance to treatment.

In our study, we have demonstrated that KRAS mutation status, age distributions, mutation type and codon distributions on our cohort composed of Turkish patients are in accordance with the literature. Moreover, we have demonstrated that there is statistically significant correlation between grade and KRAS mutation status where well differentiated tumors are associated with lower KRAS mutation rate when Type 1 error value is taken as 0,1.

If our study is conducted with a larger cohort, the comparison of the KRAS mutations may have significant correlations with other clinical features. Reflections of aforementioned information related to patients must be further investigated with clinical studies with larger cohorts. We aim to contribute the accumulation of knowledge related to tumorigenesis and cancer treatment by comparing KRAS mutations status and type with other clinicopathologic parameters with this study.

Acknowledgements

The authors wish to thank to Haydarpaşa Numune Training and Research Hospital, Department of Pathology and specifically Prof. Dr. Fügen Vardar Aker and Dr. Meryem Bera Doğan for support and allowing the analysis and usage of data obtained in Pathology Laboratory for statistical analysis.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Abudabous, A., Drah, M., Aldehmani, M., Parker, I., & Alqawi, O. (2021). KRAS mutations in patients with colorectal cancer in Libya. *Molecular and clinical oncology*, 15(4), 197. <https://doi.org/10.3892/mco.2021.2359>.
- Awidi, M., Ababneh, N., Shomaf, M., Al Fararjeh, F., Owaidi, L., AlKhatib, M., Al Tarawneh, B., & Awidi, A. (2019). KRAS and NRAS mutational gene profile of metastatic colorectal cancer patients in Jordan. *PloS one*, 14(12), e0226473. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226473>
- Babat, I., Polat, H., Umar Gursu, R., Bashan, Y., Kırık, A., Bektas, H., Sari, S., & Usul Afşar, Ç. (2021). The effect of mutation status, pathological features and tumor location on prognosis in patients with colorectal cancer. *Revista da Associacao Medica Brasileira (1992)*, 67(2), 185–189. <https://doi.org/10.1590/1806-9282.67.02.20200321>.
- Baskin, Y., Dagdeviren, Y. K., Calibasi, G., Canda, A. E., Sarioglu, S., Ellidokuz, H., & Oztop, I. (2014). KRAS mutation profile differences between rectosigmoid localized adenocarcinomas and colon adenocarcinomas. *Journal of gastrointestinal oncology*, 5(4), 265.
- Belardinilli, F., Capalbo, C., Malapelle, U., Pisapia, P., Raimondo, D., Milanetti, E., Yasaman, M., Liccardi, C., Paci, P., Sibilio, P., Pepe, F., Bonfiglio, C., Mezi, S., Magri, V., Coppa, A., Nicolussi, A., Gradilone, A., Petroni, M., Di Giulio, S., Fabretti, F., ... Giannini, G. (2020). Clinical Multigene Panel Sequencing Identifies Distinct Mutational Association Patterns in Metastatic Colorectal Cancer. *Frontiers in oncology*, 10, 560. <https://doi.org/10.3389/fonc.2020.00560>.
- Belli, S., Esposito, D., Servetto, A., Pesapane, A., Formisano, L., & Bianco, R. (2020). c-Src and EGFR Inhibition in Molecular Cancer Therapy: What Else Can We Improve?. *Cancers*, 12(6), 1489. <https://doi.org/10.3390/cancers12061489>.
- Cai, W. Q., Zeng, L. S., Wang, L. F., Wang, Y. Y., Cheng, J. T., Zhang, Y., Han, Z. W., Zhou, Y., Huang, S. L., Wang, X. W., Peng, X. C., Xiang, Y., Ma, Z., Cui, S. Z., & Xin, H. W. (2020). The Latest Battles Between EGFR Monoclonal Antibodies and Resistant Tumor Cells. *Frontiers in oncology*, 10, 1249. <https://doi.org/10.3389/fonc.2020.01249>
- Chang, X. N., Shang, F. M., Jiang, H. Y., Chen, C., Zhao, Z. Y., Deng, S. H., Fan, J., Dong, X. C., Yang, M., Li, Y., Cai, K. L., Liu, L., Liu, H. L., & Nie, X. (2021). Clinicopathological Features and Prognostic Value of KRAS/NRAS/BRAF Mutations in Colorectal Cancer Patients of Central China. *Current medical science*, 41(1), 118–126. <https://doi.org/10.1007/s11596-021-2326-1>.
- Davis, D. M., Marcet, J. E., Frattini, J. C., Prather, A. D., Mateka, J. J., & Nfonsam, V. N. (2011). Is it time to lower the recommended screening age for colorectal cancer?. *Journal of the American College of Surgeons*, 213(3), 352-361.
- Eraslan, E., Doğan, M., Yildiz, F., İlhan, A., & Öksüzöğlü, Ö. B. (2021). Treatment options after regorafenib failure in metastatic colorectal cancer. *European review for medical and pharmacological sciences*, 25(9), 3470–3477. https://doi.org/10.26355/eurrev_202105_25828.
- Fu, J., Yang, J., Tan, Y., Jiang, M., Wen, F., Huang, Y., ... & Yuan, Y. (2014). Young patients (≤ 35 years old) with colorectal cancer have worse outcomes due to more advanced disease: a 30-year retrospective review. *Medicine*, 93(23).
- García-Foncillas, J., Sunakawa, Y., Aderka, D., Wainberg, Z., Ronga, P., Witzler, P., & Stintzing, S. (2019). Distinguishing features of cetuximab and panitumumab in colorectal cancer and other solid tumors. *Frontiers in oncology*, 9, 849.
- Hsu, H. C., Thiam, T. K., Lu, Y. J., Yeh, C. Y., Tsai, W. S., You, J. F., ... & Yang, T. S. (2016). Mutations of KRAS/NRAS/BRAF predict cetuximab resistance in metastatic colorectal cancer patients. *Oncotarget*, 7(16), 22257.
- Hobbs, G. A., Wittinghofer, A., & Der, C. J. (2016). Selective targeting of the KRAS G12C mutant: kicking KRAS when it's down. *Cancer Cell*, 29(3), 251-253.
- Holch, J. W., Demmer, M., Lamersdorf, C., Michl, M., Schulz, C., von Einem, J. C., Modest, D. P., & Heinemann, V. (2017). Pattern and Dynamics of Distant Metastases in Metastatic Colorectal Cancer. *Visceral medicine*, 33(1), 70–75. <https://doi.org/10.1159/000454687>.
- Imamura, Y., Lochhead, P., Yamauchi, M., Kuchiba, A., Qian, Z. R., Liao, X., ... & Ogino, S. (2014). Analyses of clinicopathological, molecular, and prognostic associations of KRAS codon 61 and codon 146 mutations in colorectal cancer: cohort study and literature review. *Molecular cancer*, 13(1), 1-15.

- Ikoma, T., Shimokawa, M., Kotaka, M., Matsumoto, T., Nagai, H., Boku, S., Shibata, N., Yasui, H., & Satake, H. (2021). Clinical and prognostic features of patients with detailed RAS/BRAF-mutant colorectal cancer in Japan. *BMC cancer*, *21*(1), 518. <https://doi.org/10.1186/s12885-021-08271-z>.
- Kit, O. I., Vodolazhskiy, D. I., Gevorkyan, Y. A., & Soldatkina, N. V. (2015). KRAS gene mutations and gender differences in colorectal cancer. *Int. J. Biomed*, *5*(1), 11-15.
- Kwak, M. S., Cha, J. M., Cho, Y. H., Kim, S. H., Yoon, J. Y., Jeon, J. W., Shin, H. P., Joo, K. R., & Lee, J. I. (2018). Clinical Predictors for KRAS Codon 13 Mutations in Patients With Colorectal Cancer. *Journal of clinical gastroenterology*, *52*(5), 431–436. <https://doi.org/10.1097/MCG.0000000000000809>
- László, L., Kurilla, A., Takács, T., Kudlik, G., Koprivanecz, K., Buday, L., & Vas, V. (2021). Recent Updates on the Significance of KRAS Mutations in Colorectal Cancer Biology. *Cells*, *10*(3), 667. <https://doi.org/10.3390/cells10030667>
- Li, Q. H., Wang, Y. Z., Tu, J., Liu, C. W., Yuan, Y. J., Lin, R., He, W. L., Cai, S. R., He, Y. L., & Ye, J. N. (2020). Anti-EGFR therapy in metastatic colorectal cancer: mechanisms and potential regimens of drug resistance. *Gastroenterology report*, *8*(3), 179–191. <https://doi.org/10.1093/gastro/goaa026>
- Lee, J., Lee, K. S., Kim, H., Jeong, H., Choi, M. J., Yoo, H. W., Han, T. H., & Lee, H. (2020). The relationship between metabolic syndrome and the incidence of colorectal cancer. *Environmental health and preventive medicine*, *25*(1), 6. <https://doi.org/10.1186/s12199-020-00845-w>.
- Lee, S. K., Cho, Y. H., Cha, P. H., Yoon, J. S., Ro, E. J., Jeong, W. J., Park, J., Kim, H., Il Kim, T., Min, D. S., Han, G., & Choi, K. Y. (2018). A small molecule approach to degrade RAS with EGFR repression is a potential therapy for KRAS mutation-driven colorectal cancer resistance to cetuximab. *Experimental & molecular medicine*, *50*(11), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s12276-018-0182-2>
- London, M., & Gallo, E. (2020). Epidermal growth factor receptor (EGFR) involvement in epithelial-derived cancers and its current antibody-based immunotherapies. *Cell biology international*, *44*(6), 1267–1282. <https://doi.org/10.1002/cbin.11340>
- Manfredi, S., Lepage, C., Hatem, C., Coatmeur, O., Faivre, J., & Bouvier, A. M. (2006). Epidemiology and management of liver metastases from colorectal cancer. *Annals of surgery*, *244*(2), 254.
- Menyhárd, D. K., Pálffy, G., Orgován, Z., Vida, I., Keserű, G. M., & Perczel, A. (2020). Structural impact of GTP binding on downstream KRAS signaling. *Chemical science*, *11*(34), 9272–9289. <https://doi.org/10.1039/d0sc03441j>
- Peeters, M., Douillard, J. Y., Van Cutsem, E., Siena, S., Zhang, K., Williams, R., & Wiezorek, J. (2013). Mutant KRAS codon 12 and 13 alleles in patients with metastatic colorectal cancer: assessment as prognostic and predictive biomarkers of response to panitumumab. *J Clin Oncol*, *31*(6), 759-765.
- Prior, I. A., Hood, F. E., & Hartley, J. L. (2020). The frequency of Ras mutations in cancer. *Cancer research*, *80*(14), 2969-2974.
- Rawla, P., Sunkara, T., & Barsouk, A. (2019). Epidemiology of colorectal cancer: incidence, mortality, survival, and risk factors. *Przegląd gastroenterologiczny*, *14*(2), 89–103. <https://doi.org/10.5114/pg.2018.81072>
- Russo, A., Franchina, T., Ricciardi, G. R. R., Picone, A., Ferraro, G., Zanghi, M., ... & Adamo, V. (2015). A decade of EGFR inhibition in EGFR-mutated non small cell lung cancer (NSCLC): Old successes and future perspectives. *Oncotarget*, *6*(29), 26814.
- Sanchez-Ibarra, H. E., Jiang, X., Gallegos-Gonzalez, E. Y., Cavazos-González, A. C., Chen, Y., Morcos, F., & Barrera-Saldaña, H. A. (2020). KRAS, NRAS, and BRAF mutation prevalence, clinicopathological association, and their application in a predictive model in Mexican patients with metastatic colorectal cancer: A retrospective cohort study. *PloS one*, *15*(7), e0235490. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0235490>.
- Timar, J., & Kashofer, K. (2020). Molecular epidemiology and diagnostics of KRAS mutations in human cancer. *Cancer metastasis reviews*, *39*(4), 1029–1038. <https://doi.org/10.1007/s10555-020-09915-5>
- Ucar, G., Ergun, Y., Aktürk Esen, S., Acikgoz, Y., Dirikoc, M., Esen, İ., Bal, Ö., & Uncu, D. (2020). Prognostic and predictive value of KRAS mutation number in metastatic colorectal cancer. *Medicine*, *99*(39), e22407. <https://doi.org/10.1097/MD.00000000000022407>.
- Varlı G., Özercan İH. & Önalın E. (2020). Kolon adenokarsinomlarında KRAS mutasyonlarının sıklığı ve lenf nodu metastazı ile ilişkisi. *Hitit Med J 2020*; *2*(2): 36-41.
- Vaughn, C. P., ZoBell, S. D., Furtado, L. V., Baker, C. L., & Samowitz, W. S. (2011). Frequency of KRAS, BRAF, and NRAS mutations in colorectal cancer. *Genes, Chromosomes and Cancer*, *50*(5), 307-312.
- Vitiello, P. P., Cardone, C., Martini, G., Ciardiello, D., Belli, V., Matrone, N., ... & Martinelli, E. (2019). Receptor tyrosine kinase-dependent PI3K activation is an escape mechanism to vertical suppression of

- the EGFR/RAS/MAPK pathway in KRAS-mutated human colorectal cancer cell lines. *Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*, 38(1), 1-12.
- Wangefjord, S., Sundström, M., Zendeirokh, N., Lindquist, K. E., Nodin, B., Jirström, K., & Eberhard, J. (2013). Sex differences in the prognostic significance of KRAS codons 12 and 13, and BRAF mutations in colorectal cancer: a cohort study. *Biology of sex differences*, 4(1), 1-9.
- Wangefjord, S., Sundström, M., Zendeirokh, N., Lindquist, K. E., Nodin, B., Jirström, K., & Eberhard, J. (2013). Sex differences in the prognostic significance of KRAS codons 12 and 13, and BRAF mutations in colorectal cancer: a cohort study. *Biology of sex differences*, 4(1), 1-9.
- Wong, M., Huang, J., Lok, V., Wang, J., Fung, F., Ding, H., & Zheng, Z. J. (2021). Differences in Incidence and Mortality Trends of Colorectal Cancer Worldwide Based on Sex, Age, and Anatomic Location. *Clinical gastroenterology and hepatology : the official clinical practice journal of the American Gastroenterological Association*, 19(5), 955–966.e61. <https://doi.org/10.1016/j.cgh.2020.02.026>

İlerleyen Yanma Dalgalarının Evans Fonksiyonu İle Spektral Kararlılığı

Fatih ÖZBAĞ^{1*}, Burcu CEYLAN KURU²

Öz

Bu çalışmada başlangıçta bir miktar yakıt içeren gözenekli ortama hava enjekte edilerek geliştirilmiş petrol geri kazanımı modelinde ortaya çıkan yanma dalgaları incelenmiştir. Yanma modeli sıcaklık, oksijen ve yakıt olmak üzere üç bağımlı değişkenden oluşmaktadır. Sistemde sıcaklık ve oksijenin hızı aynı kabul edilip ters yönde ilerleyen yanma dalgaları göz önünde bulundurulmuştur. Modelimiz ters yönde ilerleyen bir yanma dalgası üzerinde linerize edilmiş ve linerize edilmiş bu operatörün esas spektrumu incelenmiştir. Spektral kararlılığın sağlanması için esas spektrumu sol yarı düzleme taşıyan bir ağırlık fonksiyonu elde edilmiştir. Ayrık spektrumu bulabilmek için Evans fonksiyonu kullanılmıştır. Sağ yarı düzlemde kararsız öz değer bulunmadığı nümerik olarak hesaplanmıştır. Böylece ele aldığımız ters yönde ilerleyen yanma dalgalarının spektral kararlılığı ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yanma dalgaları, Spektrum, Spektral kararlılık, Evans fonksiyonu.

Spectral Stability of Traveling Combustion Waves By Evans Function

Abstract

In this research combustion waves that appears in a model of enhanced oil recovery by injecting air into a porous media which has some initial fuel are studied. Combustion model involves three dependent variables temperature, oxygen and fuel. Speed of temperature and oxygen are assumed same and counterflow combustion waves are considered. The model is linearized at a counterflow combustion wave and the essential spectrum of the operator of linearized system is investigated. In order to have the spectral stability, a weight function is determined to move the essential spectrum to the left half plane. Evans function is utilized to find point spectrum. Numerical calculation is performed to show that no unstable eigenvalues in the right half plane. Therefore spectral stability of counterflow combustion waves is proved.

Keywords: Combustion waves, Spectrum, Spectral stability, Evans function.

¹Harran Üniversitesi, Matematik Bölümü Fen Edebiyat Fakültesi Şanlıurfa, Türkiye, fozbag@harran.edu.tr

²Harran Üniversitesi, Matematik Bölümü Fen Edebiyat Fakültesi Şanlıurfa, Türkiye, brc-burcu0123@hotmail.com

¹ <http://orcid.org/0000-0002-5456-4261> ² <http://orcid.org/0000-0001-5839-8128>

1. Giriş

Yanma, yakıtın ateşleme sonucu oksijenle birleşmesi ve sıcaklığın ortaya çıkmasıyla oluşan kimyasal bir olaydır. Yanma dalgaları petrol çıkarma yöntemlerinde kullanılan bir metottur. Yanma dalgalarının kararlılığını bilmek, petrol kazanımını en üst düzeye çıkarmaya yardımcı olur. Çalışmamızda hava enjekte edilerek geliştirilmiş petrol geri kazanımı modelinde ortaya çıkan yanma dalgaları incelenmiştir.

Sistem başlangıçta bir miktar katı yakıt bulunan gözenekli bir ortama hava enjekte edilmesi ile oluşan yanma modelini ele alır. Model ilk olarak Akkutlu ve Yortsos tarafından tanıtılmıştır (Akkutlu ve Yortsos, 2003). Model genişletilerek yanma dalgalarının varlığı üzerine daha fazla çalışmalar yapılmıştır (Chapiro ve ark., 2012; Chapiro ve ark., 2014; Chapiro ve Senos, 2017; Ozbag ve ark., 2018; Barlas, 2020). Bu yanma modelimiz sıcaklık, oksijen ve yakıt olmak üzere üç bağımlı değişkenden oluşmaktadır. Sistemimizde sıcaklık denkleminde difüzyon terimi var iken diğer denklemlerde difüzyon terimi yoktur. Bu yanma modeli kısmen parabolik bir sistemdir ve oksijenin difüzyonu görmezden gelinir. Ayrıca katı yakıtın da yayılmayacağı aşikârdır.

Oksijen ve ısının aynı hızda taşındığı durumda yanma dalgalarının varlığı gösterilmiştir (Chapiro ve ark., 2014). Oksijenin sıcaklıktan daha hızlı taşındığı durum için yanma dalgalarının varlığı kanıtlanmıştır (Ozbag ve ark., 2018). Ayrıca bu yanma dalgalarının lineer ve lineer olmayan kararlılığı ispatlanmıştır (Ozbag ve Schecter, 2018). Bahsedilen çalışmalarda yanma dalgasının hızı pozitif kabul edilmiştir. Sistemimizde sıcaklık ve oksijenin hızı aynı kabul edilip yanma dalgasının hızı negatif alınarak ters yönde ilerleyen yanma dalgaları göz önünde bulundurulmuştur.

Bu çalışmada, Chapiro ve Senos'un üzerinde çalıştığı yanma dalgalarının spektral kararlılığı incelenmiştir (Chapiro ve Senos, 2017). Önce bir yanma dalgası civarında sistem linerize edilmiştir. Daha sonra Fourier dönüşümü kullanılarak esas spektrum belirlenmiştir. Ters yönde ilerleyen iki yanma dalgası olduğu açıkça belirtilip, bu yanma dalgalarının sağ ve sol durumlarındaki öz değerleri belirlenmiştir. Elde edilen esas spektrumların grafikleri çizilmiş ve sanal eksene dokunan parabol oluşturduğu gözlemlenmiştir. Böylece esas spektrumun marjinal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür, spektral kararlılığı sağlamak için spektrumu sol yarı düzleme taşıyan bir ağırlık fonksiyonu elde edilmiştir. Spektrumun sol yarı düzleme taşınması sonucu spektral kararlılığa sahip olduğunu belirleyebilmek için Evans fonksiyonundan yararlanılmıştır (Gubernov ve ark., 2003).

Evans fonksiyonu, ilerleyen dalgaların kararlılığının belirlenmesi için önemli bir araçtır. Doğrusallaştırılmış operatörün dalga civarındaki spektral analizi için hem analitik hem de nümerik hesaplama açısından kullanışlıdır. Evans fonksiyonu hesaplaması, doğrusal operatörün ayrık spektrumunu bulmaya yani herhangi bir kararsız öz değerinin belirlenmesine yardımcı olur. Bu da

belirli bir dalganın spektral kararlılığını sağlamaya ve model parametreleri değiştikçe çatallanma noktalarını (kararlılık kaybı) tanımlamaya izin verir (Barker ve ark., 2017).

Bölüm 1' de giriş yer almaktadır. Bölüm 2'de matematiksel model tanıtılmış, önceki sonuçlar özetlenmiştir. Bölüm 3'te ters yönde ilerleyen yanma dalgalarının spektrumu elde edilmiştir. Sağ ve sol durumlar için öz değerler belirlenmiş, grafikleri analiz edilmiştir. Ters yönde ilerleyen yanma dalgaları için ağırlık fonksiyonu elde edilmiş, Evans fonksiyonu kullanılarak ayırık spektrum incelenmiştir. Bölüm 4'te sonuçlara yer verilmiştir.

2. Matematiksel Model ve Önceki Çalışmalar

Yanma dalgalarının oluşabilmesi için yakıtın ateşleme sonucu sıcaklık ve oksijen ile birleşmesi gereklidir. Bu durumda sıcaklık, oksijen ve yakıt birbirine bağımlı değişkenlerdir.

Ele aldığımız sistemde; sıcaklık (θ), yakıt (ρ) ve oksijen (Y) olmak üzere üç bağımlı değişken vardır:

$$\partial_t \theta + a \partial_x \theta = \partial_{xx} \theta + \rho Y \Phi, \quad (1)$$

$$\partial_t \rho = -\rho Y \Phi, \quad (2)$$

$$\partial_t Y + a \partial_x Y = -\rho Y \Phi, \quad (3)$$

$$\Phi = \begin{cases} e^{(-1/\theta)}, & \theta > 0 \\ 0, & \theta \leq 0. \end{cases} \quad (4)$$

Sistemdeki sıcaklık ve oksijenin $a > 0$ hızıyla taşındığı kabul edilmiştir. Aynı zamanda Φ birim tepki oranı olarak ele alınmıştır. Yanmanın belirli bir tutuşma sıcaklığının üzerinde meydana geldiği varsayılmıştır. Çalışmamızdaki ateşleme sıcaklığı $\theta = 0$ olacak şekilde normalize edilmiş olup oksijen difüzyonu göz ardı edilmiştir. Denklemler, parametre sayısını azaltmak için boyutsuzlaştırılmıştır (Ozbag, 2016). Bütün durumlarda $\rho \geq 0$ ve $Y \geq 0$ çözümleri ile ilgilenilmiştir. (1)-(3) denklemleri için $-\infty < x < +\infty$, $t > 0$ üzerinde sabit sınır koşulları; $(\theta, \rho, Y)(-\infty, t) = (\theta^-, \rho^-, Y^-)$ ve $(\theta, \rho, Y)(+\infty, t) = (\theta^+, \rho^+, Y^+)$ şeklindedir.

Yanma olayının gerçekleşmesi ve yanmanın devam etmesi için ortamda yeteri kadar oksijenin bulunması gerekir. Oksijenin eksik olması durumunda ($Y = 0$) yanma reaksiyonu durur. Aynı şekilde yanmanın gerçekleşmesi ve devam etmesi için ortamda yakıt bulunması gerekir. Yakıt eksikliği ($\rho =$

0) durumunda yanma reaksiyonu durur. Ayrıca ortamdaki sıcaklık düşük ise ($\theta \leq 0$) yanma reaksiyonu durur.

Yanmanın sınır koşullarında meydana gelmediği kabul edilmiştir. Yani $x = \pm\infty$ da aşağıdakilerden en az biri olmalıdır:

- Sıcaklık kontrol (TC): düşük sıcaklıkta yani ($\theta \leq 0$) olduğu zaman reaksiyon durur.
- Yakıt kontrol (FC): yakıt eksikliği yani ($\rho = 0$) olduğu zaman reaksiyon durur.
- Oksijen kontrol (OC): oksijen eksikliği yani ($Y = 0$) olduğu zaman reaksiyon durur.

2.1. Önceki Çalışmalar

Sol durumu (θ^-, ρ^-, Y^-) , sağ durum ise (θ^+, ρ^+, Y^+) olan c hızıyla ilerleyen bir yanma dalgası $(\theta^-, \rho^-, Y^-) \xrightarrow{c} (\theta^+, \rho^+, Y^+)$ şeklinde gösterilir. Dalganın son durumlarında, (1)-(3) denklemlerindeki reaksiyon terimleri ortadan kaybolur. Reaksiyon terimlerinin ortadan kalktığı durumlar TC, FC, OC, $TC \cap FC$, $TC \cap OC$, $FC \cap OC$ veya $TC \cap FC'$ 'dir. Örneğin, sol durum $TC \cap FC$ tipindeyse $\theta \leq 0$, $\rho = 0$ ve Y değeri pozitifdir.

Bu makalede çalışılan yanma modeli ters yönde ilerlediğinden $c < 0$ kabul edilir. Ayrıca FC hareketsiz katı yakıt olduğundan sol durumda olma olasılığı yoktur. Yanma dalgası ve enjekte edilen oksijen ters yöne ilerlediğinden sol durumun OC olması imkânsızdır. Diğer taraftan son durumları aynı tipte bir yanma dalgasının olmadığını görmek kolaydır. Geriye kalan diğer olasılıklar $TC \xrightarrow{c} FC$ ve $TC \xrightarrow{c} OC'$ 'dir. Bu yanma dalgalarının varlığı kanıtlanmıştır (Chapiro ve Senos, 2017). Bu durumda $TC \xrightarrow{c} FC$ ve $TC \xrightarrow{c} OC$ olmak üzere ters yönde ilerleyen iki yanma dalgası vardır.

2.1.1. Teorem: TC sol durumu (θ^-, ρ^-, Y^-) yani $0 \geq \theta^-, \rho^- > 0, Y^- > 0$ ve $a > 0$ olsun. Ayrıca $\theta^- + Y^- > 0$ olduğunu varsayalım. Hızı $c < 0$ ve yanma dalgası $(\theta^-, \rho^-, Y^-) \xrightarrow{c} (\theta^+, \rho^+, Y^+)$ olacak şekilde bir (θ^+, ρ^+, Y^+) sağ durumu vardır. Bu durumda $\theta^+ > 0$ ve ρ^+, Y^+ ya da her ikisi de 0 olur.

Ayrıca $\theta^+ + Y^+ = \theta^- + Y^-$ ve $c = \frac{aY^+ - aY^-}{Y^+ - Y^- + \rho^- - \rho^+}$.

Bir sonraki bölümde bu iki ters yönde ilerleyen yanma dalgasının spektral kararlılığı incelenecektir.

3. Ters Yönde İlerleyen Yanma Dalgalarının Spektral Kararlılığı

Bu bölümde, sistem (1)-(3) ters yönde ilerleyen bir yanma dalgası üzerinde linerize edilmiş ve linerize edilmiş operatör \mathcal{L}' 'nin spektrumu incelenmiştir. \mathcal{L}' 'nin spektrumu $Sp(\mathcal{L})$ olarak ifade edilir,

ayrık spektrumdan $Sp_d(\mathcal{L})$ ve esas spektrumdan $Sp_{ess}(\mathcal{L})$ oluşur. Ayrık spektrum \mathcal{L} 'nin bütün öz değerlerinden ve bunların sonlu sayıda katlarından oluşan spektrumdur. Spektrumun geri kalanı da esas spektrumu oluşturur. Bu bölümde esas spektrum yani $Sp_{ess}(\mathcal{L})$ ele alınmıştır.

(1)-(3) denklemlerinde hareketli koordinata geçmek için $\xi = x - ct$ dönüşümü yapılırsa;

$$\partial_t \theta = \partial_{\xi\xi} \theta + (c - a) \partial_{\xi} \theta + F, \quad (6)$$

$$\partial_t \rho = c \partial_{\xi} \rho - F, \quad (7)$$

$$\partial_t Y = (c - a) \partial_{\xi} Y - F, \quad (8)$$

ve $F = \rho Y \Phi$ elde edilir. c hızıyla ilerleyen $D^*(\xi) = (\theta^*(\xi), \rho^*(\xi), Y^*(\xi))$ dalgası (6)-(8)'in değişmez çözümüdür ve $\lim_{\xi \rightarrow -\infty} D^*(\xi) = D^- = (\theta^-, \rho^-, Y^-)$, $\lim_{\xi \rightarrow +\infty} D^*(\xi) = D^+ = (\theta^+, \rho^+, Y^+)$.

$D^*(\xi)$ 'nin D^{\pm} ya üstel oranda yaklaştığını varsayıyoruz. (6)-(8) denklemlerini $D^*(\xi)$ 'de lineerize edersek;

$$\partial_t \tilde{\theta} = \partial_{\xi\xi} \tilde{\theta} + (c - a) \partial_{\xi} \tilde{\theta} + F_{\theta}(D^*(\xi)) \tilde{\theta} + F_{\rho}(D^*(\xi)) \tilde{\rho} + F_Y(D^*(\xi)) \tilde{Y}, \quad (9)$$

$$\partial_t \tilde{\rho} = c \partial_{\xi} \tilde{\rho} - F_{\theta}(D^*(\xi)) \tilde{\theta} - F_{\rho}(D^*(\xi)) \tilde{\rho} - F_Y(D^*(\xi)) \tilde{Y}, \quad (10)$$

$$\partial_t \tilde{Y} = (c - a) \partial_{\xi} \tilde{Y} - F_{\theta}(D^*(\xi)) \tilde{\theta} - F_{\rho}(D^*(\xi)) \tilde{\rho} - F_Y(D^*(\xi)) \tilde{Y} \quad (11)$$

elde edilir. (9)-(11) denklemlerini $A_t = \mathcal{L}A$ şeklinde yazarak bir matris operatörü elde ederiz;

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} \partial_{\xi\xi} + (c - a) \partial_{\xi} + F_{\theta}(D^*(\xi)) & F_{\rho}(D^*(\xi)) & F_Y(D^*(\xi)) \\ -F_{\theta}(D^*(\xi)) & c \partial_{\xi} - F_{\rho}(D^*(\xi)) & -F_Y(D^*(\xi)) \\ -F_{\theta}(D^*(\xi)) & -F_{\rho}(D^*(\xi)) & (c - a) \partial_{\xi} - F_Y(D^*(\xi)) \end{pmatrix}. \quad (12)$$

(6)-(8) denklemlerinin D^{\pm} 'de lineerize edilmesiyle birbiriyle ilişkili $A_t = \mathcal{L}^{\pm}A$ şeklinde sabit katsayılı doğrusal kısmi diferansiyel denklemler vardır. \mathcal{L}^2 uzayında \mathcal{L}^{\pm} 'nin spektrumu Fourier dönüşümü kullanılarak hesaplanır:

$$\hat{\mathcal{L}}^{\pm} = \begin{pmatrix} -\mu^2 + i\mu(c - a) + F_{\theta}(D^{\pm}) & F_{\rho}(D^{\pm}) & F_Y(D^{\pm}) \\ -F_{\theta}(D^{\pm}) & i\mu c - F_{\rho}(D^{\pm}) & -F_Y(D^{\pm}) \\ -F_{\theta}(D^{\pm}) & -F_{\rho}(D^{\pm}) & i\mu(c - a) - F_Y(D^{\pm}) \end{pmatrix}. \quad (13)$$

\mathcal{L} 'in temel spektrumunun sağ taraftaki sınırı $\text{Sp}(\mathcal{L}^-)$ ve $\text{Sp}(\mathcal{L}^+)$ 'nin sağ sınırının birleşimidir.

3.1.Tanım: Eğer \mathcal{L}^{\pm} 'nin spektrumu

- $\mu > 0$ için $\{\text{Re}\lambda < -\mu\}$ yarı düzlemi içinde yer alıyorsa, bu durumda D^{\pm} kararlıdır.
- $\{\text{Re}\lambda \leq 0\}$ yarı düzlemi içinde yer alıyorsa ve sanal eksene dokunuyorsa, bu durumda D^{\pm} marjinal olarak kararlıdır.
- $\text{Re}\lambda > 0$ noktalarını içeriyorsa, bu durumda D^{\pm} kararsızdır.

3.2.Tanım: $D^*(\xi)$ ilerleyen dalgası aşağıdaki şartları sağlarsa X uzayında spektral olarak kararlıdır.

- X uzayında, 0 \mathcal{L} 'nin izole edilmiş basit bir öz değeridir ve buna karşılık gelen öz fonksiyon $D^*(\xi)'$ 'dir.
- $\mu > 0$ için \mathcal{L} 'nin spektrumunun geri kalanı $\text{Re}\lambda < -\mu$ içinde yer alır.

3.1. Ters Yönde İlerleyen Dalga Denklemlerinin Spektrumu

Ters yönde ilerleyen iki yanma dalgası vardır: $\text{TC} \xrightarrow{c} \text{FC}$ ve $\text{TC} \xrightarrow{c} \text{OC}$. Her iki yanma dalgası için TC 'yi sol durumda; FC ve OC 'yi sağ durumda inceleriz.

3.1.1. TC Sol Durumu

(θ^-, ρ^-, Y^-) 'da $0 \geq \theta^-$, $\rho^- > 0$, $Y^- > 0$ şeklindedir. Ayrıca modelin tanımındaki $F = \rho Y \Phi$ ifadesinden ve $0 \geq \theta^-$ olduğundan $\Phi = 0$ dır. Bu da bize;

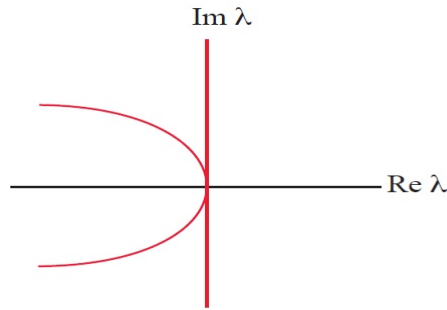
$F_{\theta}(D^-) = 0$, $F_{\rho}(D^-) = 0$, $F_Y(D^-) = 0$ eşitliklerini verir. Elde ettiğimiz ifadeleri (13) denkleminde yerine yazarsak:

$$\hat{\mathcal{L}}^- = \begin{pmatrix} -\mu^2 + i\mu(c - a) & 0 & 0 \\ 0 & i\mu c & -0 \\ 0 & 0 & i\mu(c - a) \end{pmatrix} \quad (14)$$

elde edilir. $\hat{\mathcal{L}}^-$ 'nin spektrumu \mathbb{R} 'deki bazı μ 'ler için (14) denkleminin öz değerleri olan λ 'ların kümesi aşağıdaki şekildedir:

$$\lambda(\mu) = -\mu^2 + i\mu(c - a), \quad \lambda(\mu) = i\mu c \quad \text{ve} \quad \lambda(\mu) = i\mu(c - a).$$

Şekil 1' de bu parametrik öz değerlerin grafiği görülmektedir. Sol yarı düzlemde sanal eksene teğet orijinden geçen bir parabolüdür. Ayrıca sanal eksenin üzerinde parabole teğet iki dikey doğruya sahiptir.



3.1.2. OC Sağ Durumu

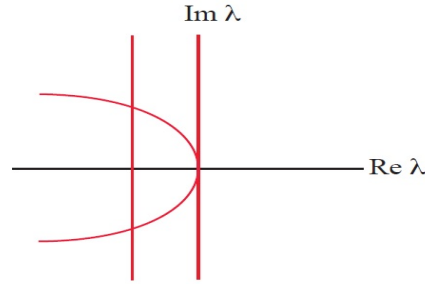
(θ^+, ρ^+, Y^+) 'da $\theta^+ > 0$, $\rho^+ > 0$, $Y^+ = 0$ şeklindedir. Ayrıca modelin tanımındaki $F = \rho Y \Phi$ ifadesinden; $F_\theta(D^+) = 0$, $F_\rho(D^+) = 0$, $F_Y(D^+) = \rho^+ \Phi(\theta^+)$ eşitliklerini verir. Elde ettiğimiz ifadeleri (13) denkleminde yerine yazarsak:

$$\hat{\mathcal{L}}^+ = \begin{pmatrix} -\mu^2 + i\mu(c - a) & 0 & \rho^+ \Phi(\theta^+) \\ 0 & i\mu c & -\rho^+ \Phi(\theta^+) \\ 0 & 0 & i\mu(c - a) - \rho^+ \Phi(\theta^+) \end{pmatrix} \quad (15)$$

elde edilir. $\hat{\mathcal{L}}^+$ 'nin spektrumu \mathbb{R} 'deki bazı μ 'ler için (15) denkleminin öz değerleri olan λ 'ların kümesi aşağıdaki şekildedir:

$$\lambda(\mu) = -\mu^2 + i\mu(c - a), \lambda(\mu) = i\mu c \text{ ve } \lambda(\mu) = i\mu(c - a) - \rho^+\Phi(\theta^+).$$

Şekil 2' de bu parametrik öz değerlerin grafiği görülmektedir. Sol yarı düzlemde sanal eksene teğet orijinden geçen bir paraboldür. Ayrıca sanal eksenin üzerinde parabole teğet ve sol yarı düzlemde parabolün üzerinden geçen iki dikey doğruya sahiptir.



3.1.3. FC Sağ Durumu

(θ^+, ρ^+, Y^+) 'da $\theta^+ > 0$, $\rho^+ = 0$, $Y^+ > 0$ şeklindedir. Ayrıca modelin tanımındaki $F = \rho Y \Phi$ ifadesinden; $F_\theta(D^+) = 0$, $F_\rho(D^+) = Y^+ \Phi(\theta^+)$, $F_Y(D^+) = 0$ eşitliklerini verir. Elde ettiğimiz ifadeleri (13) denkleminde yerine yazarsak:

$$\hat{\mathcal{L}}^+ = \begin{pmatrix} -\mu^2 + i\mu(c - a) & Y^+\Phi(\theta^+) & 0 \\ 0 & i\mu c - Y^+\Phi(\theta^+) & 0 \\ 0 & Y^+\Phi(\theta^+) & i\mu(c - a) \end{pmatrix} \quad (16)$$

elde edilir. $\hat{\mathcal{L}}^+$ 'nin spektrumu \mathbb{R} 'deki bazı μ 'ler için (16) denkleminin öz değerleri olan λ 'ların kümesi aşağıdaki şekildedir:

$$\lambda(\mu) = -\mu^2 + i\mu(c - a), \lambda(\mu) = i\mu c - Y^+\Phi(\theta^+) \text{ ve } \lambda(\mu) = i\mu(c - a).$$

Grafiği Şekil 2 ile aynıdır.

Tüm durumlar için $\text{Sp}(\mathcal{L}^-)$ ve $\text{Sp}(\mathcal{L}^+)$ sanal eksene dokunduğundan spektral kararlılığa sahip değiliz. Eğer bu spektrumları sanal eksenin soluna taşıyabilecek bir ağırlık fonksiyonu bulanabilirse spektral kararlılık elde edilebilir.

3.2. Ters Yönde İlerleyen Yanma Dalgaları İçin Ağırlık Fonksiyonu

$\alpha = (\alpha_-, \alpha_+) \in \mathbb{R}^2$ için $Y_\alpha: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ bir ağırlık fonksiyonu olsun:

$$Y_\alpha(\xi) := \begin{cases} e^{\alpha_-\xi}, & \xi \leq 0 \\ e^{\alpha_+\xi}, & \xi \geq 0. \end{cases} \tag{17}$$

$\chi_0, L^2(\mathbb{R}, \mathbb{R}^3)$ veya $H^1(\mathbb{R}, \mathbb{R}^3)$ standart Banach uzaylarından biri olsun ve $\|\cdot\|_0$ normuna sahip olsun. $\chi_\alpha, Y_\alpha(\xi)$ ağırlık fonksiyonu ile bir ağırlık uzayı belirtsin. Yani $x(\xi) \in \chi_\alpha$ için, $Y_\alpha(\xi)x(\xi) \in \chi_0$ ve $\|x\|_\alpha = \|Y_\alpha(\xi)x(\xi)\|_0$ olur.

\mathcal{L} 'nin spektrumunu χ_α üzerinde bir operatör olarak incelemek için $\chi = (\tilde{\theta}(\xi), \tilde{\rho}(\xi), \tilde{Y}(\xi)) \in \chi_\alpha$ ve $\mathcal{W} = Y_\alpha(\xi)\chi = (u(\xi), v(\xi), z(\xi)) \in \chi_0$ alalım.

$\mathcal{W} = Y_\alpha\chi$ ifadesi Y_α^{-1} ile çarpılırsa $\chi = Y_\alpha^{-1}\mathcal{W}$ elde edilir. $\chi_t = \mathcal{L}\chi$ denkleminde χ yerine yazılırsa $Y_\alpha^{-1}\mathcal{W}_t = \mathcal{L}Y_\alpha^{-1}\mathcal{W}$ elde edilir. $Y_\alpha^{-1}\mathcal{W}_t = \mathcal{L}Y_\alpha^{-1}\mathcal{W}$ ifadesi Y_α ile çarpılırsa $\mathcal{W}_t = Y_\alpha\mathcal{L}Y_\alpha^{-1}\mathcal{W}$ elde edilir. Burada $Y_\alpha\mathcal{L}Y_\alpha^{-1}$ operatörü χ_0 üzerinde bir lineer operatördür. \mathcal{L} 'nin χ_α 'daki spektrumunu bulmak yerine, $\mathcal{L}_\alpha = Y_\alpha\mathcal{L}Y_\alpha^{-1}$ izomorfik operatörün spektrumu χ_0 üzerinde bulunur. $\mathcal{W} = Y_\alpha(\xi)\chi = e^{\alpha\xi}\chi$ olduğundan $(u(\xi), v(\xi), z(\xi)) = e^{\alpha\xi}(\tilde{\theta}(\xi), \tilde{\rho}(\xi), \tilde{Y}(\xi))$ 'dır. Bu durumda;

$$\mathcal{L}_\alpha = \begin{pmatrix} \partial_{\xi\xi} + (c - a - 2\alpha_\pm)\partial_\xi & F_\rho(D^*) & F_Y(D^*) \\ +\alpha_\pm^2 + a\alpha_\pm - c\alpha_\pm + F_\theta(D^*) & & \\ -F_\theta(D^*) & c\partial_\xi - c\alpha_\pm - F_\rho(D^*) & -F_Y(D^*) \\ -F_\theta(D^*) & -F_\rho(D^*) & (c - a)(\partial_\xi - \alpha_\pm) - F_Y(D^*) \end{pmatrix} \tag{18}$$

elde edilir. $\mathcal{W}_t = \mathcal{L}_\alpha\mathcal{W}$ denkleminde $\xi \rightarrow \pm\infty$ alınırsa $\mathcal{W}_t = \mathcal{L}_\alpha^\pm\mathcal{W}$ sabit katsayılı lineer diferansiyel denklem elde edilir. Burada \mathcal{L}_α^\pm

$$\begin{pmatrix} \partial_{\xi\xi} + (c - a - 2\alpha_{\pm})\partial_{\xi} & F_{\rho}(D^{\pm}) & F_Y(D^{\pm}) \\ +\alpha_{\pm}^2 + a\alpha_{\pm} - c\alpha_{\pm} + F_{\theta}(D^{\pm}) & & \\ -F_{\theta}(D^{\pm}) & c\partial_{\xi} - c\alpha_{\pm} - F_{\rho}(D^{\pm}) & -F_Y(D^{\pm}) \\ -F_{\theta}(D^{\pm}) & -F_{\rho}(D^{\pm}) & (c - a)(\partial_{\xi} - \alpha_{\pm}) - F_Y(D^{\pm}) \end{pmatrix}$$

şeklinde. \mathcal{L}_{α} esas spektrumunun sağ taraftaki sınırı $\text{Sp}\mathcal{L}_{\alpha}^{-}$ ve $\text{Sp}\mathcal{L}_{\alpha}^{+}$ 'nin sağ taraftaki sınırlarının birleşimidir. Bu spektrumlar L^2 veya H^1 'de aynıdır. Bu yüzden Fourier dönüşümü kullanarak L^2 'de hesaplıyoruz.

3.2.1. TC Sol Durumu

Benzer hesaplama ile

$$\mathcal{L}_{\alpha}^{-} = \begin{pmatrix} -\mu^2 + i\mu(c - a - 2\alpha_{-}) & 0 & 0 \\ +(\alpha_{-})^2 + (a - c)\alpha_{-} & & \\ 0 & i\mu c - c\alpha_{-} & -0 \\ 0 & 0 & i\mu(c - a) - (c - a)\alpha_{-} \end{pmatrix} \quad (19)$$

bulunur. \mathcal{L}_{α}^{-} 'nin spektrumu \mathbb{R} 'deki bazı μ 'ler için (19) denkleminin öz değerleri olan λ 'ların kümesi aşağıdaki şekildedir:

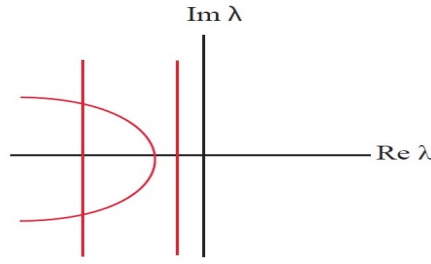
$$\lambda(\mu) = -\mu^2 + i\mu(c - a - 2\alpha_{-}) + (\alpha_{-})^2 + (a - c)\alpha_{-},$$

$$\lambda(\mu) = i\mu c - c\alpha_{-},$$

$$\lambda(\mu) = i\mu(c - a) - (c - a)\alpha_{-}.$$

(14)'deki spektrumu sanal eksenin soluna taşımamız için tüm öz değerlerin reel kısmının negatif olması gerekir. Bu durumda;

$-\mu^2 + (\alpha_{-})^2 + (a - c)\alpha_{-} < 0$, $-c\alpha_{-} < 0$, $-(c - a)\alpha_{-} < 0$ ifadelerinden $\alpha_{-} < 0$ ve $\alpha_{-} > c - a$ bulunur. Düzenlendiğinde $c - a < \alpha_{-} < 0$ elde edilir. Elde edilen ağırlık fonksiyonuyla spektrum sol yarı düzleme taşındığında Şekil 3 elde edilir.



Şekil 3. Spektrumların ağırlık fonksiyonu ile sanal eksenin soluna taşınmış hali.

3.2.2. OC ve FC Sağ Durumları

OC ve FC sağ durum için de aynı işlemler yapıldığında; $c - a < \alpha_+ < 0$ elde edilir. Elde edilen ağırlık fonksiyonuyla spektrum sol yarı düzleme taşındığında yine Şekil 3 elde edilir.

3.3. Evans Fonksiyonu

Evans fonksiyonu, \mathcal{L} diferansiyel operatörünün ayrık spektrumunu bulmak için kullanılan bir analitik fonksiyondur (Gubernov ve ark., 2003; Alexander ve ark.,1990; Sandstede, 2002). Basit sistemler için analitik olarak çözülebilir, ancak genel olarak belirli bir PDE için açıkça hesaplamak zordur.

Bu bölümde, ters yönde ilerleyen yanma dalgalarının ayrık spektrumu için Evans fonksiyonun sayısal sonucu inceleniyor. Yani esas spektrumu kararlı hale getirmek için bulunan $\alpha = (\alpha_-, \alpha_+) \in \mathbb{R}^2$ için $c - a < \alpha_{\pm} < 0$ olmak üzere \mathcal{L}_{α} operatörünün ayrık spektrumu incelenecektir. Evans fonksiyonu $D(\lambda)$, esas spektrumun sağında tanımlanan analitik bir fonksiyondur, \mathcal{L}_{α} 'nın özdeğeri için 0'a eşittir. Karmaşık düzlemde kapalı bir C eğrisi üzerinde $D(\lambda)$ grafiği çizilerek, sıfırdaki sarmal sayısı \mathcal{L}_{α} 'nın C deki öz değerlerinin sayısına eşit olan kapalı bir $D(C)$ eğrisi elde edilir. İyi seçilmiş eğri, sağ yarı düzlemde \mathcal{L}_{α} 'nın tüm öz değerlerini vermelidir. Bu durumda C'nin boyutunu belirli bir noktadan sonra artırmanın ek öz değerler sağlamayacağı aşikârdır. C'yi yeterince büyük seçerek sağ yarı düzlemde ek öz değerler olmadığı gösterilir. $\mathcal{W}_t = \mathcal{L}_{\alpha}^{\pm} \mathcal{W}$ denkleminin öz değer problemi yazılırsa:

$$\begin{cases} \lambda u = u_{\xi\xi} + (c - a - 2\alpha_{\pm})u_{\xi} + (\alpha_{\pm}^2 + a\alpha_{\pm} - c\alpha_{\pm})u + F_{\theta}(D^*)u + F_{\rho}(D^*)v + F_Y(D^*)z \\ \lambda v = cv_{\xi} - c\alpha_{\pm}v - F_{\theta}(D^*)u - F_{\rho}(D^*)v - F_Y(D^*)z \\ \lambda z = (c - a)z_{\xi} - (c - a)\alpha_{\pm}z - F_{\theta}(D^*)u - F_{\rho}(D^*)v - F_Y(D^*)z \end{cases} \quad (20)$$

elde edilir. $w = u_\xi$ olarak (20) sistemi λ parametresiyle birinci dereceden bir sistem olarak yeniden yazılırsa

$$u_\xi = w$$

$$w_\xi = \lambda u - (c - a - 2\alpha_\pm)w - (\alpha_\pm^2 + a\alpha_\pm - c\alpha_\pm)u - F_\theta(D^*)u - F_\rho(D^*)v - F_Y(D^*)z$$

$$v_\xi = \frac{1}{c}(\lambda v + c\alpha_\pm v + F_\theta(D^*)u + F_\rho(D^*)v + F_Y(D^*)z)$$

$$z_\xi = \frac{1}{c-a}(\lambda z + (c-a)\alpha_\pm z + F_\theta(D^*)u + F_\rho(D^*)v + F_Y(D^*)z)$$

elde edilir. Bu denklem sistemi $Z_\xi = A(\xi, \lambda)Z$ formundadır.

A_\pm 'nin λ cinsinden analitik olan limit matrisinin tanımı; $A_\pm(\lambda) = \lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} A(\xi, \lambda)$ 'dir. Ayrıca $A_-(\lambda)$ 'nin kararsız alt uzayı $U_-(\lambda)$ 'nin boyutu bir ve $A_+(\lambda)$ 'nin kararlı alt uzayı $S_+(\lambda)$ 'nin boyutu üçtür. Bu da tüm faz uzayının boyutu olan dörtte birleşir. Evans fonksiyonunu λ 'da analitik olarak tanımlamak için; $+\infty$ 'daki kararsız alt uzayı kapsayan üç vektörle ve $-\infty$ 'deki kararlı alt uzayı kapsayan bir vektörle, (22) denklemini kullanıp bunları $\xi = 0$ 'a doğru hesaplıyoruz. $\xi = 0$ için hesaplamalar sonucunda $Z_1^+(\xi, \lambda), Z_2^+(\xi, \lambda), Z_3^+(\xi, \lambda), Z_4^-(\xi, \lambda)$ şeklinde dört vektör elde ediyoruz. O halde Evans fonksiyonu şu şekilde tanımlanabilir;

$$D(\lambda) = \det(Z_1^+ Z_2^+ Z_3^+ Z_4^-).$$

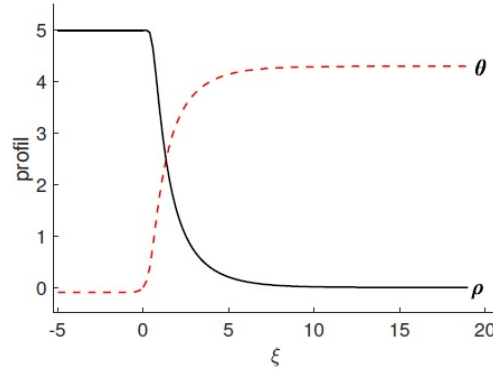
Dolayısıyla, sadece $D(\lambda) = 0$ ise bir özdeğer vardır ve kök sırası, özdeğerin cebirsel çokluğuna karşılık gelir.

Sabit a, θ^-, ρ^- değerleri için Evans fonksiyonu STABLAB (Barker ve ark., 2009) kullanılarak hesaplanmıştır. (6)-(8) denklemleri verilen sol durum için indirgenirse:

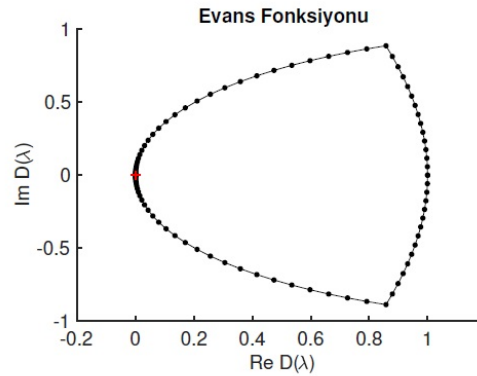
$$\dot{\theta} = (a - c)(\theta - \theta^-) - c(\rho - \rho^-) \quad (21)$$

$$\dot{\rho} = \left(\frac{\rho - \rho^-}{c - a} + \frac{Y^-}{c} \right) \rho \Phi(\theta) \quad (22)$$

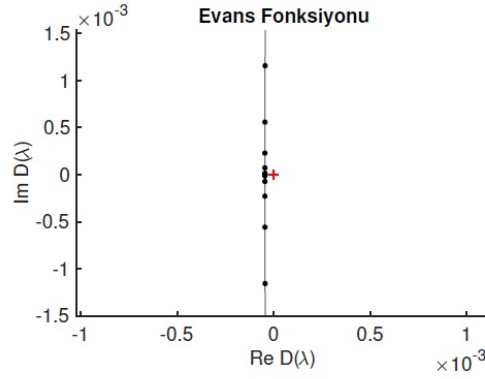
elde edilir. $Y^- = 7$ olarak sabitleyip, $TC \xrightarrow{c} FC$ 'ye karşılık gelen sağ durumu $\rho^+ = 0$ olan bir c hızı AUTO (Doedel ve ark., 2007) kullanılarak hesaplanmıştır. Başlangıç koşullarına uygun olarak $a = 0.5$, $\theta^- = -0.1$ ve $\rho^- = 5$ değerleri için $c = -3.6744$ olarak bulunmuştur. Ayrıca 2.1.1. Teoremi kullanılarak $\theta^+ = 4.3$ olarak elde edilmiştir. (21)-(22) sisteminin nümerik çözümü Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 5'te Evans fonksiyonu $D(C)$ 'yi göstermektedir. Buradaki C eğrisi dikey yarıçaplı yarım daire; $(x + 10^{-4})^2 + y^2 = 25^2$, $x \geq -10^{-4}$ 'tür. 0 civarında eğrinin sarmal sayısının bir olduğu yakınlştırılmış Şekil 6'da verilmiştir. Bu da $\lambda = 0$ öz değeridir ve C eğrisi içinde başka öz değer yoktur.



Şekil 4. (21)-(22) sisteminin $a = 0.5$, $\theta^- = -0.1$, $Y^- = 7$, $\rho^- = 5$ ve $c = -3.6744$ için profili.

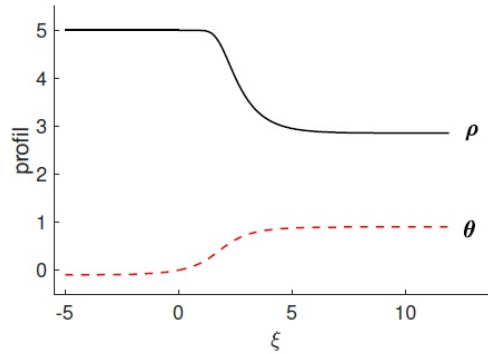


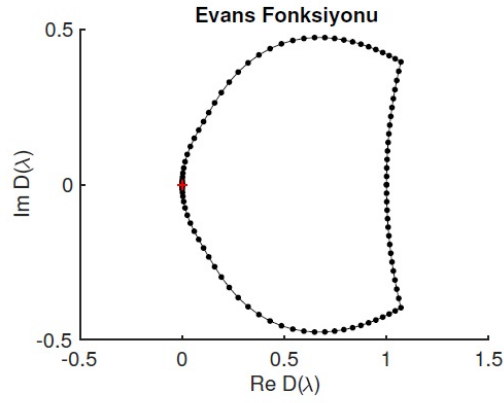
Şekil 5. Yarıçapı 25 olan yarım çember şeklindeki kontur için Evans fonksiyonu



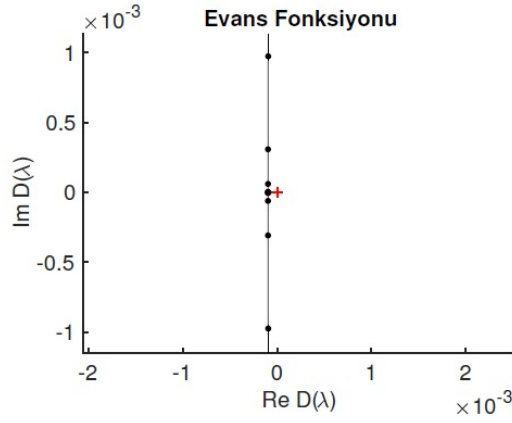
Şekil 6. 0'ın eğri içinde olduğunu gösteren Şekil 5'in orijin civarında yakınlaştırılmış hali

Benzer şekilde $Y^- = 1$ olarak sabitleyip, $TC \xrightarrow{c} OC'$ ye karşılık gelen sağ durumu $Y^+ = 0$ olan bir c hızı AUTO (Doedel ve ark.) kullanılarak hesaplanmıştır. Başlangıç koşullarına uygun olarak aynı $a = 0.5$, $\theta^- = -0.1$ ve $\rho^- = 5$ değerleri için $c = -0.44$ olarak bulunmuştur. Ayrıca 2.1.1. Teoremi kullanılarak $\theta^+ = 0.9$ olarak elde edilmiştir. (21)-(22) sisteminin nümerik çözümü Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 8'de Evans fonksiyonu $D(C)$ 'yi göstermektedir. Buradaki C eğrisi dikey yarıçaplı yarım daire; $(x + 10^{-4})^2 + y^2 = 25^2$, $x \geq -10^{-4}$ 'tür. 0 civarında eğrinin sarmal sayısının bir olduğu yakınlaştırılmış Şekil 9'da verilmiştir. Bu da $\lambda = 0$ öz değeridir ve C eğrisi içinde başka öz değer yoktur.





Şekil 8. Yarıçapı 25 olan yarım çember şeklindeki kontur için Evans fonksiyonu



Şekil 9. 0'ın eğri içinde olduğunu gösteren Şekil 8'in orijin civarında yakınlaştırılmış hali

4. Sonuç

Bu çalışmada bir miktar yakıt bulunan gözenekli bir ortama hava enjekte edilmesi ile oluşan yanma dalgaları incelenmiştir. Sistemimizde sıcaklık ve oksijenin hızı aynı kabul edilip ters yönde ilerleyen yanma dalgaları göz önünde bulundurulmuştur.

Spektrum, esas spektrum ve ayrık spektrumdan oluşmaktadır. İlk olarak Fourier dönüşümü kullanılarak esas spektrum belirlenmiştir. Ters yönde ilerleyen iki yanma dalgası olduğu açıkça

belirtilip, bu yanma dalgalarının sağ ve sol durumlardaki öz fonksiyonları belirlenmiştir. Elde edilen öz fonksiyonların grafikleri çizilmiş, sanal eksene dokunan parabol oluşturulmuş gözlemlenmiştir. Spektral kararlılığın sağlanması için esas spektrumu sol yarı düzleme taşıyan bir ağırlık fonksiyonu elde edilmiştir.

Ayrık spektrumu bulabilmek için Evans fonksiyonu kullanılmıştır. Bunun için başlangıç koşullarına uygun olarak belirlenen parametreler kullanılarak ters yönde ilerleyen yanma dalgalarının hızı bulunmuştur. Belirlenen yarım daire içinde kalan kararsız öz değerler için Evans fonksiyon grafiği çizilmiştir. Evans fonksiyonunun sarmal sayısının bir olduğu gözlemlenmiştir. Yani orijin noktası haricinde başka bir öz değer bulunmadığı belirlenmiştir. Böylece ele aldığımız ters yönde ilerleyen yanma dalgalarının spektral kararlılığı ispatlanmıştır.

Yazarların Katkısı

Bu makale, birinci yazarın danışmanlığında bulunan ikinci yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akkutlu, I.Y. ve Yortsos, Y.C. (2003). The Dynamics of in-situ combustion fronts in porous media. *Combustion and Flame*, 13, 229-247.
- Alexander, J., Gardner, R. ve Jones, C. (1990). A topological invariant arising in the stability analysis of traveling waves. *J. Reine Angew. Math.*, 410, 167-212.
- Barker, B., Humpherys, J., Lyng, G. ve Lytle, J. (2017). Evans function computation for the stability of travelling waves. *Philosophical Transactions Of The Royal Society A*, 376(2117), 20170184.
- Barker, B., Humpherys, J. ve Zumbun K. (2009). STABLAB: a MATLAB-based numerical library for Evans function computation. <http://www.impact.byu.edu/stablab/>.
- Barlas, G. (2020). *Gözenekli ortamda ters yönde ilerleyen yanma dalgalarının varlığı*. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Chapiro, G., Mailybaev, A.A., de Souza, A.J., Marchesin, D. ve Bruining, J. (2012). Asymptotic approximation of long-time solution for low-temperature filtration combustion. *Computational Geosciences*, 16, 799-808.

- Chapiro, G., Marchesin, D. ve Schechter, S. (2014). Combustion waves and Riemann solutions in light porous foam. *Journal of Hyperbolic Differential Equations*, 11, 295-328.
- Chapiro, G. ve Senos, L. (2017). Riemann solutions for counterflow combustion in light porous foam. *Computational and Applied Mathematics*, 37, 1721-1736.
- Doedel, E.J., Champneys, A.R., Fairgrieve, T.F., Kuznetsov, Y.A., Oldeman, B., Paffenroth, R., Sandstede, B., Wang, X. ve Zhang, C. (2007). 2007 AUTO-07P: continuation and bifurcation software for ordinary differential equations. Concordia University, Montreal, Canada. <http://indy.cs.concordia.ca/auto/>.
- Gubernov, V., Mercer, G.N., Sidhu, H.S. ve Weber, R.O. (2003). Evans function stability of combustion waves. *Society For Industrial and Applied Mathematics*, 63, 1259-1275.
- Ozbag, F., Schechter, S. ve Chapiro, G. (2018). Traveling waves in a simplified gas–solid combustion model in porous media. *Adv. Differential Equations*, 23, 409-454.
- Ozbag, F. ve Schechter, S. (2018). Stability of combustion waves in a simplified gas–solid combustion model in porous media. *Philosophical Transactions A*, 376(2117), 20170185.
- Ozbag, F. (2016). *Stability analysis of combustion waves in porous media*. Doctoral dissertation, North Carolina State University, USA.
- Sandstede, B. (2002). Stability of traveling waves. *Handbook of dynamical systems*, 2, 983-1055.

DC Fast Charging Station Modeling and Control for Electric Vehicles

Aykut Fatih GÜVEN^{1*}, Salih Burak AKBAŞAK²

Abstract

Due to environmental problems in the world, the need for electric vehicles is increasing. While the transition to Electric Vehicles continues, the acceleration of this process plays an important role in reducing environmental problems. In order to accelerate this transition, charging units should become widespread and charging time should be reduced. Higher power charging units are needed to reduce charging time. This is where DC (Direct Current) fast charging units come into play. In this study, the charging process of electric vehicles, the behavior of the DC fast charging unit on the battery and the control systems are modeled in MATLAB/Simulink environment. The designed model represents the electric power system that will charge electric vehicles and is suitable for more than one electric vehicle to be included in the DC fast charging system. The simulation is integrated according to the DC level-2 charging conditions. The system model consists of 1 AC(AC Current)/DC converter, 1 DC busbar, 2 DC/DC converters to charge electric vehicles and multiple EV batteries. The system model includes the design methods (AC/DC-DC/DC) design and different control strategies) and descriptions of these components. The simulation result shows that the filter and control system integrations in the electrical power system exhibit more stable behavior by correcting the negative effects on the power system. Thus, it offers positive outputs about the integration of DC fast charging units, which will increase rapidly in the future, into the power system and how this process should be established.

Keywords: Control System, DC Fast Charging, Electric Vehicle, MATLAB/Simulink.

Elektrikli Araçlar İçin DC Hızlı Şarj İstasyonu Modellemesi ve Kontrolü

Öz

Dünyadaki çevresel sorunlardan dolayı elektrikli araçlara olan ihtiyaç artmaktadır. Elektrikli Araçlara geçiş devam ederken bu sürecin hızlanması çevresel sorunların azalmasında önemli rol oynamaktadır. Bu geçişin hızlanması için şarj ünitelerinin yaygınlaşması ve şarj süresinin azalması gerekmektedir. Şarj süresini azaltmak için daha yüksek güçlü şarj ünitelerine ihtiyaç vardır. Burada DA (Doğru Akım) hızlı şarj üniteleri devreye girmektedir. Bu çalışmada, elektrikli araçların şarj edilme süreci DA hızlı şarj ünitesinin batarya üzerindeki davranışı ve kontrol sistemlerinin MATLAB/Simulink ortamında modellenmesi yapılmıştır. Tasarlanan model, elektrikli araçları şarj edecek elektrik güç sistemini temsil etmekte olup DA hızlı şarj sistemine dahil edilecek aynı anda birden fazla elektrikli araç için uygundur. Simülasyon DA seviye-2 şarj koşullarına göre entegre edilmiştir. Sistem modeli, 1 adet AA(Alternatif Akım)/DA dönüştürücü, 1 adet DA bara, Elektrikli araçları şarj edecek 2 adet DA/DA dönüştürücü ve birden fazla elektrikli araç bataryasından oluşmaktadır. Sistem modeli, bu bileşenlerin tasarım yöntemlerini (AA/DA-DA/DA tasarımı ve farklı kontrol stratejilerini) ve açıklamalarını içermektedir. Simülasyon sonucu, elektrik güç sistemindeki filtre, kontrol sistemi entegrasyonlarının güç sistemindeki olumsuz etkileri düzeltilerek daha kararlı davranışlar sergilediğini göstermektedir. Böylelikle ilerleyen süreçte hızla artacak olan DA hızlı şarj ünitelerinin güç sistemine entegrasyonu ve bu sürecin nasıl oluşturulması gerektiği hakkında olumlu çıktılar sunulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kontrol Sistemi, DA Hızlı Şarj, Elektrikli Araç, MATLAB/Simulink.

¹Yalova University, Department of Energy Systems Engineering, Yalova, Turkey, afatih.guven@yalova.edu.tr
sburak.akbasak@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-1071-9700> ²<https://orcid.org/0000-0003-2299-2656>

1. Introduction

Carbon emissions of conventional vehicles are among the biggest reasons for the continued rise of global warming in the world. EVs (Electrical Vehicles) work thanks to electric motor and battery cell packages. Since EVs are user and eco-friendly vehicles, the transition from internal combustion engine vehicles needs to be fast and practical. Shortening charging time is an important issue that will speed up the transition. However, this will cause more load in the power system, so both shortening charging time and improving power quality on the grid are seen as the most basic goals for EVs. DC fast chargers play an important role in this process to reduce charging time to optimal conditions. Due to the size and capacity of these systems, the charging system of EV is located outside the vehicle because of the high voltage and current. This allows the time to be reduced to 10 to 20 minutes levels. SAE J1772 standard, three-level DC fast charging;

1. DC Level 1; 200/450 V, 80 A, up to 36 kW,
2. DC Level 2; 200/450 V, 200 A, up to 90 kW,
3. DC Level 3; 200/600 V, 400 A, up to 240 kW,

allows (Sortomme et al., 2011).

While the entry of EVs into the market is increasing rapidly, the rapid charging of these vehicles without control systems and coordination has negative effects on the electricity distribution network (Clement et al., 2010). Basic problems that cause deterioration in grid power quality; current and voltage harmonics on the line, phase imbalance, voltage deviations, DC shift, leakage are rational. EV chargers are based on power electronics and are not linear, creating high-level harmonics in line current drawn from the grid (Thiringer et al., 2015). Control of the grid with intelligent control systems while charging the vehicle reveals G2V(Grid to Vehicle) and V2G(vehicle to grid) technologies, thus enabling control methodologies for EVs to operate in harmony with each other and with the grid (Deilami et al., 2011). The control and component connection system of the networked EV is shown in Figure1.

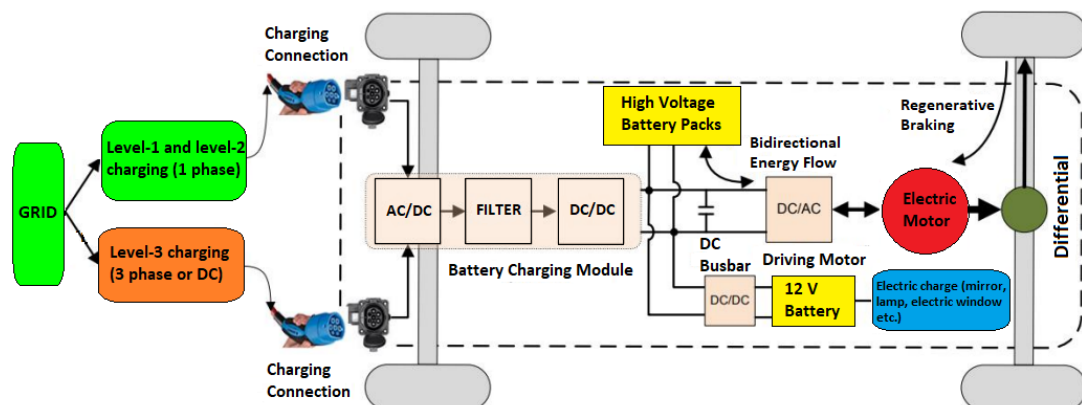


Figure 1. Control and component connection system of EV connected to the network.

EVs are tools with two-way power flow, rechargeable on single- and three-phase networks, and include DC/DC and AC/DC converters. The DC part represents the battery, while the AC part represents the power from the grid (Shyamala et al., 2015). When designing the control system and charging units throughout, the following considerations are given:

1. Suitable areas for EVs to park in (important for the number of EVs to charge)
2. Demand forecast for DC fast charging slots for designated suitable area
3. Parameter constraints on the grid (permissible power and rated voltage level)
4. Per unit, the permissible charging power ratio.

One of the most important components for charging these electric-based vehicles is the charging ports, and the other is the charging sockets. In addition to complying with the standards to be charged, EV's electrical infrastructure must also be suitable for charging the charging unit and fasteners. There are standard and prepared charging levels suitable for each EV. For example, the current parameter for EV or hybrid EV can be charged from low-level-1 chargers or from level-2, level-3 chargers that can offer high-value current. The connection equipment to be used may also vary depending on the type of charging unit, the current presented to the vehicle, the voltage level and the country in which the system is located.

In addition to the fact that EVs can be provided with the conditions required for optimal charging and control systems that keep these conditions within a certain framework, there are international standards for ensuring control. These standards both ensure safety and provide optimal solutions. Below is a list of charging port and socket standards in Figure-2 and Figure-3.









	USA	JAPAN	EU	CHINA	
Single Phase/ 3-Phase AC Charging	 SAE J1772 Level 1, Level 2 Single phase	 SAE J1772 Level 1, Level 2 Single phase	 IEC 62196 Level 1 Single Phase	 IEC 62196-2 Level 2,3 Single/Three phase	 IEC 62196 Level 1,2 Single/Three Phase
DC Fast Charging /AC-DC Combo	 Level 1 + DC Level 2 + DC SAE J1772 Combo	 JEVS G105-1993 CHAdeMO DC Fast Charging	 IEC 62196-3 Hybrid Combo	 GB/T 20234.3-2011 DC Fast charging	

Figure 2. EV Charging ports.





	USA	JAPAN	EU	CHINA
Single Phase/ 3-Phase AC Charging	 SAE J1772 Level 1, Level 2 Single phase	 SAE J1772 Level 1, Level 2 Single phase	 IEC 62196-2 Level 1, 2 Single/Three phase	 IEC 62196 Level 1,2 Single/Three Phase
DC Fast Charging /AC- DC Combo	 SAE J1772 Level 2 + DC Combo	 Tesla Supercharger	 CHAdeMO DC Fast Charging	 IEC 62196-3 Hybrid Combo
				 GB/T 20234.3- 2011 DC Fast charging

Figure 3. EV Charging Sockets.

Given all these factors and the conditions required, improvements to EVs will further the charging infrastructure and EVs. Thus, the transition from internal combustion engine vehicles to electric motor vehicles will gain speed while at the same time becoming a practical process. It should be noted that ensuring safety, increasing charging speed, ease of access to chargers are important issues in the transition to EVs.

In the study, the concept known as "charging station" was referred to as a "charging unit" in order to be a more accurate use. This study includes the calculation of the parameters of the charging unit and other electrical power system equipment, the presentation of mathematical formulas, the design of the Simulink model, the interpretation of battery measurements by sharing, the general evaluation of the model. These contents are presented in stages in the following sections. The simulated transducers used in this study are simple/ideal type transducers. It's not like that in the real world.

2. Materials and Methods

2.1 Calculation of Parameters of DC Fast Charging Unit

The fast-charging unit requires DC connection. Controlling the DC connection is also important. There are several different DC bars voltage control schemes. Two of these control schemes

are widely used: Master slave and droop control. For DC bar control strategy and models, it is recommended to examine the article in reference (Karlsson et al.,2003) in detail.

The voltage of the DC connection is adjusted according to the mains voltage. In this study, DC connection voltage can be regulated independently of the mains voltage. This arrangement can be made according to the ratio of the cutting voltage of the battery and the modulation index of the battery charger. The stabilization of the DC bar with the inverter output connection depends on the size of the capacitor, which continues its fluctuations in the DC current value. This fluctuation can be very high as a large number of EV chargers can be connected to the bar. For this reason, the capacitor value should be high. It is appropriate to use the equality presented as (4) from calculations on to find the appropriate DC capacitor value.

Here are the highlights: the maximum values at the current and voltage value of the specified DC charging level are the reference values of the current and voltage values in the battery. The reason for the assignment of these values is because the specified EV cannot exceed the maximum power value. Below is the formula for calculating the power of EV in equality (1).

$$P_{EA} = V_{maks} \times I_{maks} \quad (1)$$

The importance of making the visible power calculation is due to the fact that the load coefficient to be formed in the power system, the power to be withdrawn from the number of charging slots to which the EV to be charged can be connected, and the power factor value of the system can be easily met by the active and reactive forces required by the system. Below is the formula for calculating the visible power value in equality (2).

$$A = \frac{k_{yük} \times N_{yuv} \times P_{EA}}{\cos \phi} \quad (2)$$

The task of the capacitor on the DC bus is to ensure that the fluctuation is kept at a certain level because the variability of the fluctuation current on which the EV charger on the DC bar can be connected to multiple values. When the switching status is low (BUCK) the switching block at the bottom of the output terminal is short that the DC connection is shorted to the negative end of the DC connection is ideally zero. On the other hand, the switching block is effective when the switching status is high (Boost). For this reason, the output voltage is ideal to the output voltage as the positive end of the DC connection is ideally equal to the V_{dc} parameter . In the equities in the following (3) and (4), the DC bar capacitor value and DC bar voltage can be made.

$$V_{dc} \leq \frac{V_{a,min}}{m_{min}} \quad (3)$$

$$C_{dc} = \frac{A \times 2 \times n \times T \times \Delta G \times \cos \phi}{(V_{dc})^2 \times \Delta V} \quad (4)$$

2.2 Battery Charger

Double-sided DC / DC converter selection plays a very important role in the chargers of EVs. Most existing bidirectional DC / DC converters are characterized by current or voltage supplied from one side. The current in double-sided transducers must be transported to both sides. Since there is no power key that works in this way, the one-way power key such as MOSFET or IGBT should be preferred in parallel with the diode (Tytelmaier et al., 2016).

Battery chargers are power converters. These systems are an indispensable part of many power systems that require energy transfer from one voltage value to another, as the required voltage value may be different from the voltage value provided. These systems can be used in three different structures: Buck, Boost and Buck-Boost Converters. IGBT switching is used in the modeling that represents the charger. The reason for two IGBT switching use in the design is charged with two different values expressed as Buck (low value) and Boost (high value) when charging the battery. The Buck-Boost converter produces larger than the DC bar (Boost) and smaller (BUCK) output voltage. The battery charger is always composed of two-way DC / DC converter through two IGBT switching operating with complementary control signals.

The DC / DC Buck-Boost Converter should be monitored when designing several steps. Stages required for designs to be made from the basic level;

- Determine the status variables for the power circuit and type the switching status space model.
- Assign values according to open and closed conditions for switching blocks.
- Set the conditions that manage the status of the switching blocks
- Connect the switching status space model with the expected system model by applying all operating modes of the transducer by applying the current-voltage laws.
- Convert the resulting model into integral form.
- Model the extracted equations through simulink blocks.
- Use the resulting switched status space model to design linear and non-linear controllers.
- Analyze the model by simulating the closed cycle.
- Set up the algorithm to work in the appropriate intervals of the whole model and determine the step size (Khajezadeh et al., 2014).

After these steps, the duty cycle of the Buck-Boost converters (Duty Cycle) will range from 0 to 1. When the transistor is on, the input voltage to the inductor is applied and thus increases the current in a linear manner. The capacitor provides the load current and partially discharges. The

transistor is closed in the other loop. In this case, the voltage in the inductor returns in the polarity and switches to the diode transmission. In this cycle process, the warehouse energy is loaded in the inductor and charges the capacitor again. The following Figure 4 has Buck-Boost Converter.

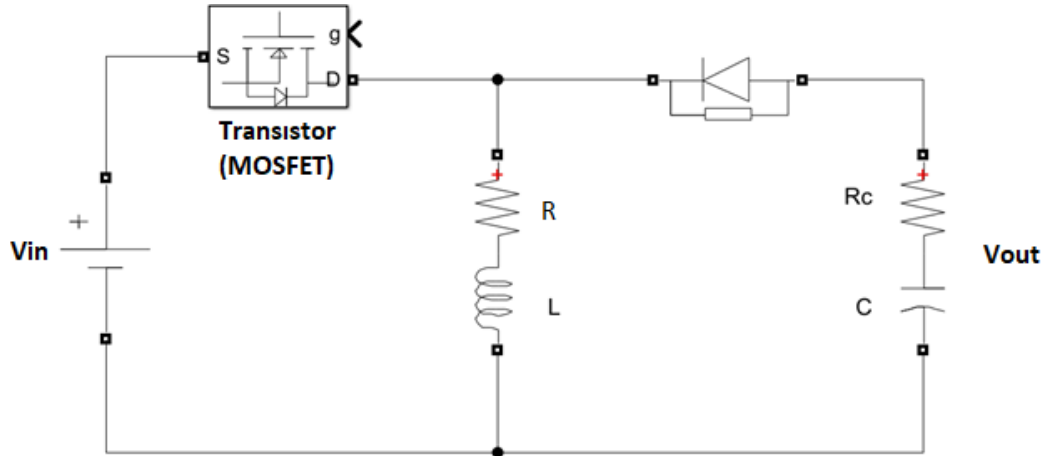


Figure 4. DC/DC buck-boost converter circuit diagram.

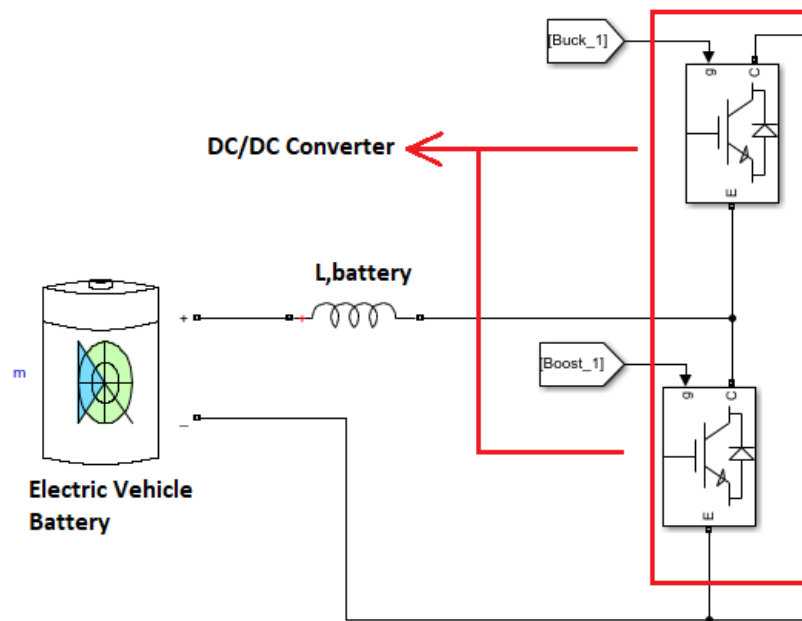


Figure 5. Battery charger modeling (DC/DC converter).

2.3 Electric Vehicle Battery

Recently, rapidly advancing technological developments also increase the need for portable power supplies. The batteries for portable power are indispensable. The batteries can be used as a power source by storing electrochemical energy. Batteries can be examined as primary and secondary

in two separate categories in two separate categories, Zn (zinc), NiMH (nickel-metal hydride), NiMH (nickel cadmium), and li-ion (lithium ion), and li-ion (lithium ion) batteries. In this study, preferred lithium-ion batteries are entering the lithium battery family. This battery family often includes the advantages of energy intensity, without memory impact, flexibility, as well as in addition to the system protection needs, disadvantages such as challenges and costs in transport. The said power density is the measure of how much energy may be due to the clayogram (kg) or the discharge at a certain time period on a liter (L). The energy density is the amount of energy on the basis of kilogram (kg) or liters (l).

For long distances, Battery EVs are one of the largest disadvantages to be limited range. Especially with low temperature, low battery capacity and strength of the auxiliary devices, the requirements of the additional energy requirements decrease in the reasons. On the other hand, the battery is required for the power, security and economy of an EV. The best design of the battery management system will significantly contribute to the life of the battery.

The battery model is used to define working dynamics. This model is indispensable for estimating SOC status and simulation of battery management system. It is also difficult to model and simulate this process. In general, a battery model is divided into two electrochemical, artificial neural network and equivalent circuit model (Pramanik et al., 2016). The equivalent circuit model comprises resistance, capacitors, fixed voltage source and other circuit elements to simulate the battery dynamics (Qin et al., 2019). When the widely used equivalent circuit models are examined, Rint, RC, PNGV, Thevenen models (Johnson, 2002).

Thevenin links a parallel RC element in series, based on the Rint model describing the dynamic features of the battery. This circuit diagram is mainly composed of three different parts: open circuit voltage (VOC), internal resistance and equivalent capacitor (Singh et al., 2008). The model of the equivalent circuit models were used when simulating in this study was used and are shared below in Figure 6.

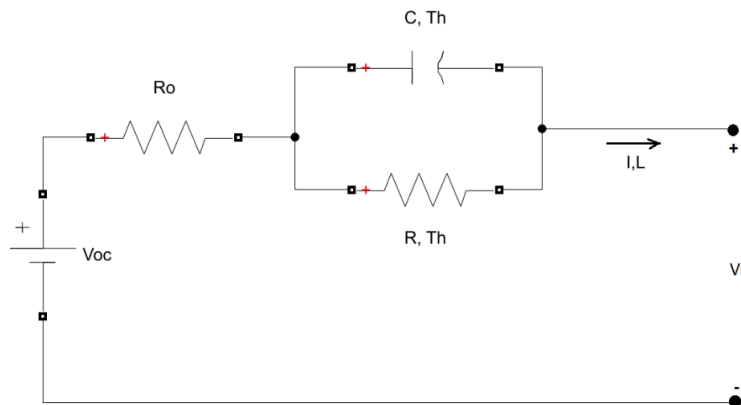


Figure 6. Battery Thevenen equivalent model.

The battery characteristics to be selected in the power system model to be calculated are important. These parameters should be revised according to the desired result as there will be a battery in the system that will draw power as a load. Electric vehicle battery parameters are given in Table 1.

Table 1. Electric Vehicle Battery Parameters.

Description	Value reference
Battery Technology	Lithium-ion
SOC	%50
Battery Capacity	35 kWh
m_{\min}	0,125
Series Resistance (R_{series})	0,0175 Ω
Transient Resistance ($R_{\text{transient}}$)	0,245 Ω
Transient Capacitor ($C_{\text{transient}}$)	8,1 F
Battery Inductance (L_b)	0,002 H
Open-Circuit Voltage (V_{oc})	400 V
Minimum Battery Voltage ($V_{\min, bat}$)	200 V
Control Loop	CC/CV(Constant Current/Constant Voltage)

2.4 Three Phase Inverter

AC/DC converters, inverters or rectifiers;

- ASDs(Adjusted Speed Drives),
- In HVDC(High Voltage Direct Current) transmission,
- In electrochemical processes,
- Telecommunication power supplies,
- Battery charging,
- Ups
- High-capacity magnet power supplies,
- High-power induction heating tools,
- Aircraft transducer systems,
- Plasma power supplies,
- Renewable energy conversion systems

it is widely used in many applications such as.

Since multi-phase AC/DC converters have all the potential applications for unilateral and double-sided power flow from six pulses to more than six pulses, important work is being done to develop new topologies of multi-pulse AC/DC converters. The main advantage of using the greater number of pulses is the reduction of the current fluctuation. Categorization of multi-phase AC/DC converters occurs within the framework of power flow, number of pulses used, isolated and non-ins

isolated topologies. Based on various techniques used to improve ac current profile and DC output voltage waveform. The classification of multi-phase AC/DC converters is shared below in Figure-7 (Iqbal et al., 2018).

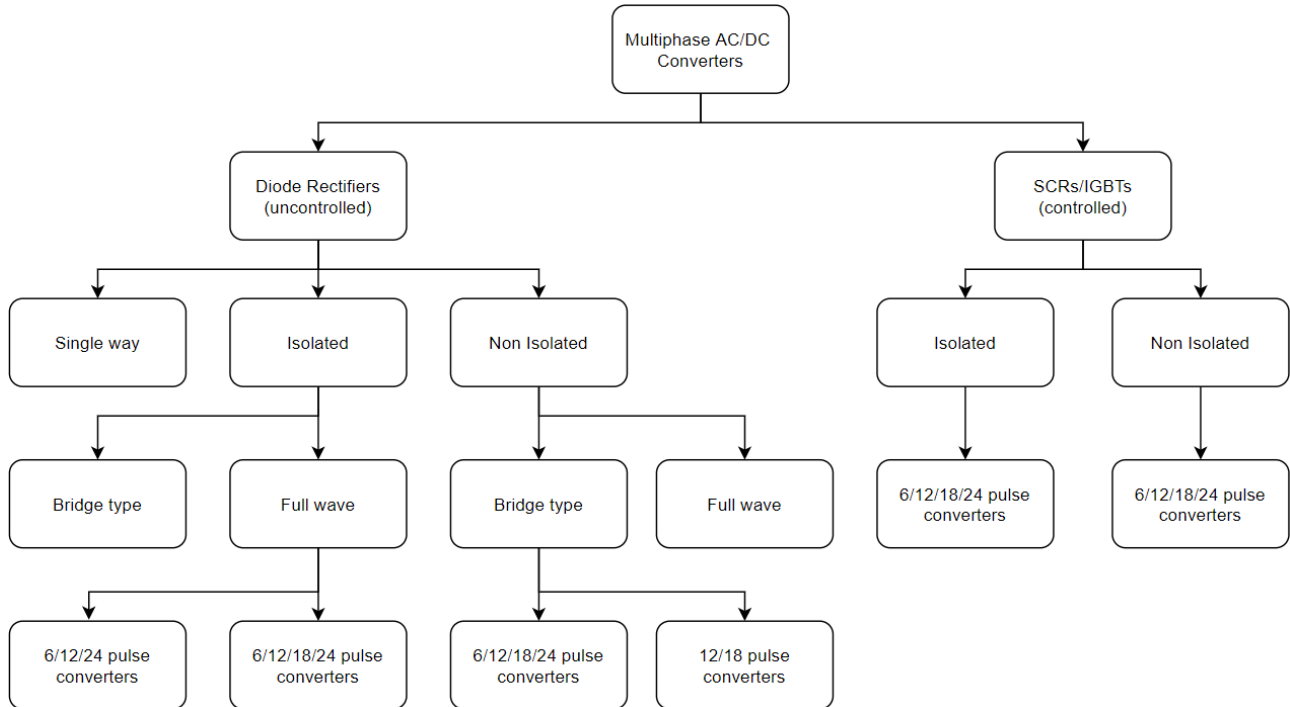


Figure 7. Multi-phase AC/DC converter categorization.

The three-phase inverter in the modeled power system is used to turn AC power DC power. The Universal Bridge block used as the inverter in the design is used by the IGBT preferential choice. The universal bridge block allows the use of six power switches connected in a bridge configuration and the use of power transformation. Is a block in the basic structure used to form two-level voltage welded converters .

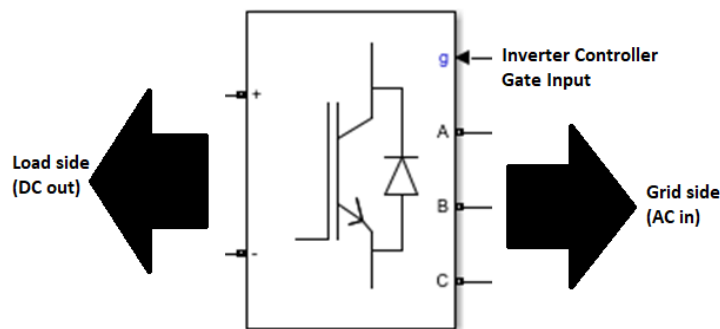


Figure 8. MATLAB/Simulink block three-phase inverter.

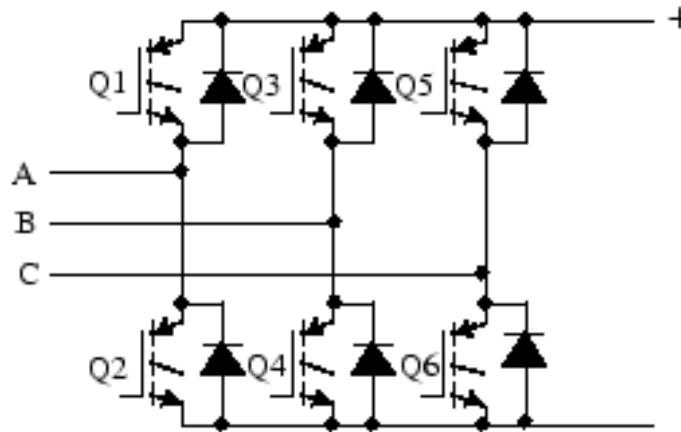


Figure 9. Three-phase inverter configuration (AC/DC converter).

The transformative topologies that can be used for electric vehicles are given in Table 2.

Table 2. Converter Topologies for Electric Vehicle.

Parameters/Topology	2-L Bridge	3-L D-NPC	3-L A-NPC	3-L D-NPC	Bi-directional Inverter	2-L Inverter/Rectifier
Phase Number	3	3	3	3	6/3	1/3
Transistor/ Diode Number	6/6	12/18	18/18	12/12	12/12	6/7
Capacitor Number	1	2	2	2	1	2
DC Voltage Range (V)	300-600	400-1000	400-300	300-600	400 - 1000	300 -400
Power Density	High	High	Midlevel	Midlevel	Midlevel	High

2.5 Filter

Filters are divided into two separate groups in terms of construction elements, active and passive filters. The filter model used in this study belongs to the passive filter group. Passive filters are used as mains converter interface to reduce the harmonic effect in the system and to meet electromagnetic compatibility standards. Many passive filter topologies have been reported in the literature. Inductive filters were first recommended in the literature. These filters are first order filters. For this reason, a high value inductor is required to reduce the harmonic effect, but a high value inductor will lead to a high voltage drop. Therefore, the response of the control time is affected by this situation. Therefore, in order to reduce the size of reactive circuit elements, higher value switching frequencies should be preferred. It should be noted that increased switching frequency increases the losses in the power converter. The characteristic of second order LC filters is that they increase the higher frequencies and the reduction in filter volume. The downside of the LC filter

topology is the presence of a resonant frequency that can amplify high order current harmonic components, and in addition, problems from inrush currents in the output capacitor arise. High-order current harmonic components cause general instability in the installed system. LCL filters, as an alternative solution to LC filters, with developments, It is a third-order passive filter used in many voltage source applications. The LCL filter topology results in a reduction in volume and voltage drop through inductors compared to the simplest L topology. In addition, the two inductors used serve to limit the inrush current in the capacitor and increase converter durability due to the degree of inductance variation in the network. The most important advantage of the LCL filter over the LLCL filter, which uses two inductors, is that the system can remain in a steady state. In grid interactive inverters, current control is generally used as a control method because the waveform and phase value of the current carried to the grid are important .It causes a reduction in volume and voltage drop by means of inductors. In addition, the two inductors used serve to limit the inrush current in the capacitor and increase converter durability due to the degree of inductance variation in the network. The most important advantage of the LCL filter over the LLCL filter, which uses two inductors, is that the system can remain in a steady state. In grid interactive inverters, current control is generally used as a control method because the waveform and phase value of the current carried to the grid are important. It causes a reduction in volume and voltage drop by means of inductors. In addition, the two inductors used serve to limit the inrush current in the capacitor and increase converter durability due to the degree of inductance variation in the network. The most important advantage of the LCL filter over the LLCL filter, which uses two inductors, is that the system can remain in a steady state. In grid interactive inverters, current control is generally used as a control method because the waveform and phase value of the current carried to the grid are important system to remain in a steady state. In grid interactive inverters, current control is generally used as a control method because the waveform and phase value of the current carried to the grid are important system can remain in a steady state. In grid interactive inverters, current control is generally used as a control method because the waveform and phase value of the current carried to the grid are important system can remain in a steady state. In grid interactive inverters, current control is generally used as a control method because the waveform and phase value of the current carried to the grid are important. Applying Kirchhoff's laws and transforming it into a rotating reference frame reveals the continuous pattern of the LCL filter in the dq transform frame (Dannehl et al., 2009). LCL mains filters are more preferred for reducing PWM (Pulse Width Modulation) sourced harmonics due to their good filtering properties at higher levels of resonant frequencies . An example of this is high power applications, especially where the switching frequency is very limited by the losses (Teichmann et al., 2005). In LCL filters, as in LC filters, the increase in capacitor size leads to a reduction in filter cost and weight . The LCL filter provides better decoupling between the filter and mains impedance and lower levels of fluctuation of current stress on the mains inductor. LCL filter design was made in the modeled power system, since

the LCL filter was deemed appropriate thanks to the mentioned features. The mains voltage at the common junction is subject to background disturbances at low frequency harmonic levels.

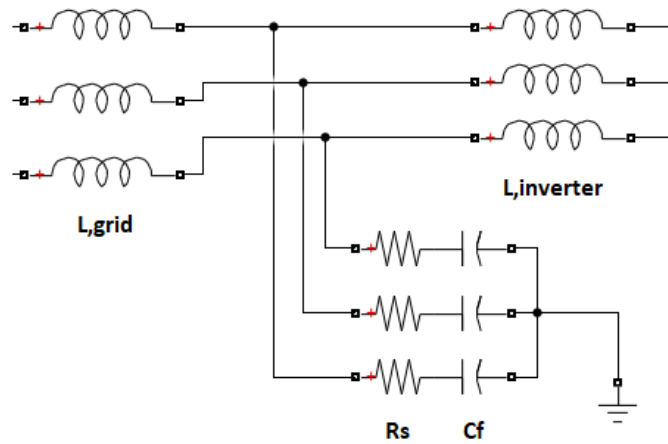


Figure 10. LCL Filter.

The inductance value of the inverter side inductor can be calculated by adjusting the THD_i between 10% and 30% based on the fundamental and switching frequency passed at the 1691 2010 International Power Electronics Conference. Taking THD_i below 10% at first increases the inductance of the inverter side inductor. Accordingly, the resonant frequency decreases and approaches the bandwidth of the controller. On the contrary, if the inverter side inductor inductance is taken more than 30%, this time the resonant frequency will increase and resonance may occur in the switching frequency bandwidth. For these reasons, a suitable value between 10% and 30% should be taken in order for the resonant frequency to be between the bandwidth of the controller and the switching frequency. In addition, Equation (6) below can be used to obtain the network inductance. After setting the appropriate DAF value for this, this calculation can be made (Park et al.,2010). Equation (5), which calculates the inductance value of the inverter coil, is shared below. The appropriate DAF value for this designed model was taken according to the parameter in Table-3.

$$L_{inv} = \frac{V_s^2}{A \times THD_i \times 2\pi f_{sw}} \times \sqrt{\frac{\pi^2}{18} \times \left(\frac{3}{2} - \frac{4\sqrt{3}}{\pi} \times m_i + \frac{9}{8} \times m_i^2\right)} \tag{5}$$

$$L_{\text{şebeke}} = \frac{DAF+1}{DAF \times C_f \times 2\pi(f_{sw})^2} \tag{6}$$

While designing the LCL filter, the impedance of the circuit, the capacitor and the inductance of the coil are shared in the equation (7), (8), (9) below.

$$Z_t = \frac{(V_{a,t})^2}{A} \tag{7}$$

$$C_t = \frac{1}{\omega_{rez} \times Z_t} \quad (8)$$

$$L_t = \frac{Z_t}{\omega_{rez}} \quad (9)$$

For the design of the filter capacitor, the maximum power factor change seen by the network is assumed to be 5% since it is multiplied by the basic capacitor value of the system in the equation 10 below.

$$C_f \leq \frac{0,05 \times A}{2\pi f_s \times (V_s)^2} = \frac{0,05}{\omega_{rez} \times Z_t} = 0,05 \times C_t \quad (10)$$

The most important parameter in filter design is the cutoff frequency. This value should be at least half the switching frequency of the converter because the converter must have sufficient damping in the switching frequency range. The cutoff frequency of the LCL filter can be calculated by the following equations (11) and (12).

$$\omega_{rez} = \sqrt{\frac{L_{inv} + L_s}{L_{inv} \times L_s \times C_f}} \quad (11)$$

$$f_{rez} = \frac{\omega_{rez}}{2\pi} \quad (12)$$

The LCL filter will amplify the frequencies within the cutoff frequency range, as it cannot act against oscillations. Therefore, filter damping needs to be added in the design. The simplest way is to add a damping resistor (Kahlane et al., 2014). Equation (13) is shared below to calculate the LCL filter damping resistance.

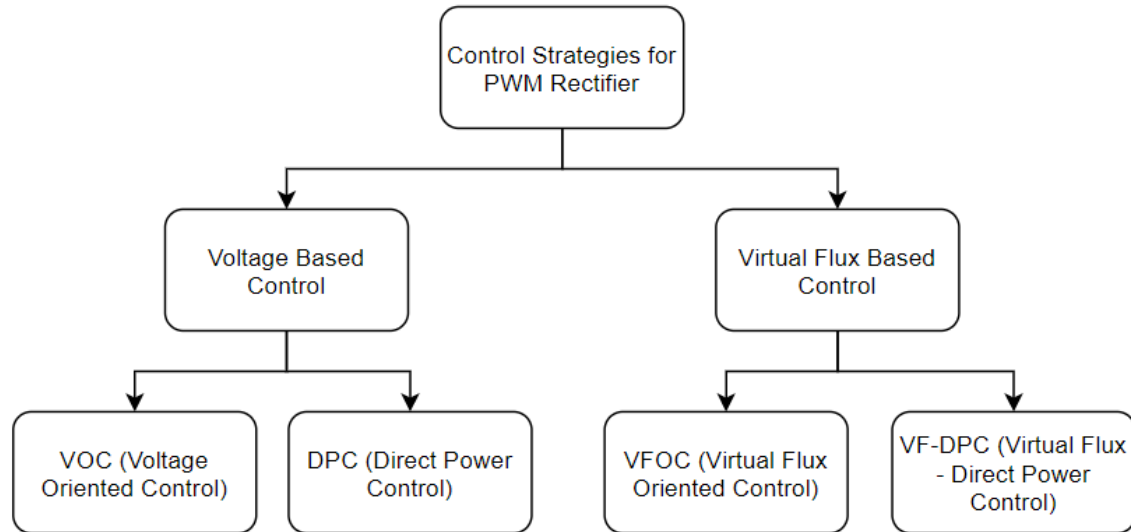
$$R_s = \frac{1}{3 \times C_f \times \omega_{rez}} \quad (13)$$

After calculating the resonance frequency, and determining the switching frequency and network frequency, it should be taken into account that the resonant frequency value should be between 10 times the network frequency and half of the switching frequency. Equation (14) for this calculation is shared below.

$$10 \times f_s < f_{rez} < \frac{f_{sw}}{2} \quad (14)$$

2.6 Inverter Controller

Power electronics applications in grid systems are growing rapidly due to the potential to change the future of power systems in terms of production, operation and control. There are several control strategies in PWM rectifiers. These control strategies are shared in the diagram in Figure-11 below.



Multi-phase AC/DC converter categorization.

All mentioned control strategies can achieve the same goals such as high-power factor and near sinusoidal current input waveforms.

- Voltage Directional Control: A strategy that guarantees high dynamic and static performance through an internal current control, but the quality depends on the current control strategy.
- Direct Power Control: Based on instantaneous active and reactive power control loop. Does not include internal current control loop and PWM modulator.
- Virtual Flux Based Control: Represents a direct analogy of induction motors control.

It would be appropriate to choose these control strategies according to the model of PWM rectifiers to be used.

The abc/dq , $abc/\alpha\beta$ transformation is applied in the control model. These are called transfer transformations. This is because the current must be in phase with the mains voltage. For this, while making the transfer conversion, the ωt or in other words θ (phase angle) on the model should be connected to the abc/dq transfer conversion (Svensson, 2001). As a solution to this situation, it may be possible to use \arctan (arc tangent trigonometric function) to filter the voltage signal received from the network and obtain θ from it (Arruda et al., 2001). In addition, the PLL model has become the newest method for obtaining the phase angle of the grid voltages in the case of distributed generation systems. As in the general modeling for the synchronous rotating frame control structure, coupling operations and forward voltage are often used to improve the performance of the PI (Proportional+Integral) controller. For a better understanding of the transfer transformations, the

abc/dq Park transformation and the abc/ $\alpha\beta$ Clarke transformation are shown in Figure-12 and Figure-13 as a graphical representation below.

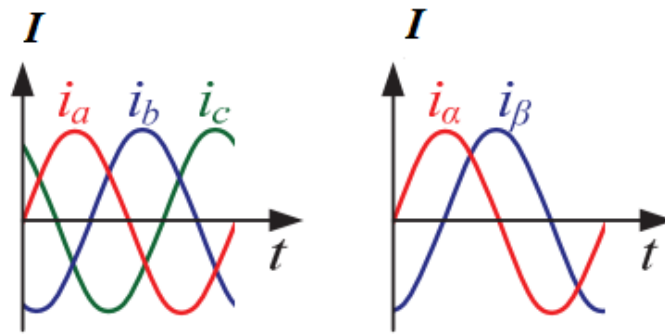


Figure 12. abc/ $\alpha\beta$ Clarke Transformation.

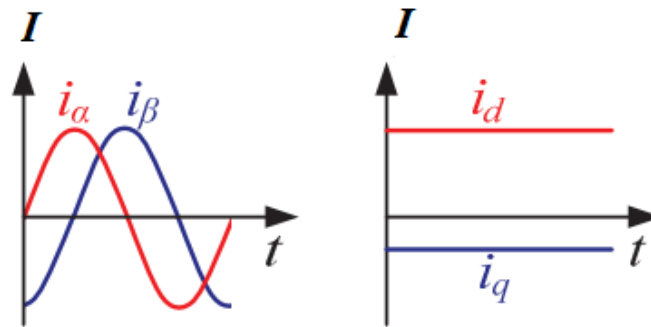


Figure 13. abc/dq Park Conversion.

The inverter voltage is converted from three phase abc to dq0 using the Park transform. Here, a 50 Hz synchronization signal is also used via the PLL block. Then, V_d reference signal and V_q reference signal will be compared to generate the error signal, and the voltage value given in equation (15) shared below will be fed to the control algorithm PI controller (Bhattacharjee et al., 2018).

$$v(t) = K_p e(t) + K_i \int_0^t e(t) dt \quad (15)$$

One of the control strategies that can be applied when a fault occurs on the system is to monitor the positive series of mains voltages. In contrast to the unit power factor control, a PLL(Phase Lock Loop) system is required that can detect the imbalance in the control structure in case of failure.

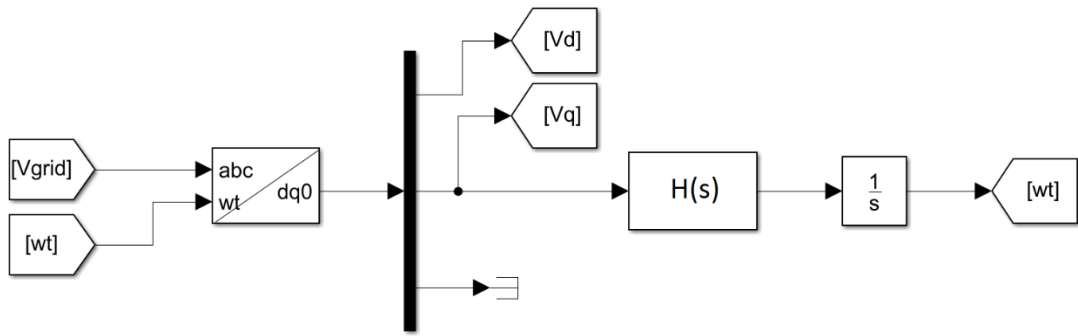


Figure 14. Inverter control Simulink model (PLL block diagram).

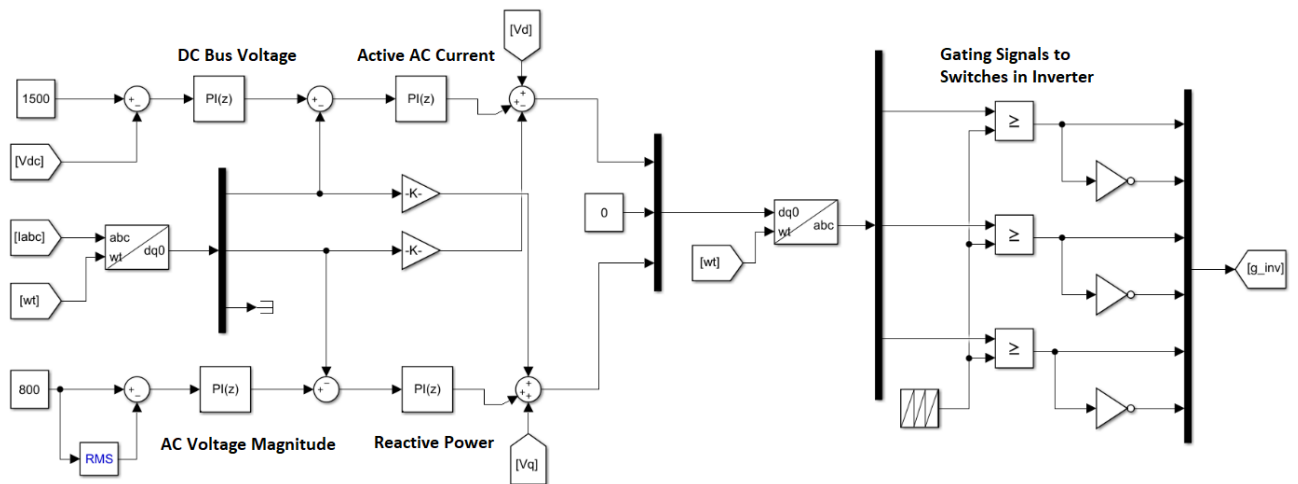


Figure 15. Inverter control Simulink model.

2.7 Battery Charger Controller

There is a need to charge the battery in the most appropriate way according to the power requirement of the EV, and to control the battery due to the coordination between the battery cells and the positive and negative effects it will create on the entire storage system. The battery control system measures important values such as temperature, voltage, current, SOC and gives information about the problems.

For fast charging, the charging process should be checked as high-speed charging can damage the battery. The SA/SG charge control strategy is the most suitable fast charging method for charging the lithium-ion battery because lithium-ion batteries are vulnerable to damage when exceeding the maximum voltage limit (Moon et al., 2011). When the battery voltage reaches the upper voltage limit, SA mode switches to SG mode. As a battery charge control strategy, battery charge control can be performed by using only SA, only SG, or SA/SG at the same time. Commercial battery chargers usually start with SA mode and continue in many steps of constant current at a rate of 0.5°C to 1°C or cut-off voltage. The battery will continue to be charged by maintaining the charging current SG up to 0.1°C. Two different charging modes, SA/SG, have a direct impact on the charging time, the

amount of energy supplied to the battery and then the energy to be recovered. Basically, two additional charging steps, known as balancing and buffer charging, are also included, designed for periodic battery maintenance. This type of charging mode of the battery is shown in the Figure-16 below. New technology battery chargers basically, As seen in Figure-16, they are DC/DC converters operating in closed-loop control that operate in SA/SG charging mode. The life cycle of a battery varies considerably depending on the healthy charging of the battery. A healthy charging strategy not only shortens the charging time, but also significantly extends the life and capacity of the battery. The converter in SA mode operates in this control logic by providing constant current transmission. Here the converter acts as a current source. While charging the battery, up to 80-90% is done with SA mode. As this strategy continues, tensions continue to rise slowly and gradually. This phase will continue to increase the voltage until it reaches the assigned reference voltage value. After reaching this level, the charge will switch to SG mode, stabilizing the voltage and reducing the current. In this way, the converter will start operating in constant voltage mode. When this mode is activated, the current will continue until the current drops to 0.1 C, which represents the end of the SG charge cycle. In this way, the battery charge reaches 100% and the battery is charged to full capacity (Ferdous et al., 2020).

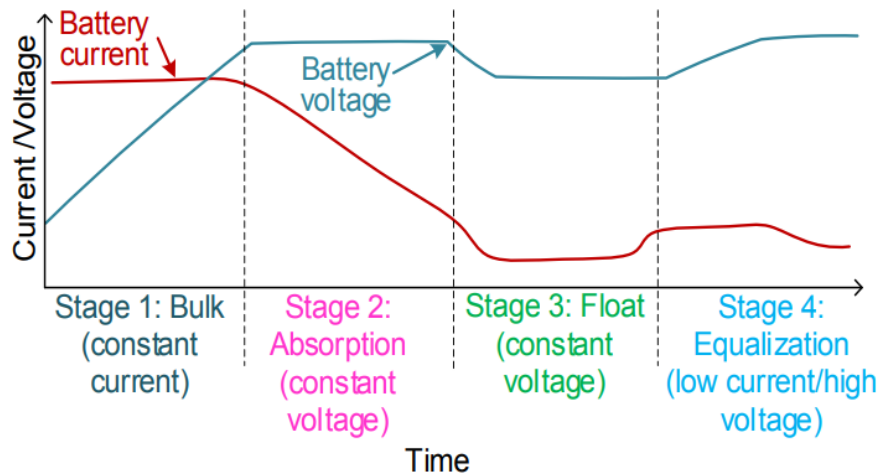


Figure 16. Different steps of battery charging preferred in practice.

When the literature is reviewed, it has been seen that various charging methods are recommended to solve the problems of long charging time, low charging efficiency and temperature rise due to charging in SA/SG method. In terms of modified SA/SG based charge management, open circuit voltage and charge current are input into fuzzy controller to improve SG mode of SA/SG charge method (Chyun et al., 2001) and allow higher charge capacity at the same time. A double loop control method is adopted in (Tsang et al., 2001). It allows the creation of a charge curve similar to that applied from the SA/SG method. This does not necessitate measuring the charging current, which can drive down the realization cost. By commanding the phase error and sending it to the current

source to generate the appropriate charging current, A PLL control strategy is recommended, which allows to achieve charging performance similar to the SA/SG charging method. Aiming at improving the negative effects of in terms of constant voltage charging, proposes a current pump battery charging method; Pulse current is used to charge in SG mode, while current pump is used to charge in SA mode (Chen et al., 2021). Battery charge control modeling is shown below. As mentioned, the battery is charged with two different control strategies. In Figure-17, (a) represents the part where the charge is made with constant current, and (b) the part where the charge is made with constant voltage. Each model has outputs representing low (buck) and high (boost) values. These outputs reach the different IGBT switching of the DC/DC converter and form the charging characteristic.

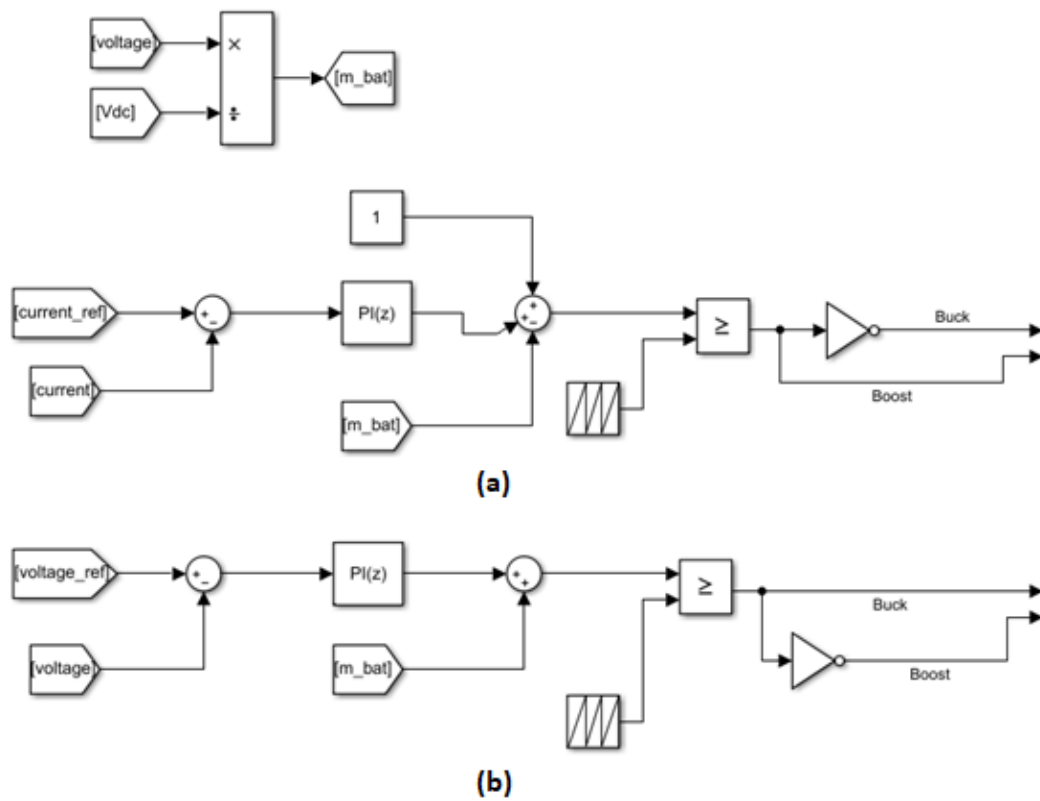


Figure 17. Battery charging control Simulink model.

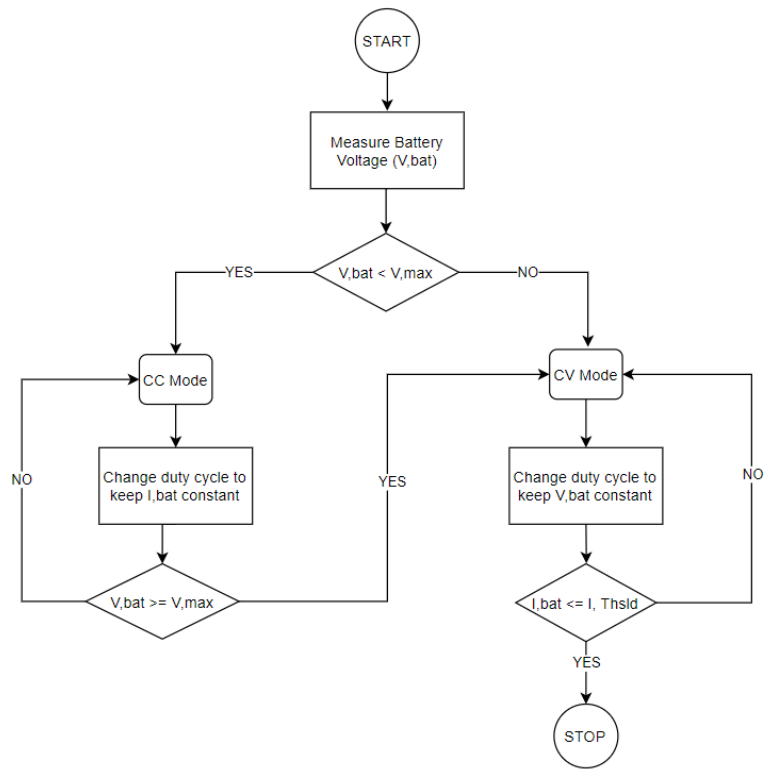


Figure 18. Battery charge SA/SG control flow diagram.

Figure 19 shows the general model of the system. In the previous sections, the modules that make up the system are given in sections.

Input and output parameters of the designed Simulink model are given in Table-3 and Table-4. Provided that these parameters are within the scope of the standards, different values can be selected for the model to be designed and simulation can be performed. After designing the model, it is important to determine the simulation sampling and time values to simulate the model. Making the right decisions about these are the issues that are necessary for the simulation to be carried out correctly. The integration method applied for this study is based on “ode23t”. At least 100 samples should be taken in the period with the fastest frequency of the integration method. The simulation time step is based on “2 μ s” calculated from the equation shared in (16) below.

$$\tau_s = \frac{t_s}{f_{sw} \times n_s} \quad (16)$$

Table 3. Simulation Input Parameters for Designed Model

Description	Value
THD _i (Total Harmonic Distortion Current)	%5-30
RAF(Reduction Factor)	%20
N _{slot}	10
PEA(Power of Electric Vehicle)	90 kW
k _{load} (Overload Factor)	1,1
cos φ (Power Factor)	0,95
T(Period for AC Voltage)	0,02sn
n	0,5
f _{sw} (Switch Frequency)	5 kHz
Three Phase Short-Circuit Level	1200 MVA
Phase-Phase Voltage (V _{rms})	20 kV
X/R ratio	8
Frequency	50 Hz
Primer Voltage	20 kV
Secunder Voltage	800 V
Frequency	50 Hz
Winding Connection	$\Delta - Y_g$

Table 4. Simulation Output Parameters for Designed Model

Description	Value
-------------	-------

A (Apparent Power)	1050 kVAR
ΔG (Power Changing Range)	%10
ΔV (Voltage Range)	%20
C_{dc} (DC Bar Capacity)	0,018 F
V_{dc} (Dc bar Voltage)	1500 V
C_f (Filter Capacitor)	0,000165 F
L_{inv} (Inverter Inductance)	0,00048 H
L_{grid} (Grid Inductance)	0,00069 H
R_s (Damping Resistor)	1,31 Ω

3. Conclusions and Recommendations

Increasing environmental problems in recent years, transformation in energy systems, digitalization are the issues that affect the transition to EVs the most. From this point of view, one of the most important issues in the transition to EVs, the integration of charging units into the grid, has been discussed. DC fast charging units come to the fore due to the need for high power energy as the charging time needs to be shortened in order for EVs to be more preferred. In this study, DC fast charging unit for EVs was modeled in MATLAB/Simulink environment.

In the modeling, the power coming from the network creates a DC bus line through the AC/DC converter. The DC bus line represents the stage required for charging the EVs. All EVs to be connected to the charger will draw power from the DC bus. As the number of EVs to be connected to the grid increases, the fluctuations on the DC bus will also increase. In order to keep these fluctuations at a certain level, adding a capacitor is necessary to keep the fluctuations at the desired level. Keeping the fluctuations at a certain level has shown that more effective results are obtained in EV charging. The reason of this; While the battery inside the EV is charging, the indefinite charging process will damage the EV battery. It is important to identify these uncertainties. According to the nominal values of the battery's charging current and voltage; It is necessary to determine cut-off voltage, full charge voltage, discharge current, maximum current values and to determine the current and voltage values for the DC bus supply. The model designed in this study supports fast charging of 10 EVs at DC level-2 at the same time and supports 200 kV mains voltage, 800 V transformer output voltage, 1.5 kV DC bus voltage.

In order to keep the mentioned values at the specified levels, control design is required. The charger charges the EV battery using the power it receives from the DC bus. The part that will control this process is the battery charge controller. The inverter takes the power from the grid and feeds the DC bus after AC/DC conversion. The part that will control this process is the inverter controller.

Battery charge control and inverter control design means controlling the transition of power from the electrical power system to the EV battery. By including these control designs in the model, battery charge and DC bus voltage are kept at desired levels. In the study, the design was carried out using the constant current (SA) strategy in battery charge control and the dq conversion conventional strategy in inverter control. In addition, different inverter control strategies were mentioned in the design, and battery charge control was designed in accordance with the constant current-constant voltage (SA/SG) strategy. A system model is presented in which different control strategies can be applied.

When the results are examined, the battery voltage value fits into the full charge voltage value determined within the framework of the nominal parameters entered into the battery. The voltage increases continuously up to this level and ensures that the current is kept constant. The current value, on the other hand, provides a constant current value based on the discharge current value determined within the framework of the entered nominal parameters. With the implementation of the SA/SG strategy, the current value will decrease after the voltage settles to the full charge voltage and it will perform the charging process at higher currents. In this way, high current will support faster charging. Thus, it has been determined that with the development of control strategies, high-speed charges will be paved. It is recommended to carry out studies by examining the power quality on the grid while charging at high speeds.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

Arruda, L. N., Silva, S. M. and Filho, B. (2001). PLL structures for utility connected systems. in Proc. *IEEE-IAS Annu. Meeting*, 4, 2655-2660.

- Bhattacharjee, T., Jamil, M. and Jana, A. (2018). Designing a controller circuit for three phase inverter in PV application. *3rd International Conference on Electrical, Electronics, Communication, Computer Technologies and Optimization Techniques (ICECCOT)* (pp. 14-15)
- Chen, G.J. Liu, Y.H., Cheng, Y.S. and Pai, H.Y. (2021). A novel optimal charging algorithm for lithium-ion batteries based on model predictive control. *MDIP, Energies*.
- Clement-Nyns, K., Haesen, E. and Driesen, J. (2010). The impact of charging plug-in hybrid electric vehicles on a residential distribution grid. *Trans. Power Syst.*, 25(1), 371-380
- Dannehl, J., Wessels, C. and Fuchs, F. (2009). Limitations of voltage-oriented pi current control of grid-connected PWM rectifiers with LCL filters. *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 56(2), 380-388
- Deilami, S., Masoum, A., Moses, P. And Masoum, M. (2011). Real-time coordination of plug-in electric vehicle charging in smart grids to minimize power losses and improve voltage profile. *IEEE Trans. Smart Grid*, 2(3), 456-467
- Ferdous, S.M., Shoeb, M.A., Shafiullah, G. and Oninda, M.A.M. (2020). Parallel resonant converter for battery charging application. *9th International Conference on Power and Energy Systems*. Perth, Australia.
- Guan-Chyun, H. And Liang-Rui, C. (2001). Fuzzy controlled lithium-ion battery charge system with active state of charge controller. *Trans. Ind. Electron.* 48, 585-593.
- Iqbal, A., Moinoddin, S., Ahmad, S., Ali, M., Sarwar, A. and Mude, K.N. (2018). *Power Electronics Handbook* (4th ed.). *15th Chapter - Multiphase Converters*. Oxford, England: Butterworth-Heinemann (pp. 457-528)
- Johnson, V.H. (2002). Battery performance models in ADVISOR. *Journal of Power Sources*, 110(2), 321-329
- Kahlane, A.E.W.H., Hassaine, L. and Kherchi, M. (2014). LCL filter design for photovoltaic grid connected systems. *Renewables Energies Review 1st SIENR* (pp. 227-232)
- Karlsson, P. and Svensson, J. (2003). DC bus voltage control for a distributed power system. *IEEE Transactions On Power Electronics*, 18(6)
- Khajezadeh, A., Ahmadipour, A. and Motlagh, M. S. (2014). DC-DC converters via matlab/simulink. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(10)
- Moon, J.S., Lee, J.H., Ha, I.Y., Lee, T.K. and Won, C.Y. (2011). An efficient battery charging algorithm based on state-of-charge estimation for electric vehicle. *International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS)* (pp. 1-6)
- Park, M.Y., Chi, M.H., Park, J.H., Kim, H.G., Chun, T.W. and Nho, E.C. (2010). LCL-filter design for grid-connected PCS using total harmonic distortion and ripple attenuation factor. *The International Power Electronics Conference*
- Pramanik, S. and Anwar, S. (2016). Electrochemical model based charge optimization for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 313, 164-177
- Qin, D., Li, J., Wang, T. and Zhang, D. (2019). Modeling and Simulating a Battery for an Electric Vehicle Based on Modelica. *Automotive Innovation*, 2, 169-177
- Shyamala, S. and Lidha, O.R. Maggie. R. (2015). Control for grid connected electric vehicles in single and three-phase networks with on-board battery charging. *International Journal of Advanced Research Trends in Engineering and Technology (IJARTET)*, 2(2)
- Singh, B., Gairola, S., Singh, B.N., Chandra, A. and Al-Haddad, K. (2008). Multipulse AC-DC converters for improving power quality: A review. *IEEE Transactions On Power Electronics*, 23(1)
- Sortomme, E., Hindi, M., MacPherson S. and Venkata, S. (2011). Coordinated charging of plug-in hybrid electric vehicles to minimize distribution system losses. *IEEE Trans. Smart Grid*, 2(1), 198-205
- Svensson, J. (2001). Synchronisation methods for grid-connected voltage source converters. *Proc. Inst. Electr. Eng. - Gener. Transm. Distrib.*, 148(3), 229-235.
- Teichmann, R., Malinowski, M. and Bernet, S. (2005). Evaluation of three-level rectifiers for low-voltage utility applications. *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 52(2), 471-481
- Thiringer, T. and Haghbin, S. (2015). Power quality issues of a battery fast charging station for a fully-electric public transport system in Gothenburg City. *Batteries*, 1(1), 22-33
- Tsang, K.M. and Chan, W.L. (2011). Current sensorless quick charger for lithiumion batteries. *Energy Convers. Manag.* 52, 1593-1595.
- Tytelmaier, K., Husev, O., Veligorskyi, O. and Yershov, R. (2016). A review of non-isolated bidirectional DC-DC converters for energy storage systems. *International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering, Chernihiv National University of Technology (CNUT) Chernihiv, Ukraine*

Tatlısu Levreği (*Perca fluviatilis* L., 1758)'nin Yaş Tayininde Kullanılan Omur ve Otolit Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Canan İMAMOĞLU^{1*}, Nazmi POLAT², Semra SAYGIN³, Melek ÖZPİÇAK⁴, Savaş YILMAZ⁵

Öz

Bu çalışmada, Yedikır Baraj Gölü (YBG)'nde yaşayan Tatlısu Levreği (*Perca fluviatilis* L., 1758)'nin yaş tayininde kullanılan omur ve otolit yöntemlerinin karşılaştırmalı analizinin yapılarak, yaş tayini için ideal yöntemin belirlenmesi amaçlanmıştır. Örnekler Aralık 2015 ve Nisan 2017 tarihleri arasında Yedikır Baraj Gölü'nden yakalanmıştır. Yaş tayini için 235 örnekten omur ve otolit alınmış, ayrıca seçilen 65 örneğe ait otolitler kesit alma tekniğine tabi tutulmuştur. Omur, bütün otolit ve kesit alınmış otolitte bir okuyucu tarafından 3 tekrarlı yaş okuması gerçekleştirilmiştir. Yaş tayini uyumunun tespit edilmesinde yüzde uyum (YU), ortalama yüzde hata (OYH) ve değişim katsayısı (DK) kullanılmıştır. Populasyon genelinde yaş dağılımı 0-5 yaş olarak gözlenmiştir. Baskın yaş sınıfı omur (%61.70), bütün otolit (%61.25) ve kesit otolit (%43.08) için 0 (sıfır) olarak hesaplanmıştır. Omur ve otolit yöntemleri karşılaştırıldığında en yüksek yüzde uyum %84.69 ile otolitte tespit edilmiştir. Bütün otolit-omur, bütün otolit-kesit alınmış otolit ve kesit alınmış otolit-omur yaşları karşılaştırıldığında, en yüksek yüzde uyumun bütün otolit ve kesit alınmış otolit arasında olduğu saptanmıştır (%78.5). *Perca fluviatilis*'in YBG populasyonunda yaş tayini için otolitlerin omura göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Bütün otolit ve kesit otolit yöntemlerinden birinin tercih edilmesi gerektiği durumlarda ise bütün otolitin kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: *Perca fluviatilis*, yedikır baraj gölü, yaş tayini, omur, otolit

Comparison of Vertebra and Otolith Methods Used in Age Determination of European Perch (*Perca fluviatilis* L., 1758)

Abstract

In this study, it was aimed to detect the ideal age determination method by making comparative analyzes of vertebrae and otolith used in age determination of European Perch (*Perca fluviatilis* L., 1758) living in Yedikır Dam Lake (YDL). Individuals were caught from YDL between December 2015 and April 2017. Vertebrae and otoliths were taken from 235 samples for age determination, and otoliths from 65 selected samples were subjected to sectioning technique. A triplicate reading of the vertebra, whole otoliths, and cross-sectioned otoliths was performed by one reader. Percent agreement, average percent error and coefficient of variation were used to ageing precision. The age distribution of the population in general was 0-5 years. The dominant age class was 0 (zero) for vertebra (61.70%), whole otolith (61.25%) and sectioned otolith (43.08%). When the vertebral and otolith methods were compared, the highest percent agreement (PA) was determined for otolith with 84.69%. When whole otolith-vertebrae, whole otolith-sectioned otoliths and cross-sectioned otolith-vertebral ages were compared, the highest PA was found between whole and sectioned otoliths (78.5%). It has been determined that otoliths give better results than vertebra for age determination of *Perca fluviatilis* in the YBG population. It has been concluded that whole otoliths can be used when one of the otolith and sectioned-otolith methods should be preferred.

Keywords: *Perca fluviatilis*, yedikır dam lake, age determination, vertebra, otolith

^{1,2,3,4,5}Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Samsun, Türkiye, canansimsekimamoglu@gmail.com
npolat@omu.edu.tr semra.saygin@omu.edu.tr melek.zengin@omu.edu.tr savas.yilmaz@omu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-9923-1316>

²<https://orcid.org/0000-0001-9785-9927>

³<https://orcid.org/0000-0002-3249-5074>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-3506-4242>

⁵<https://orcid.org/0000-0003-2859-4886>

1. Giriş

Balıkçılık biyolojisinde kullanılan en önemli değişkenlerden biri yaş bilgisidir (Tyler ve ark., 1989). Yaş verileri balıklarda populasyon çalışmalarında tercih edilen en önemli yöntemlerdendir. Balıkların yaşam süresinin doğru olarak bilinmesi yaş ve ekolojik faktörler arasındaki ilişkinin anlaşılması için büyük bir önem arz etmektedir (Das, 1994). Balık stoklarının ve balıkçılığın uygun yönetimi için, populasyonların spesifik yaş yapısı ve gelişme oranlarının bilinmesi gerekir. Kemiksi yapılar üzerinde yer alan yıllık büyüme halkaları, araştırmacıların yaşı tespit edebilmelerine olanak sağlamıştır. Yaş verileri, boy ve ağırlık ölçüleriyle ilgili yaş değerleri, stok kompozisyonu, ilk cinsi olgunluk yaşı, üreme ömrü, büyüme, ölüm ve ürün miktarı ile ilgili bilgiler vermektedir (Karataş, 2010).

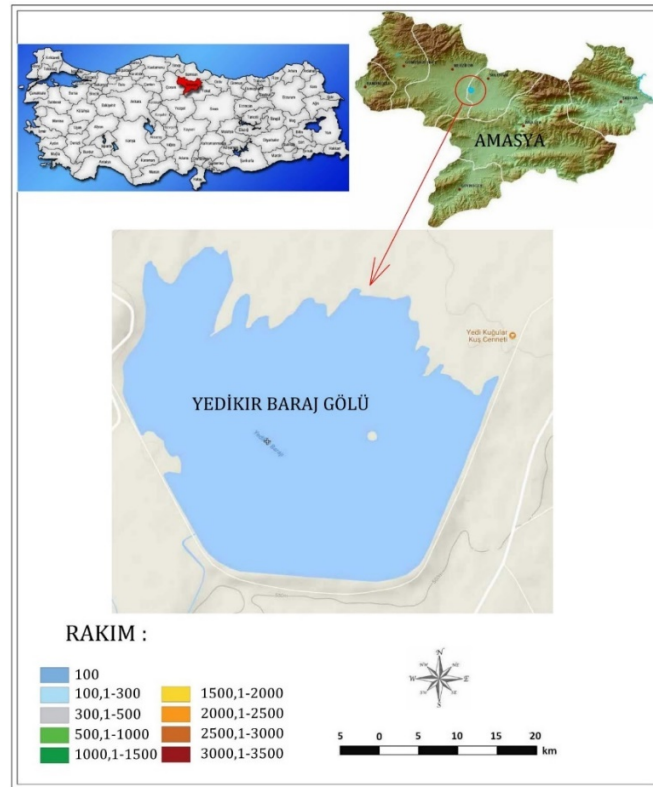
Balıklarda kemiksi yapılarda (omur, otolit, yüzgeç ışını gibi) yaş okuma, halka karakterlerinin durumuna göre farklı tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Kemiksi yapılarda merkez bölgesi ve ilk yaş halkasının tespit edilememesi, yalancı halka varlığı söz konusu olduğunda kesit alma tekniği uygulanabilmektedir. Bu yöntem özellikle büyük örneklerde kalsiyum birikiminden dolayı daha sağlıklı sonuçlar verebilmektedir (Dwyer, 2003; Ceyhan ve Akyol, 2006; Yılmaz, 2006).

Tatlısu Levreği, *Perca fluviatilis* L., 1758 Percidae familyasına ait bir balık türüdür. *P. fluviatilis* Avrupa ve Asya'da dağılım göstermektedir. Tür, hem ticari hem de spor balıkçılığı için önem arz etmektedir ve doğal dağılım alanları dışında, Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda'da bulunmaktadır (Thorpe, 1977; Craig, 2000).

Bu çalışmanın amacını; Yedikır Baraj Gölü'nde yaşayan Tatlısu Levreği'nin yaş tayini için kullanılan omur ve otolit yöntemlerinin karşılaştırmalı analizlerinin gerçekleştirilmesi oluşturmaktadır.

2. Materyal ve Metot

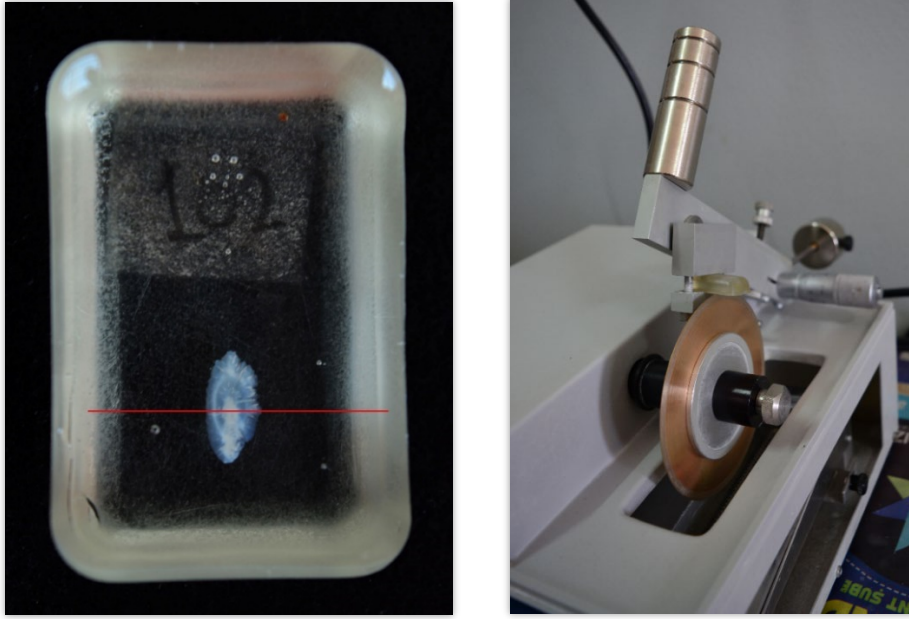
Araştırma alanımız olan Yedikır Barajı (Yedikuğular Kuş Cenneti), Amasya'da Tersakan Çayı üzerinde yaklaşık 1000 hektarlık bir alana DSİ tarafından sulama amacıyla 1982-1985 yılları arasında inşa edilmiş bir barajdır (Anonim, 2018). Baraj gölünü besleyen tek akarsu olan Tersakan Çayı Ladik Gölü'nden doğmaktadır. Fındıcak, Hamamayağı, Havza ve Derinöz kollarıyla Suluova'ya girerek, Amasya şehrinin 1-2 km çıkışında Yeşilirmak'a karışmaktadır (Maraşlıoğlu, 2007; Anonim, 2018; Şekil 1).



Şekil 1. Araştırma alanı haritası

Örnekler (N=235) Aralık 2015-Nisan 2017 tarihleri arasında Yedikir Barajı'ndan belirlenen istasyondan ($40^{\circ}47'10.80''K$ ve $35^{\circ}33'50.67''D$) yakalanmıştır (Şekil 1). Örnekleme sırasında SAMUS 725MP marka elektroşok cihazı kullanılmıştır. Yakalanan örneklerin total, çatal ve standart boyları (± 0.1 cm) ölçülmüş ve ağırlıkları tartılmıştır (± 0.01 g). Literatür incelendiğinde türün yaş tayini için en ideal kemiksi yapıların omurlar ve otolitler olduğu gözlenmiştir (Saygın, 2013; Banda, 2014). Bu sebeple, çalışmada yaş tayini için örneklerden omurlar ve sagittal otolitler alınarak değerlendirilmiştir. Ayrıca seçilen 65 örneğe ait otolitler kesit alma tekniğine tabi tutulmuştur. Otolitten kesit alma tekniğinin gerçekleştirilebilmesi için otolit örnekleri polyester karışımdan oluşan plastik kalıplara gömme işlemine tabi tutulmuştur.

Polyester karışımdan oluşan kalıp içindeki merkezi belirlenen otolit Buehler Isomet Low Speed Saw marka kesit alma cihazına düzgün bir şekilde yerleştirilmiştir ve 0.30-0.35 mm kalınlığında enine (transversal) kesitler alınmıştır (Şekil 2). Kesit alınan örnek her iki yüzeyden olacak şekilde zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalama işlemi için 400 grid, 800 grid ve 1200 gridlik zımparalar kullanılmıştır (Secor ve ark., 1992). Zımparalanan örnekler ksilolde temizlendikten sonra lam üzerine konulup entellan eklenerek lamel ile kapatılıp preperat haline getirilmiştir.



Şekil 2. (a) Kesit alma tekniği için hazırlanmış olan otolit preparatı
(b) Kesit alma cihazına yerleştirilmiş otolit örneği

Otolitten yaş tayini için 2 farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden biri bütün otolit örneğinin distal yüzeyinden yaş okunması, diğeri ise otolitten transversal kesit alınarak yaş okunması şeklindedir. Yaş tayininin gerçekleştirilmesi için seçilmiş olan her bir omur örneğinden de yüzeyden okuma yapılmıştır.

Her bir kemiksi yapı (bütün otolit, kesit otolit ve omur) örneğinin yaşı binoküler mikroskopta bir okuyucu tarafından farklı zamanlarda 3 kez okunmuştur. Tekrarlı yaş okumalarının analizi için ortalama yaş (Baker ve Timmons, 1991), yaşlardaki doğruluk, yüzde uyum, ortalama yüzde hata (Beamish ve Fournier, 1981) ve değişim katsayısı (Chang, 1982) belirlenmiştir. Omur-bütün otolit, bütün otolit-kesit alınmış otolit ve kesit alınmış otolit-omur yaşları arasındaki uyum karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Yakalanan örneklerin minimum ve maksimum boyları 4.6-24.0 cm ve ağırlıkları 0.98-210.22 g arasında değişmektedir. Bütün otolit, kesit otolit ve omurlardan 3 tekrarlı okuma sonucunda farklı yaş dağılımları elde edilmiştir.

P. fluviatilis'in küçük yaş örneklerin okunması sırasında bütün sagittal otolitlerde okuma zorluğu olmazken 4 yaşından büyük olan bireylerde ise merkez kısmındaki kalınlaşma ve kenar kısmında yoğunlaşan halka karakterleri sebebiyle okuma zorluğu yaşanmıştır. Yüzeyden okumanın zor olduğu sagittal otolitlerde kesit tekniği uygulanmıştır. Literatürler incelendiğinde, *P. fluviatilis* türünün yaşının belirlenmesinde otolitlerin kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur (Linkökken ve ark.,

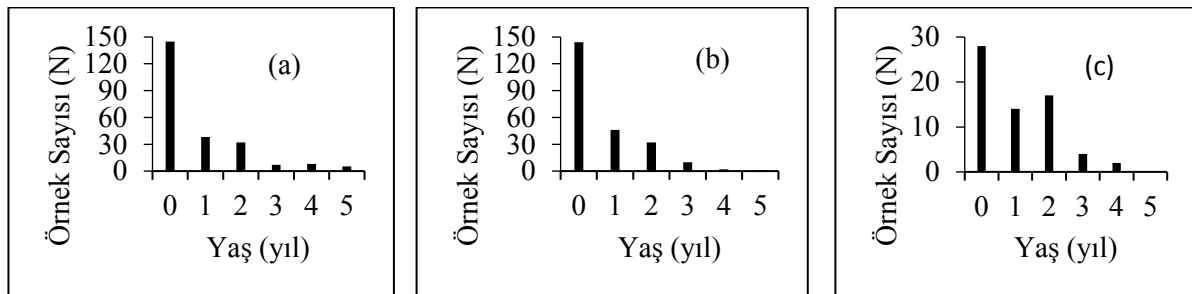
1991; Linløkken ve Seeland, 1996; Sarvala ve Helminen, 1996; Holmgren ve Appelberg, 2001; Beğburs, 2010; Olin ve ark., 2010; Troynikov ve ark., 2011; Saygın, 2013; Banda, 2014; Saygın ve ark., 2015).

Balıklarda mevcut omurların tümü aynı halka özelliği göstermediğinden genellikle belirli bir bölgeden alınmış ya da seçilmiş omurlar tercih edilmektedir. Bu çalışmada 4-10. omurlar yaş belirleme amacıyla alınmıştır. Omurlarda yaş okuma esnasında ilk yaş halkasının tespiti dikkat edilmesi gereken noktaların başında gelmektedir.

Türün yaş okumasında elverişli olan 2 kemiksi yapısından 3 tekrarlı okumalar neticesinde 0-5 arası yaşlar gözlenmiştir. En yüksek yaş omurda 5, bütün otolitte 5 ve kesit alınmış otolitte 4 olarak belirlenmiş ve tüm yapılarda 0 yaş grubu baskın yıl sınıfı olarak saptanmıştır (Şekil 3). Kemiksi yapılarda gözlenen yaş grupları ile bu gruplardaki birey sayıları ve yüzdeleri Tablo 1’de gösterilmiştir. Ayrıca kemiksi yapılardan çekilen fotoğraflar Şekil 4, 5, 6’da sunulmuştur.

Tablo 1. Yedikır Baraj Gölü’nde yaşayan *P. fluviatilis* örnekleminin yaş gruplarına göre birey sayıları ve yüzdeleri

Kemiksi Yapı		Yaş Grupları						Toplam
		0	1	2	3	4	5	
Omur	N	145	38	32	7	8	5	235
	%	61.70	16.17	13.62	2.98	3.40	2.13	100
Bütün otolit	N	144	46	32	10	2	1	235
	%	61.28	19.57	13.62	4.26	0.85	0.42	100
Kesit otolit	N	28	14	17	4	2	-	65
	%	43.08	21.54	26.15	6.15	3.08	-	100



Şekil 3. Kemiksi yapılardan elde edilen yaş dağılımı (a: Omur, b: Bütün otolit, c: Kesit otolit)

Kemiksi yapılarda ortalama yaş hesabı, yapının güvenilirliğini belirlememle birlikte normalin altında ya da üstünde yaş tayini yapıldığı konusunda bilgiler verebilir (Polat ve ark., 2004). Ortalama yaşlar omur, bütün otolit ve kesit otolitte sırasıyla 0.7220, 0.6440, 1.092 olarak hesaplanmıştır. Yaşların değişim aralığı 0.448 olarak belirlenmiştir. Ortalama yaşın değişim aralığı bütün otolit, kesit otolit ve omur arasında 1 yıldan daha az bir yaş farkının olduğunu göstermiştir. Bu

çalışmada omur ile yüzey otolit okumalarının birbirine yakın çıkması okuma kriterlerinin benzer olduğuna işaret etmektedir.

Yüzde uyum tek başına ideal kemiksi yapının kullanımını belirleyemez ama uyumun yüksek olması da güvenilir yöntemin tercihi için önemli bir kriterdir. Yaş verilerinin analizinde dikkate alınan ilk adım olan yüzde uyum değerleri incelendiğinde; tekrarlı okumalarda %100 uyumun olduğu örnek yüzdesi (%84.6) ve hiçbir uyumun olmadığı örnek yüzdesi (%2.55) bütün otolit için daha yüksektir. Ayrıca tekrarlı 3 okumanın da farklı olduğu örnek sayısının yüzdesi kesit otolit için en küçük değerdedir (Tablo 2).

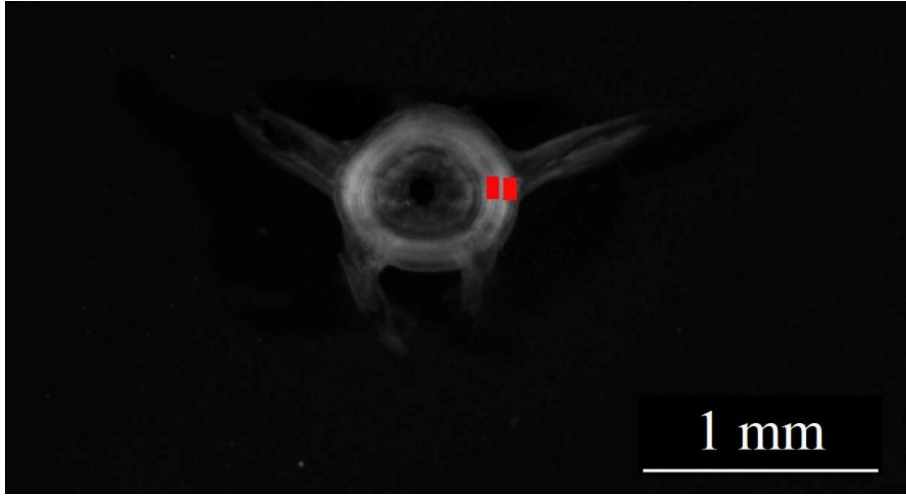
Tablo 2. Kemiksi oluşumlarda yüzde uyum değerleri (%N) ve birey sayıları (N)

Kemiksi Yapı		Uyum Gruplar			Toplam
		3/3	2/3	1/3	
Omur	%N	83.83	14.47	1.70	100
	N	197	34	4	235
Bütün otolit	%N	84.69	12.76	2.55	100
	N	199	30	6	235
Kesit otolit	%N	72.30	27.70	0	100
	N	47	18	0	65

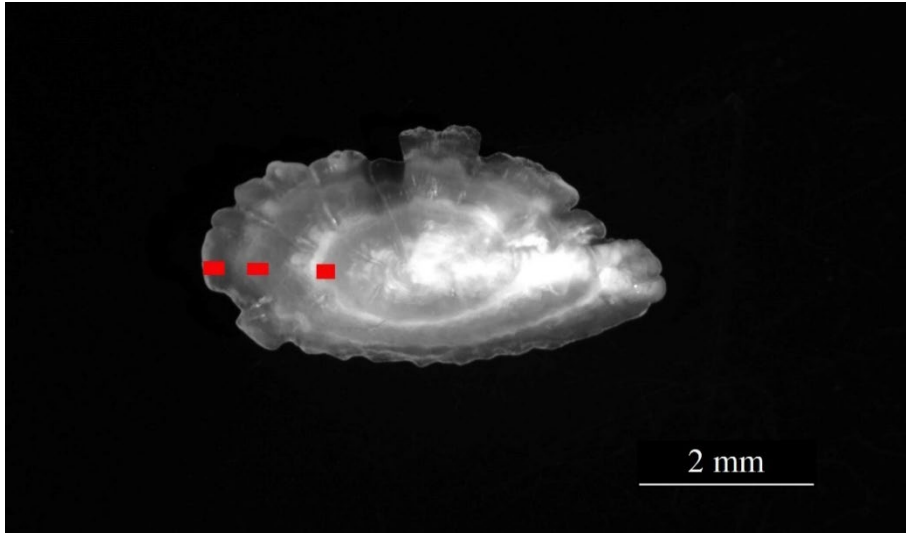
Ortalama yüzde hata ve değişim katsayısı yaş tayini hata değerinin belirlenmesinde kullanılan iki önemli bağıntıdır. OYH ve DK ne kadar küçük tespit edilirse ilgili yapıda okumaların güvenilirliği o derecede artmaktadır. OYH ve DK sonuçları değerlendirildiğinde ise kesit otolit için daha güvenilir sonuçlar verdiğine işaret etmektedir. En düşük OYH ve DK değerleri kesit otolit için elde edilmiştir. Bu sonuç kesit otolitteki tekrarlı okumaların diğer kemiksi yapılara daha tutarlı olduğunu ifade etmektedir. OYH ve DK'nin küçükten büyüğe doğru sıralanışı kesit otolit<bütün otolit<omur şeklindedir (Tablo 3). Bu ortaya çıkan farkın nedeninin kesit otolit örnek sayısının az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Saygın ve ark. (2015), Ladik Gölü'nde yaşayan türün 5 farklı kemiksi yapısında karşılaştırmalı yaş tayini çalışmasında en yüksek uyum %77.19 ile omur örneklerinde tespit etmişlerdir.

Tablo 3. Kemiksi oluşumlarda OYH ve DK değerleri

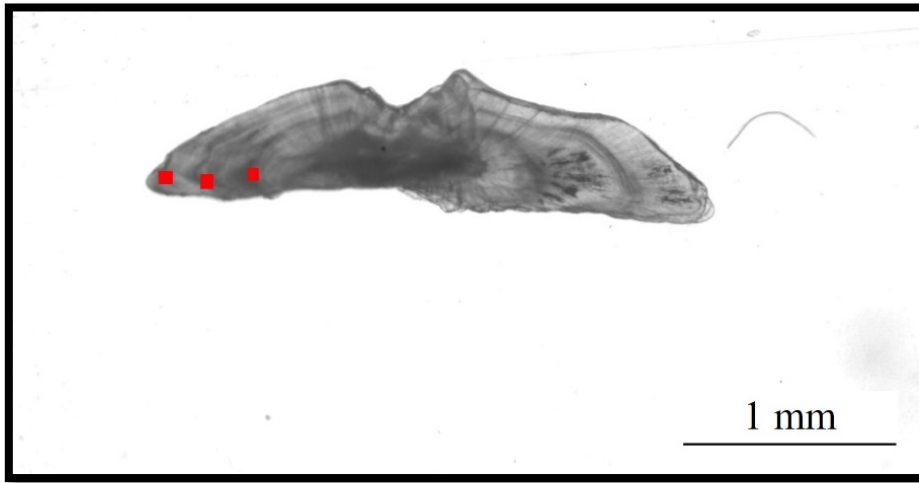
Kemiksi Yapı	Örnek Sayısı (N)	Ortalama Yüzde Hata (OYH±Sh)	Değişim Katsayısı (DK±Sh)
Omur	65	15.73±3.87	20.82±5.06
Bütün otolit	65	13.98±2.93	18.55±3.88
Kesit otolit	65	9.51±2.20	12.35±2.85



Şekil 4. *P. fluviatilis* omuru, 1+ yaş

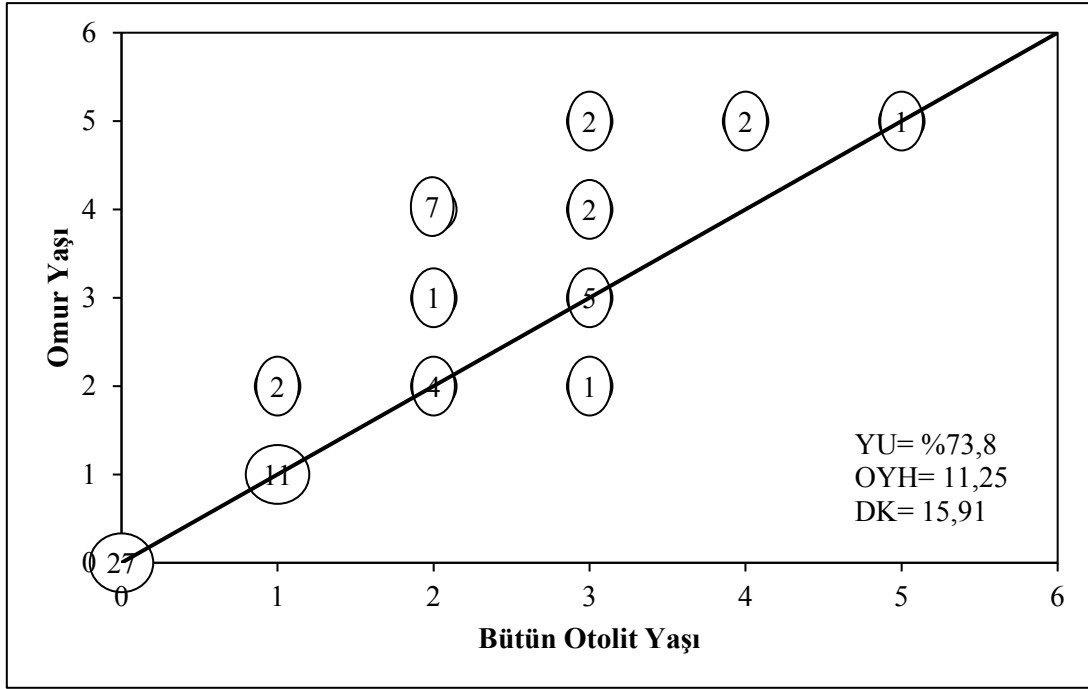


Şekil 5. *P. fluviatilis* bütün otoliti, 2(3) yaş

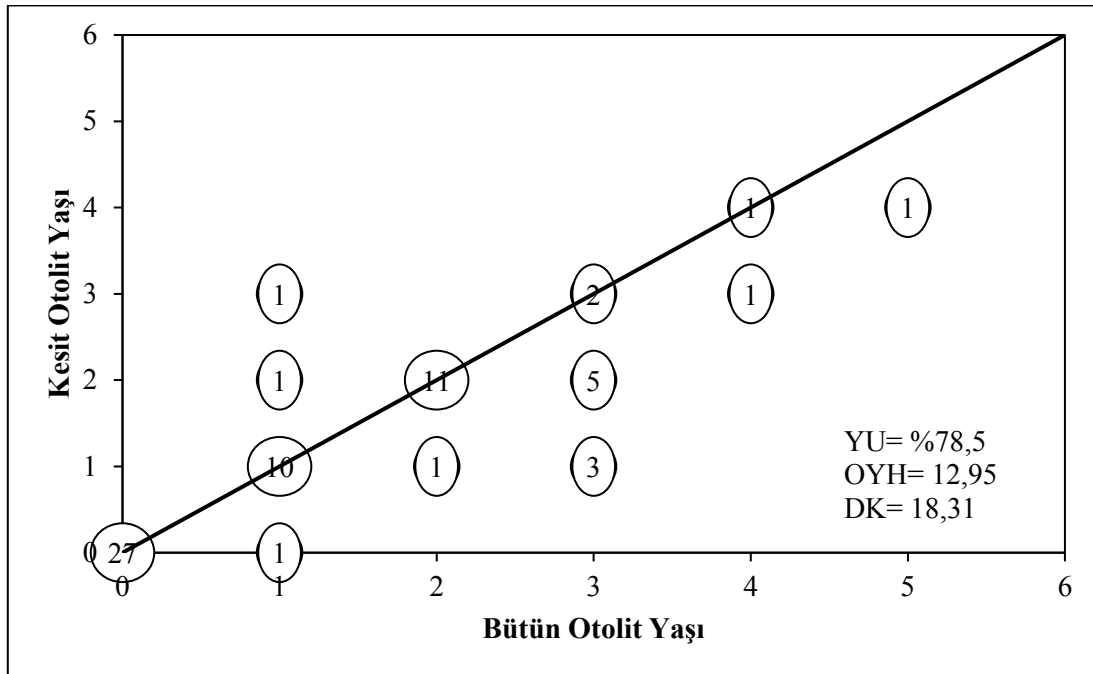


Şekil 6. *P. fluviatilis* kesit otoliti, 2(3) yaş

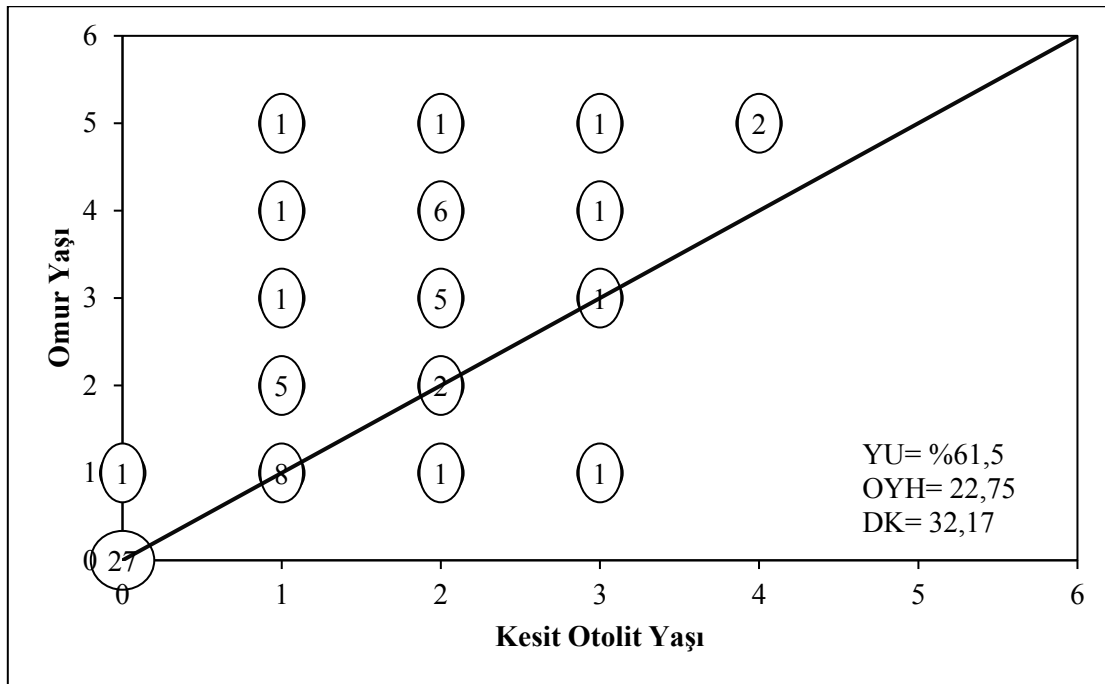
Kemiksi yapıların karşılaştırılması Şekil 7, 8 ve 9'da gösterilmiştir. Bütün otolit-omur, bütün otolit-kesit otolit ve kesit otolit-omur yaşları YU verileri karşılaştırıldığında en yüksek uyumun bütün otolit ve kesit otolit (%78.5) arasında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7. *P. fluviatilis* örnekleminde bütün otolit yaşları ile omur yaşlarının karşılaştırılması



Şekil 8. *P. fluviatilis* örnekleminde bütün otolit yaşları ile kesit otolit yaşlarının karşılaştırılması



Şekil 9. *P. fluviatilis* örnekleminde kesit otolit yaşları ile omur yaşlarının karşılaştırılması

Gerekli analizler ile bütün otolit ve kesit otolitten elde edilen veriler incelendiğinde bütün otolit ve kesit otolit sonuçları arasında fark olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sonucun elde edilmesinin sebebinin türe ait büyük yaş örneklerin sayısının az olmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Çünkü balığın yaşı arttıkça otolit ve omur örneklerinde yaş okuma zorlaşmaktadır. Tür ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar dikkate alındığında örneklerin yaş dağılımının bu çalışmaya göre daha geniş bir aralıkta olduğu görülmüştür (Jellyman, 1980; Beğburs, 2010; Heibo ve Magnhagen, 2005; Ceccuzzi ve ark., 2011; Jatmico, 2013; Saygın, 2013; Banda, 2014; Saygın ve ark., 2015). Saygın ve ark. (2015), Ladik Gölü'nde yaşayan türün omur ve bütün otolit örnekleri karşılaştırıldığında yüzde uyum değeri %51.75 olarak hesaplamışlardır.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Perca fluviatilis türünde yaş belirleme için otolitlerin omura göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Bütün otolit ve kesit otolit yöntemlerinden birinin tercih edilmesi gerektiği durumlarda ise bütün otolitin kullanılabilmesi sonucuna ulaşılmıştır. Kesit otolit yönteminin küçük yaş örnekleminde zaman ve maliyet açısından kayba yol açtığı düşünülmektedir.

Yaş dağılımı sonuçları ele alındığında Tatlısu Levreği populasyonunun genellikle genç bireylerden oluştuğu görülmektedir. Populasyon geneline bakıldığında en küçük birey 0 yaşındaki bireylerdir. Bu durumun örneklemede kullanılan avcılık yönteminden ve örnekleme zamanından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yedikır Baraj Gölü'nde yaşayan Tatlısu Levreği populasyonunun yaş tayini için kullanılan omur ve otolit yöntemlerinin karşılaştırmalı analizi üzerine ilk kapsamlı

çalışması olması sebebiyle mevcut araştırmanın tür ile ilgili yapılacak sonraki çalışmalara kaynak teşkil etmesi beklenmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Canan ŞİMŞEK'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Yüksek Lisans tezinin bir bölümünü içeren bu çalışma 29.10.2018-01.11.2018 tarihlerinde Afyonkarahisar'da düzenlenen "5. Ulusal Su Kongresi-2. Uluslararası Su Günleri'nde" sözlü olarak sunulmuştur.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Anonim, (2018). Amasya İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü, <http://www.amasyakulturturizm.gov.tr/TR,59553/yedikugular-kus-cenneti.html> (Erişim tarihi: 16.05.2018)
- Baker, T. T., and Timmons, L. S. (1991). Precision of ages estimated from five bony structures of Arctic Char (*Salvelinus alpinus*) from the Wood River System, Alaska. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 48(6), 1007-1014.
- Banda, F. (2014). *A Comparative analysis of Perca fluviatilis population dynamics from two Lakes in New Zealand* (Master Thesis). New Zealand: Auckland University of Technology, Auckland.
- Beamish, R. J., and Fournier, D. A. (1981). A method for comparing the precision of a set of age determinations. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 38, 982-983.
- Beğburs, C. R. (2010, June). Investigation of growth features of perch (*Perca fluviatilis* L. 1758) population in Ürkmez Dam Lake (Izmir-Turkey). *2nd International Symposium on Sustainable Deveelopment* (pp. 693-699). Sarajevo, Bosnia.
- Ceccuzzi, P., Terova, G., Brambilla, F., Antonini, M., and Saroglia, M. (2011). Growth, diet, and reproduction of European perch *Perca fluviatilis* L. in Lake Varese, Northwestern Italy. *Fisheries Science*, 77(4), 533-545.
- Ceyhan, T., ve Akyol, O. (2006). Marmara Denizi lüfer (*Pomatomus saltatrix* L., 1766) balıklarının yaş dağılımı ve çatal boy-otolit boyu arasındaki ilişki. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 23(1-3), 369-372.
- Chang, W. Y. B. (1982). A statistical method for evaluating the reproducibility of age determination. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(8), 1208-1210.
- Craig, J. F. (2000). *Percid fishes, systematic, ecology and exploitation*. Oxford: Blackwell Science.

- Das, M. (1994). Age determination and longevity in fishes. *Gerontology*, 40(2-4), 70-96.
- Dwyer, K. S., Walsh, S. J., and Campana, S. E. (2003). Age determination, validation and growth of Grand Bank yellowtail flounder (*Limanda ferruginea*). *International Council for the Exploration of the Sea Journal of Marine Science*, 60(5), 1123-1138.
- Heibo, E., and Magnhagen, C. (2005). Variation in age and size at maturity in perch (*Perca fluviatilis* L.), compared across lakes with different predation risk. *Ecology Freshwater Fish*, 14(4), 344-351.
- Holmgren, K., and Appelberg, M. (2001). Effects of environmental factors on size related growth efficiency of perch, *Perca fluviatilis*. *Ecology of Freshwater Fish*, 10(4), 247-256.
- Jatmiko, I., Haddy, J., and Williams, M. (2013). Comparison of age estimates from various hard parts for redbfin perch, *Perca fluviatilis*, In Tasmania. *Indonesian Fisheries Research Journal*, 19(1), 47-54.
- Jellyman, D. J. (1980). Age, growth and reproduction of perch, *Perca fluviatilis* L., in Lake Pounui. *New Zealand Journal of Marine & Freshwater Research*, 14(4), 391-400.
- Karataş, M. (2010). *Balık Biyolojisi Araştırma Yöntemleri*. Ankara: Öncü Basımevi Nobel Yayın No:4.
- Linløkken, A., Kleiven, E., and Matzow, D. (1991). Population structure, growth and fecundity of perch (*Perca fluviatilis* L.) in an acidified river system in Southern Norway. *Hydrobiologia*, 220(3), 179-188.
- Linløkken, A., and Seeland, P. A. H. (1996). Growth and production of perch (*Perca fluviatilis* L.) responding to biomass removal. *Annales Zoologici Fennici*, 33, 427-435.
- Maraşlıoğlu, F. (2007). *Yedikır Baraj Gölü (Amasya-Türkiye) fitoplanktonu ve mevsimsel değişimi üzerine bir araştırma*. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Olin, M., Vinni, M., Lehtonen, H., Rask, M., Ruuhijärvi, J., Saulamo, K., and Ala-Opas, P. (2010). Environmental factors regulate the effects of roach *Rutilus rutilus* and pike *Esox lucius* on perch *Perca fluviatilis* population in small boreal borest lakes. *Journal of Fish Biology*, 76(6), 1277-1293.
- Polat, N., Bostancı, D., and Yılmaz, S. (2004). Age analysis on different bony structures of perch (*Perca fluviatilis* L. 1758) inhabiting Derbent Dam Lake (Bafra, Samsun). *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 28(3), 465-469.
- Sarvala, J., and Helminen, H. (1996). Year-class fluctuations of perch (*Perca fluviatilis*) in Lake Pyhäjärvi, Southwest Finland. *Annales Zoologici Fennici*, 33, 389-396.
- Saygın, S. (2013). *Ladik Gölü (Samsun, Türkiye)'ndeki tatlısu levreği (Perca fluviatilis L., 1758)'nde güvenilir yaş tayini ve büyüme özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Saygın, S., Yılmaz, S., Yazıcıoğlu, O., and Polat, N. (2015). Comparative age determination from different bony structures of perch (*Perca fluviatilis* Linnaeus, 1758) in Lake Ladik (Samsun/Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, 8(1), 21-27.
- Secor, D. H., Dean, J. M., and Laban, E. H. (1992). Otolith removal and preparation for microstructural examination. *Otolith microstructural examination and analysis. Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences*, 117, 19-57.
- Thorpe, J. E. (1977). Morphology, physiology, behaviour and ecology of *Perca fluviatilis* L. and *Perca flavescens* Mitchill. *Journal of The Fisheries Research Board of Canada*, 34(10), 1504-1514.
- Troynikov, V. S., Gorfine, H.K., Ložys, L., Pütys, Z., Jakubavičiūtė, E., and Day, R. W. (2011). Parameterization of European perch *Perca fluviatilis* length-at-age data using stochastic Gompertz Growth Models. *Journal of Fish Biology*, 79(7), 1940-1949.
- Tyler, A. V., Beamish, R. J., and McFarlane, G. A. (1989). Implications of age determination errors to yield estimates. Effects of ocean variability on 84 recruitment and an evaluation of parameters used in stock assessment models. *Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences*, 108, 27-35.
- Yılmaz, S. (2006). *Samsun ili tatlı sularında yaşayan bazı ekonomik balık populasyonlarında yaş belirleme*. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Hegzagonal Bor Nitrür Takviyeli ZA40 Alaşımının Mekanik ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması

Emre Deniz YALÇIN^{1*}, Aykut ÇANAKÇI²

Öz

Bu çalışmada ZA40 çinko-alüminyum alaşımına ağırlıkça % 0-%1-%2-%3 ve %4 oranında hegzagonal yapıli bor nitrür (h-BN) katılarak toz metalürjisi tekniği ve sıcak pres yöntemi kullanılarak numuneler üretilmiştir. Bu karışımlar gezegen tipi yüksek enerjili bilyeli öğütücüde 3 saat öğütme süresinde oda sıcaklığında ve %60 bağıl nem altında 400 rpm devirde öğütülmüştür. Öğütülen tozlardan 495 °C’ de 700 MPa basınç altında, sıcak presleme tekniği kullanılarak kompozitler üretilmiştir. Aşınma deneyleri ball on disk tekniği kullanılarak kuru sürtünme ortamında 5N ve 10N yükler altında gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneylerinde numunelerin ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Numunelerin morfolojileri, içyapı görüntüleri ve aşınma yüzeylerinin incelenmesi (SEM) Taramalı elektron mikroskobu ve X-Ray difraksiyonu kullanılarak incelenmiştir. Ortaya çıkan sonuçlara göre h-BN takviyeli ZA40 ile matris malzemesi arasında mekanik, fiziksel ve tribolojik farklılıkların olduğu açıkça görülmüştür. Özellikle artan h-BN takviyesinde aşınma değerlerinin belirgin ölçüde azalma gösterdiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZA40, h-BN, Aşınma, Toz Metalürjisi.

Investigation of Mechanical and Wear Properties of Hexagonal Boron Nitride Reinforced ZA40 Alloy

Abstract

In this study, samples were produced using powder metallurgy technique and hot press method by adding 0-% 1-% 2- 3% and 4% hexagonal structured boron nitride (h-BN) to ZA40 zinc-aluminum alloy by weight. These mixtures were ground in a planetary type high-energy ball mill at 400 rpm for 3 hours at room temperature and 60% relative humidity. Composite were produced from the ground powders under 700 MPa pressure at 495 ° C by using hot pressing technique. Abrasion experiments were carried out under 5N and 10N loads in dry friction environment by using ball on disc technique. The weight losses of the samples were calculated in the wear tests. Morphology, internal structure images and examination of wear surfaces (SEM) of the samples were investigated using scanning electron microscopy and X-Ray diffraction. The results clearly showed that there are mechanical, physical and tribological differences between the h-BN reinforced ZA40 and the matrix material. It was observed that the wear values decreased significantly with increasing h-BN reinforcement.

Keywords: ZA40, h-Boron Nitride, Wear, Powder Metallurgy.

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Abdullah Kanca Meslek Yüksekokulu, Trabzon, Türkiye, emredenizyalcin@ktu.edu.tr

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, Türkiye, aykut@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-9691-1017> ² <https://orcid.org/0000-0001-5244-6467>

1. Giriş

Çinko- Alüminyum (Zn-Al) alaşımları günümüzde pek çok mühendislik uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle Zn-Al serisi alaşımlar; dayanıklılık, iyi ısı iletkenliği, iyi sinterlenebilme ve rijitlik gibi pek çok özelliklerinden ötürü birçok endüstriyel uygulamalarda alüminyum ve bronz alaşımlara göre daha çok tercih edilmektedir (Ranganath ve ark., 2001). Zn-Al alaşımları; dökme demir, pirinç ve alüminyum ile kıyaslandığında düşük ergime sıcaklığı ve düşük maliyette olması bununla birlikte daha üstün tribolojik etkiler ortaya koyması açısından oldukça önemli bir yere sahiptir (Smith, 1993).

Katı yağlayıcı olarak h-BN, grafit benzeri bir katmanlı yapıda olup seramik malzemeler grubuna dahildir. Bu nedenle mükemmel yağlayıcılık gibi tribolojik özelliklere sahiptir. Katı yağlayıcı olarak h-BN, yüksek sıcaklık, vakum ortamı ve sıvı yağlama maddeleri ve başka yağlayıcıların kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda, alternatif yağlayıcı olarak kullanılmıştır. Takviye elemanı olarak h-BN tozlarının kullanıldığı kompozitlerde, aşınma direnci gelişmiştir (Hsu ve ark., 2016; Hsu ve ark., 2015).

Yapılan bir çalışmada; ZA27, ZA35 ve ZA40 alaşımlarına farklı oranlarda yttrium (Y) katarak mekanik özellikleri incelenip efektif sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle %4 Y takviyesi ile kompozitlerin uzama gerilmesi ve sertlik değerlerinde önemli artışların meydana geldiği görülmüştür (Li ve ark., 2015).

ZA27 matris içerisine ağırlıkça %3, %6 ve %9 oranlarında B₄C takviyesi yaparak oluşturulan kompozitlerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini incelenmesiyle ilgili yapılan bir çalışmanın sonucunda; artan B₄C takviyesi ile numunelerin sertlik değerlerinde artış, kopma uzamasında azalma meydana geldiğini göstermiştir (Dama ve ark., 2017).

Son zamanlarda yapılan başka bir çalışmada ise ZA27 matris içerisine %1,5 SiC, %0,5 oranında grafit katarak ZA27/SiC/Gr hibrit kompozitlerin pin on disk aşınma cihazında kuru sürtünme ortamında 20-40 ve 60 N yükler altında aşınma davranışlarını ve mekanik özelliklerini incelenmiştir. Sonuçlara göre mikro sertlik ve kopma gerilmesi değerlerinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca numunelerde aşınma sonrası oluşan ağırlık kayıpları hibrit kompozitlerde matris malzemesine göre daha az çıkmıştır (Kumar, 2018).

2021 yılında yapılan bir çalışmada toz metalürjisi tekniği kullanılarak üretilen ZA40-%5 h-BN kompozitinin farklı yük ve farklı devir sayılarında sabit tutulan yolda farklı miktarlarda kütle kayıpları verdiği görülmüştür. Özellikle artan yük miktarı daha fazla aşınma kaybına neden olmuştur. Burada yükün etkisinin hıza oranla daha fazla olduğu söylenebilir. Her iki aşınma türü de abrasif aşınma olarak değerlendirilmektedir (Yalçın ve Çanakçı, 2021).

ZA40/Nikel kompozitleri ilgili yapılan bir çalışmada, takviye miktarı ve dağılımı, matris ve takviye partikülleri arasındaki bağlar ile ara yüzey reaksiyonlarından başka aşınma özelliklerini etkileyen başlıca faktörlerden oldukları görülmüştür. Özellikle matris içerisinde bulunan sert partikül takviyeler kompozitin yük taşıma kapasitesini artırırken aynı zamanda matris ile takviye arasındaki bağlanma dayanımlarında düşüş görülmektedir (Yalçın ve Çanakçı, 2021).

2. Materyal ve Metot

ZA40 alaşım tozları matris, h-BN tozları ise takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. ZA40 alaşımı İki-El Metal Tozları A.Ş firmasından temin edilerek kimyasal bileşimi Tablo 1’de gösterilmiştir. Takviye malzemesi h-BN ise Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Ayrıca numunelerin takviye oranları ve kodlamaları Tablo 2’de belirtilmiştir. Takviye malzemesi ile ZA40 matris tozları (Retsch PM 200) markalı gezegen tipindeki bilyalı öğütücüde 3 saat sürede argon atmosferinde 400 rpm devirde karıştırılmıştır. Öğütme işleminde 10 mm çapında tungsten karbür bilyeler kullanılmış olup bilye: toz ağırlık oranı 5:1 olarak uygun görülmüştür. Toz karışımları 4140 çelik malzemedan imal edilmiş 30 mm genişliğinde kalıp içerisine yerleştirilip 700 MPa ve 495 °C de 3 saat sıcak preslenmeye (hot pres) tabi tutulmuştur. Sıcak preslemeye geçilmeden önce numuneler 300 MPa basınç altında, 1 dakika sürede soğuk ön preslemeye tabi tutulmuştur. Çinko stearat topaklanmayı önlemek için ağırlıkça % 0,5 oranında kullanılmıştır. Üretilen numunelerin teorik yoğunlukları karışımlar kuralı uygulanarak belirlenmiştir. Deneysel yoğunluklarda Arşimet metodu uygulanmıştır. Numunelerin boyutları $\pm 0,01$ mm hassasiyete kumpasla ölçüldükten sonra $\pm 0,01$ mg. hassasiyette hassas terazide ölçülerek ölçümler yapılmıştır. Numunelerin sertlik ölçümleri 2,5 mm çapında batıcı uç kullanılarak 31,25 kgf yük altında Brinell sertlik ölçüm yöntemi ile 8 ölçüm yapılmış ve aritmetik ortalaması alınarak belirlenmiştir. Aşınma testleri için hazırlanan kompozitlerin yüzeyleri 400, 800, 1000, 1200, 1500 ve 2000 numaralı zımparalar ile zımparalanıp olabildiğince düz yüzey elde edilmiştir. Aşınma dayanım testlerinde ball on disk aşınma mekanizması kullanılmıştır. Aşındırıcı bilyeler 10 mm çapında olup H11 sıcak iş takım çeliğinden imal edilmiştir. Aşınma testleri 5 ve 10 N yük altında, 250rpm hızda ve 100 metre yol alınarak gerçekleştirilmiştir. Öğütülen kompozit tozlara ait morfolojiler ve içyapı analizleri ZEISS LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Takviyelerin matris içerisinde dağılımı, porozite ve numunelerin arayüzey incelemeleri SEM ve XRD analizleri ile detaylı bir şekilde yapılmıştır. SEM’de aşınma deneyleri sonrasında aşınma çeşidi, yüzey durumu ve aşınma yüzeyindeki tahribatlar incelenmiştir. XRD analizleri, 40kV ve 30mA koşullarında ve $Cu\alpha$ (1,54059 Å) radyasyonu altında gerçekleştirilmiş olup çekimler 10-80° ve 2 θ arasında yapılmıştır.

Tablo 1. ZA40 alaşımının kimyasal dağılımı (ağırlıkça %).

Al	Cu	Zn
43,29	1,92	54,79

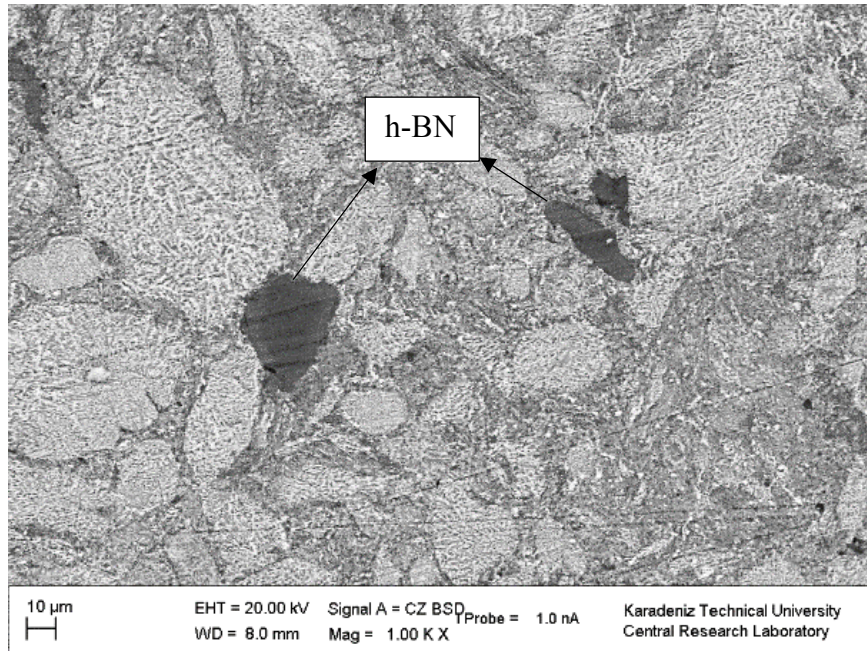
Tablo 2. Numunelerin kodlanması ve takviye oranları

Numune Kod	ZA40 (%)	h-BN (%)
ZA40	100	0
ZBN-1	99	1
ZBN-2	98	2
ZBN-3	97	3
ZBN-4	96	4

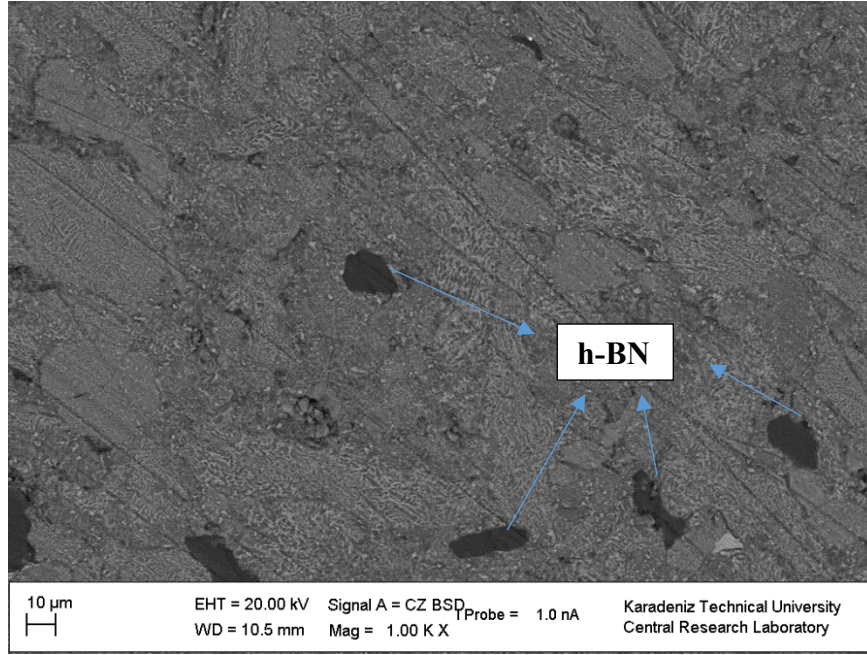
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Mikroyapı

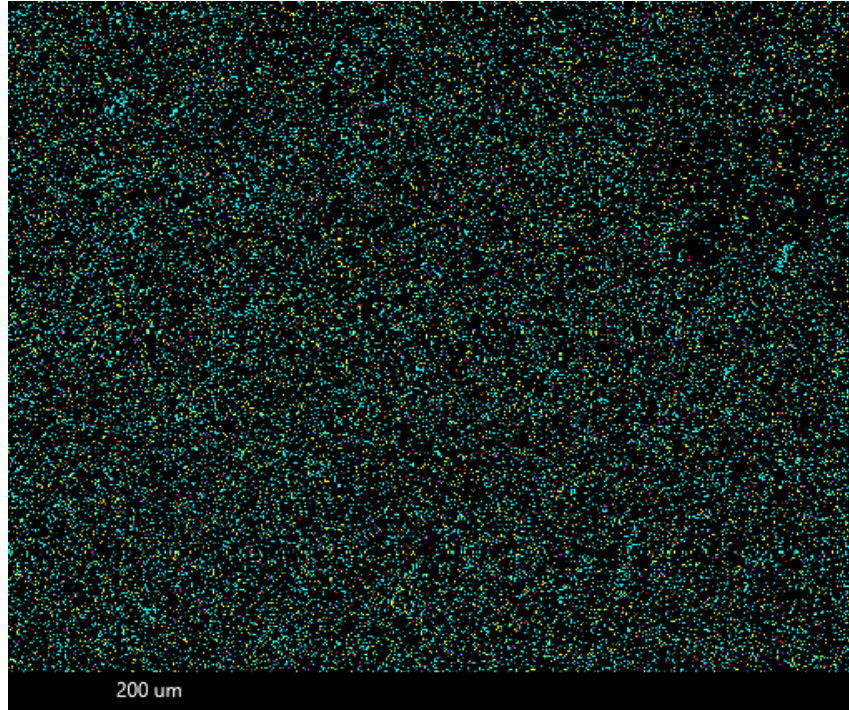
ZA40/h-BN kompozitlerde h-BN tozlarının ZA40 matris tozların içine homojen olarak dağıtılması ve aynı zamanda yeterince gömülmesini sağlamak için 3 saatlik bir öğütme süresini belirlenmiştir. Şekil 1 ve şekil 2’de 1.00 K.X büyütmede hegzagonal yapıdaki bor nitür (h-BN), ZA40 matris içerisinde gömülü olarak açık şekilde görülmektedir.

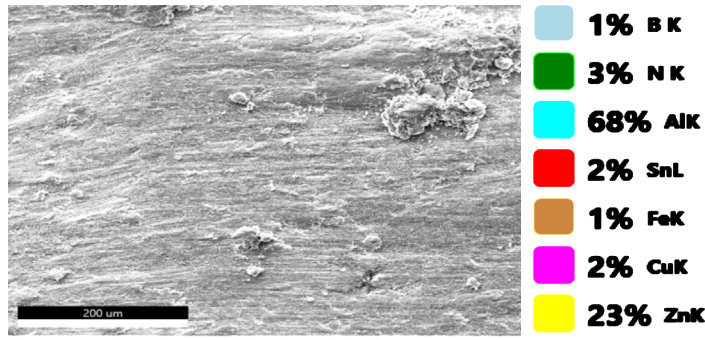
**Şekil 1.** ZBN-4 kompozitin SEM görüntüsü

EDS analizi yapılan ZBN4 numunesinin Şekil 3’de bakıldığında Zn oranı %23 iken Al oranı %68 olduğu görülmektedir. Al içeriği daha zengin olduğundan bu fazın α fazı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. ZBN-4 kompozitin SEM görüntüsü 1.00 K.X





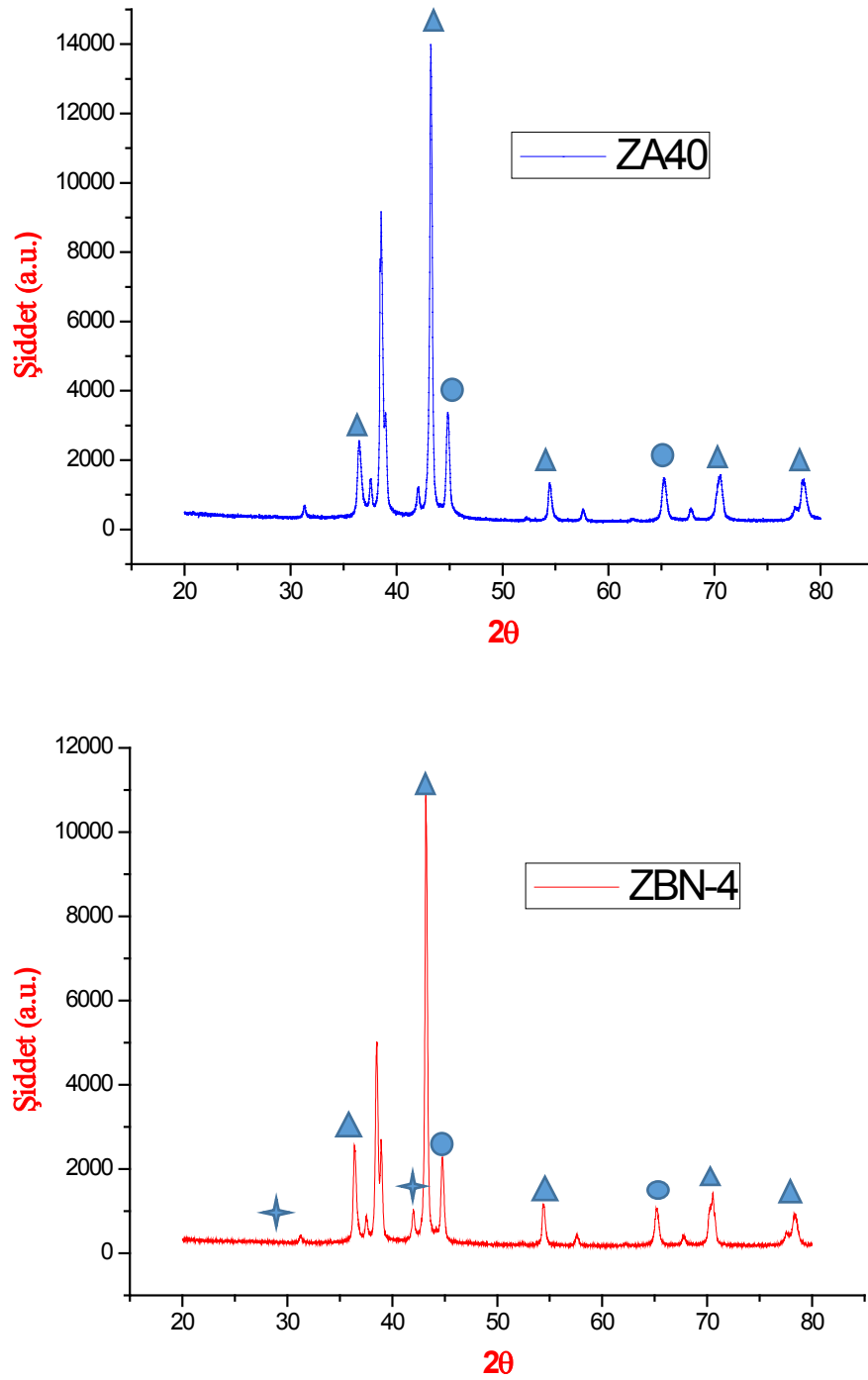
Şekil. 3. ZBN-4 kompozit numunenin SEM –EDS analizi

Zn-Al alaşımlı kompozit malzemelerde yüksek bir performans elde etmek için takviye partiküllerinin matris içerisinde homojen dağılımın sağlanması ve bununla beraber takviye partikülleri ile matris arasında iyi bir arayüzey bağının oluşturulması gereklidir (Yalçın, 2018). Şekil 3.'de ZA40/h-BN kompozitlerine ait olan SEM-EDS analizi element dağılımları verilmiştir. Bu içyapılara göre, gri, yeşil, mavi ve sarı bölgeler sırasıyla B,N, Al ve Zn'nin elemental dağılımını göstermektedir.

h-BN parçacık kümelenmesinde bir artış, h-BN parçacıklarının aglomerasyonunda bir artışa sebep olmaktadır. Özetle, ZA40 matrisindeki h-BN parçacıklarının dağılımı homojen değildir. Daha fazla h-BN parçacık kümesinin, ZA40/h-BN kompozitlerinin mekanik özelliklerini, aşınmasını ve tribolojik özelliklerini olumsuz etkilediği sonucuna varılabilir.

3.2. XRD Analizi

Şekil 4'de gösterilen XRD grafikleri incelendiği zaman ZA40 alaşım matrisinin ve takviyeli ZBN-4 kompozitinin kırınım zirveleri açıkça görülmektedir. Zn ve Al pikleri daha belirgin pik yüksekliğinde görülürken h-BN pikleri 28 ve 42° aralıklarda daha düşük kırınım olarak gözükmemektedir. Özellikle h-BN takviye oranı ile beraber Zn ve Al piklerinde düşüş göze çarpmaktadır. Takviye oranlarındaki değişim ile beraber bu piklerde de değişim görülebilir. h-BN oranının artırılması h-BN piklerini artırabilir.



Şekil 4. ZA40 matris ve ZBN-4 kompoziti XRD analizleri (▲:Zn, ●:Al, ★:h-BN)

3.3. Porozite ve Sertlik

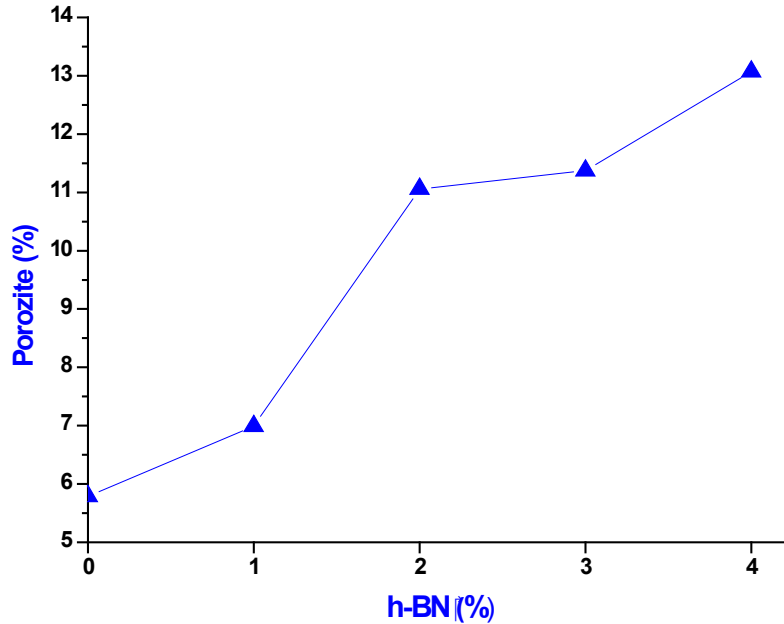
Tablo 3 ve şekil 5 incelendiği zaman h-BN takviyesinin artmasıyla matris ile kompozitler arasındaki porozite önemli ölçüde artış göstermiştir. En yüksek porozite değeri %13,07 ile ZBN-4 numunesinde görülmüştür. ZA40 matriste porozite %5,79 olarak ölçülürken ZBN-1 numunesinde hemen %6,99 a yükselmiş olup ZBN-1 numunesi kompozitler içerisinde daha az agglomerasyona sahip olduğu düşünülmektedir. Burada paketlenme faktörünün etkisi ve tozların tane sınırlarına

topaklanması ile tane sınırlarının büyümesi poroziteyi artırmıştır. Takviye miktarının artması ile yoğunluklar azalmıştır. Hot pres tekniğinin numunelerin yoğunlukları azaltıp poroziteleri artırdığı belirlenmiştir.

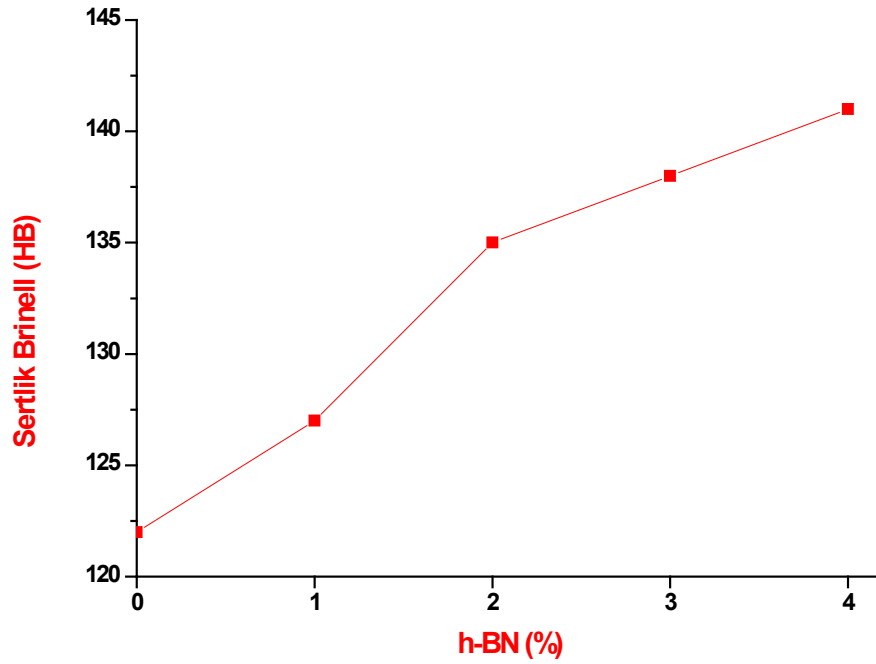
Tablo 3 ve şekil 6'da numunelerin Brinell sertlik değerleri gösterilmiştir. Matris malzemesinde sertlik değeri 122 HB ölçülürken h-BN miktarı artmasıyla en yüksek sertlik değeri 141 HB ile ZBN-4 numunesinde ölçülmüştür. En önemli artış miktarı ZBN-1 ile ZBN-2 arasında gerçekleşmiştir. Matris içerisine h-BN gibi sert parçacık katılması numunelerin sertliği lineer bir şekilde artmıştır. Ayrıca numunelerin aşınma direncini ve mekanik özelliklerini olumlu ölçüde iyileştirmiştir. 3 saatlik mekanik alaşımla süresinin sinterlemeyi kolaylaştırmış olduğu ve h-BN takviyesinin matris içerisinde dağılımı sertlik artışında önemli bir etken olduğu görülmüştür.

Tablo 3. ZA40 ve kompozitlerin porozite ve sertlik değerleri

Numune Kod	Porozite (%)	Sertlik Brinell (HB)
ZA40	5,79	122
ZBN-1	6,99	127
ZBN-2	11,06	135
ZBN-3	11,37	138
ZBN-4	13,07	141



Şekil 5. ZA40 ve kompozitlerin porozite değerleri



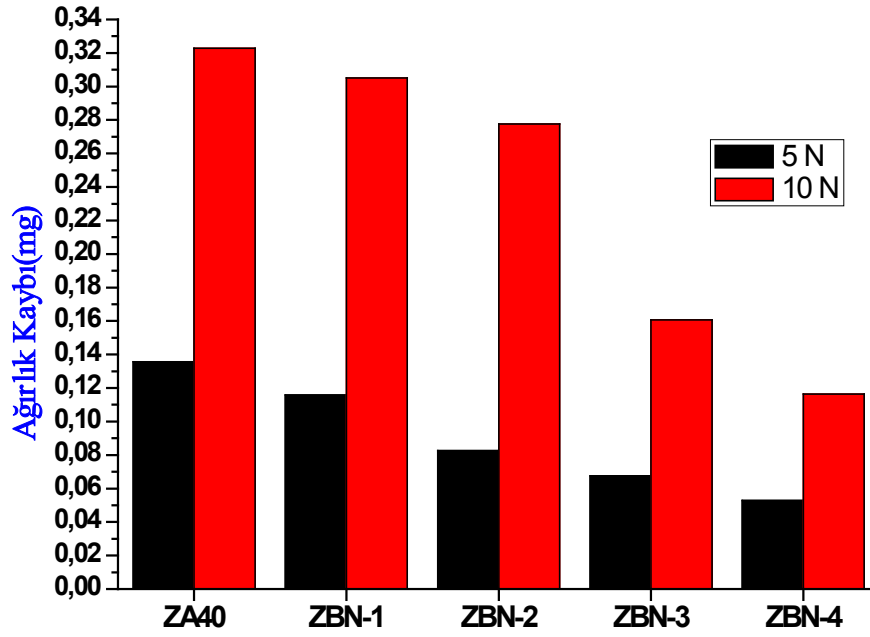
Şekil 6. ZA40 ve kompozitlerin sertlik değerleri

3.4. Aşınma

Aşınma verileri incelendiğinde Tablo 4' ve şekil 7'de 5 N yük altında matris malzemesinde 0,1357 mg olan ağırlık kaybı % 1 oranında h-BN ilave edilmesiyle 0,1159 mg olarak ölçülmüştür. Bu durum matrise katılan sert parçacık takviyesi ile açıklanabilir. Buna sebep olarak ZA40 matrisi ile h-BN takviyesi arasında bağlanma dayanımında önemli bir artış görülmesi ile izah edilebilir. 10 N yük altında matris malzemesinin ağırlık kaybı 0,3229 mg iken artan h-BN takviyesi ile ağırlık kayıpları azalmış olup %4 h-BN takviyesi ile 0,1163 mg olarak ölçülmüştür. En az ağırlık kaybı 5 N yük altında ZBN-4 numunesinde görülmüştür. Metal matrisli kompozitler için, en önemli faktörlerden biride takviye içeriğidir; çünkü mikroyapı takviye içeriği arttıkça (ağırlıkça %) metalden seramik matrise dönüşmektedir (Savaşkan ve ark., 2004).

Tablo 4. ZA40 ve kompozitlerin porozite ve sertlik değerleri

Numune Kod	5N Ağırlık Kaybı (mg)	10N Ağırlık Kaybı (mg)
ZA40	0,1357	0,3229
ZBN-1	0,1159	0,3051
ZBN-2	0,0826	0,2776
ZBN-3	0,0676	0,1606
ZBN-4	0,0529	0,1163

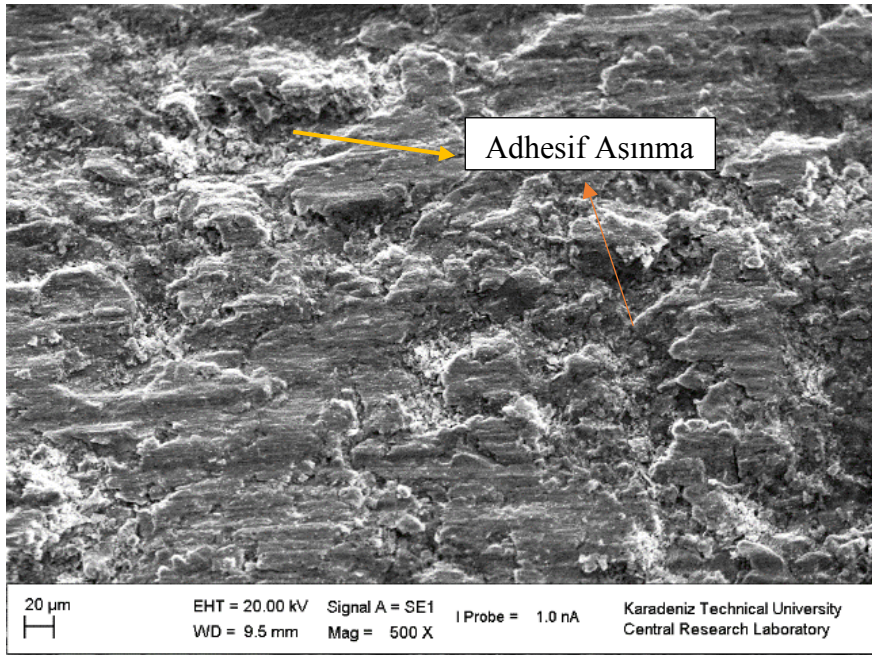


Şekil 7. ZA40 ve kompozitlerin farklı yüklerdeki ağırlık kayıpları

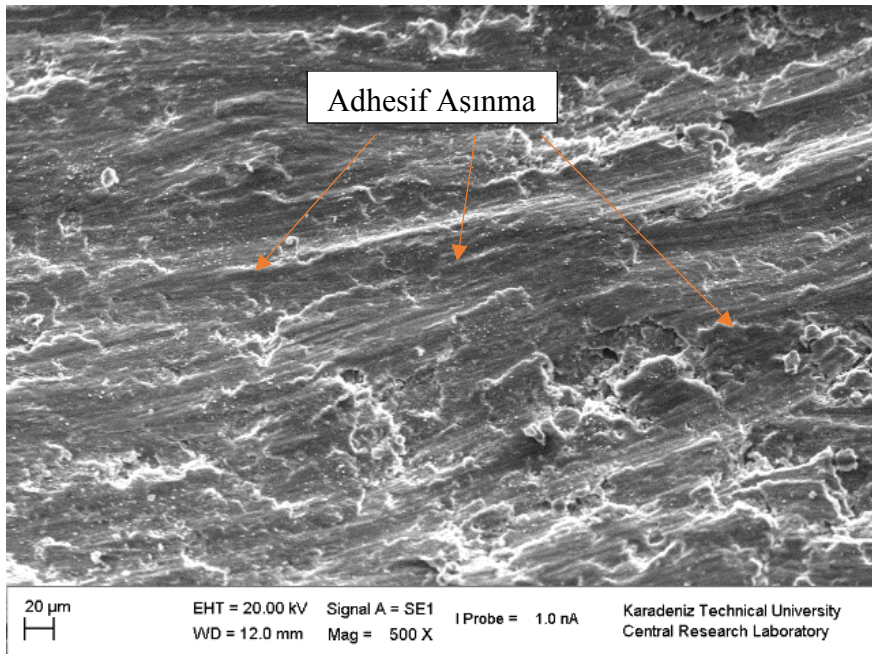
3.5. Aşınma Yüzeyi İncelenmesi

Şekil 8’de aşınma yüzeyleri incelendiğinde ZA40/h-BN kompozitlerde adhesif ve abrasif aşınması olduğu SEM resimlerinde görülmüştür.

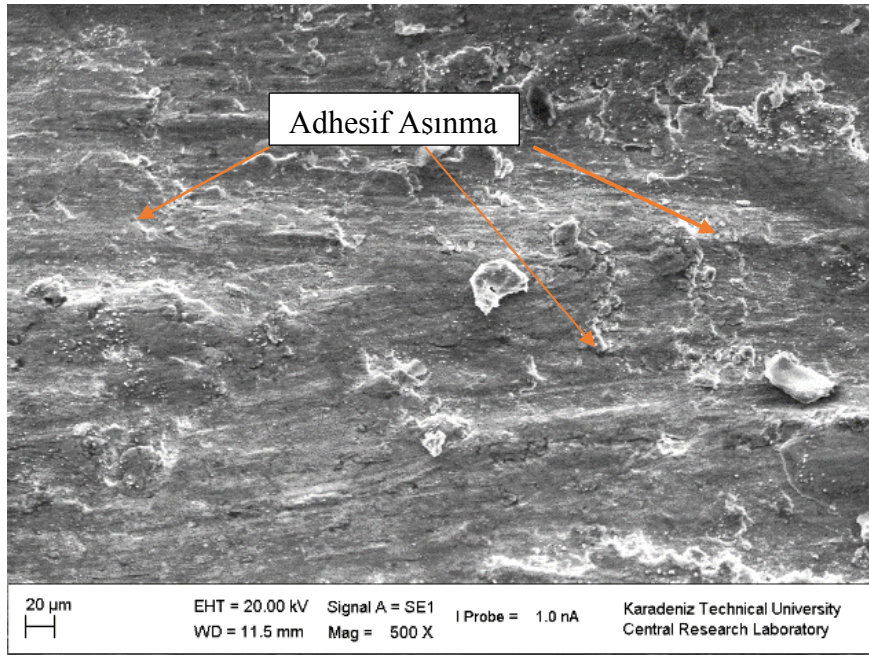
Kayma gerilmeleri, metal matris kompozitler için aşınma testi sırasında temas bölgesinin altındaki malzemeye aktarılır. Yüzey alanındaki yüksek deformasyon ve aşınma nedeniyle aşınma parçacıkları oluşur. İki kayan yüzey arasında mekanik olarak bir tabaka elde edilir. ZA40/h-BN kompozitlerinin aşınma testi sırasında iç yüzeyinde ince takviye parçacıkları bulunan yüzeyde plastik sertleşme matris fazı oluşur. Kırılgan bölge, delaminasyon işlemi sırasında matristen kopar. Matris içindeki takviye parçacıklarının varlığı, homojen dağılımı ile mikro alanlardaki mekanik gücünü artırır. (Yalçın ve ark., 2019)



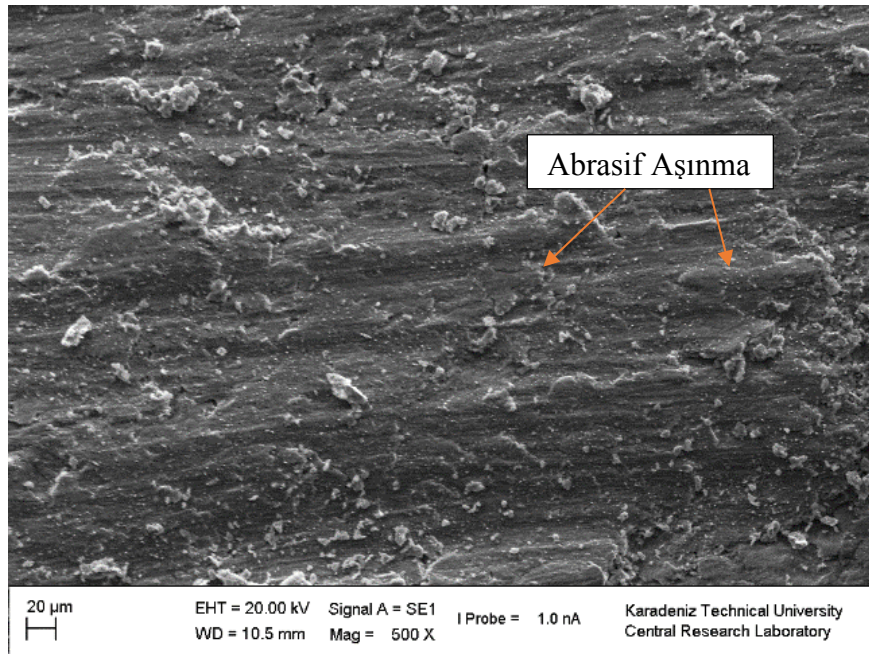
(a)



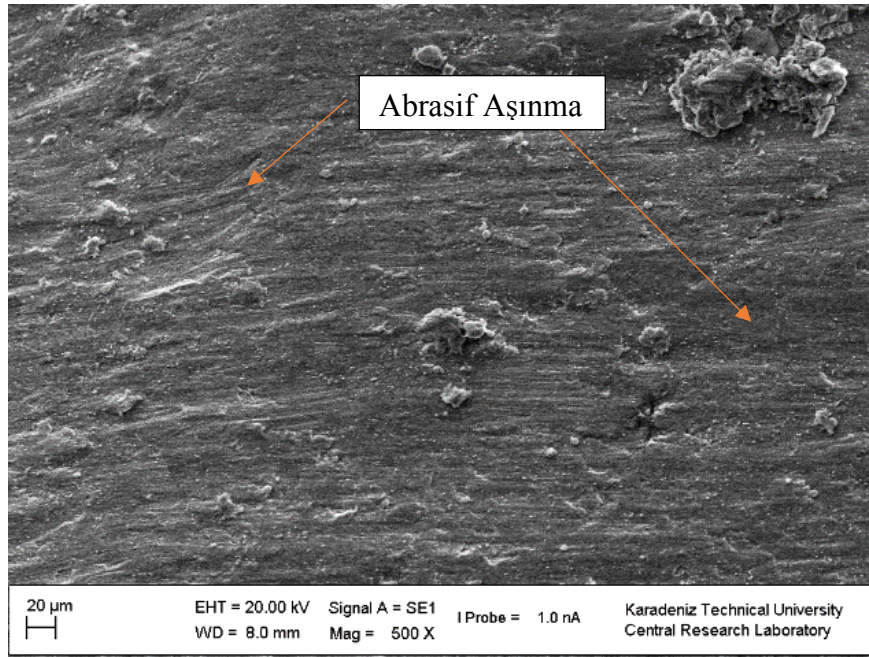
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 8. 250 rpm devirde 10 N yük altında aşınma yüzeyleri SEM görüntüleri; (a) ZA40, (b) ZBN-1, (c) ZBN-2, (d) ZBN-3 ve (e) ZBN-4

Şekil 8-e 'de daha az bir aşınma olduğu göze çarpmaktadır. Burada esas olarak sert h-BN parçacıkların aşınma mekanizmasını abrasif aşınmaya döndürdüğünü özellikle 10N yük altında bunun daha belirgin bir şekilde görüldüğü belirlenmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışma kapsamında ZA40 matris malzemesi h-BN ile takviye edilerek kompozit numuneler toz metalürjisi yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen numunelerde; yoğunluk, sertlik, mikroyapı ve aşınma davranışları incelenmiştir. Çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1) ZA40 matrisli h-BN takviyeli kompozit malzemeler mekanik alaşımlama ve sıcak presleme (hot pres) yöntemiyle üretildi.

2) ZA40/h-BN, kompozit tozlarının mekanik alaşımlama sonrası elde edilen mikroyapılarının karakterizasyon sonuçlarına göre; h-BN partiküllerinin ZA40 matrisi içerisinde ideal bir şekilde dağıtıldığı öğütme süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.

3) ZA40/h-BN kompozitlerin yoğunluk değerleri artan takviye oranları ile azalmış olup bununla birlikte porozite miktarı artmıştır.

4) ZA40/h-BN kompozitlerin sertlik değerleri artan takviye oranları ile artmış olup en yüksek sertlik değeri 141 HB değeri ile ZBN-4 numunesinde, en düşük sertlik değeri de 122 HB ile matris malzemesi ZA40 'da ölçülmüştür.

5) XRD analizlerinde h-BN pikleri açık bir şekilde görülmüştür.

6) Bütün kompozit malzemeler için ball-on-disk aşınma deneyi sonucunda gözlemlenen aşınma mekanizmaları adhesif ve abrasif aşınması olduğu belirlenmiştir. Aşınma kayıpları artan yük ile artmaktadır. En büyük ağırlık kayıpları 10 N yük altında meydana gelen aşınma deneylerinde görülmüştür. En yüksek ağırlık kaybı; ZA40 matris malzemesinde 10N yük altında 0,3229 mg. olarak ölçülmüştür. En düşük ağırlık kaybı ise ZBN-4 numunesinde 5N yük altında 0,0529 mg. olarak ölçülmüştür.

7) Bütün kompozitler ZA40 matris alaşımından daha yüksek bir aşınma direnci göstermiştir.

Bu çalışma kapsamında elde ettiğimiz sonuçlardan çıkartacağımız öneriler aşağıda belirtilmiştir.

1) Aşınma deneylerinde farklı hızlar, farklı yükler, farklı süreler altında ve daha uzun yol mesafesi uygulanarak aşınma davranışları daha geniş bir şekilde incelenebilir.

2) Kuru sürtünme ortamda yapılan aşınma deneyleri, tam yağlı ortam, kesikli yağlı ortamda da yapılarak malzemelerin aşınma davranışları değişik açılardan incelenebilir.

3) Üretilen numunelere çeşitli ısıl işlem uygulaması yapılarak mekanik özellikleri tekrar incelenebilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Dama K., Prashanth L., Madeva N., Mathapati R., Mb. H. (2017). Microstructure and Mechanical Behavior of B₄C Particles Reinforced ZA27 Alloy Composites, *Materials Today Proceeding* 7546-7553.
- Hsu C-I., Wang G-L. L. Ger M-D., Hou K-H., (2016). Corrosion Behaviour of Electroless Deposited Ni-P/BN(h) Composite Coating. *Int. J. , Electrochemical. Science* 11, 4352-61.
- Hsu C-II., Hou K-H., Ger M-D., Wang G-L. L., (2015). The effect of incorporated self-lubricated BN(h) particles on the tribological properties of Ni-P/BN(h) composite coatings, *Applied. Surface. Science.*, 357, 1727-35,.

- Kumar N. S. (2018). Mechanical and Wear Behavior of ZA-27/Sic/Gr Hybrid Metal Matrix Composites. *Materials Today: Proceedings*, (5), 19969-19975.
- Li, M., Lu, S., Long, F. et al. (2015). Effect of Y Addition on the Mechanical Properties and Microstructure of Zn-Al Alloys. *JOM* 67, 922–928.
- Savaskan, T., Hekimoğlu, A.P., Purcek, G., (2004). Effect of copper content on the mechanical and sliding wear properties of monotectoid-based zinc–aluminium-copper alloys. *Tribology International* 37, 45–50.
- Smith, W., (1993). *Structures and properties of engineering alloys*. (2nd ed.) New York, , McGraw Hill,
- Ranganath G, Sharma SC, Krishna M. (2001) “Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminium metal matrix composites”. *Wear*; (251),1408–1413.
- Yalçın, E. D. (2018). *ZA27/Grafen/B₄C Nanokompozitlerin Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- Yalçın E. D. , Çanakçı A. , Erdemir F. , Çuvalcı H. , Karabacak A. H. (2019). Enhancement of Wear and Corrosion Resistance of ZA27/Nanographene Composites Produced by Powder Metallurgy. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 44, 1437-1445.
- Yalçın E. D. (2021, Nisan). Wear Properties of ZA40/Ni Alloy Composites *International Congress of Academic Research-(ICAR)*, (s. 91-96). Ankara.
- Yalçın E. D., Çanakçı A., (2021, Temmuz). Hegzagonal Bor Nitrür Katkılı ZA40 Alaşımının Aşınma Parametrelerinin İncelenmesi, *UBCAK6* , (s.91-96) Ankara.

Çeşitli Tekerrür Periyotları için Taşkın Debilerinin Tahmininde Farklı Olasılık Dağılımlarının Karşılaştırılması: Ceyhan Nehri Örneği

Evren TURHAN^{1*}, Serin DEĞERLİ², Buse DUYAN ÇULHA³

Öz

Taşkınların neden olabileceği tahribatın önlenmesi için çeşitli tekerrür periyotlarına bağlı olarak debilerin tahmin edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Ceyhan Nehri üzerinde yer alan 2004 ve 2020 nolu sırasıyla Misis ve Aslantaş akım gözlem istasyonlarına ait maksimum akım değerlerinden faydalanılmıştır. 1971-2011 yılları arasında ait 41 yıllık veriler kullanılarak 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 500 ve 1000 yıl tekerrür periyoduna sahip taşkın debileri hesaplanmaya çalışılmıştır. Literatürde sıklıkla incelenen Normal, Gumbel ve Pearson Tip III olasılık dağılım fonksiyonları kullanılmış, elde edilen debilerden en uygun olanının belirlenmesi amacıyla da Kolmogorov-Smirnov testi uygulanmıştır. Sonuç olarak, fonksiyon değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüş, Misis ve Aslantaş istasyonları için Gumbel dağılımı sonuçlarında daha yüksek debiler gözlemlenmiştir. Uygunluk testi göz önüne alındığında ise her üç olasılık dağılımının da %90 ve %95 anlamlılık düzeylerinde kabul edilebileceği belirlenmiş; Pearson Tip III ve Gumbel dağılımlarında az da olsa bir miktar daha uyumlu sonuçlar ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ceyhan Nehri, Taşkın Frekans Analizi, Olasılık Dağılım Fonksiyonları, Uygunluk Testi.

Comparison of Different Probability Distributions for Estimating Flood Discharges for Various Recurrence Intervals: The Case of Ceyhan River

Abstract

It is of great importance to estimate the flow rates depending on the various recurrence periods in order to prevent the destruction that may be caused by the flash floods. In this study, with annual maximum flow data of flow observation stations was used, numbered of 2004 and 2020 Misis and Aslantaş, respectively, located on the Ceyhan River. Using 41-years of data between 1971 and 2011, flood discharges with a recurrence period of 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 500 and 1000 years were tried to be calculated. Normal, Gumbel and Pearson Type III probability distribution functions, which are frequently investigated in the literature, were used, and the Kolmogorov-Smirnov test was applied to determine the most optimal distribution function. As a result, it was seen that the distribution function values were quite close to each other, and higher flow rates were specified in the Gumbel distribution results for both stations. Considering the goodness-of-fit, it has been determined that all three probability distributions could be accepted at 90% and 95% significance levels. In addition, it has been seen that the Pearson Type III and Gumbel distributions are slightly more compatible.

Keywords: Ceyhan River, Flood Frequency Analysis, Probability Distribution Functions, Goodness-of-fit Test.

¹Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye, eturhan@atu.edu.tr

²Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye, sdegerli@atu.edu.tr

³Adana Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, İçme Suyu Şube Müdürlüğü, Adana, Türkiye, buseduyanculha@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-0742-4848> ²<https://orcid.org/0000-0003-0208-9152> ³<https://orcid.org/0000-0002-5797-3861>

1. Giriş

Doğal ve antropojenik etkenler tarafından meydana gelen taşkınlar, yerküre üzerinde en hasar verici afetler arasında yer almaktadır (Özcan, 2007; Bhat ve ark., 2018; Kumar, 2019). Hızla artan nüfus ve iklim değişiklikleri nedeniyle ortalama yağışlar ve akımların artma veya azalma, taşkınların ise yıkıcı etkisinin artması beklenmektedir (Tanoue ve ark., 2016; Şen ve Aksu, 2021). Taşkınların önlenmesi kapsamında her ne kadar yapısal önlemler çoğu zaman yeterli olabilmesine rağmen, hidrolik yapıların tasarımı akarsu akımının davranışına göre şekillenmektedir (Yue ve ark., 1999). Su kaynaklarının planlanması ve tasarımında, taşkınların şiddeti ve tekerrür periyodunun belirlenmesi büyük önem arz etmektedir (Üneş ve ark., 2020). Bu doğrultuda birçok yöntem değerlendirilebilmektedir. Rasyonel metot, birim hidrograf metodu ve yağış-akış modellerinin yanı sıra frekans analizi çalışmaları taşkın şiddeti ile tekerrür periyodu arasındaki ilişkiyi başarılı bir şekilde ortaya koyabilen yöntemlerden birisi olarak kabul görmektedir (Bhagat, 2017; Acharya ve Joshi, 2020). Bir akarsuya ait debi dinamiğinin zamana bağlı değişimi frekans analizi yoluyla ortaya konulabilir (Black ve Fadipe, 2009; Bhat ve ark., 2018). Taşkın frekans analizi, bir nehir boyunca akım gözlem istasyonlarında (AGİ) kaydedilmiş maksimum akım verileri ile meydana gelecek taşkınların çeşitli olasılık dağılımları yardımıyla öngörülmesidir (Chow ve ark., 1988; Ahmad ve ark., 2011). Gözlenmiş akım verileri ile olasılık dağılımı arasındaki uyumun araştırılması için hipotez testlerinden faydalanılması daha güvenilir sonuçlar elde edilebilmesini sağlamaktadır (Anlı, 2006; Baykal ve Terzi, 2017).

Taşkın debi değerlerinin tespit edilmesinde Normal, Log-Normal III, Log-Pearson III, Gamma III ve Gumbel dağılımlarından faydalanılabilmektedir. Olasılık dağılımlarının veri serisine uyumluluğu, Kolmogorov- Smirnov (K-S) testi gibi birçok uygunluk testleri ile sınanabilir (Baykal ve Terzi, 2017). Aşık ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada Gediz Havzası üzerinde belirlenen 11 adet AGİ'nin 22 yıllık akım verilerini kullanarak 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 yıllık tekerrüre sahip taşkın debilerini hesaplamışlardır. Normal, Log Normal, Gamma, Log Pearson Tip III ve Gumbel dağılımlarından en uygun olanının belirlenmesi için K-S testini uygulamışlardır. Söz konusu test sonucunda akım gözlem verilerine en uyumlu olasılık dağılımının Log Pearson Tip III olduğunu tespit etmişlerdir. Anlı (2006) yaptığı çalışmada Giresun Aksu Havzası'nda 39 yıllık maksimum akım verilerine en uyumlu olasılık dağılımını belirlemek için K-S testini kullanmıştır. Uyguladığı testin sonucunda yıllık maksimum akım verilerine en uyumlu dağılımın Weibull dağılımı olduğunu görmüştür. Yavuz ve Ergül (2010) ele aldıkları çalışmalarında Eskişehir Porsuk Barajı'na gelen yıllık ortalama akım değerini modellemek için Normal, Log Normal, Logistic, Gamma ve Weibull olasılık dağılımını kullanmışlardır. 33 yıllık veriye en uygun olasılık dağılımının seçilmesi açısından K-S testinin sonucunda Weibull olasılık dağılımının daha uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir.

Kumanlıoğlu ve Ersoy (2018) gözlenmiş akım verisi bulunmayan Kızıldere için 2, 5, 10, 25, 50, 100, 500 ve 1000 yıllık tekerrüre sahip taşkın debilerini Mockus yöntemi ile hesaplamışlardır. Meteoroloji gözlem istasyonlarından aldıkları verilere en uygun olasılık dağılımının belirlenebilmesi için K-S testinden faydalanmışlardır. K-S testine göre yağış verisine en uygun olasılık dağılımının Log Pearson Tip III olduğunu belirlemişlerdir.

Sandalcı (2018) yaptığı çalışmada Sakarya Nehri'nin en önemli yan kollarından biri olan Akçay deresi için 5, 10, 25, 50, 100 ve 250 yıllık tekerrür periyotlarında taşkın debilerini elde etmek için Normal, Log Normal ve Gumbel olasılık dağılımlarını kullanmıştır. En uyumlu olasılık dağılımının belirlenmesi amacıyla K-S testini tercih edip sonuç olarak Log Normal dağılımının en uyumlu olduğunu gözlemiştir. Saka ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada Doğu Karadeniz Havzası'nda 2213 nolu AGİ'ye ait 43 yıllık veriye en uygun olasılık dağılımını belirlemeye çalışmışlardır. Yıllık maksimum akım verilerinin Log Normal, Gamma, Ekstrem Tip-I ve Log Pearson Tip III olasılık dağılımlarının uyumunu Ki-Kare testi ile değerlendirmişlerdir. Çalışmalarının sonucu olarak en büyük uyumun Gamma dağılımı ile sağlandığını görmüşlerdir. Yılmaz ve ark. (2021) Doğu Karadeniz Havzası'nda yer alan 2215 ve 2245 nolu AGİ'lere ait taşkın frekans analizi için gerekli parametre tahmin yöntemini ve verilere en uygun olasılık dağılımını öngörmeye çalışmışlardır. 5, 10, 20, 50, 100, 200 ve 500 yıllık tekerrüre sahip taşkın debilerinin tahmini için Gamma, Weibull, Log Normal ve Normal dağılımlarından faydalanmışlar ve optimum uyumu sağlayan olasılık dağılımını seçmek için K-S testini uygulamışlardır. Sonucunda 2215 nolu istasyon için Weibull, 2245 nolu istasyon için ise Log Normal dağılımının uyumlu sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir.

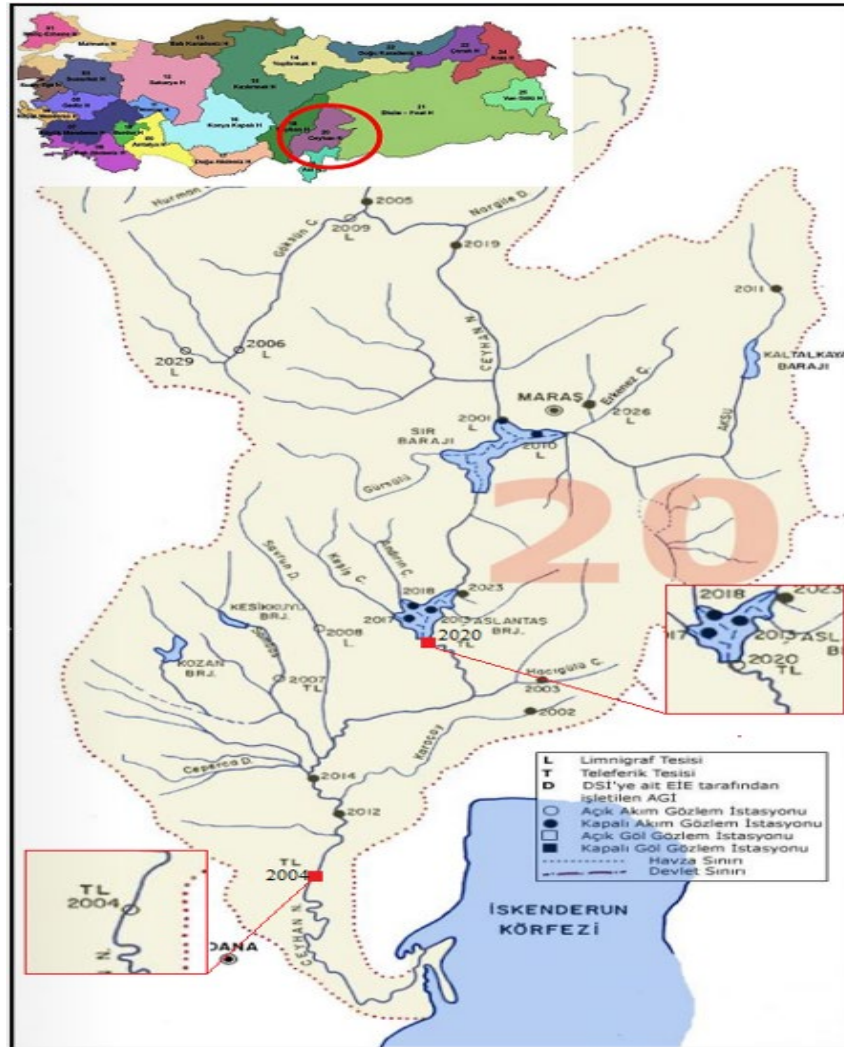
Bu çalışmada Ceyhan Nehri üzerinde yer alan 2004 ve 2020 nolu sırasıyla Misis ve Aslantaş Akım Gözlem İstasyonu (AGİ) verileri ile taşkın frekans analizi gerçekleştirerek, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 500 ve 1000 yıl gibi çeşitli tekerrür periyotlarındaki olası taşkın debilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Normal, Gumbel ve Pearson Tip III olasılık dağılım fonksiyonları kullanılmış, elde edilen debilerden en uygun olanının belirlenmesi amacıyla da Kolmogorov-Smirnov testi uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma Alanı ve Akım Verileri

Ceyhan Havzası, Türkiye'deki 26 akarsu havzasından biri olup Akdeniz Bölgesi akarsu havzaları kategorisine dahil edilmektedir (Yüce ve Eşit, 2020). Havza 21.391 km²'lik yağış alanı ile Türkiye yüzölçümünün %2.7'sini kaplamaktadır (Tarım ve Orman Bakanlığı (TOB), 2018). Akdeniz ikliminin etkisinde olan Ceyhan Havzası'nda, kış mevsiminin sonlarına doğru kuvvetli yağışlar

gözlenmektedir. Havza ile aynı ada sahip Ceyhan Nehri, Elbistan İlçesi'nin Pınarbaşı mevkisinden başlamakta, güneye doğru ilerleyerek Akdeniz'e dökülmektedir (Ayaz ve ark., 2011). Havzada en fazla taşkın ve sel kısa süren ancak şiddetli yağışların ardından oluşmaktadır (Özcan, 2006). Çalışma kapsamında, Aslantaş Barajı çıkışında yer alan mülga Elektrik İşleri ve Etüt İdaresi (EİEİ) tarafından işletilmiş olan 2020 nolu AGİ ve havzanın Akdeniz'e döküldüğü çıkış noktasından önce konumlandırılmış yine EİEİ tarafından kurulan 2004 nolu AGİ çalışma alanı olarak seçilmiştir (Şekil 1). Seçilen AGİ'ler ile ilgili detaylı konum bilgileri ise Tablo 1'de verilmektedir (EİEİ, 2011).



Şekil 1. 2004 ve 2020 AGİ'lerinin konumu (EİEİ, 2011)

Tablo 1. AGİ Bilgileri (EİEİ, 2011)

İstasyon No	İstasyon Adı	Enlem (K)	Boylam (D)	Yağış Alanı (km ²)	Ortalama Akım (m ³ /s)	Değerlendirme Süresi (yıllar)
2004	Misis	36°57'38"	35°38'03"	20.466	191	1971-2011
2020	Aslantaş	37°15'30"	36°16'35"	14.708	168	1971-2011

2.2. Taşkın Frekans Analizleri

Belirlenen T tekerrür periyoduna ait en büyük taşkın debileri rastgele değişken olarak kabul edildiği için istatistiksel yöntemler ile analiz edilmesi gerekmektedir. T tekerrür periyodu, herhangi bir x_i taşkın debisi değerinin iki kez aşılması için gereken süreyi ifade etmektedir (Baykal ve Terzi, 2017). Bu çalışmada; Ceyhan Nehri üzerinde belirlenen 2004 ve 2020 nolu AGİ'lerin taşkın debilerinin belirlenmesinde Normal, Gumbel ve Pearson Tip III dağılımlarından faydalanılmıştır.

2.2.1. Normal Dağılım

Normal dağılım (Gauss Dağılımı); rastgele değişkenin ortalaması μ_x ve standart sapması olmak üzere iki parametre ile tanımlanmaktadır ve kısaca $N(\mu, \sigma^2)$ şeklinde ifade edilebilir. Normal dağılım fonksiyonu analitik olarak oluşturulamamaktadır ancak sayısal integrasyon ile hesaplanarak normal dağılım tabloları ile bulunabilmektedir (Bayazıt ve Oğuz, 2005). Dağılıma ait olasılık yoğunluk fonksiyonu Denklem (1) ile ifade edilmektedir (Kumanlıoğlu ve Ersoy, 2018).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu_x)^2}{2\sigma_x^2}} \quad (1)$$

Denklem (2) rastgele değişkenin standart değişken haline getirilmesinde kullanılan eşitliği belirtmektedir (Spiegel, 1992).

$$Z = \frac{(X - \mu_x)}{\sigma_x} \quad (2)$$

2.2.2. Gumbel Dağılımı

Gumbel dağılımı (Ekstrem değer dağılımı); $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ şeklinde sıralanan örnekleme n tane rastgele değişkenin maksimum ve minimum değerlerin dağılımının modellenmesi olarak tanımlanmaktadır (Gumbel, 1958). Gumbel dağılımında x değerine eşit ya da daha büyük değere sahip taşkın değerinin gerçekleşme olasılığı p aşağıda belirtilen Denklem (3) ile hesaplanabilmektedir.

$$F(x) = p = 1 - e^{-e^{-y}} \quad (3)$$

Denklem (3)'te belirtilen y , indirgenmiş değişken olarak adlandırılmakta ve aşağıdaki Denklem (4) ile elde edilmektedir:

$$y=(x-x_o) \quad (4)$$

Denklem (4)'te x ; p gerçekleşme olasılığı olan taşkın debisini göstermektedir. Kullanılan veri serisinde eleman sayısına (N) göre a ve x_o değerlerini hesaplanmak için kullanılacak formül Denklem (5) ve Denklem (6)'daki gibi değişiklik gösterebilmektedir:

$$N>30 \text{ için } a=\frac{1.28255}{\sigma_x} \text{ ve } x_o=\mu_x-0.45\sigma_x \quad (5)$$

$$N<30 \text{ için } a=\frac{\sigma_n}{\sigma_x} \text{ ve } x_o=\mu_x-\bar{Y}_n \frac{\sigma_n}{\sigma_x} \quad (6)$$

Denklem (5) ve (6)'da belirtilen a ; Denklem 5 ile hesaplanan sabit bir katsayıyı, x_o ise dağılımın mod değerini temsil etmektedir. σ_n ve \bar{Y}_n değerleri ise Fisher Trippett I tablosundan N değerine göre elde edilmektedir.

2.2.3. Pearson Tip III Dağılımı

Pearson Tip III dağılımında parametrelerin öngörülmesi; momentler veya maksimum olabilirlik yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. Momentler yönteminde elde edilmesi gereken parametreler; ortalama (\bar{x}), standart sapma ($\bar{\sigma}$), çarpıklık katsayısı (C_{sx}) ve dağılımın parametreleri olan α , β ve x_o parametreleri arasındaki bağıntılar Denklem (7), (8) ve (9) ile bulunabilmektedir (Baykal ve Terzi, 2017):

$$\bar{x}=x_o+\alpha\beta \quad (7)$$

$$\sigma_x^2=\alpha\beta^2 \quad (8)$$

$$C_{sx}=\frac{2}{\sqrt{\alpha}} \quad (9)$$

2.2.4. Kolmogorov- Smirnov (K-S) Uygunluk Testi

Hidrolojide olasılık dağılımlarının test edilmesinde sıklıkla kullanılan Kolmogorov- Smirnov (K-S) testi aşağıda gösterildiği üzere Denklem (10) ile hesaplanabilmektedir. Denklemde verilen $F^*(x_i)$ gözlenen veri değeri Denklem 11 ile hesaplanırken, $F(x_i)$ ise herhangi bir olasılık dağılımı ile hesaplanan veri değerini temsil etmektedir (Sandalcı, 2018).

$$D_{max}=|F(x_i) - F^*(x_i)| \quad (10)$$

$$F^*(x_i)=\frac{i}{N} \quad (11)$$

3. Bulgular ve Tartışma

Ceyhan Nehri üzerinde bulunan 2004 ve 2020 nolu Misis ve Aslantaş AGİ'lere ait 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 500 ve 1000 yıllık tekerrür periyoduna sahip taşkın debileri frekans analizi ve uygunluk testlerine göre hesaplanmaya çalışılmıştır. Normal dağılım, Gumbel ve Pearson Tip III dağılımları uygulanırken yıllık maksimum akım değerleri kullanılmış ve akım verilerine en uyumlu sonuçları ortaya koyan olasılık dağılımının belirlenmesi amacıyla K-S testinden yararlanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan yıllık toplam akımların istatistiksel parametreleri Tablo 2'de gösterilmektedir.

Tablo 2. AGİ'lerin istatistiksel parametreleri (EİEİ, 2011)

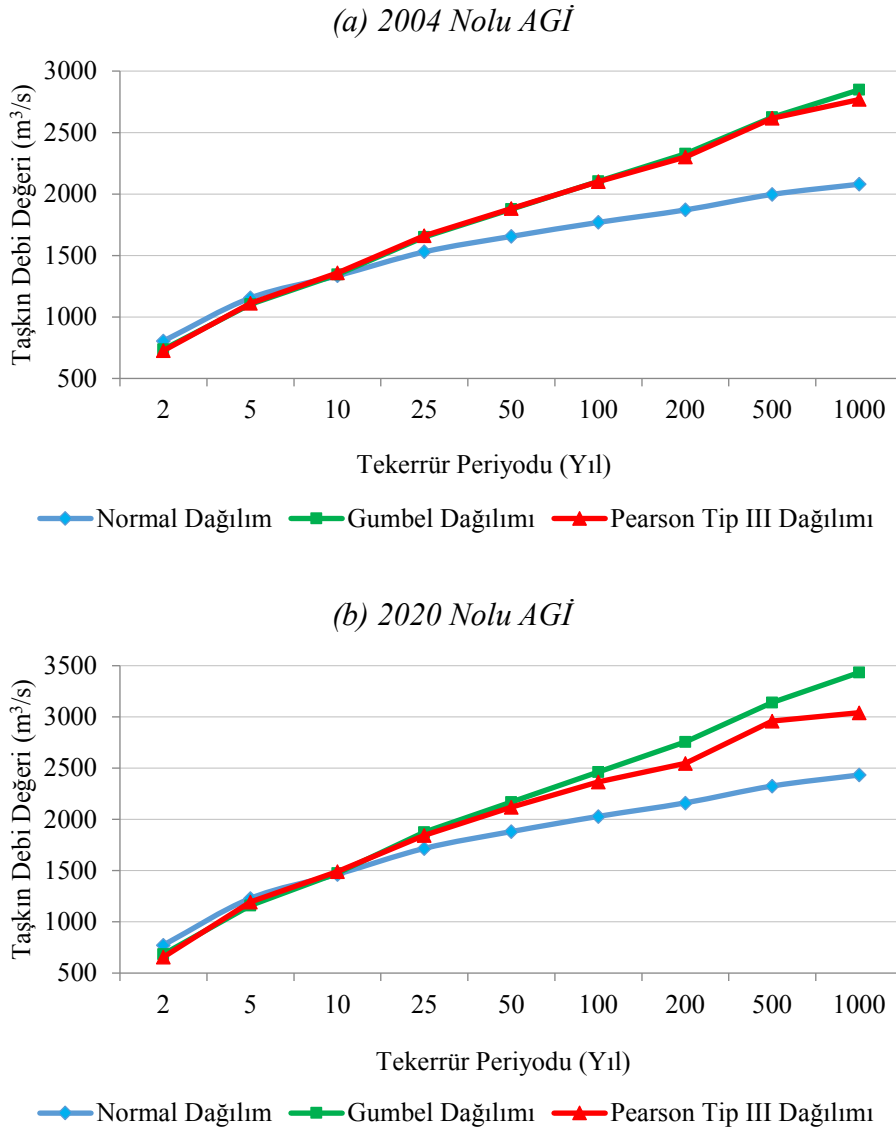
İstasyon No	μ_x	σ_x	C_{sx}	μ_y	σ_y	C_{sy}
2004	805	414.00	1.46	2.85	0.22	-0.19
2020	733	539.07	0.78	2.78	0.31	0.19

2004 ve 2020 nolu istasyonlar için olasılık dağılım modelleri ile belirli tekerrür periyotlarında hesaplanan taşkın debi değerleri Tablo 3'te verilmiştir. 25 yıllık tekerrür periyotuna kadar üç olasılık dağılımı ile elde edilen sonuçların birbirine yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle 25 yıldan az tekerrüre sahip akım değerleri için üç olasılık dağılımından herhangi birinin taşkın analizi ve su yapılarının tasarım aşamaları için tercih edilebileceği yorumu yapılabilir.

Tablo 3. AGİ'ler için olasılık dağılımlarına göre hesaplanmış taşkın debi değerleri (m³/s)

Tekerrür Periyodu	Normal Dağılım		Gumbel Dağılımı		Pearson Tip III Dağılımı	
	2004	2020	2004	2020	2004	2020
Q ₂	804.61	773.32	736.62	684.79	725.95	655.80
Q ₅	1154.44	1228.83	1102.48	1161.18	1110.14	1195.14
Q ₁₀	1335.36	1464.41	1344.72	1476.59	1359.79	1491.63
Q ₂₅	1529.53	1716.69	1650.78	1875.12	1661.59	1844.19
Q ₅₀	1655.38	1881.11	1877.84	2170.77	1881.02	2119.92
Q ₁₀₀	1769.24	2029.36	2103.22	2464.24	2100.44	2367.35
Q ₂₀₀	1870.67	2161.43	2327.78	2756.63	2302.47	2546.70
Q ₅₀₀	1996.94	2325.85	2624.04	3142.39	2616.28	2959.79
Q ₁₀₀₀	2079.74	2433.66	2847.94	3433.94	2768.64	3041.73

Ancak tekerrür periyodu arttıkça; Normal dağılım ile elde edilen taşkın debilerinin Gumbel ve Pearson Tip III'e kıyasla daha düşük seviyelerde kaldığı görülebilmektedir. Şekil 2'de her iki istasyon için tekerrür periyotlarına göre debi değerleri grafikleri verilmektedir.

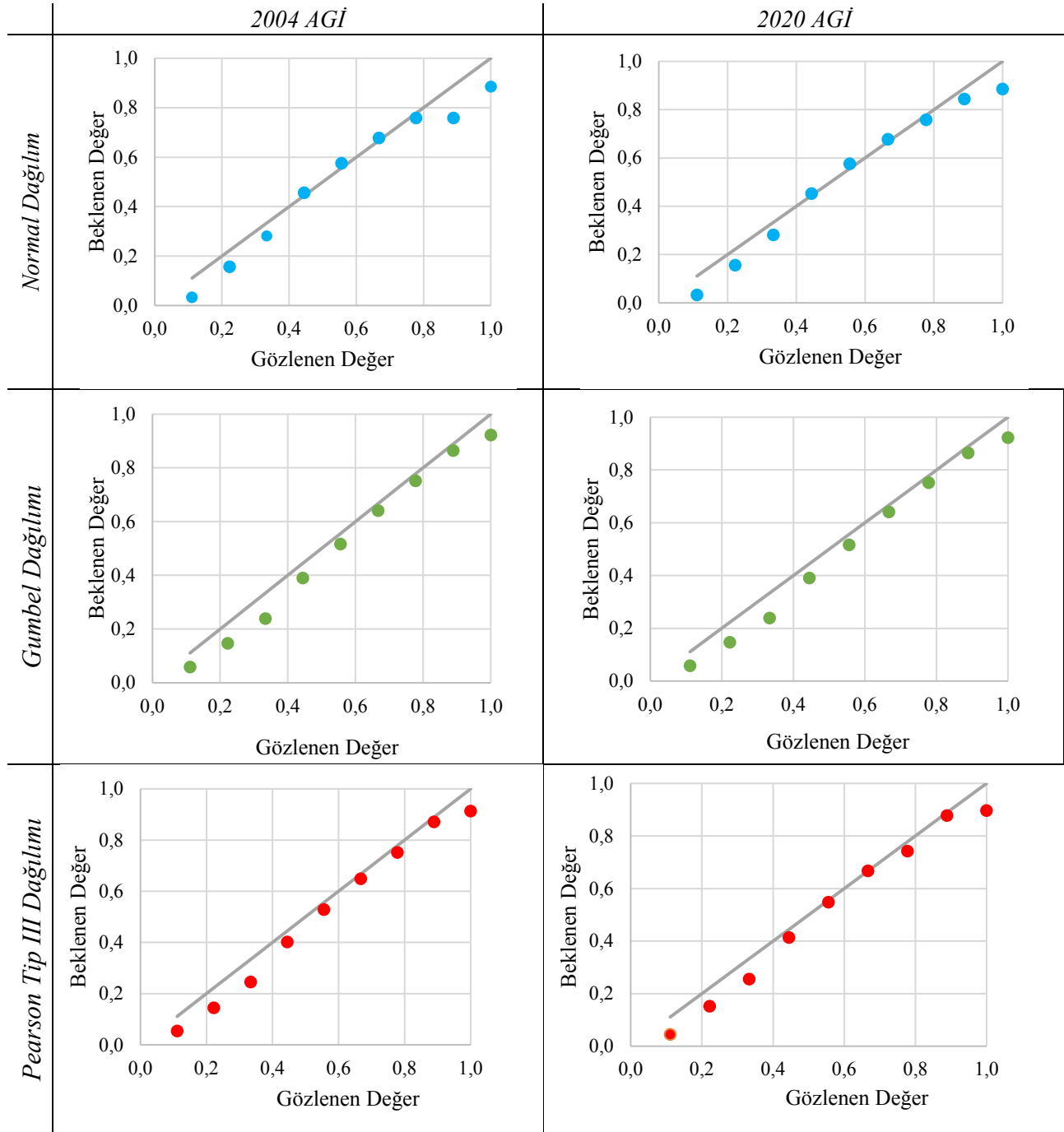


Şekil 2. Farklı tekerrür periyotlarına göre taşkın debisi değerleri

25 yıldan fazla tekerrüre sahip taşkın debileri incelendiğinde Aşık ve ark. (2004) yaptığı çalışma ile benzer olarak maksimum akım değeri Gumbel dağılımı; minimum akım değerleri ise Normal dağılım kullanılarak elde edilmiştir. Tercih edilen olasılık dağılımlarından en uygun olanın belirlenmesi için gözlenen ve beklenen değerlerin toplam frekansları arasındaki en büyük mutlak fark prensibine dayanan K-S testinden faydalanılmıştır (Tablo 4). Ayrıca Şekil 3'te K-S testi sonucu elde edilen ve gözlenen değerler arasındaki sapma miktarları görülebilmektedir. $y=x$ doğrusu tüm grafikler üzerinde gösterilmiş, farklı tekerrür periyotları için beklenen ve gözlenen değerlerin korelasyonunun bu doğruya ne kadar yakınsayabildiği irdelenmiştir.

Tablo 4. 2004 ve 2020 nolu istasyonlar için Kolmogorov-Smirnov testi sonuçları.

İstasyon	Dağılım Tipi	D_{max}	Anlamlılık Yüzdeleri	
			%90	%95
2004	Normal Dağılım	0.115	Kabul	Kabul
	Gumbel Dağılım	0.094	Kabul	Kabul
	Pearson Tip III Dağılımı	0.088	Kabul	Kabul
2020	Normal Dağılım	0.115	Kabul	Kabul
	Gumbel Dağılım	0.094	Kabul	Kabul
	Pearson Tip III Dağılımı	0.104	Kabul	Kabul

**Şekil 3.** Kolmogorov-Smirnov testi sonucu elde edilen ve gözlenen değerler arasındaki sapma miktarları (D_{max})

Üç olasılık dağılımı ile elde edilen taşkın debileri Denklem (10) ve Denklem (11) kullanılarak test edilmiştir. K-S testi sonucunda, kullanılan olasılık dağılımlarının 2004 ve 2020 nolu Misis ve Aslantaş istasyonlarının taşkın debisi tahmininde tercih edilebileceği gözlemlenmiştir. Şahin (2013) 2004 nolu AGİ için 1971-2000 yılları arasında ele aldığı frekans analizi çalışmasında 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 yıllık tekerrür periyotları için K-S uygunluk testi ile birlikte yaklaşık %85 benzer sonuçlar elde etmiştir. Tekerrür periyodu arttıkça yaklaşım yüzdesi daha çok artış göstermiştir. Bu çalışmada ilaveten 200, 500 ve 1000 yıllık dönüş aralığına göre taşkın debileri de tahmin edilmiştir. Ceyhan Nehri üzerinde konumlandırılmış 2020 nolu AGİ taşkın debileri için de aynı işlemler yapılmış ve farklı istasyon sonuçları da değerlendirilmeye çalışılmıştır. D_{max} sapma değerleri göz önüne alındığında ise 2004 nolu AGİ için Pearson Tip III dağılımının, 2020 nolu istasyon için Gumbel dağılımının en uyumlu sonuçları verdiği tespit edilmiştir.

Şekil 3 değerlendirildiğinde; hem 2004 hem de 2020 AGİ için Normal dağılım verilerinde sapmalar dikkat çekmektedir. Bu doğrultuda Normal dağılımın belirlenen istasyon verileri için daha az uyuma sahip olduğu anlaşılmaktadır. Farooq ve ark. (2018) ile Acharya ve Joshi (2020) tarafından hidrolojik veriler üzerine yapılan çalışmalarda da, K-S testine göre en az uyumlu olasılık dağılımı Normal dağılım olarak tespit edilmiş, benzer sonuçlar elde edilmiştir. 2004 nolu AGİ için en az hata oranının Pearson Tip III, 2020 AGİ için ise Gumbel dağılımında olduğu gözlemlenmiş ve analitik yöntem ile elde edilen sonuçları destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir. Kumar (2019) Nepal'de bulunan Rapti Nehri için yaptığı çalışmada Pearson Tip III olasılık dağılımının havza özelliklerini iyi bir şekilde temsil ettiğini belirtmiş olup, 2004 nolu istasyon için elde edilen sonuçlara yakın çıkarımların yer aldığı söylenebilir. Ayrıca Onen ve Bagatur (2017) ile Samantaray ve Sohoo (2020)'nin çalışmalarında inceledikleri tüm AGİ'ler için en yüksek debi değerlerini Gumbel dağılımı ile tahmin ettiklerini vurgulamaktadırlar. Paralel bir yaklaşımla bu çalışma açısından 2020 AGİ için de benzer ifadelerin ortaya konulabileceği açıktır.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Artan nüfusla birlikte akarsu yataklarının kullanıma açılması sonucunda taşkınların kontrol altına alınması gün geçtikçe daha da önemli hale gelmektedir. Bu çalışmada Ceyhan Nehri üzerinde bulunan 2004 ve 2020 nolu akım gözlem istasyonlarının (AGİ) Normal, Gumbel ve Pearson Tip III dağılımlarına göre taşkın frekans analizleri gerçekleştirilmiştir. Belirlenen istasyonlara ait yıllık maksimum akım değerlerinden elde edilen istatistiksel parametreler ile 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 500 ve 1000 yıl gibi çeşitli tekerrür periyotlarındaki taşkın debileri hesaplanmıştır. Ayrıca olasılık dağılım fonksiyonlarından en uyumlu olanın belirlenmesi amacıyla taşkın debilerine Kolmogorov-Smirnov (K-S) testi uygulanmıştır. Yapılan test sonucunda 2004 nolu istasyon için Pearson Tip III, 2020 nolu

istasyon için ise Gumbel olasılık dağılımının en uygun olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, taşkın debisi tahmini için kullanılan istatistiki yöntemler ve uygunluk testleri ilerleyen zamanlarda yapılması düşünülen köprü, menfez, dolusavak,...vb. su yapılarının tasarım aşamalarında rahatlıkla değerlendirilebilir. Çalışma sonuçları göz önünde bulundurularak, gelecekte yaşanması muhtemel taşkınların etkisini azaltabilmek adına yapısal ve yapısal olmayan önlemler de planlama süreçlerine dahil edilebilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Acharya, B., ve Joshi, B. (2020). Flood frequency analysis for an ungauged Himalayan river basin using different methods: a case study of Modi Khola, Parbat, Nepal. *Meteorology Hydrology and Water Management*, 8(2), 46–51. <https://doi.org/10.26491/mhwm/131092>
- Ahmad, U. N., Shabri, A., ve Zakaria, Z. A. (2011). Flood frequency analysis of annual maximum stream flows using L-moments and TL-moments approach. *Applied Mathematical Sciences*, 5(5), 243-253.
- Anlı, A. S. (2006). Giresun Aksu Havzası maksimum akımlarının frekans analizi. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19(1), 99–106.
- Aşık, Ş., Akkuzu, E., ve Karataş, B. (2004). Gediz Havzası akarsuları yıllık toplam akımlarına en uygun olasılık modelinin belirlenmesi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 41(3), 177–184.
- Ayaz, S., Aktaş, Ö., Erdoğan, N., Gürsoy, B. H., Atasoy, E., Aydöner, C., ve Akça, L. (2011). Havza bazında yüzeysel su kalitesinin değerlendirilmesi; örnek çalışma: Ceyhan Havzası. 1. Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü (KÇKK), Tekirdağ.
- Bayazıt, M., ve Oğuz, E. B. Y. (2005). *Mühendisler için istatistik*. Birsen Yayınevi.
- Baykal, T., ve Terzi, Ö. (2017). Küçük Aksu Çayı taşkın frekans analizi. *Cumhuriyet Science Journal CSJ*, 38(4), 639–646. <https://doi.org/https://doi.org/10.17776/cs.j.348907>
- Bhagat, N. (2017). Flood frequency analysis using Gumbel's Distribution Method: A case study of Lower Mahi Basin, India. *Journal of Water Resources and Ocean Science*, 6(4), 51–54. <https://doi.org/10.11648/j.wros.20170604.11>
- Bhat, M. S., Alam, A., Ahmad, B., Kotlia, B. S., Farooq, H., Taloor, A. K., ve Ahmad, S. (2019). Flood frequency analysis of river Jhelum in Kashmir basin. *Quaternary International*, 507, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.09.039>
- Black, A.R., ve Fadipe, D., (2009). Use of historic water level records for re-assessing flood frequency: Case study of the Spey catchment. *Water Environ. J.* 23, 23–31. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2007.00105.x>

- Chow, V.T., Maidment, D.R., ve Mays, L.W. (1988). Applied Hydrology. *McGraw-Hill, International*.
- Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİEİ) (2011). *Akım gözlem yıllıkları*, Ankara.
- Farooq, M., Shafique, M., ve Khattak, M.S. (2018). Flood frequency analysis of river swat using Log Pearson type 3, Generalized Extreme Value, Normal, and Gumbel Max distribution methods. *Arab J Geosci* 11, 216. <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3553-z>
- Gumbel, E.J. (1958). Statistics of Extremes. *Columbia University Press*. <https://doi.org/10.7312/gumb92958>
- Kumanlıoğlu, A. A., ve Ersoy, S. B. (2018). Akım gözlemi olmayan havzalarda taşkın akımlarının belirlenmesi: Kızıldere Havzası. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20(60), 201–211. <https://doi.org/10.21205/deufmd>
- Kumar, R. (2019). Flood frequency analysis of the Rapti River Basin using Log Pearson Type-III and Gumbel Extreme Value-1 Methods. *Journal of the Geological Society of India*, 94(5), 480–484. <https://doi.org/10.1007/s12594-019-1344-0>
- Onen, F., ve Bagatur, T. (2017). Prediction of flood frequency factor for Gumbel distribution using Regression and GEP model. *Arab J Sci Eng*, 42, 3895–3906. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2507-1>
- Özcan, E. (2006). Sel olayı ve Türkiye. *Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 26(1), 35–50.
- Özcan, O. (2007). *Sakarya Nehri Alt Havzası'nın taşkın riski analizinin Uzaktan Algılama ve CBS ile belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilişim Enstitüsü, İstanbul.
- Saka, F., Coşkun, H., Umarusman, H. B., Demirkol, M. R., Tanrıverdi, O., ve Katırcılar, R. (2019). Yıllık pik debiler için olasılık dağılımının belirlenmesi ve Giresun Aksu Deresi örneği. http://indexive.com/uploads/papers/pap_indexive15938694682147483647.pdf
- Samantaray, S., ve Sohoo, A. (2020). Estimation of flood frequency using statistical method: Mahanadi River basin, India. *H2Open Journal*, 3(1), 189-207. doi: 10.2166/h2oj.2020.004
- Sandalcı, M. (2018). Flood frequency analysis of Akçay Stream. *Sakarya University Journal of Science*, 22(5), 1309–1313. <https://doi.org/10.16984/saufenbilder.402190>
- Spiegel, M. R. (1992). Theory and problems of probability and statistics. *New York: McGraw-Hill*, pp. 109-111.
- Şahin, M. A. (2013). Regional flood frequency analysis for Ceyhan Basin. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şen, K., ve Aksu, H. (2021). İstanbul için standart süreli gözlenen en büyük yağışların eğilimleri. *Teknik Dergi*, 32(1), 10495-10514. <https://doi.org/10.18400/tekderg.647558>
- Tanoue, M., Hirabayashi, Y., ve Ikeuchi, H., (2016). Global-scale river flood vulnerability in the last 50 years. *Sci. Rep.*, 6, 36021. <https://doi.org/10.1038/srep36021>
- Tarım ve Orman Bakanlığı (TOB), Su Yönetimi Genel Müdürlüğü (2018). Ceyhan Havzası taşkın yönetim planı. Ankara.
- Üneş, F., Kaya, Y.Z., Varçin, H., Demirci, M., Taşar, B., ve Zelenakova, M. (2020). Flood hydraulic anaynes: A case study of Amik Plain, Turkey. *Water*, 12(7), 2070. <https://doi.org/10.3390/w12072070>
- Yavuz, A. A., ve Ergül, B. (2010). A study on the determining the best probability distribution for the annual average amount of water entering the Porsuk Dam. *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 4(3), 1–6.
- Yılmaz, M., Tosunoğlu, F., ve Demirel, M. C. (2021). Taşkın frekansı analizinde klasik yöntemler ve alternatif bir parametre tahmin yönteminin karşılaştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(2), 1243–1254. <https://doi.org/10.21597/jist.805365>
- Yue, S., Ouarda, T.B.M.J., Bobée, B., Legendre, P., ve Bruneau, P., (1999). The Gumbel mixed model for flood frequency analysis. *Journal of Hydrology*, 226, 88–100.
- Yüce, M. İ., ve Eşit, M. (2020). Ceyhan Havzasının kuraklık risk haritasının SPI ve SPEI metotları ile belirlenmesi. *Su Kaynakları*, 5(2), 1–8.

Yaş Çay Yaprağı ve Kuru Çay Mineral Madde İçeriğinin, Sarı Çay Akarı, *Polyphagotarsonemus latus* (Acari: Tarsonemidae) Zararına Göre Değişimi

Birsen AŞIK ÇUHADAR¹, Rana AKYAZI^{2*}, Saim Zeki BOSTAN³

Öz

Bu çalışma, Rize ilinde, Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nün "Muradiye-10", "Pazar-20" ve "Tuğlalı-10" çay klonları ile tesis edilmiş parselleri üzerinde, 2013 ve 2014 yıllarında, 3. sürgün döneminde yürütülmüştür. Araştırmada, önemli çay zararlılarından olan, sarı çay akarı (*Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Trombidiformes: Tarsonemidae)'nın, yaş çay yaprağı ile kuru çayda mineral madde içeriğine olan etkilerinin tespiti amaçlanmıştır. Mineral madde olarak, alüminyum (Al), kalsiyum (Ca), bakır (Cu), demir (Fe), magnezyum (Mg), mangan (Mn), kükürt (S) ve çinko (Zn) değerleri analiz edilmiştir. Deneme tesadüf blokları deneme desenine göre, 3 tekerrürlü olarak planlanmıştır. Sonuçlar, akar ile bulaşık yaş çay yapraklarında en fazla değişim gösteren minerallerin S, Al ve Zn olduğunu, kuru çayda en fazla değişimin ise, Ca ve Mn içeriğinde gerçekleştiğini göstermiştir. 2013 yılında, yaş çay yapraklarının ortalama S, Al ve Zn içerikleri, kontrol parsellerinde sırası ile, 2648.8- 3122.8 ppm, 1140-1735.4 ppm ve 13.7-18.8 ppm, akar bulaşık parsellerde ise 3099.9-3256.5 ppm, 1102-1909 ppm ve 14.8-18.4 ppm arasında değişim gösterirken, 2014 yılında bu değerler sırası ile kontrol parsellerinde 2613.9-2796.4 ppm, 849-1774.9 ppm ve 16.3-20.3 ppm, bulaşık parsellerde ise 2668.3-2834.6 ppm, 727.9-1678.1 ppm ve 22.2-29.7 ppm kadar olmuştur. Kuru çay nevelerinin, ortalama Ca içeriği ise, 2013 ve 2014 yıllarında sırası ile temiz parsellerde 1377.8-2388,4 ppm ve 1926.8-2240.8 ppm, akar bulaşık parsellerde 1582.8-2167.5 ppm ve 2007.2-2281.6 ppm arasında değişim gösterirken, Mn için bu değerler 2013 yılında temiz ve bulaşık parseller için sırası ile 314.2-827.8 ppm ve 308.3-798.2 ppm, 2014 yılında ise 496.1-668.2 ppm ve 481.9-663.2 ppm olarak tespit edilmiştir. Yaş yaprak içeriği en fazla değişim gösteren Tuğlalı-10 klonu olurken, kuru çay mineral madde içeriği en fazla etkilenen klon Muradiye-10 olmuştur. Sonuç olarak, yaş çay yaprağı ile 5 nevi kuru çaydaki mineral madde içeriklerinin, tek başına klon ya da akarla bulaşıklık durumuna bağlı olarak değil, her iki faktörün birlikte etkisiyle önemli düzeyde değişim gösterdiği, bu durumun yıllara göre de değiştiği ve kuru çaydaki değişimlerin yaş çaydan daha fazla olduğu kanaatine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sarı Çay Akarı, *Polyphagotarsonemus latus*, Çay, *Camellia sinensis*, Mineral

The Change of Mineral Matter Content in Fresh Tea Leaf and Dried Tea According to the Damage of Yellow Tea Mite, *Polyphagotarsonemus latus*

Abstract

This study was carried out on Muradiye-10, Pazar-20 and Tuğlalı-10 tea clones in the experimental orchards of Atatürk Tea and Horticultural Research Institute (Rize, Turkey) at third harvesting period in 2013 and 2014 years. The overall goal of this work was to determine the effects of yellow tea mite *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Trombidiformes: Tarsonemidae) on mineral matter content of fresh tea leaf and dried tea. Aluminum (Al), calcium (Ca), copper (Cu), iron (Fe), magnesium (Mg), manganese (Mn), sulfur (S) and zinc (Zn) values were analyzed as mineral substances. The study was planned as randomized block design with 3 replications. The minerals which showed the most change in fresh tea leaves infested with mites were S, Al and Zn, while the highest change was in Ca and Mn contents in dried tea. The average S, Al and Zn contents of fresh tea leaves were changed between 2648.8- 3122.8 ppm, 1140-1735.4 ppm and 13.7-18.8 ppm in control plots, 3099.9-3256.5 ppm, 1102-1909 ppm and 14.8-18.4 ppm in infested plots, respectively in 2013, while 2613.9-2796.4 ppm, 849-1774.9 ppm and 16.3-20.3 ppm in control plots, 2668.3-2834.6 ppm, 727.9-1678.1 ppm 22.2-29.7 ppm in infested plots, respectively in 2014. The average of Ca content values in dry tea were ranged between 1377.8-2388,4 ppm and 1926.8-2240.8 ppm in control plots, 1582.8-2167.5 ppm and 2007.2-2281.6 ppm in infested plots in 2013 and 2014, respectively. The values for Mn were 314.2-827.8 ppm and 308.3-798.2 ppm in control and infested plots, respectively in 2013, 496.1-668.2 ppm and 481.9-663.2 ppm in control and infested plots, respectively in 2014. Tuğlalı-10 clone in fresh leaf content and Muradiye-10 in dried tea mineral content showed the most noticeable change. It has been determined that the mineral content of fresh tea leaves and 5 types of dry tea changes not only depending on the clone or mite infestation, but also with the effect of both factors, and this situation also changes according to years. And, it was concluded that the changes in dried tea were more than in fresh tea leaves.

Keywords: Yellow tea mite, *Polyphagotarsonemus latus*, Tea, *Camellia sinensis*, Mineral matter

¹Üsküdar İlçe Tarım ve Orman Müdürlüğü, Üsküdar, İstanbul, birsentrabzon@hotmail.com

²Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Ordu, Türkiye, ranaakyazi@odu.edu.tr

³Ordu Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Ordu, Türkiye, szbostan@hotmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0003-2268-2850> ²<https://orcid.org/0000-0002-0054-4222> ³<https://orcid.org/0000-0001-6398-1916>

1. Giriş

Camellia sinensis L. bilimsel ismi ile bilinen çay, çaygiller (Theaceae) familyasından, nemli iklimlerde yetişen, yaprak ve tomurcukları içecek üretiminde kullanılan çok yıllık bir bitkidir. İki veya üç yaprak ve bir tomurcuktan oluşan çay sürgünleri, "siyah" (solmuş ve fermente edilmiş) veya "yeşil" (solmuş ancak fermente edilmemiş) çay üretmek için periyodik olarak hasat edilir. Ticari olarak yetiştirilen çay bitkisinin ekofizyolojisi, adapte olduğu iklim ile yakından bağlantılıdır. Mevcut durumda çay, Kuzey enlemlerinde Rusya ve Gürcistan, Güney enlemlerinde Arjantin ve Avustralya gibi ülkeleri içerecek şekilde, Akdeniz'den sıcak, nemli tropiklere kadar çok çeşitli iklimlerde yetiştirilmektedir (De Costa ve ark., 2007).

Türkiye, yıllık 261.000 ton çay üretimi ve dünya çay üretimindeki %4.02'lik payı ile Çin, Hindistan, Kenya, Sri Lanka ve Vietnam'dan sonra, dünya çay üretiminde 6. sırada yer almaktadır (FAO, 2019). Önemli çay yetiştiricisi ülkelerden olan Türkiye'de çay tarımı özellikle, çalışmanın da yürütülmüş olduğu Rize ili ve civarında yapılmaktadır. Çaylık alanların %65'i ve üreticilerin %63'ü Rize ilindedir (Anonim, 2020).

Çay yaprağının kimyasal ve biyokimyasal içeriği kaliteli çay üretimi için çok önemlidir. Yapılan çalışmalar, genç çay sürgünlerinde inorganik elementlerden en fazla alüminyumun bulunduğu ve çay bitkisinin tomurcuk, genç ve yaşlı yaprakları gibi farklı kısımlarında bulunan madde miktarlarının da farklı olduğunu ortaya koymuştur (Kacar, 2010).

Taze çay yaprağının içeriğine bitkisel, çevresel ve kültürel faktörler ile genetik yapı etkili olabilmektedir. Tomurcuktan ya da sarı, yeşil çay yapraklarından yapılan çayların nitelikleri dahi farklılık gösterebilmektedir. Çayın gerek mineral madde içeriği gerekse diğer özelliklerine, sürgün dönemleri, hasat ve işleme teknolojisi, budama ve gübreleme gibi kültürel faktörler de etki etmektedir (Lin ve ark., 1998; Bonoli ve ark., 2003; Caffin ve ark., 2004; Kacar, 2010). Tüm faktörlerin dışında, çay yapraklarının kalitesi zararlı (Lehmann-Danzinger, 2000; Hazarika ve ark., 2009) ve hastalık etmenleri (Carraturo ve ark., 2018) ile de yüksek oranda ilişkilidir.

Dünyada çay yetiştiriciliği yapılan alanlarda birçok zararlı ve hastalığın etkili olduğu bilinmektedir. *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Trombidiformes: Tarsonemidae) dünya çapında çay dahil birçok tarımsal ürününün önemli zararlılarından olan bir akar türüdür (Hooper, 1957; Schoonhoven ve ark., 1978; Aubert ve ark., 1981; Nemestothy ve ark., 1982; Laffi, 1982; Beattie ve Gellatley, 1983; Gerson 1992, Jangra ve ark., 2017).

P. latus'un, Türkiye çay bahçelerindeki varlığı Özman-Sullivan ve ark. (2006; 2007) tarafından ortaya konulmuştur. Son zamanlarda, bu akarın, Rize ilinde özellikle de üçüncü sürgün döneminde zararlı olduğu gözlenmiştir. Bunun üzerine, Akyazı ve ark. (2019), Rize 'de, çay bitkilerinde *P. latus* için çevre dostu kontrol yaklaşımlarını araştırmışlardır. Sonuçlar *Amblyseius* (*Neoseiulus*)

californicus (McGrego) ve *Amblyseius swirskii* (Athias-Henriot) (Acari: Phytoseiidae) predatör akar salımları ile, arap sabunu, tütün yaprağı ve sarımsak ekstrakt uygulamalarının çayda *P. latus*'un kontrolünde umut verici olduğunu göstermiştir.

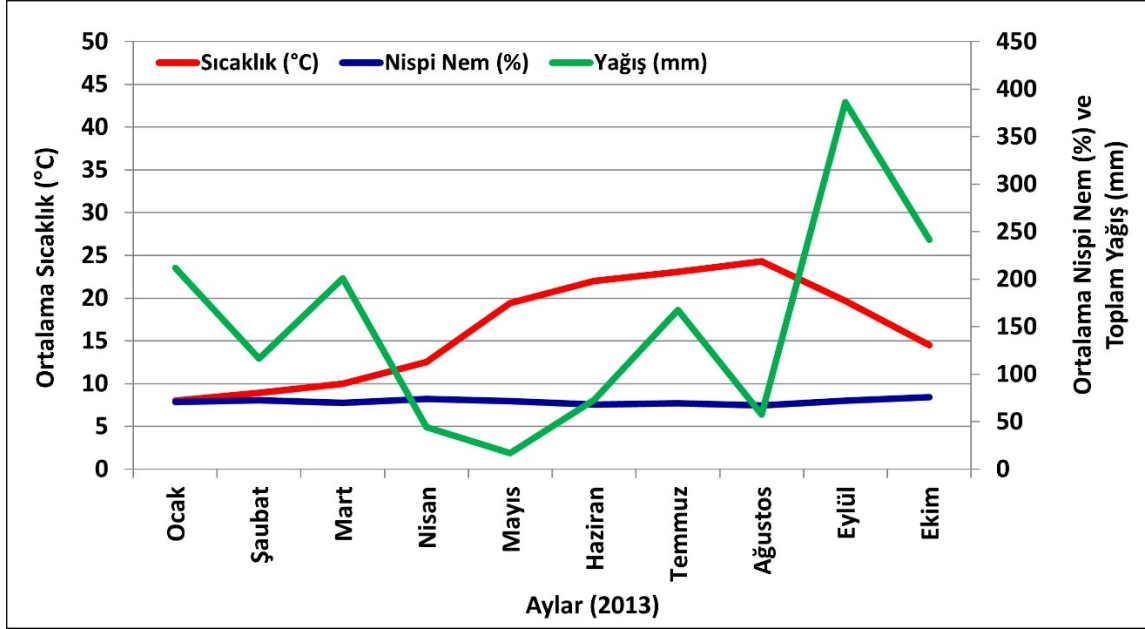
P. latus genellikle bitkinin uç kısımlarındaki genç sürgünlerde ve yaprakların alt yüzeylerinde beslenir (Gerson, 1992; Kamruzzaman ve ark., 2013). Öte yandan, çayın tipik olarak en genç çay yaprakları ve tomurcukların kullanılarak yapıldığı da bilinmektedir. Bu nedenle, *P. latus*'un taze çay yapraklarının içeriğini ve yapılan çayın kalitesini olumsuz etkileyebileceği düşünülmektedir. Nitekim, Aşık Çuhadar ve ark. (2019), *P. latus* tarafından zarar görmüş yapraklardan elde edilen kuru çayın, su ekstraktı, kuru madde, ham selüloz, theaflavin ve thearubigin içeriği, theaflavin/thearubigin oranı, parlaklık ve rengi içeren kalite parametrelerinin olumsuz yönde etkilendiğini tespit etmişlerdir. Diğer yandan *P. latus* beslenmesinin, çay dışında farklı konukçuların, yaprak mineral madde içeriğine etkisine dair elde edilmiş veriler de bulunmaktadır (Pradhan ve Saha, 1997; Ahmed ve ark., 2000; Sanjib ve ark., 2005; Abou-Awad ve ark., 2016). Bu çalışmaların sonuçlarına dayanarak, hipotezimiz, *P. latus*'un çay yapraklarının mineral madde içeriğini de etkileyeceği yönündedir. Ancak, bildiğimiz kadarıyla, Türkiye ve dünyada *P. latus*'un çayın mineral madde içeriğine etkisini ortaya koyan herhangi bir araştırma bulunmamaktadır. Diğer yandan, Doğu Karadeniz Bölgesi'nin fiziksel yapısı ve iklim koşulları bu bölgede yetiştirilen tarım ürünü çeşitliliğini kısıtladığından, yöre halkının ana geçim kaynağını çay oluşturmaktadır. Bu nedenle, gelir kaynağında meydana gelecek en ufak bir kayıp doğrudan bölge üreticisinin gelirini etkilemektedir.

Bu nedenlerle ele alınan bu çalışma, *P. latus*'un yaş çay yaprağı ile kuru çayın, alüminyum (Al), kalsiyum (Ca), bakır (Cu), demir (Fe), magnezyum (Mg), mangan (Mn), kükürt (S) ve çinko (Zn) olmak üzere 8 farklı mineral madde içeriğine olan etkisini ortaya koymak amacıyla, 2013 ve 2014 yıllarında, Rize ilinde, çayın üçüncü sürgün döneminde, Muradiye-10, Pazar-20 ve Tuğlalı-10 çay klonları üzerinde yürütülmüştür.

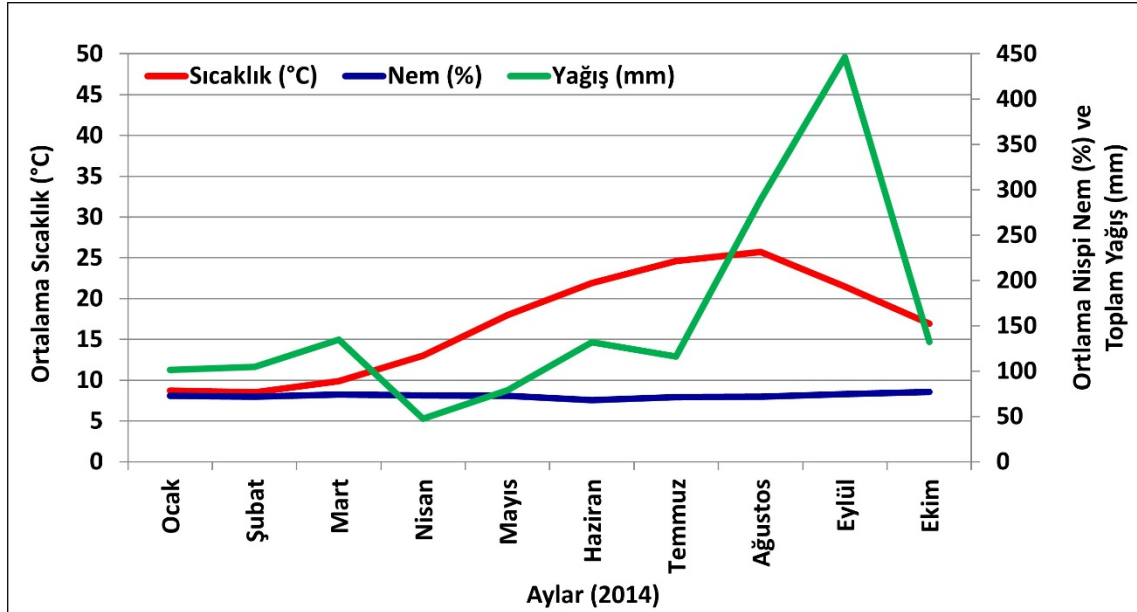
2. Materyal ve Metot

Bu çalışma, Rize ilinde, 2013 ve 2014 yıllarında “Muradiye-10”, “Pazar-20” ve “Tuğlalı-10” çay klonları ile tesis edilmiş parseller üzerinde, açık arazi koşullarında, sarı çay akarı, *Polyphagotarsonemus latus* (Prostigmata: Tarsonemidae) kullanılarak yürütülmüştür. Çalışma süresince hakim olan iklim verileri (Şekil 1-2) Rize Meteoroloji İl Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Kayıtlara göre, denemenin yürütüldüğü, 2013 ve 2014 yıllarındaki yıllık ortalama sıcaklık değerleri sırası ile 15.80 °C ve 16.87 °C iken, nispi nem %71.95 ve %72.71, toplam yağış ise, 159.80 mm ve 158.25 mm olmuştur.

Denemede kullanılan “Tuğlalı-10” klonuna ait parseller Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü’nün içerisinde bulunmakta olup, 1975 yılında tesis edilmiştir. “Muradiye-10” ve “Pazar-20” klonlarına ait parseller ise, Enstitü Müdürlüğüne ait Hayrat Fidanlığı’nda yer almaktadır ve 1976 yılında tesis edilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce bahçelerde gerekli kültürel-teknik işlemler ve uygulamalar yapılarak çaylıkların sağlıklı gelişmesi sağlanmıştır.



Şekil 1. Rize ili, 2013 yılı, aylık ortalama sıcaklık (°C), nispi nem (%) ve toplam yağış (mm) değerleri



Şekil 2. Rize ili, 2014 yılı, aylık ortalama sıcaklık (°C), nispi nem (%) ve toplam yağış (mm) değerleri

Denemede kullanılan “Tuğlalı-10” klonunun yaprakları uzun elips şeklinde olup duruşu diktir. Genellikle ince dallı olup, sık bir ocak oluşumu vardır. Dallanma kabiliyeti iyidir. “Pazar-20”

klonunun yaprakları ince uzun yapılı ve orta damar boyunca V şeklinde bükülmüştür. Dallar ince olup, çatı oluşumu iyidir. Erkenciliği ile tanınan “Muradiye-10” klonu diğerlerine kıyasla 10-15 gün önce hasat olgunluğuna gelmektedir. Yaprak ayaları küçük ve köre yönelme eğilimi (sürgün gelişiminin zayıflayarak, sürgünlerin kartlaşması ve niteliksiz olması) fazladır. Sürgünlerin boğum araları kısa olup, dallanma yeteneği iyidir (Anonim, 2017).

2.1. *Polyphagotarsonemus latus*, Sarı Çay Akarı, Kitle Üretim Çalışmaları

P. latus'un kitle üretiminde kullanılmak amacı ile çalışmalar süresince fasulye, *Phaseolus vulgaris* L. cv. ‘barbunia’ (Fabaceae), yetiştiriciliği yapılmıştır. Bu amaçla 25x15x12.5 cm boyutlarındaki saksılar kullanılmıştır. İçinde torf bulunan saksılara, her bir saksıya 15'er adet tohum olacak şekilde haftalık ekimler yapılmıştır. Ekilen fasulye tohumlarının çimlenmesinden sonra, bitkiler 3-4 gerçek yapraklı döneme geldiklerinde, üzerlerine *P. latus* salınmıştır. Akarlar tarafından tüketilen fasulyeler yenileri ile değiştirilerek *P. latus*'lar için sürekli besin temini sağlanmıştır. Sarı çay akarlarının temiz bitkilere geçişini temin etmek için, yeni bitkiler *P. latus* ile bulaşık bitkilerin yanına, birbirleriyle temas edecek şekilde bırakılmıştır.

Kitle üretilen *P. latus*'un ilk kaynağı, Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü'nün bahçesinden toplanılan çay sürgünlerinden elde edilmiştir. Kitle üretim çalışmaları 25±2 °C sıcaklık, %60±5 nispi nem ve 16:8 saat (Aydınlık: Karanlık) aydınlanma koşullarına sahip iklim odasında gerçekleştirilmiştir.

Kitle üretime kaynak oluşturan *P. latus*'ların tür teşhisleri gerçekleştirilmiş ve teşhisler Prof. Dr. Edward A. Uckermann (North-West University, South Africa) tarafından onaylanmıştır.

2.2. Deneme Deseni

Deneme, tesadüf blokları deneme desenine göre, 3 tekerrürlü olarak planlanmıştır. Denemenin başında, deneme süresince olması muhtemel herhangi bir etmen bulaşıklığına karşı, her bir blok 50 mesh'lik böcek tülü ile kaplanmış ve çalışma tamamlanıncaya kadar böcek tülü ile kaplı olarak tutulmuşlardır.

Kaplama işleminden sonra, çalışmaya başlamadan önce, uygulama ve kontrol bloklarındaki tüm bitkiler herhangi bir etmenle bulaşık olma ihtimallerine karşı ilaçlanmışlardır. Böylece deneme alanı, araştırmanın başında beslenmesi ile çayın mineral madde içeriğine etki edebilecek tüm zararlılardan arındırılarak, temiz çay bitkileri elde edilmeye çalışılmıştır. İlaçlamalarda 80% Abamectin ve Malathion EC 190 g/l kullanılmıştır. *P. latus*'un salımı yapılmadan önce, en son ilaçlama ile hasat arasında geçmesi gereken sürenin tamamlanmış olduğundan emin olunmuştur.

2.3. *Polyphagotarsonemus latus*, Sarı Çay Akarı Salım Çalışmaları

Deneme süresince, 2. ve 3. sürgün çayının tomurcuklanma döneminde, 2013 yılında 2 akar salımı (Temmuz ve Ağustos), 2014 yılında ise 3 ayrı salım (Temmuz, Ağustos, Eylül) yapılmıştır. 2014 yılında 2. akar salınımının (27.08.2014) hemen ardından gerçekleşen yoğun yağış (Şekil 2) nedeniyle üçüncü bir salım daha gerçekleştirilmiştir. Salım için üzerinde yoğun bir şekilde *P. latus*'un farklı dönemlerini içeren fasulye yaprakları kullanılmıştır. Bu amaçla bulaşık yapraklar, çay ocakları üzerindeki taze sürgünlere ataç yardımı ile tutturularak sabitlenmiştir. Salımdan 48 saat sonra fasulye yaprakları ocaklar üzerinden uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde denemenin yürütüleceği bulaşık bitkiler elde edilmiştir.

2.4. *Polyphagotarsonemus latus*, Sarı Çay Akarı Yoğunluğunun Tespiti

Zararlı ile bulaşık parsellerde 3. sürgün döneminde, hasattan hemen önce *P. latus*'un çalışılan her farklı klon parselindeki yoğunluğu belirlenmiştir. Bunun için her klona ait bulaşık parsellerde, taze sürgünlerden rastgele 100 adet yaprak örneği toplanarak örnekleme yapılmıştır. Her farklı klondan toplanan yapraklar önce kese kağıtlarına sonra da polietilen poşetlere konularak üzerine etiket bilgileri de yazılarak laboratuvara getirilmiştir. Her klona ait çay yaprakları, ayrı ayrı stereo-mikroskop altında incelenerek üzerlerinde bulunan sarı çay akarları (yumurta ve hareketli dönemler) sayılmıştır. Yaprak başına düşen *P. latus* yoğunluğu, yumurta ve hareketli dönemler için ayrı ayrı olacak şekilde aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sarı Çay Akarı /yaprak} = 100 \text{ yapraktaki toplam sarı çay akarı}/100$$

2.5. Hasat ve Kuru Çay İmalatı

Her yılın, 3. sürgün döneminde deneme parsellerinin her birinde, toplama olgunluğuna ulaşmış sürgünler hasat edilmiştir. Hasat edilen çaylar, Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü bünyesindeki Teknoloji laboratuvarında (minyatür siyah çay üretim tesisi) üretime alınmıştır. Çay üretimi, hasadı takip eden günde vakit geçirilmeden yapılmıştır.

Yaş çaylar, Çaykur sistemi (Ortodoks+rotervan) ile işlenerek siyah çay nevelerinin üretimi yapılmıştır. Her bir parselden imalata alınan yaş çayların işlenmesi sonucu, aşağıda belirtildiği gibi toplam 5 nevi çay elde edilmiştir.

Üretilen çaylar imalat kırığı ve kırık (Kırmadan geçen) çaylar olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Kurutmalardan çıkıp tasnife gelen ve herhangi bir kırma işlemine tabi tutulmadan elenen çaylar, imalat kırığı çaylar (1. nevi, 2. nevi, 3. nevi çay) olarak adlandırılırken, ilk elemde

eleklerden geçmeyen çayların mekanik olarak kırılıp, tekrar elenmesi sonucu elde edilen çaylar, kırık çaylar (kaba çay) (4. nevi, 5. nevi, 6. nevi) ve 7. nevi çay ise toz çay olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2016; Anonim, 2019).

2.6. Mineral Madde Analizleri

Mineral madde analizleri nitrik-perklorik asit karışımıyla yaş yakma (atomik absorpsiyon yöntemi) doğrultusunda yapılmıştır. Bu amaçla, öğütülmüş her bir çay örneğine (0.2 g), 10 ml saf HNO₃ ilave edilmiştir. Örnekler 30 dakika bekletildikten sonra, mikrodalga fırınında (BERGHOF) 190 °C'de yakılmıştır. Yakma sonucunda örnekler 50 ml'lik balonlara aktarılarak çizgisine kadar ultra saf suyla seyreltilmiştir. Her bir mineral için (Al, Cu, Fe, Zn, Mg, Mn, Ca) hazırlanan konsantrasyonlar, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (GBC) cihazında okunmuş ve sonuçlar ppm olarak belirtilmiştir (Kacar, 1991).

Kükürt analizi spektrofotometrik yöntem ile yapılmıştır.

2.7. İstatistiksel Analizler

Yaş çay yaprağı ile kuru çay mineral madde içeriklerinin *P. latus* ile bulaşıklık durumuna ve çay klonlarına göre değişimini test etmek için istatistik analiz yapılmıştır. Minitab paket programında iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. İstatistiksel analizler, SPSS bilgisayar paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. *Polyphagotarsonemus latus*, Sarı Çay Akarı Yoğunluğu

Çalışmanın yapıldığı 2013-2014 yıllarında, farklı dönemlerdeki akar salımları ile hasadın yapıldığı 3. sürgün döneminde zarar belirtileri gözlenecek seviyede akar yoğunluğu oluşturulmuştur. Bu dönemde hasattan hemen önce yapılan örneklemeler, *P. latus*'un farklı klonlarda yaprak başına düşen akar yoğunluklarının, bu tür için verilen genel ekonomik zarar eşiği (EZE) değeri olan 4 akar/yaprak (Anonim, 2008) seviyesini aştığını göstermiştir (Tablo 1). Yapılan yaş ve kuru çay analizleri, *P. latus*'un bu seviyelerdeki yoğunluklarına ilişkin verileri sunmuştur. Böylece, elde edilen verilerle, akarın Tablo 1'de verilen ve genel EZE değerinin üzerindeki seviyelerinde, yaş çay yaprağı ile kuru çayda mineral madde içeriğinde oluşan değişimler tespit edilebilmiştir.

Kontrol parsellerinde yapılan tüm ilaçlamalara rağmen, 2013 yılında kontrol parsellerinde, akar popülasyonu sıfırlanamamıştır. Bu durumun, 3. sürgün dönemi öncesinde yapılan bakım ve hasat işleri esnasındaki kontaminasyondan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Salım parsellerindeki akar yoğunlukları arasındaki farklılıklar ise, klon, lokasyon, iklim faktörleri (Şekil 1-2) ve öngörülemeyen daha pek çok faktörün etkisi ile ortaya çıkmış olabilir.

Tablo 1. Farklı çay klonlarında, 3. sürgün hasat döneminde analize alınan çaylardaki *Polyphagotarsonemus latus*, Sarı Çay Akarı yoğunluğu

Yıl	Parsel	<i>Polyphagotarsonemus latus</i> /Yaprak					
		Muradiye-10		Pazar-20		Tuğlalı-10	
		Hareketli Dönem	Yumurta	Hareketli Dönem	Yumurta	Hareketli Dönem	Yumurta
2013	Kontrol	2.10	0.51	12.25	11.23	18.51	22.65
	Bulaşık	10.49	3.15	22.39	14.93	61.17	44.05
2014	Kontrol	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Bulaşık	37.98	24.20	11.33	6.74	9.98	6.41

3.2. Yaş Çay Mineral Madde Analiz Sonuçları

Kuru çay nevelerinin mineral madde içeriklerinin klon, parsel ve yıllara göre değişimi ile ilgili sonuçlar Tablo 2’de sunulmuştur. 2013 yılında Ca, S, Zn değeri hariç, diğer mineral madde içeriklerinin akar varlığından etkilenmediği belirlenmiştir. Aynı yıl, Ca değerinin Pazar-20 klonunda, Zn değerinin Muradiye-10 klonunda, S değerinin ise tüm klonlarda, akar bulaşık parselden (10.49-61.47 akar/yaprak) alınan yaş çay yapraklarında, kontrol parseline göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 2013 yılı çay yapraklarının mineral madde içerikleri arasında en çok etkilenen S değeri olmuş ve tüm bulaşık parsellerde kontrollere göre daha yüksek değer de bulunduğu tespit edilmiştir.

2014 yılında yaş çay yaprağında Ca, Mg değerleri hariç, diğer tüm mineral madde içerikleri akar yoğunluğuna göre değişmiştir. Buna göre, Al değerinin tüm klonlarda, Cu değerinin Pazar-20 (11.33 akar/yaprak) ve Tuğlalı-10 (9.98 akar/yaprak), Mn değerinin ise, Muradiye-10 (37.98 akar/yaprak) ve Pazar-20 (11.33 akar/yaprak) klonlarında, akar bulaşık parsellerden alınan yaş çay yapraklarında daha düşük olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan akar beslenmesi, Zn değerini tüm klonlarda, S değerini Muradiye-10 ve Pazar-20 klonlarında, Fe değerini ise, Muradiye-10 da yükseltmek suretiyle etkilemiştir. 2014 yılı çay yaş yapraklarının mineral madde içerikleri arasında en çok etkilenen Al ve Zn değeri olmuştur. Zn içeriği tüm bulaşık parsellerde yükselirken, Al’nin her 3 klona ait bulaşık parsellerde de düştüğü belirlenmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Yaş çay yaprağının mineral madde içerikleri (ppm)

Parsel	2013			2014		
	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10
	Al			Al		
Bulaşık	1102.0±33.4	1909±119.0	1453.2±70.4	727.9±17.6 Cb	1678.1±6.9 Ab	1504.6±18.4 Bb
Temiz	1140.0±7.8	1735.4±59.5	1629.7±65.8	849.0±10.9 Ca	1774.9±38.0 Aa	1649.8±15.2 Ba
	Ca			Ca		
Bulaşık	1575.6±1.9 Ba	1626.5±4.3 Aa	1636.1±15.4 Aa	2164.6±29.5	2154.3±16.7	2170.7±14.7
Temiz	1597.5±3.2 Ba	1584.7±6.4 Bb	1644.8±3.5 Aa	2186.1±13.5	2194.3±12.2	2129.8±17.3
	Cu			Cu		
Bulaşık	10.1±0.8 Ba	9.1±0.5 Ba	12.8±0.3 Aa	7.7±0.1 Ba	7.3±0.1 Bb	11.5±0.2 Ab
Temiz	8.5±0.3 Ba	10.2±0.4 Ba	14.7±0.3Aa	7.3±0.1 Ca	10.3±0. Ba	15.7±0.3 Aa
	Fe			Fe		
Bulaşık	87.0±4.8 Ba	98.5±1.5 Aa	80.5±3.6 Ba	127.7±2.5Aa	96.8±1.5 Ca	112.1±2.6 Ba
Temiz	79.4±4.2 Ba	89.3±1.8 ABA	93.9±5.5 Aa	106.8±5.9 Bb	107.0±2.6 Aa	112.0±2.6 Aa
	Mg			Mg		
Bulaşık	702.8±34.4	869.7±26.6	1095.7±11.8	1506.7±18.4	1419.2±9.1	1439.3±22.4
Temiz	743.4±13.0	842.2±32.8	1183.3±28.9	1434.4±29.4	1478.8±5.4	1416.2±55.3
	Mn			Mn		
Bulaşık	388.3±30.0	716.2±26.5	532.2±6.0	394.3±27.4 Bb	430.1±4.1 Bb	876.8±6.1 Aa
Temiz	352.8±13.6	715.5±42.1	586.9±3.4	566.6±12.5 Ca	705.4±6.1 Ba	843.5±4.5 Aa
	S			S		
Bulaşık	3099.9±11.9 Ba	3206.1±12.0 Aa	3256.5±9.6 Aa	2775.4±6.0 Ba	2668.3±9.7 Ca	2834.6±11.6 Aa
Temiz	2646.8±6.5 Bb	3122.8±16.2 Ab	3113.8±14.7 Ab	2676.4±10.6 Bb	2613.9±9.5 Cb	2796.4±8.7 Aa
	Zn			Zn		
Bulaşık	14.8±0.2 Ca	16.6±0.1 Ba	18.4±0.3 Aa	22.2±0.4 Ca	26.4±0.2 Ba	29.7±0.5 Aa
Temiz	13.7±0.1 Cb	16.2±0.2 Ba	18.8±0.1 Aa	19.2±0.4 Ab	16.3±0.9 Bb	20.3±0.3 Ab

Aynı çeşitte ortak küçük harfi olmayan uygulamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir (p<0.05).

Aynı uygulamada ortak büyük harfi olmayan çeşitler arasındaki fark istatistik olarak önemlidir (p<0.05).

3.3. Kuru Çay Mineral Madde Analiz Sonuçları

Kuru çay nevelerinin mineral madde içeriklerinin klon, parsel ve yıllara göre değişimi ile ilgili sonuçlar Tablo 3-7’de sunulmuştur.

Sonuçlara göre, 2013 yılında, 1. nevi çayın (Tablo 3) Muradiye-10 klonundaki Al değeri ile Muradiye-10 ve Pazar-20 klonundaki Mn değeri hariç, diğer bütün mineral madde içeriklerinin akar yoğunluğuna göre önemli düzeyde değiştiği ve bu durumun klonlara göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Muradiye-10 klonunda bulaşık parsellerde (10.49 akar/yaprak), Ca, Cu ve S değerleri yükselirken, Fe ve Mg değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Pazar-20 (22.39 akar/yaprak) de, Ca, Mg, S ve Zn değerleri yükselirken, Al, Cu, Fe içerikleri kontrol grubuna göre düşmüştür. Tuğlalı-10 (61.17 akar/yaprak) da ise, Al ve Mn değerlerinde yükseliş, diğer tüm mineral madde içeriklerinde düşüş belirlenmiştir. Özellikle Ca ve S değeri 10.49 ve 22.39 akar/yaprak seviyesine sahip, Muradiye-10 ve Pazar klonlarında yükselirken, 61.17akar/yaprak seviyesinde Tuğlalı-10 da düşüş göstermiştir. Fe içeriği, tüm klonlara ait bulaşık parsellerde, kontrol parsellerine göre daha düşük seviyelerde bulunmuştur. 2014 yılında 1. nevi çayda (Tablo 3), tüm klonlarda S, Muradiye-10 klonunda Fe, Mg, Zn, Pazar-20 de Ca ile Tuğlalı-10 klonunda Ca, Fe değerleri hariç, diğer bütün mineral madde içerikleri akar yoğunluğuna göre önemli düzeyde değişmiş olup, bu durum klonlara göre farklılık göstermiştir. Muradiye-10 klonunda (37.98 akar/yaprak), artan mineral içeriği yokken, Al, Ca, Cu, Mn değerleri bulaşık parsellerde düşmüştür. Pazar-20 (11.33 akar/yaprak) de herhangi bir mineral

madde içeriğinde yükselme belirlenmemişken, Al, Cu, Fe, Mn, Mg ve Zn değerlerinde düşme gözlenmiştir. Tuğlalı-10 (9.98 akar/yaprak) da ise, Al ve Mn değerleri yükselirken, Cu, Mg, Zn içerikleri akar beslenmesi ile düşmüştür. Genel olarak S değerinde, 11.33 ve 37.98 akar/yaprak seviyelerinde yükselme ve bu değerlerin altında 9.98 akar/yaprak seviyesinde etkilenmeme durumu ortaya çıkarken, tüm klonların Cu değerlerinde, tüm akar seviyelerinde (9.98, 11.33, 37.98 akar/yaprak) azalma tespit edilmiştir.

Tablo 3. Kuru 1. nevi çayın mineral madde içerikleri (ppm)

Parsel	2013			2014		
	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10
	Al			Al		
Bulaşık	1078.0±3.9 Ca	1488.6±3.2 Bb	1625.9±8.0 Aa	955.1±1.6 Cb	1591.8±2.7 Bb	1731.0±9.4 Aa
Temiz	1098.7±7.2 Ca	2055.3±11.2 Aa	1282.2±4.6 Bb	1099.5±2.6 Ca	1718.0±4.0 Aa	1365.8±7.2 Bb
	Ca			Ca		
Bulaşık	308.3±9.3 Cb	1586.5±3.7 Ba	2167.5±20.2 Ab	2156.3±12.6	2255.8±13.2	2007.8±0.6
Temiz	2252.5±1.1 Aa	1397.1±16.1 Bb	2298.5±6.3 Aa	2172.9±13.0	2240.8±13.4	1926.8±95.9
	Cu			Cu		
Bulaşık	16.7±0.2 Aa	10.9±0.1 Cb	14.2±0.1 Ba	8.4±0.01 Cb	10.5±0.01 Bb	13.6±0.02 Ab
Temiz	12.4±0.1 Bb	11.9±0.1 Ca	14.3±0.1 Aa	9.9±0.01 Ca	11.7±0.01 Ba	14.9±0.03 Aa
	Fe			Fe		
Bulaşık	99.1±1.1 Cb	114.4±0.4 Ba	203.0±0.4 Ab	113.2±3.9 Ba	108.8±3.8 Bb	128.7±1.1 Aa
Temiz	124.1±1.1 Ba	117.7±0.8 Ca	217.7±0.8 Aa	113.6±1.5 Ca	141.9±1.9 Aa	130.4±0.8 Ba
	Mg			Mg		
Bulaşık	478.6±2.0 Cb	796.9±3.4 Ba	1081.8±4.6 Ab	1586.1±0.9 Ba	1593.5±0.9 Bb	1607.5±5.3 Ab
Temiz	929.9±11.7 Ba	738.9±8.2 Cb	1176.2±30.3 Aa	1594.4±3.3Ba	1600.2±3.3 Ba	1663.2±1.9 Aa
	Mn			Mn		
Bulaşık	308.3±9.2 Ca	787.9±1.5 Aa	545.7±10.2 Ba	507.9±0.6 Cb	541.8±0.7 Bb	635.0±1.3Aa
Temiz	321.2±7.5 Ca	782.0±9.1 Aa	482.3±11.2 Bb	593.0±1.9 Ba	658.9±2.2 Aa	504.4±9.4Cb
	S			S		
Bulaşık	2893.7±19.2 Ba	3035.6±23.8 Aa	1508.7±10.2 Cb	2768.3±4.6	2597.1±23.2	2864.9±52.0
Temiz	2031.3±10.8 Bb	2904.8±27.2 Ab	1675.6±36.3 Ca	2729.4±8.6	2614.9±17.4	2868.2±15.1
	Zn			Zn		
Bulaşık	20.1±0.2 Aa	17.3±0.2 Ba	16.1±0.2 Cb	22.3±0.1 Aa	22.7±0.1 Ab	21.5±0.1 Ab
Temiz	19.6±0.1 Aa	15.7±0.3 Cb	18.1±0.4 Ba	21.2±0.4 Ca	26.472±0.5 Ba	36.3±1.7 Aa

Aynı çeşitte ortak küçük harfi olmayan uygulamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p < 0.05$).

Aynı uygulamada ortak büyük harfi olmayan çeşitler arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p < 0.05$).

2013 yılında, 2. nevi çayda (Tablo 4), Muradiye-10 klonunda Al, Mn, Zn değerleri ile Pazar-20 de, Cu, Fe, Mg ve Tuğlalı-10 da, Cu, Mn ve S değerleri akar varlığından etkilenmemiştir. Ancak, diğer mineral madde içerikleri, akar yoğunluğuna göre önemli düzeyde değişmiştir. Buna göre, Muradiye-10 klonunda (10.49 akar/yaprak), Cu ve S değerleri yükselirken, Ca, Fe ve Mg değerlerinde düşme gözlenmiştir. Pazar-20 (22.39 akar/yaprak) de, Ca, S ve Zn değerleri artarken, Al, Mn değerleri kontrol grubuna göre düşmüştür. Tuğlalı-10 (61.17 akar/yaprak) da ise Al yükselirken, diğer tüm mineral madde değerleri (Ca, Fe, Mg, Zn) akar beslenmesi ile azalmıştır. Özetle, 2. nevi çayın S içeriğinin, 10.49 ve 22.39 akar/yaprak seviyesinde bulaşık klonlarda arttığı, Ca, Fe ve Mg içeriğinin ise, genel olarak 10.49 ve 61.17 akar/yaprak seviyesinde sırası ile Muradiye-10 ve Tuğlalı-10 klonlarında düştüğü söylenebilir. Aynı nevi çayda bir sonraki yıl (Tablo 4) ise, Muradiye-10 klonunda, Al, Ca, Cu, Fe, S, Zn, Pazar-20 de, Al, Cu, S ile, Tuğlalı-10 da, Ca, Fe ve S değerlerinde herhangi bir değişim oluşmamıştır. Diğer yandan, Muradiye-10 klonunda (37.98 akar/yaprak), Mg,

Mn değerlerinde düşme gözlenmiştir. Pazar-20 (11.33 akar/yaprak) de bulaşık çaylarda, Ca değeri yükselirken, Fe, Mn, Mg ve Zn içerikleri azalmıştır. Tuğlalı-10 (9.98 akar/yaprak) da ise, Al, Mn ve Mg değerleri yükselirken, Cu ve Zn içerikleri düşmüştür. Genel olarak 2014 yılında akar bulaşık çaylardan elde edilen 2. nevi çayda Mg, Mn ve Zn değerleri azalmıştır denilebilir.

Tablo 4. Kuru 2. nevi çayın mineral madde içerikleri (ppm)

Parsel	2013			2014		
	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10
	Al			Al		
Bulaşık	1033.5±7.5 Ba	1463.6±10.4 Ab	1482.1±11.0 Aa	937.2± 29.7 Ba	1561.9±49.5 Aa	1613.4±26.4 Aa
Temiz	1025.9±2.9 Ca	2104.3±7.71 Aa	1249.5±4.9 Bb	977.7±2.3 Ba	1527.6±3.6 Aa	1449.3±6.8 Ab
	Ca			Ca		
Bulaşık	2059.0± 4.3 Bb	1586.0±1.9 Ca	2142.5±17.7 Ab	2181.0±12.2 Ba	2281.6±12.8 Aa	2142.5±1.9 Ba
Temiz	2309.0±4.3 Ba	1430.4±8.4 Cb	2353.2±4.5 Aa	2097.6±4.7 Ba	2163.2±4.8 ABb	2232.5±48.6 Aa
	Cu			Cu		
Bulaşık	15.0±0.1 Ba	10.9±0.1 Ca	16.0±0.2 Aa	8.1±0.02 Ca	10.1±0.03 Ba	13.7±0.04 Ab
Temiz	11.7±0.2 Bb	11.6±0.2 Ba	16.0±0.2 Aa	8.0±0.01 Ca	10.0±0.02 Ba	14.3±0.0 Aa
	Fe			Fe		
Bulaşık	107.0±1.7 Cb	120.4±2.8 Ba	209.9±2.5 Ab	123.6±1.5 ABa	118.9±1.4 Bb	129.8±0.6 Aa
Temiz	132.0±1.7 Ba	126.5±0.5 Ba	218.5±2.2 Aa	115.5±2.8 Ca	144.3±3.5 Aa	135.8±0.1 Ba
	Mg			Mg		
Bulaşık	471.8±6.6 Cb	785.7±11.0 Ba	1066.5±14.9 Ab	1578.1±4.2 Bb	1585.5±4.2 Bb	1746.9±6.8 Aa
Temiz	923.2±2.6 Ba	742.7±22.9 Ca	1149.9±3.2 Aa	1623.1±0.5 Ba	1629.0±0.5 Ba	1712.4±0.8 Ab
	Mn			Mn		
Bulaşık	364.94± 1.7 Ca	720.7±19.9 Ab	575.87±8.7 Ba	486.0±0.8 Cb	518.4±0.9 Bb	663.2±1.3 Aa
Temiz	364.16±1.7 Ca	801.30±4.5 Aa	546.84±2.6 Ba	601.4±1.2 Ba	668.2±1.3 Aa	490.9±3.2 Cb
	S			S		
Bulaşık	3080.2±11.4 Aa	3315.2±13.0 Aa	1786.2±60.4 Ba	2698.4±23.8 Aa	2561.9±24.7 Aa	2733.1±20.5 Aa
Temiz	2353.7±10.1 Bb	3003±13.5 Ab	1992.8±8.8 Ca	2611.9±28.5 ABa	2230±24.7 Ba	2995.3±14.0 Aa
	Zn			Zn		
Bulaşık	21.6±0.2 Aa	17.4±0.3 Ba	18.1±0.4 Bb	21.9±0.02 Ba	22.3±0.02 Ab	18.3±0.05 Cb
Temiz	20.8±0.3 Aa	15.4±0.3 Cb	19.4±0.1 Ba	18.0±0.01 Ca	22.5±0.01 Ba	23.1±0.02 Aa

Aynı çeşitte ortak küçük harfi olmayan uygulamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p < 0.05$).

Aynı uygulamada ortak büyük harfi olmayan çeşitler arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p < 0.05$).

2013 yılında tüm klonlarda 3. nevi çayın (Tablo 5) Cu ve Mn, 2014 yılında ise tüm klonların Mg içeriği akar beslenmesinden etkilenmemiştir. Ayrıca, Muradiye-10 da Al, Zn, Pazar-20 de, S ve Tuğlalı-10 klonunda Fe ve S içeriklerin de herhangi bir değişim tespit edilmemiştir. Bunlar dışında, diğer bütün mineral madde içerikleri akar yoğunluğuna göre önemli düzeyde değişmiş ve bu durum klonlara göre farklılık göstermiştir. Buna göre, Muradiye-10 klonunda (10.49 akar/yaprak), S içeriği yükselirken, Ca, Fe ve Mg içeriklerinde azalma gözlenmiştir. Pazar-20 (22.39 akar/yaprak) de ise, Ca, Mg ve Zn değerleri kontrol grubuna göre artarken, Al, Fe içerikleri düşmüştür. Tuğlalı-10 (61.17 akar/yaprak) da ise, bulaşık parsel çaylarındaki Al içeriği yükselirken, diğer tüm mineral madde değerleri (Ca, Mg, S) azalmıştır. Özetle 2013 yılı bulaşık çay yapraklarından elde edilen, 3. nevi çayın mineral madde içeriğinin yükselme durumu klonlar bazında değişiklik gösterse de Ca, Fe ve Mg'nin genel olarak akar beslenmesi ile düştüğü söylenebilir. Bir sonraki yılın 3. nevi çay verileri (Tablo 5), Muradiye-10 klonunda Ca, Cu, Pazar-20 de, Cu, S ile Tuğlalı-10 da Ca, S değerleri hariç, diğer bütün mineral madde içeriklerinin akar yoğunluğuna göre önemli düzeyde değiştiğini ortaya koymuştur. Sonuçlar, Muradiye-10 klonunda (37.98 akar/yaprak), bulaşık çay yapraklarından elde

edilen 3. nevi çayın Fe, S ve Zn değerlerinde yükselme, Al, Mn değerlerinde ise, düşme olduğunu göstermiştir. Pazar-20 (11.33 akar/yaprak) de Ca içeriği yükselirken, Al, Fe, Mn ve Zn değerleri azalmıştır. Tuğlalı-10 (9.98 akar/yaprak) da ise, Al, Fe ve Mn içeriği yükselirken, Cu ve Zn akar beslenmesi ile düşmüştür. Klon bazında değişiklik olsa da 2014 yılı bulaşık parsellerin 3. nevi çayının genellikle Fe içeriğinde yükselme, Al, Mn ve Zn değerlerinde ise azalma olduğu söylenebilir.

Tablo 5. Kuru 3. nevi çayın mineral madde içerikleri (ppm)

Parsel	2013			2014		
	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10
	Al			Al		
Bulaşık	1021.4±5.8 Ba	1393.2±3.0 Bb	1491.6±57.9 Aa	821.0±1.9 Cb	1368.3±3.3 Bb	1623.7±11.5 Aa
Temiz	1066.0±9.2 Ca	2041.7±5.0 Aa	1264.1±7.8 Bb	941.5±5.3 Ca	1471.1±8.3 Aa	1386.3±7.6 Bb
	Ca			Ca		
Bulaşık	2038.8±8.1 Ab	1685.3±27.8 Ba	2029.2±6.5 Ab	2125.0±23.0 Aa	2223.1±24.0 Aa	2043.7±12.3 Ba
Temiz	2288.8±8.1 Aa	1399.3±21.3 Bb	2338.8±6.6 Aa	2035.4±14.9 Aa	2099.0±15.4 Ab	2086.1±50.9 Aa
	Cu			Cu		
Bulaşık	12.6±0.03 Ba	11.2±0.2 Ca	13.273±0.1 Aa	7.9±0.02 Ca	9.8±0.00 Ba	12.4±0.04 Ab
Temiz	11.2±0.1 Ca	12.0±0.2 Ba	13.273±0.1 Aa	7.9±0.02 Ca	9.9±0.02 Ba	13.2±0.03 Aa
	Fe			Fe		
Bulaşık	107.4±1.2 Bb	112.5±3.5 Bb	198.3±3.7 Aa	128.3±2.5 Ba	123.4±2.4 Bb	138.8±1.8 Aa
Temiz	131.9±0.9 Ca	150.2±3.4 Ba	209.6±2.3 Aa	120.7±0.3 Bb	150.9±0.3 Aa	113.17±0.7 Cb
	Mg			Mg		
Bulaşık	502.1±4.6 Cb	836.1±7.6 Ba	1135.1±10.3 Ab	1563.3±0.6	1570.6±0.6	1893.7±5.8
Temiz	924.8±4.6 Ba	729.5±8.5 Cb	1263.5±53.3 Aa	1491.2±3.5	1496.7±3.5	1880.1±33.3
	Mn			Mn		
Bulaşık	379.9±2.6	803.2±17.3	565.1±3.2	481.9±0.7 Cb	514.01±0.7 Bb	659.22±1.9 Aa
Temiz	379.2±2.6	812.7±7.2	569.3±3.9	542.5±1.7 Ba	602.76±1.9 Aa	469.05±2.8 Cb
	S			S		
Bulaşık	3079.1±13.3 Aa	3101.4±9.5 Aa	1870.6±12.6 Bb	2722.7±13.2 Ba	2544.7±14.5 Ca	2839.8± 9.0 Aa
Temiz	2373.0±11.2 Bb	3073.3±15.7 Aa	1970.3±7.5 Ca	2609.8±15.8 Bb	2516.5±20.1 Ca	2865.0±15.7 Aa
	Zn			Zn		
Bulaşık	21.1±0.2 Aa	17.6±0.2 Ca	18.8±0.2 Ba	20.7±0.1 Aa	21.1±0.1 Ab	18.6±0.2 Bb
Temiz	20.4±0.1 Aa	15.6±0.2Cb	19.5±0.2 BCa	17.4±0.01 Cb	21.8±0.01 Aa	20.9±0.05 Ba

Aynı çeşitte ortak küçük harfi olmayan uygulamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p<0.05$).

Aynı uygulamada ortak büyük harfi olmayan çeşitler arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p<0.05$).

2013 yılında bulaşık parsellerden elde edilen kaba çay analizleri (Tablo 6), tüm klonlarda Cu içeriğinin değişmediğini göstermiştir. Bunun dışında, Muradiye-10 klonunda Mn, Zn ile Pazar-20 de S ve Tuğlalı-10 klonunda S ve Zn değerlerinde de bir değişim olmamıştır. Ancak, Muradiye-10 klonunda (10.49 akar/yaprak), S değeri yükselirken, Al, Ca, Fe ve Mg içeriklerinde düşme gözlenmiştir. Pazar-20 (22.39 akar/yaprak) de, Ca, Mg ve Zn değerleri yükselirken, Al, Fe, Mn değerleri kontrol grubuna göre düşmüştür. Tuğlalı-10 (61.17 akar/yaprak) da ise Al, Mg yükselirken, diğer tüm mineral madde içerikleri (Ca, Fe, Mn) akar beslenmesi ile azalmıştır. 2013 yılı akarlar bulaşık yapraklardan elde edilen kaba çay analizleri, genellikle Mg içeriğinde yükselme, özellikle Fe olmak üzere, Ca, Mn değerlerinde ise düşüşü ortaya koymuştur. Bir sonraki yıl ise, kaba çayda (Tablo 6), tüm klonlarda Ca içeriği ile, Muradiye-10 da Al hariç, diğer bütün mineral madde içeriklerinin akar varlığında, önemli düzeyde değiştiği ve bu durumun klonlara göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Buna göre, Muradiye-10 da (37.98 akar/yaprak), Fe, Mg, S ve Zn de yükselme, Cu ve Mn de düşme tespit edilmiştir. Pazar-20 (11.33 akar/yaprak) de ise Al, Mg ve S içerikleri artarken,

Cu, Fe, Mn ve Zn değerleri düşmüştür. Tuğlalı-10 (9.98 akar/yaprak) da Al, Fe, Mg ve Mn yükselirken, Cu, S ve Zn içerikleri akar beslenmesi ile azalmıştır. Klon bazında değişiklik olsa da 2014 yılı kaba çayında, akar varlığında, çoğunlukla Fe, Mg, S değerlerinin yükseldiği, başta Cu olmak üzere, Mn ve Zn içeriklerinin ise azaldığı söylenebilir.

Tablo 6. Kaba çayın mineral madde içerikleri (ppm)

Parsel	2013			2014		
	Muradiye-10	Pazar-20	Muradiye-10	Muradiye-10	Pazar-20	Muradiye-10
	Al			Al		
Bulaşık	1070.3±7.2 Cb	1396.0±4.0 Bb	1546.5±48.0 Aa	789.8±1.5 Ca	1316.3±2.4 Ba	1577.4±18.4 Aa
Temiz	1083.4±10.5 Ca	2051.3±2.9 Aa	1268.0±5.8 Bb	767.9±0.9 Ca	1199.8±1.4 Bb	1367.6±9.4 Ab
	Ca			Ca		
Bulaşık	2030.0±7.9 Ab	1616.9±47.8 Ba	2011.9±6.0 Ab	2116.8±9.5 Aa	2214.5±9.9 ABa	2055.6±4.7 Ba
Temiz	2307.8±4.3 Aa	1395.0±13.6 Bb	2388.4±4.8 Aa	2052.2±9.8 Aa	2116.3±10.1 Aa	2113.8±70.9 Aa
	Cu			Cu		
Bulaşık	10.8±0.2	10.336±0.1	12.9±0.1	6.8±0.1 Bb	8.5±0.1 Ab	6.9±0.1Bb
Temiz	11.4±0.2	10.823±0.3	12.9±0.1	7.5±0.02 Ca	9.4±0.02 Ba	12.4±0.1 Aa
	Fe			Fe		
Bulaşık	111.0±1.5 Bb	113.6±2.2 Bb	178.5±0.3 Ab	125.6±1.6 Aa	125.1±0.2 Ab	113.2±0.7 Ba
Temiz	136.0±1.5 Ca	149.7±2.3 Ba	196.6±1.2 Aa	121.5±0.1 Bb	151.8±0.1 Aa	101.6±0.2 Cb
	Mg			Mg		
Bulaşık	532.9±5.8 Cb	887.4±9.6 Ba	1204.7±13.0 Aa	1602.2±0.4 Ba	1609.6±0.4 Ba	1940.3±1.6 Aa
Temiz	908.9±6.7 Ba	787.1±10.2 Cb	1132.3±8.3 Ab	1448.4±6.4 Bb	1453.6±6.4 Bb	1901.7±2.0Ab
	Mn			Mn		
Bulaşık	391.9±1.5 Ca	798.2±7.5 Ab	560.2±4.9 Bb	486.3±1.6 Cb	518.7±1.7 Bb	659.1±1.8 Aa
Temiz	391.1±1.5 Ca	826.5±5.9 Aa	587.3±2.2 Ba	535.9±2.1 Ba	595.4±2.4 Aa	484.2±3.2 Cb
	S			S		
Bulaşık	3151.3±9.5Aa	3084.0±10.8 Aa	1856.2±6.4 Ba	2709.3±15.8 Aa	2632.7±6.0 Ba	2705.3±26.6 ABb
Temiz	2235.1±37.6 Bb	3050.8±4.7 Aa	1856.2±6.4 Ca	2541.5±15.8 Bb	2479.6±18.9 Bb	2826.3±19.4 Aa
	Zn			Zn		
Bulaşık	21.5±0.2Aa	18.9±0.3 Ba	18.6±0.3 Ba	16.9±0.1 Ba	17.3±0.1 Ab	15.9±0.1 Cb
Temiz	21.3±0.2 Aa	15.4±0.1 Cb	18.9±0.2 Ba	15.7±0.1 Ab	19.6±0.1 Ba	19.9±0.1 Aa

Aynı çeşitte ortak küçük harfi olmayan uygulamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p<0.05$).

Aynı uygulamada ortak büyük harfi olmayan çeşitler arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p<0.05$).

2013 yılında, bulaşık yapraklarından elde edilen 7. nevi çayda (Tablo 7), tüm klonlarda Mg, Muradiye-10 da Al, Cu, Mg, Mn ve Zn ile Tuğlalı-10 da, Cu, Mn ve S içeriklerinin kontrol grubu ile farklı olmadığı tespit edilmiştir. Ancak diğer bütün mineral madde içerikleri akar yoğunluğuna göre önemli düzeyde değişmiştir. Bu durum klon bazında farklılık göstermiş olup, Muradiye-10 klonunda (10.49 akar/yaprak), S değeri yükselirken, Ca ve Fe içerikleri azalmıştır. Pazar-20 (22.39 akar/yaprak) de ise, Ca, Mg ve Zn değerleri yükselirken, Al, Cu, Fe, Mn ve S değerleri düşmüştür. Tuğlalı-10 (61.17 akar/yaprak) da Al yükselirken, diğer tüm mineral madde değerleri (Ca, Fe, Mg, Zn) azalmıştır. 2013 yılında bulaşık yapraklardan elde edilen 7. nevi çayının yükselen mineral madde içerikleri klon bazında değişiklik gösterirken, özellikle Fe olmak üzere, Ca içeriğinin genel olarak azaldığı söylenebilir. Sonuçlara göre, 2014 yılında, 7. nevi kuru çayında (Tablo 7), tüm klonlarda, Mg, Muradiye-10 da Al, Cu, Fe ve Mn, Pazar-20 de Cu, Tuğlalı-10 da Ca hariç, diğer bütün mineral madde içeriklerinin akar yoğunluğuna göre önemli düzeyde değiştiği söylenebilir. Muradiye-10 klonunda (37.98 akar/yaprak), Ca ve S içerikleri artarken, analiz edilen diğer mineral madde içeriklerinde herhangi bir değişim gerçekleşmemiştir. Pazar-20 (11.33 akar/yaprak) de Al, Ca ve S

değerleri yükselirken, Fe, Mn ve Zn değerleri düşmüştür. Tuğlalı-10 (9.98 akar/yaprak) da ise Al ve Mn değerleri yükselirken, Cu, Fe, S ve Zn akar beslenmesi ile azalmıştır. Klon bazında değişiklik olsa da 2014 yılında 7. nevi çayda, akar varlığında, çoğunlukla Al, Ca ve S değerleri artarken, Fe ve Zn değerleri azalmıştır.

Tablo 7. Kuru 7. nevi çayın mineral madde içerikleri (ppm)

Parsel	2013			2014		
	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10	Muradiye-10	Pazar-20	Tuğlalı-10
	Al			Al		
Bulaşık	1066.8±5.6 Ca	1386.8±2.6 Bb	1618.7±3.7 Aa	978.2±1.9 Ba	1630.3±3.3 Aa	1612.9±12.1 Aa
Temiz	1078.2±3.2 Ca	2017.2±4.4 Aa	1250.6±4.1 Bb	937.5±21.2 Ba	1464.8±33.1 Ab	1408.7±5.7 Ab
	Ca			Ca		
Bulaşık	2055.0±4.9 Ab	1582.8±3.3 Ca	2017.8±4.3 Bb	2166.7±9.8 Ba	2266.7±10.2 Aa	2007.2±3.1 Ca
Temiz	2313.3±6.8 Ba	1377.8±6.6 Cb	2354.0±3.9 Aa	2026.7±3.5A Bb	2090.1±3.6 Ab	1956.1±53.1 Ba
	Cu			Cu		
Bulaşık	12.1±0.1 Ba	10.6±0.039 Cb	14.2±0.3 Aa	8.2±0.04 Ba	10.2±0.1 Aa	8.3±0.1 Bb
Temiz	11.8±0.2 Ba	11.4±0.1 Ba	14.2±0.3 Aa	8.4±0.2 Ca	10.2±0.01 Ba	13.7±0.02 Aa
	Fe			Fe		
Bulaşık	128.0±0.7 Bb	119.2±1.9 Bb	206.9±3.1 Ab	147.9±1.2 Ba	154.1±1.3Ab	133.4±2.5 Cb
Temiz	144.1±1.0 Ba	149.394±0.9 Ba	235.5±4.3 Aa	142.9±0.8 Ba	178.6±0.9 Aa	144.4±0.7 Ba
	Mg			Mg		
Bulaşık	490.2±9.7 Ca	904.86±8.1 Ba	1108.0±22.0 Ab	1545.3±4.4	1552.4±4.5	1370.5±72.0
Temiz	923.8±8.7 Ba	792.76±8.5 Cb	1150.8±10.8 Aa	1666.2±6.5	1672.3±6.5	1366.4±10.2
	Mn			Mn		
Bulaşık	379.5±2.9 Ca	689.8±31.2 Ab	562.4±9.5 Ba	514.1±1.1Ca	548.4±1.2 Bb	586.6±6.5 Aa
Temiz	378.7±2.9 Ca	827.8±3.6 Aa	568.7±4.4 Ba	524.8±2.4Ba	583.1±2.7 Aa	529.7±3.9 Bb
	S			S		
Bulaşık	3057.2±20.5 Ba	3217.5±59.0 Ab	2146.6±15.1 Ca	2756.0±5.8 Ba	2636.5±14.2 Ca	2829.5±7.1 Ab
Temiz	2042.5±6.9 Bb	3351.7±15.2 Aa	2146.6±15.1 Ba	2614.9±30.2 Bb	2457.0±2.2 Cb	2911.2±11.9 Aa
	Zn			Zn		
Bulaşık	19.7±0.1 Aa	19.8±0.04 Aa	16.7±0.2 Bb	20.3±0.1 Aa	20.7±0.1 Ab	13.0±0.2 Bb
Temiz	19.4±0.3 Aa	15.9±0.1 Cb	18.4±0.3 Ba	18.1±0.2 Cb	22.6±0.2 Ba	25.5±0.1 Aa

Aynı çeşitte ortak küçük harfi olmayan uygulamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p < 0.05$).

Aynı uygulamada ortak büyük harfi olmayan çeşitler arasındaki fark istatistik olarak önemlidir ($p < 0.05$).

2013 yılı verilerine göre, mineraller arasında bir değerlendirme yapıldığında, yaş çay yapraklarında en fazla değişim gösteren mineralin S olduğu ve akar ile bulaşık yapraklarda sadece yükselme eğilimi gösterdiği söylenebilir. Diğer belirgin değişim gösteren mineraller ise, Ca ve Zn olmuştur. Tüm kuru çay neveleri açısından durum ele alındığında ise, en fazla değişim Ca içeriğinde gerçekleşmiş olup, genellikle düşme yönünde değişim gösterse de içeriğinin yükseldiği durumlarda olmuştur. Onu, Fe ve Mg takip etmiştir. Fe sadece düşme eğilimi gösterirken, akar varlığından hiç etkilenmediği durumlarda olmuştur. Mg içeriği de genellikle akar varlığında azalmış, ancak, artış gösterdiği ya da hiç etkilenmediği de belirlenmiştir. Kuru çay neveleri arasında, en fazla değişim 1. nevi çayda olmuş, Kaba ve 7. nevi çay, kendi aralarında aynı oranda değişim göstererek, onu takip etmiştir. En az değişim ise 3. nevi çayda gerçekleşmiştir.

2014 yılı araştırma sonuçları, yaş çay yapraklarında en fazla değişim gösteren minerallerin, Al ve Zn olduğunu göstermiştir. Al sadece düşme, Zn ise sadece yükselme eğiliminde olmuştur. Akar bulaşık yapraklardan elde edilen kuru çayın tüm neveleri dikkate alındığında, en fazla değişimin Mn de gerçekleştiği söylenebilir. Genellikle düşme eğiliminde olan mineralin, yükselme gösterdiği ya da

hiç etkilenmediği durumlarda belirlenmiştir. Kuru çay neveleri arasında en fazla değişim kaba çayda olmuş, onu 1. 3. ve 7 nevi çay, kendi aralarında aynı oranda değişim göstererek, takip etmiştir. En az değişim ise 2. nevi çayda ortaya çıkmıştır.

Yıllar arasında elde edilen veriler açısından bir değerlendirme yapıldığında, her iki yılda da kuru çay mineral madde içeriklerinin, yaş çay yaprak içeriğine göre daha fazla değişim gösterdiği söylenebilir. 2013 yılında yaş çay yapraklarının mineral madde içeriklerindeki değişim, 2014 yılı yaş çay yapraklarına göre, çok daha az olmuştur. Her iki yılda da yaş çay yaprak içeriği açısından en az değişim gösteren klon Tuğlalı-10 olmuş, Muradiye-10 ile Pazar-20 akar beslenmesine aynı oranda tepki göstermişlerdir. Kuru çay analizlerinin tüm neveleri dikkate alındığında ise, her iki yılda da aşağı yukarı aynı oranda değişim gerçekleştiği söylenebilir. Kuru çay mineral madde içeriğinde en az değişim, her iki yılda da Muradiye-10 klonundan elde edilen kuru çaylarda ortaya çıkmış, onu Tuğlalı-10 ve Pazar-20 takip etmiştir.

Bitkiler normal gelişim ve büyümeleri için, farklı oranlarda çeşitli bitki besin elementlerine ihtiyaç duymaktadır. Her element bitkinin büyüme ve gelişmesinde etkili olan farklı fonksiyonlarda rol almıştır. Bitki besin elementleri genel olarak makro ve mikro besin elementleri olarak iki gruba ayrılmışlardır. Tablo 8’de bazıları bu çalışma kapsamında yer alan makro ve mikro besin elementleri sunulmuştur. Parantez içinde verilen elementler, bazı bitkiler için mutlak gerekli iken, bazı bitkiler için ise gerekli değildir. Ancak bu konuda farklı görüşler vardır (Kacar ve Katkat, 2010; Bolat ve Kara, 2017).

Tablo 8. Bitkiler için zorunlu besin elementlerinin sınıfları (Bolat ve Kara, 2017’den uyarlanmıştır).

Makro Besin Elementleri		Mikro Besin Elementleri		
Nitrojen-N	Potasyum- K	Bor-B	Bakır-Cu	Aluminyum (Al)
Fosfor-P	Kalsiyum-Ca	Klor-Cl	Demir-Fe	Kobalt (Co)
Kükürt-S	Magnezyum-Mg	Molibden-Mo	Mangan-Mn	Sodyum (Na)
			Zn-Çinko	Nikel (Ni)
				Silisyum (Si)
				Vanadyum (V)

Bir bitkinin, ihtiyaç duyduğu besin elementlerini, uygun oranda alamaması, bitki gelişimini olumsuz yönde etkileyecektir. Bu durumda üründe kalite ve kantite kayıpları, bitkide hastalık ve zararlılara hassasiyet durumu gibi pek çok istenmeyen durum ortaya çıkmaktadır (Bolat ve Kara, 2017). Örneğin, bu çalışmanın kapsamında da olan Ca’nın noksanlığında, bitki gelişiminde durma, genç yapraklarda deformasyon, nekroz, solma ve ölüm oluşur. Diğer yandan yeterli miktardaki Ca içeriği, bitkiyi hastalıklara karşı dayanıklı kıldığı gibi, donma ve çözünme stresine karşı da koruyacaktır. (Boşgelmez ve ark., 2001). Bir diğer mineral Mg, klorofilin yapısında yer aldığından, eksikliğinde bitki gelişimde gerileme, verimde kayıplar meydana gelir (Kantarıcı, 2000; Gardiner ve Miller, 2008). Klorofil oluşumu için gerekli olan S’nin eksikliğinde ise, bitki büyümesinde

yavaşlama, tepe gelişimde önemli gerileme, yaprak yüzeyinde daralma ve odunumsu bir yapı kazanma durumu orta çıkar (Kacar ve Katkat, 2010). Bitkide gerek solunum gerekse fotosentez reaksiyonlarında yer alan Fe eksikliğinde klorofil üretimi azalır, büyüme ve gelişmede gerilemeler oluşur (Boşgelmez ve ark., 2001). Bitkide klorofil üretimi, solunum ve protein sentezi için gerekli olan Cu, uygun oranlarda bulunduğu, hastalıklara karşı dayanıklılık sağlar (Plaster, 1992). Mn eksikliği, kloroplast oluşumunu bozar. Hücrelerde küçülme olurken, hücre duvarı hakim duruma geçer. Mn fazlalığında ise, gelişmede gerilemeler ortaya çıkacaktır (Kacar ve Katkat, 2010). Zn noksanlığında, yaprak oluşumu olumsuz yönde etkilenir, yapraklar seyrekleşir, sürgünler ölür ve yapraklar erkenden dökülür. Tomurcuk sayısı azalır ve tomurcukların açılma oranı düşer (Boşgelmez vd., 2001; Kacar ve Katkat, 2010). Zn fazlalığına bağlı olarak, Zn zehirlenmesi gerçekleşebilir. Genel kural olarak çay üretimi için sürgün ucundan koparılmış iki yaprak ve bir tomurcuğun kullanıldığı (Anonim, 2017) düşünülürse, çalışma kapsamına alınan mineral madde içeriklerindeki eksiklik veya fazlalıklarının, çay yapmak amacı ile hasat edilen kısım ile doğrudan ilişkili olduğu net bir şekilde görülmektedir.

Daha önce yapılan pek çok çalışmada *P. latus*'un konukçusu olan bitkilerde özellikle sürgün ve taze yapraklarla beslendiğinden bahsedilmiştir (Muma, 1961; Iacob, 1978; Denmark, 1980; Gerson, 1992; Dhooria, 1996; Baker, 1997; Pena ve ark., 2002; Pena ve Campbell, 2005; Kacar, 2010; Yükselbaba ve Göçmen, 2013). Bu durum akarın, beslendiği yaprakların bileşiminde değişiklikler yapma olasılığını akla getirmiştir. Nitekim, Aşık Çuhadar ve ark. (2019), *P. latus* zararına uğramış yapraklardan elde edilen kuru çayın, önemli kalite parametrelerini olumsuz yönde etkilediği ve akar bulaşıklığının özellikle ekstrakt, kuru madde, parlaklık, renk, theaflavin, thearubigin ve theaflavin/thearubigin değerlerini önemli derecede düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ancak gerek Türkiye gerekse diğer ülkelerde *P. latus*'un, yaş çay yaprağı ve kuru çayın mineral madde içeriğine etkisine dair herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır. Diğer yandan *P. latus* beslenmesinin çayın dışında farklı konukçularının yaprak içeriğine etkisine dair elde edilmiş veriler bulunmaktadır. Örneğin, Ahmed ve ark. (2000), *Capsicum annuum* L. (Solanaceae) yaprakları üzerindeki *P. latus* yoğunluğu ile, bulaşık yaprakların tanenler, fenoller, potasyum (K), Ca, Mg ve klorofil içerikleri arasında negatif bir ilişkinin bulunduğunu belirtirlerken, toplam şeker, protein ve azot (N) içeriği ile yüksek akar istilası arasında pozitif yönde bir ilişkinin olduğunu bildirmişlerdir. Ancak, araştırmacılar, yaprakların fosfor (P) içeriği ile akar beslenmesi arasında hiçbir ilişki tespit edememişlerdir. Sanjib ve ark. (2005) *P. latus* varlığında, *Corchorus capsularis* Linn (Cannabaceae)'de fenol bileşiklerinin arttığını bildirmiştir. Abou-Awad ve ark. (2016), *P. latus* ile yoğun bulaşık biber bitkilerinin apikal yapraklarındaki Fe, Zn ve Mn içeriklerinin arttığı, K ve Cu içeriklerinde ise, azalma olduğunu belirlemişlerdir. Diğer yandan, Pradhan ve Saha (1997), *P. latus* beslenmesinin, *Corchorus olitorius* L. (Cannabaceae) yapraklarının

makro besin element içeriğine etkisini incelemişler ve bulaşık ve temiz yaprakların N, P ve K içeriklerinde önemli bir fark olmadığını bildirmişlerdir.

Farklı akar türlerinin, farklı konukçuların mineral madde içeriğine etkisine yönelik çalışmalar da bu araştırma sonuçlarını destekler niteliktedir. Örneğin Sharma ve Pande (1986), hıyar yapraklarının N içeriği ile *Tetranychus neocalidonicus* Andre (Acarina: Tetranychidae) yoğunluğu arasında pozitif bir ilişkinin bulunduğunu bildirmişlerdir. Flechtmann ve Berti-Filho (1994), *Aceria acnisti* Keifer, *Phyllocoptes bougabwilleae* Keifer (Acarini: Eriophyidae) akarlarının sırası ile konukçuları olan, *Acnistus cauliflorus* Schott (Solanaceae) ve *Bougainvillea spectabilis* Willd (Nyctaginaceae) üzerinde beslenmelerinin, konukçu bitkinin mineral madde içeriğine etkisini incelemişlerdir. *A. acnisti* tarafından istila edilen yapraklarda, analiz edilen altı makro besin maddesinin (N, P, K, Ca, Mg ve S) içeriğinde önemli bir artış gözlenmiştir. Mikrobesein elementleri (B, Cu, Fe, Mn, Zn) arasında, Zn değişmeden kalırken, başta Fe (%173) ve Cu (%81.8) olmak üzere diğer içerikler de artış tespit edilmiştir. *P. bougabwilleae* tarafından istila edilen, begonvil yapraklarındaki N içeriğinde ihmal edilebilir bir azalma belirlenmişken, Ca'da %19 ve Mn içeriğinde %9,8 oranında azalma gözlemlenmiştir. Analiz edilen diğer element içeriklerinde ise artış oluşmuştur. Abou-Zaid (2003), önemli bitki zararlısı akar türlerinden *Tetranychus urticae* (Koch) (Acarini: Tetranychidae) beslenmesi ile, salatalığın uç yapraklarının N, K ve P içeriği arasındaki ilişkiyi araştırmış ve *T. urticae* popülasyonu ile N içeriği arasında pozitif, K ve P ile ise negatif bir ilişkinin olduğunu bildirmişlerdir. Abou-Awad ve ark (2012), *Cisaberoptus kenya* Keifer (Acarini: Eriophyidae) beslenmesinin, mango, *Mangifera indica* L. (Anacardiaceae) yapraklarının, mineral içeriğine etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar, akar beslenmesinin, konukçusunun makro ve mikro besin içeriği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu, özellikle yoğun bulaşık yapraklarda tüm minerallerde yüksek oranda azalma gerçekleştiğini göstermişlerdir.

Önceki çalışmalar, gerek *P. latus*'un farklı konukçular üzerinde beslenmesi, gerekse diğer akar türlerinin kendi konukçuları üzerinde beslenmelerinden, yaprakların mineral madde içeriklerinin farklı şekilde etkilendiğini ortaya koyar niteliktedir. Konukçu ya da zararlı türe bağlı olarak bazı mineral miktarlarında yükselme, bazılarında düşme, bazılarında etkilenmeme durumları ortaya çıkmıştır. Diğer yandan aynı mineralin, farklı zararlı akar-konukçu kombinelerindeki etkilenme durumu da farklılık göstermiştir. Bu anlamda da önceki çalışmalardan elde edilen veriler, bizim çalışma sonuçlarımızı destekler niteliktedir.

Diğer taraftan, taze çay yaprağının içeriğine pek çok faktörün etkisinin olabileceği göz ardı edilmemelidir. Nitekim, bitkisel, çevresel ve kültürel faktörler ile genetik yapının çay yaprak içeriğini etkilediği, farklı çay yaprakları ile tomurcuktan ya da sarı, yeşil çay yapraklarından yapılan çayların niteliklerinin bile birbirinden farklı olabildiği, çayın gerek mineral madde ve gerekse diğer özelliklerine sürgün dönemleri, hasat ve işleme teknolojisi, budama ve gübreleme gibi kültürel

faktörlerin de etkisi olduğu farklı çalışmalarda belirtilmiştir (Lin ve ark., 1998; Bonoli ve ark., 2003; Caffin ve ark., 2004; Kacar, 2010). Ayrıca, çayın mineral bileşimi, polifenoller ve flavonoid içeriğindeki değişimlerin bitkinin farklı kökenleriyle bağlantılı olduğu (Ferrara ve ark., 2001); mineral maddeler üzerine farklı çay tiplerinin (Gallaher ve ark., 2006), mevsimlerin, bitki yaşının, yaprağın konumunun, gübrelemenin, budamanın, ekolojik faktörlerin, bahçenin konumunun, yağış ve rakımın (Kacar, 2010; Street ve ark., 2006) ve bahçelerin güneşlenme durumları ile hasat dönemlerinin de etkili olabildiği de ifade edilmiştir (Demir ve Bostan, 2018). Nitekim Rize Meteoroloji İl Müdürlüğü kayıtları, bu çalışmada, salım yapılan aylar ve 3. sürgün hasat dönemine ait ortalama sıcaklık, nispi nem ve toplam yağış değerlerinin 2014 yılında, 2013 yılına göre genel olarak daha yüksek oluşunu göstermiştir (Şekil 1-2). Diğer yandan, denemede kullanılan “Tuğlalı-10” klonuna ait parseller Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü’nün içerisinde Muradiye-10” ve “Pazar-20” klonlarına ait parseller ise, Enstitü Müdürlüğüne ait Hayrat Fidanlığı’nda yer almaktadır. Bu nedenle, yukarıda ismi geçen araştırmacılar tarafından da vurgulandığı gibi, denemenin yürütüldüğü yıllara ait iklim verilerindeki ve klon lokasyonlarındaki farklılıkların da, diğer faktörlerin yanı sıra çalışma sonuçlarını etkilediği düşünülmektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yaş çay yaprağı ile 5 nevi kuru çaydaki mineral madde içeriklerinin tek başına klon ya da akarla bulaşıklık durumuna bağlı olarak değil, her iki faktörün birlikte etkisiyle önemli düzeyde değişim gösterdiği ve bu durumun yıllara göre de farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır. Her iki yılda da kuru çay mineral madde içerikleri, yaş çay yaprak içeriğine göre daha fazla değişim göstermiştir. Akarla yoğun bulaşık yaş çay yapraklarında en fazla değişim gösteren minerallerin S, Al, Ca ve Zn, kuru çayda ise, Ca, Fe, Mg ve Mn olduğu söylenebilir. Akar beslenmesine karşı, yaş çay yaprağı mineral madde içeriği açısından en az değişim gösteren klon Tuğlalı-10 olmuştur. *P. latus* ile bulaşık yapraklardan elde edilen, kuru çay mineral madde içeriğinde ise en az değişim, Muradiye-10 klonundan elde edilen kuru çaylarda ortaya çıkmıştır.

P. latus beslenmesi ile, çayın hasatta kullanılan uç yapraklarındaki mineral madde içeriklerinin net olarak anlaşılması ve akar beslenmesinden kaynaklanan bazı eksikliklerin, özel gübreleme programları ile giderilmesi sağlanabilir. Çalışma sonuçları *P. latus* akarına karşı klon tercihi açısından da yönlendirici olabilir.

Ancak bu tarz sonuçların netliğe ulaşabilmesi için, daha uzun yıllar, mineral madde içeriğine etkili olan diğer faktörler de birlikte düşünülerek benzer çalışmaların yürütülmesi gerekmektedir. Aynı çalışmanın çayın 1. ve 2. sürgün hasat dönemleri içinde tekrarlanmasının, bu dönemlere ait iklim faktörleri oldukça farklı olduğundan, faydalı olabileceği de söylenebilir.

Teşekkür

Bu makale ilk yazarın yüksek lisans tezinin bir kısmından hazırlanmış olup, çalışmanın bir kısmı 1. Uluslararası Tarım Bilimleri Kongresi (1.International Agricultural Science Congress) (09-12 Mayıs 2018, Van- Türkiye)'nde poster olarak sunulmuş, kongre kitapçığında özet olarak basılmıştır. Araştırma Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü (ÇAYKUR) (12.04.2013-25/Protokol No:3B) tarafından desteklenmiştir. Çalışmanın bütün aşamalarındaki yardım ve desteklerinden dolayı, başta Atatürk Çay ve Bahçe Bitkileri Araştırma Enstitüsü (Rize) Müdürü Sayın Ali İlkey KABAOĞLU olmak üzere, müdürlük personellerinden Reyhan SEKBAN, Zuhul KALCIOĞLU, Ayhan HAZNEDAR, Cumhur TURAN ve Atilla POLAT'a teşekkür ederiz. Ayrıca, *Polyphagotarsonemus latus*'un teşhis onaylamalarını yapan Prof. Dr. Eddie A. Uckermann (North-West University, Potchefstroom Campus, Unit for Environmental Sciences and Management, South Africa)'a da teşekkür ederiz. İklim verilerinin teminindeki desteklerinden dolayı, Rize Meteoroloji İl Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz. Ayrıca, çalışmayı değerlendirmek için harcadıkları zaman ve eserin geliştirilmesi yönünde yapmış oldukları değerli tavsiyelerinden dolayı sayın hakemlere ve editöre teşekkürü borç biliriz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abou-Zaid, A. M. M., (2003). Studies on some mites associated with some vegetables crops. MSc thesis. Faculty of Agriculture, Al-Azhar University, Cairo, Egypt.
- Abou-Awad, B. A., Al-Azzazy, M. M. and Afia, S. I., (2012). Effect of the leaf coating mite *Cisaberoptus kenyae* Keifer (Acari: Eriophyidae) on the mineral content of the host mango plant *Mangiferae indica* L. Archives of Phytopathology and Plant Protection, 45, 16-21.

- Abou-Awad, B. A., Hafez, S. M., Afia, S. I. and Farahat, M., (2016). Relationships of broad mite (Acari: Tarsonemidae) density to damage of apical pepper leaves and phytochemical components. *International Journal of ChemTech Research*, 9, 131-134.
- Ahmed, K., Rao P. P. and Kumari, A. L., (2000). Biochemical aspects of host plant resistance to yellow mite in chilli. *Agricultural Science Digest*, 20(4), 238-240.
- Akyazı, R., Sekban, R., Soysal, M., Akyol, D., Colee, J. and Bostan, S. Z., (2019). Ecofriendly control approaches for *Polyphagotarsonemus latus* (Acari: Tarsonemidae) on tea (*Camellia sinensis* L.) *International Journal of Acarology*, 45(1-2), 79-89.
- Anonim, (2008). Agricultural control technical instructions, No:3, 332 p.
- Anonim, (2016). İstatistik Bülten. ÇAYKUR
- Anonim, (2017). Çay tarımı ve türleri. <https://www.rtb.org.tr/tr/cay-tarimi-ve-turleri>
- Anonim, (2019). Siyah çay üretimi. <https://www.islam.info.tr/din/cay/siyacayim.htm>.
- Anonim, (2020). Çay değerlendirme raporu. <https://www.tarimorman.gov.tr/>
- Aşık Çuhadar, B., Akyazı, R. and Bostan, S.Z., (2019). Effect of yellow tea mite, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks, 1904) (Trombidiformes: Tarsonemidae), on quality traits of black tea. Third International Conference on Agriculture, Food, Veterinary and Pharmacy Sciences (ICAFOP) (pp. 1593-1607) Trabzon, Turkey.
- Aubert, B., Lossois, P., Narchal, J., Rabaud, J. and De Bousvilliers, P., (1981). Mise en Evidence de degats causes par *Polyphagotarsonemus latus* (Bank) sur papayer a l'ile de la Reunion. *Fruits*, 36, 9-24.
- Baker, J. E., (1997). Cyclamen mite and broad mite. Ornamental and turf insect information notes. http://entnemdept.ufl.edu/creatures/orn/broad_mite.htm.
- Beattie, G. and Gellatley, J., (1983). Mite pests of citrus. Agfacts H2, AE3, first edition. https://www.dpi.nsw.gov.au/_data/assets/pdf_file/0006/138705/mite-pests-citrus.pdf.
- Bolat, İ. and Kara, Ö., (2017). Bitki Besin Elementleri: Kaynakları, İşlevleri, Eksik ve Fazlalıkları. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19 (1), 218-228.
- Bonoli, M., Pelillo, M., Toschi, T. G. and Lercker, G., (2003). Analysis of green tea catechins: coparative study between HPLC and HPCE. *Food Chemistry*, 81, 631-638.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ. İ., Savaşçı. S. ve Paslı, N., (2001). Ekoloji-II (Toprak), Başkent Klîşe Matbaacılık, Kızılay-Ankara.
- Caffin, N., D'Arcy, B., Yao, L. and Rintoul, G., (2004). Developing an index of quality for Australian tea. RIRDC Publication no. 04/033. Project No. UQ-88A, Publication of Rural Industries Research and Development Corporation, Australia.
- Carraturo, F., De Castro, O., Troisi, J., De Luca, A., Masucci, A., Cennamo, P., Trifuoggi, M., Aliberti, F. and Guida, M. (2018). Comparative assessment of the quality of commercial black and green tea using microbiology analyses. *BMC Microbiology*, 18, 4.
- De Costa, W. A. J. M., Mohotti, A. J. and Wijeratne, M. A., (2007). Ecophysiology of tea. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 19(4), 299-332.
- Demir, N. and Bostan, S. Z., (2018). Variation of mineral matter contents in fresh tea (*Camellia sinensis* L.) leaf according to sunshine conditions and harvest periods. *Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, 23 (3), 261-267.
- Denmark, H. A., 1980. Broad mite, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks). http://entnemdept.ufl.edu/creatures/orn/broad_mite.htm.
- Dhooria, M. S., (1996). Observation on host-range of leaf-curl mite, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Acari: Tarsonemidae) in Punjab. *Journal of Insect Science*, 9 (1), 9-11.
- FAO (2019). Food and agriculture data. The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Ferrara, L., Montesano, D., and Senatore, A., (2001). The distribution of minerals and flavonoids in the tea plant (*Camellia sinensis*). *IL Farmaco*, 56(5-7), 397-401.
- Flechtmann, C. H. W. and Berti-Filho, E., (1994). Effect of feeding by two species of eriophyid mites (Acari: Eriophyidae) on the mineral content of their host plants. *International Journal of Acarology*, 20, 61-65.
- Gallaher, R. N., Gallaher, K., Marshall, A. J., and Marshall, A. C., (2006). Mineral analysis of ten types of commercially available tea. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 53-57.
- Gardiner, D. T. and Miller, R. W., (2008). Soils in our environment, 11th Edition. Prentice Hall, Inc: Ne Jersey, USA.
- Gerson, U., (1992). Biology and control of the broad mite, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Acari: Tarsonemidae). *Experimental and Applied Acarology*, 13, 163-178.
- Hazarika, L. K., Bhuyan, M. and Hazarika, B. N., 2009. Insect pests of tea and their management. *Annual Review of Entomology*, 54, 267-284.

- Hooper, G. H. S., (1957). The potato broad mite. Queensland Agricultural Journal, 83, 56-58.
- Iacob, N., 1978. New mite pests on greenhouse crops and on grapevine. Review of Applied Entomology. Series A., 67(12), 595-596.
- Jangra, M., Gulati, R and Sonika Batra, V. K., (2017). Bioecological studies of *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Acari: Tarsonemidae): A review. Annals of Biology, 33(2), 319-324.
- Kacar, B., (1991). Türk ve yabancı çayların bazı fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden karşılaştırılması, Doğa Türk Tarım ve Ormanlık Dergisi, 15 (2), 328-351.
- Kacar, B., (2010). Çay bitkisi, biyokimyası, gübrelenmesi, işleme teknolojisi (1. Basım). Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti: Kızılay-Ankara.
- Kacar, B. ve Katkat, V., (2010). Bitki besleme (5. Basım), Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti: Kızılay-Ankara.
- Kamruzzaman, A. S. M., Alam, M. Z. and Miah, M. R. U., (2013). Impact of jute yellow mite, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) density on hosts (*Corchorus olitorius* L.) phenology and assessment of yield loss under field condition. Munis Entomology and Zoology, 8, 361-368.
- Kantarci, M. D., (2000). Toprak ilmi. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi: İstanbul.
- Laffi, F., (1982). Occurrence of *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) on capsicum seedbeds in North Italy. Informatore Fitopatologico, 32, 55-57.
- Lehmann-Danzinger, H., (2000). Diseases and pests of tea: Overview and possibilities of integrated pest and disease management. Journal of Agriculture and Rural Development in the Tropics and Subtropics, 101(1), 13- 38.
- Lin, J. K., Lin, C. L., Liang, Y. C., Lin-Shiau S. Y. and Juan I. M., (1998). Survey of catechins, gallic acid and methylxanthines in green, oolong, pu-erh and black teas. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 3635-3642.
- Muma, M. H., (1961). Mites associated with citrus in Florida. Florida. Agricultural Experiment Station, Bulletin 640, 37.
- Nemestothy, K., Volcsansky, E., Simon, N., (1982). Influence of damage of the mites *Tarsonemus pallidus* and *Polyphagotarsonemus latus* Banks (Acarina, Tarsonemidae) on the morphological properties of fashedera and hedera leaves. Nonenyvedelem, 10, 437-442.
- Özman-Sullivan, S. K., Öcal, H. and Mıcık, M., (2006). Mites of tea plantations in Turkey. VIII. European Congress of Entomology (p. 45). Izmir.
- Özman-Sullivan, S. K., Öcal, H. and Mıcık, M., (2007). Occurrence of mite species in tea plantations in Turkey. XVI International Plant Protection Congress (pp. 764-765). Glasgow, Scotland, UK.
- Pena, J. E. and Campbell, C. W., (2005). Broad mite. https://entnemdept.ufl.edu/creatures/orn/broad_mite.htm
- Pena, J. E., Sharp, J. L. and Wysoki, M., (2002). Tropical fruit pests and pollinators. CABI Publishing: Wallingford, UK.
- Plaster, E. J., (1992). Soil science and management (2nd Edition). Delmar Publishers Inc.: Albany, New York, USA.
- Pradhan, S. K. and Saha, M. N., (1997). Effect of yellow mite *Polyphagotarsonemus latus* Banks infestation on the major nutrient contents of tassa jute *Corchorus olitorus* L. varieties. Journal of entomological research, 21, 123-127.
- Sanjib, G., Gupta, S. K. and Mukherjee, B., (2005). Depletion of minerals, inorganic and organic compounds in the leaves of Jute, *Corchorus capsularis* Linn., due to infestation of the mite, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks). Proceedings of the Zoological Society, 58, 39-41.
- Sharma, B. L. and Pande, D., (1986). A study of relationship between the population of *Tetranychus neocalidonicus* Andre (Acarina: Tetranychidae) and external characteristics of cucurbit leaves and their NPK content. Journal of Advanced Zoology, 7, 42-45.
- Schoonhoven, A., Piedrahita, J., Valderrama, R. and Galvez, G., (1978). Biology, dano y control del tropical mite, *Polyphagotarsonemus latus* (Bank) (Acarina: Trasonemidae) en frijol. Turialba, 28, 77-80.
- Street, R., Száková, J., Drábek, O. and Mládková, L., (2006). The status of micronutrients (Cu, Fe, Mn, Zn) in tea and tea infusions in selected samples imported to the Czech Republic. Czech Journal of Food Sciences, 24(2), 62-71.
- Yükselbaba, U. and Göçmen, H., (2013). Sarı çay akarı *Polyphagotarsonemus latus* (Banks) (Acari: Tarsonemidae)'un sebze seralarına bulaşma yolları üzerine bir araştırma. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 26 (1), 1-4.

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

YAZIM KURALLARI

Özet kısmında çalışmanın yenilikleri ve temel bulguları vurgulanmalıdır. Türkçe ve İngilizce özet kısımları Times New Roman yazı tipi ile yazılmalıdır ve 10 punto büyüklüğü seçilmelidir. Özet kısmının yazımında tek satır aralığı seçilmelidir. Makale özetinin en fazla 200 kelime olmasına dikkat edilmelidir. Türkçe ve İngilizce özetlerin 1 (bir) sayfayı geçmemesi önerilmektedir. Anahtar kelime sayısı en az 3 en fazla 6 olmalıdır.

Makalenin sayfa yapısı A4 kağıt boyutuna ve tüm kenar boşlukları 2 cm olmalıdır. Hem Türkçe hem de İngilizce başlıklar makale konusuna uygun, amacı ve sonucu anlatan, kısa ve yalın olmalıdır. Makale başlığı koyu, ilk harfleri büyük ve ortalanarak 14 punto Times New Roman fontu ile yazılmalıdır. Türkçe makalelerde İngilizce başlık, İngilizce özetten önce verilmelidir. Yazar isimleri kısaltılmadan soy isimler büyük harfle başlığın altına yan yana ortalanarak yazılır. Adreslerde kısaltma kullanılmamalıdır. Farklı adreslere sahip yazarlar için rakamlı üst indis kullanılmalıdır. İsimler Times New Roman 12 punto, düz; adresler ise Times New Roman 10 punto, düz olmalıdır. İsimlerden önce Ünvan yazılmamalıdır. Ayrıca sorumlu yazarın e-posta adresi 10 punto Times New Roman fontunda Sorumlu Yazar kısmına yazılmalıdır.

Ana metin 12 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile 1,5 satır aralığında ve her iki yana yaslı şekilde yazılmalıdır. Ana bölüm başlıkları numaralandırılmalı, kelimelerin ilk harfleri büyük olmalı ve **koyu (bold)** karakterde yazılmalıdır. Ana bölüm başlığından sonra 1,5 satır aralıklı bir satır boşluk bırakılarak metne geçilmelidir. Başlıkla üst metin arasında da bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar 1 cm içeriden başlamalıdır. Paragraflar arasında boşluk bırakılmamalıdır.

Bu bölümde çalışmayla ilgili yeterli literatür taraması verilmeli, çalışmanın amaçları ve literatürdeki yeri vurgulanmalıdır. Detaylı literatür incelemesinden ve sonuçların özetinin verilmesinden kaçınılmalıdır.

Materyal ve Metot bölümünde çalışmada kullanılan materyal ve metotlar detaylı ve açık bir şekilde anlatılmalıdır.

Şekiller grafik, diyagram fotoğraf, resim, harita olabilir. Şekil yazısı şeklin alt kısmına yazılmalıdır. Hem şekil hem de şekil yazısı sayfaya ortalanmalıdır. Şekil yazılar okunaklı olmalıdır. Şekil ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı ile alt metin arasında da 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı 11 punto ve tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Şekil yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Tablolar açık çerçeveli tercih edilebilir. Tablo yazısı tablonun üst kısmına yazılmalıdır. Hem tablo hem de tablo yazısı sayfanın soluna hizalanmalıdır. Tablo yazısı ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo ile alt metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo yazıları tercihen

11 punto ile ya da 10 punto ile yazılmalıdır ve tek satır aralığı seçilmelidir. Tablo yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Denklem ekleme ihtiyacı duyulduğunda denklemler sırasıyla 1'den başlanarak numaralandırılmalıdır. Denklem paragraftan başlanarak yazılır. Denklem numarası sağ kenara yerleştirilmelidir. Denklem ile metin arasında üstten ve alttan bir satır boşluk bırakılır. Denklemler resim formatında olmamalıdır.

Bulgular ve Tartışma bölümünde çalışma sonucunda elde edilen bulgular verilmelidir. Elde edilen bulgular ile ilgili literatür çalışmaları yapılarak karşılaştırmalar yapılabilir.

Sonuçlar ve Öneriler bölümünde çalışmadan elde edilen sonuçlar verilmelidir. Okuyucular için öneriler ve görüşler belirtilebilir.

Teşekkür kısmında çalışmada yardımcıları ya da destekleri bulunan kişi veya kişilere ya da kurumlara teşekkür edilebilir.

Yazarların makaleye olan katkıları belirtilmelidir. (Örneğin: Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.), (Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.), (Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.)

Kaynaklar 11 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile tek satır aralığında yazılmalıdır. Kaynaklar yazar soyadına göre (alfabetik sıralama) dizini hazırlanmalıdır ve sayfanın sol kenar boşluğu hizasından başlanarak yazılmalıdır. Metin içindeki literatür açıklamaları soyadı ve tarih verilme suretiyle (Soyadı, 2017), (Soyadı ve Soyadı, 2017) şeklinde düzenlenmelidir. İki'den fazla yazar olması durumunda birinci yazardan sonra "ark." kısaltılması yapılmalıdır (Soyadı ve ark., 2017). Birden fazla kaynak belirtilmek istendiğinde bunlar noktalı virgül ile ayrılmalıdır (Soyadı, 2017; Soyadı ve Soyadı, 2017). Kaynaklar APA formatından esinlenerek hazırlanmıştır.

Periyodik yayınlar:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017). Yayınlanan Makalenin Adı. *Makalenin Yayınlandığı Dergi Adı*, 7(1), 1-12.

Kitaplar:

Soyadı, A. A., (2017). *Kitap adı*. Kitabın basıldığı yer: Yayınevi.

Sempozyum, Kongre, Bildiri:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017, Ay). Yayınlanan Bildirinin Adı. *Bildirinin Yayınlandığı Sempozyum, Kongre, Toplantı ya da Konferans Adı* (s. 1-12). Şehir: Varsa Üniversite veya Kuruluş.

Tez:

Soyadı, A. A., (2017). *Yüksek Lisans veya Doktora Tezinin Adı*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.

Diğer Kaynaklar:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site: <http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>
URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Erişim Tarihi: 22 Mart 2017).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES
AUTHOR GUIDELINES

The abstract section should highlight the research in question's novelties and fundamental findings. Both the Turkish and English versions of the abstracts should be single spaced, and should be written in Times New Roman with a 10 pt font size. Abstracts should be no more than 200 words in length. Both versions of the abstract together should not exceed one (1) page in length. Number of keywords should be no less than 3, and no more than 6.

The page structure of the paper should be A4 size (210x297mm) and all margins should be 2 cm. Both Turkish and English titles should be appropriate for the topic of the paper, should describe the purpose of the paper and its conclusion and should be short and simple. The title of the paper should be in bold, with initials large and centered and 14 pt Times New Roman font. The Turkish title in the English papers should be given before the Turkish abstract. Author names are written side by side under the heading, without abbreviation (surnames in capital letters). Abbreviations should not be used in addresses. Numerical overhead indices should be used for authors with different addresses. Names of the authors should be Times New Roman 12 pt. and addresses should be Times New Roman 10 pt and flat. Appellations should not be written before names. In addition, the corresponding author's e-mail address should be written in 10 pt Times New Roman font in Corresponding Author.

The main text should be typed in Times New Roman font with a font size of 12 pt and lines spacing of 1.5. Main headings should be numbered and written in bold, and the initial letter of each word within the heading should be capitalized. A single 1.5-sized line spacing should be left underneath each main heading. A single line spacing should also be left between the heading and the text preceding it. Paragraphs should be indented by 1 cm. Spacing should not be left between paragraphs.

An adequate number of academic/scientific literature relating to the research in question, as well the overall aims of the research should be provided and emphasized within this section. Here, one should avoid detailed examining the literature as well as should avoid summarizing any results.

Materials and methodology used in the conducting of the research need to be described in detail in this section.

Figures can entail graphics, diagrams, photographs, illustrations, and/or maps. Figure descriptions should be written at the bottom of or below the figure(s), and should be legible. A single line space should be left between the figure and the text preceding it. Figure descriptions should be typed in a point-size of 11, as well as should be referenced.

Tables preferably should be open framed. Table descriptions should be written at the top of or above table. Both the table and the table description should be aligned on the left of the page. A single line space should be left between the table and the text preceding it. Table descriptions preferably should be single-spaced and written in either 11 or 10 pt. font, as well as should be referenced.

Equations—where needed—should be numbered from 1 and onwards. Equations are written starting with/following the paragraph. The equation number should be placed on the right edge. A single line spacing should be left between the equation and both the preceding as well as subsequent text. Equations should not be presented in the format of an image.

In Findings and Discussion Section, the results of as well as the findings obtained from the research in question are provided in this section. Here, one can compare and contrast the obtained findings with other relevant academic/scientific literature.

The conclusions of the results obtained from the research in question are given in this section. Here, one can provide readers with suggestions and personal comments.

Acknowledgements section is where one can acknowledge and thank the individuals and/or institutions who helped with and supported the author(s) with her/his/their research.

Contribution of the authors to the article should be indicated. (For example: All authors contributed equally to the study.), (There is no conflict of interest between the authors.), (The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.)

The references should be typed in Times New Roman font with a size of 11 pt font in single line spacing. Bibliographic resources should be arranged in alphabetical order according to the surname(s) of the author(s), and should be written starting from the left corner margin of the page. References to citations within the text should include the author's surname and the year of publication in parenthesis: (Surname, 2017), (Surname and Surname, 2017). In situations whereby a citation reference involves more than two authors, the abbreviation "et al." is to be written after the first author's surname: (Surname et al., 2017). In case of citing more than one resource, surnames and dates are to be separated using semicolons: (Surname, 2017; Surname and Surname, 2017). References should be prepared according to APA (American Psychological Association) Style format.

Periodicals:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017). Title of the Published Paper. *Name of the Journal that the Paper is Featured/Published in*, 7(1), 1-12.

Books:

Surname, A. A., (2017). *Book title*. Location of where the book was published: Publisher.

Symposiums, Congresses, Presentations:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017, Month). Title of the Published Presentation. *Name of the Symposium, Congress, Meeting or Conference that the Presentation was delivered at*. (pp. 1-12). City: University or Institution (If available).

Theses and Dissertations:

Surname, A. A., (2017). *Title of the Graduate or Doctoral Thesis/Dissertations*. Graduate Thesis, Giresun University, Institute of Natural Sciences, Giresun.

Other Resources:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site:
<http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>

URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Date Accessed: 22 Mart 2017).

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Etik İlkeler ve Yayın Politikası

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez yayımlanan hakemli akademik bir dergidir.

Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır.

Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yazarlar ve hakemler, kimliklerinin gizli kalması için gayret göstermelidir. Bu amaçla sisteme dosya gönderen yazar, editör, hakem gibi kişilerin metin ve dosyaları sisteme yüklerken dikkat etmeleri gerekir.

Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir.

Yayımlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayımlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir.

Kabul edilen eserin yayımlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir.

Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiçbir ücret talep edilmez.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, hakemli ve açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir. Bu bağlamda, Budapeşte Açık Erişim Hareketine (BOAI) taraftır. BOAI'ye göre Açık Erişim, "hakem değerlendirmesinden geçmiş bilimsel literatürün, internet aracılığıyla; finansal, yasal ve teknik engeller olmaksızın, serbestçe erişilebilir, okunabilir, indirilebilir, kopyalanabilir, dağıtılabilir, basılabilir, taranabilir, tam metinlere bağlantı verilebilir, dizinlenebilir, yazılıma veri olarak aktarılabilir ve her türlü yasal amaç için kullanılabilir olması"dır.

Dergimize gönderilen akademik çalışmalardaki intihalleri tespit etmek amacıyla İntihal Tespit Programları kullanılır. Dergimize makale gönderen yazarlar etik ihlal yapmadıklarını beyan etmiş sayılırlar. İntihal yaptığı tespit edilen yazarların eserlerine dergimizde yer verilmez. Bu konuyla ilgili rapor yazara gönderilir.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi yazarlardan makale değerlendirme ve yayın süreci için herhangi bir ücret talep etmemektedir.

Bu dergi, iştirak eden kütüphanelerin dağıtılan arşivleme sistemi yaratması amaçlı, kütüphanelerin koruma ve restorasyon amaçlı kalıcı arşivler yaratmasına izin vermek için LOCKSS sistemi kullanmaktadır.

Bu dergide makalelerini yayımlayan yazarlar aşağıdaki şartları kabul etmiş bulunmaktadır:

Yazar makale telif hakkını elinde tutar ve ilk yayımlama hakkını dergiye verir. Makale, yazarının belirtilmesi ve ilk yayımının bu dergide yapılması koşuluyla diğerleri tarafından paylaşılmasına olanak veren Creative Commons Attribution lisansı altında lisanslanır.

Yazar, makalenin dergide yayımlanmış versiyonunun tam yetki vermeden dağıtımını (örneğin, kurumsal bir veri bankasına gönderilmesi ya da bir kitapta yayımlanması) için ayrı sözleşme düzenlemeleri yapabilir.

Yazarların makalelerini dergiye göndermeden önce ya da gönderi süreci devam ederken internet üzerinden (örneğin, kurumsal veri tabanında ya da kendi web sitelerinde) paylaşımları teşvik edilir; bu, hem verimli fikir alışverişlerine hem de makalenin daha erken ve daha çok atıf almasına yol açabilir (bakınız Açık Erişimin Etkisi).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Ethical Principles and Publication Policy

The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published biannually in June and December (June 15, December 15).

Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research.

Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidential from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. With this objective in mind, parties submitting the file in question to the system such as the author, editor, and/or reviewer must handle the uploading of those files to the system with utmost care and attention.

The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor.

Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content.

Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

The Black Sea Journal of Sciences is an open access journal which means that all content is freely available without charge to the user or his/her institution. Users are allowed to read, download, copy, distribute, print, search, or link to the full texts of the articles in this journal without asking prior permission from the publisher or the author. This is in accordance with the BOAI definition of open access.

Academic research submitted to our journal is run through plagiarism detection software in order to check for any possible plagiarized content. Authors are expected as they declare that their work do not include any plagiarism. A report regarding this issue is sent to the authors.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

This journal makes use of the LOCKSS system, which allows participating libraries to create a distributed digital archiving system, as well as allowing libraries to develop permanent archives for the purposes of protection and restoration.

An author's paper is entitled to copyright protection, and is to give her/his copyright to the journal upon its first initial publishing. One's paper is licensed under the Creative Commons Attribution License, which enables it to be shared by others via permission from the author as well according to the terms and conditions laid out by this journal upon (the paper's) first initial publishing.

The author is entitled to have a separate contract drawn up in which allows for her/his paper as it is published in our journal to be distributed without providing full authorisation (e.g., a paper's being sent to the databank of an institution, or for its being published in a book, etc.)

Authors are encouraged to share their share their papers via the internet either before they submit their work to our journal or as they wait through the submission process (e.g., to an institutional database or via their own personal websites, etc.). In doing so, this allows both for a fruitful exchange of ideas and feedback, as well as allows for the paper to be earlier as well as more widely referenced (see: The Effects of Open Access).

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güre Kampüsü, GİRESUN
Telefon: 0 454 310 10 87-88 Faks: 0 454 310 10 89 E-posta: kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

TELİF HAKKI DEVİR SÖZLEŞMESİ

Makale Adı :

Makalenin yazarları :

Sorumlu Yazar;

Adı Soyadı :

Adresi :

T.C. Kimlik No :

E-posta :

Telefon :

Sunulan makalenin sorumlu yazarı tüm yazarlar adına aşağıdaki konuları taahhüt eder:

- Bu makale tarafım(ız)dan yapılmış özgün bir çalışmadır ve makalede intihal yapılmamıştır.
- Bu çalışma için yazar(lar) her türlü sorumluluğa ortaktır.
- Bu makale başka bir yerde yayınlanmamıştır ve yayınlanmak üzere sunulmamıştır.
- Yazar(lar) makaleyi görmüş ve onaylamıştır.
- Makalede bulunan materyaller, diğer şahısların telif haklarını ihlal etmemektedir.
- Makale etik kurallara uygundur ve belirtilen materyaller ve yöntemler kullanıldığında herhangi bir zarara ve yaralanmaya neden olmayacaktır.
- Telif hakkı ihlali durumunda tüm sorumluluk yazar(lar)a aittir.

Yazar(lar) makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederler. Makalenin telif hakkı Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devredilmiştir.

Makalenin tüm yazarlarından makale ile ilgili tüm mali hakları Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devretme hususunda yetki aldığımı ve bu nedenle doğabilecek tüm uyuşmazlıklardan sorumlu olacağımı taahhüt ederim.

Makaleye ait tüm materyaller, bilim ve yayın kurulunca bir yıl süreyle saklanacak ve daha sonra imha edilecektir. Bu belge sorumlu yazar tarafından ıslak imza ile imzalanmalıdır.

Sorumlu Yazar Adı Soyadı:

İmza / Tarih:

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun University Institute of Natural Sciences Güre Campus, GİRESUN
Phone: 0 454 310 10 87-88 **Fax:** 0 454 310 10 89 **E-mail:** kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

AGREEMENT FOR THE TRANSFER OF COPYRIGHT

Title of Paper :

Authors' Names :

Corresponding Author;

Full Name :

Address :

Identity Number :

E-mail :

Telephone :

The corresponding author of the submitted manuscript undertakes on behalf of all authors for following issues:

- This manuscript is an original work done by us and is not plagiarized.
- The author(s) are responsible for all kinds of responsibilities for this study.
- This article has not been previously published and is not under consideration by another journal.
- The author(s) has seen and confirmed the article.
- The material contained in the article does not infringe the copyrights of other persons.
- The article is suitable for ethical rules. The use of the specified materials and methods will not cause any damage or injury.
- In the event of copyright infringement, all responsibility belongs to the author(s).

The authors agrees to disclaim the copyright of the article. The copyright of the manuscript has been transferred to The Black Sea Journal of Sciences.

I undertake to authorize from all authors of the article to transfer all financial rights related to the study to The Black Sea Journal of Sciences, and to be liable for all incidences arising from this.

All materials belonging to the study will be kept for one year at the time of the science and publishing committee and will be destroyed later. This document must be signed by the corresponding author with a wet signature.

Corresponding Author Full Name:

Signature / Date: