



YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

YÜZÜNCÜ YIL UNIVERSITY

Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>

ISSN 1300 - 5413

Yıl / Year : 2022

Cilt / Volume : 27

Sayı / Issue : 1

**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ /
YÜZÜNCÜ YIL UNIVERSITY JOURNAL OF THE INSTITUTE OF NATURAL AND
APPLIED SCIENCES**

SAHİBİ / OWNER

Prof. Dr. Hamdullah ŞEVLİ
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörü / Rector of Van Yüzüncü Yıl University

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Prof. Dr. Harun AKKUŞ
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü / Director of Van Yüzüncü Yıl
University the Institute of Natural and Applied Sciences

YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSOCIATE EDITORS

Doç. Dr. Ferda KARAKUŞ
Dr. Öğr. Üyesi Dilara ÖZTÜRK
Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÇELİKYÜREK
Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk ÖZDEMİR

YAYIN KURULU / EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Burak DİKİCİ, Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Cemil TUNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Csaba SZABO, Debrecen University
Prof. Dr. Çağdaş Hakan ALADAĞ, Hacettepe Üniversitesi
Prof. Dr. Fatih ÖZ, Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Feyyaz DURAP, Dicle Üniversitesi
Prof. Dr. Hasan BULUT, Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin MERDAN, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Prof. Dr. İsmail KASAP, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Kenan SÖĞÜT, Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Emin MERAL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Mubariz KARAEV, King Saud University
Prof. Dr. Naci GENÇ, Yalova Üniversitesi
Prof. Dr. Özlem SELÇUK ZORER, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Sedat YAYLA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Semra DEMİR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Baran YOĞURTÇUOĞLU, Hacettepe Üniversitesi
Doç. Dr. Barış ERDİL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Çeknas ERDİNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Ekrem MUTLU, Kastamonu Üniversitesi
Doç. Dr. Erdal AĞLAR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Ferhat KIZILGEÇİ, Mardin Artuklu Üniversitesi
Doç. Dr. Harun AYDIN, Hacettepe Üniversitesi
Doç. Dr. Hüseyin KARAKUŞ, Dumlupınar Üniversitesi
Doç. Dr. Hüsnü KOÇ, Siirt Üniversitesi
Doç. Dr. Mohammed J. K. BASHİR, University of Tunku Abdul Rahman
Doç. Dr. Nergiz YILDIZ YORGUN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Özal YILDIRIM, Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Reza ABDİ-GHALEH, University of Bonab
Doç. Dr. Sabri GÜL, Mustafa Kemal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Altuğ KARABEY, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Atabak ELMİ, Deakin University
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Funda AKBULUT, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Dr. Danielle RODRIGUES MAGALHAES, Zaragoza University
Dr. Madhumita MUKHOPADHYAY, Maulana Abul Kalam Azad University of Technology
Dr. Müge ÜNAL ÇİLEK, Fırat Üniversitesi

İSTATİSTİK EDİTÖRÜ / STATISTICS EDITOR

Prof. Dr. Abdullah YEŞİLOVA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS

Doç. Dr. Alper HAMZADAYI, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Selçuk TOPAL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Arş. Gör. Murat TURAN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

MİZANPAJ EDİTÖRÜ / LAYOUT EDITOR

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÇELİKÜREK

SEKRETER / SECRETARY

Arş. Gör. Ogün Ozan VAROL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

YAZI İŞLERİ / EDITORIAL AFFAIRS

Arş. Gör. Bahar KALKAN
Arş. Gör. Murat TURAN
Arş. Gör. Muhammed Coşkun IRMAK
Mehmet ERZEN

YAZIŞMA ADRESİ / CORRESPONDENCE ADDRESS

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 65080 Tuşba/VAN
Van Yüzüncü Yıl University the Institute of Natural and Applied Sciences, 65080
Tuşba/VAN

Telefon / Telephone: +90 432 225 10 97
Belgegeçer / Fax: +90 432 225 11 23
E-posta / E-mail: fbedergi@yyu.edu.tr

Cilt / Volume: 27

Sayı / Issue: 1

Web: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>

Basım Yeri ve Tarih / Published in: VAN, 2022

DERGİ BİLGİLERİ / INFORMATION

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Yüzüncü Yıl University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences
ISSN 1300-5413 | e-ISSN 2667-467X | **Yayın Aralığı** Yılda 3 Sayı / 3 Issues Per Year

İçindekiler / Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles

- ◆ Palinoloji Laboratuvar Kılavuzu: Göl Çökelleri ve Taraçalardan Örnek Alma ve Hazırlama Yöntemleri ve Yeni Uygulama Önerileri 1-13
Güldem KAMAR
- ◆ Moralli Deresi Sisteminin Akarsu-Göl Çökellerindeki Ağır Metallerin Ekolojik ve Çevresel Risk Değerlendirmesi, Tuşba, Van, Türkiye 14-29
Gül ŞEN, Türker YAKUPOĞLU
- ◆ Yüksek Enerjili-Büyük Hadron Çarpıştırıcısında *Foton+Jet* Son Durumlu Spin-1/2 Uyarılmış Kuarkın Üretimi 30-38
Yusuf Oğuzhan GÜNAYDIN, Mehmet Türker TARAKÇIOĞLU, Mehmet ŞAHİN
- ◆ Eklemeli İmalat ve Geleneksel İmalat Yöntemi ile Üretilen CoCr Alaşımı Yüzeylerde Hidroksiapatit (HAp) Kaplamanın Karşılaştırılması 39-49
Gözde ERENER, İbrahim GEZER, Erkan BAHÇE
- ◆ Insights into the Structural, Electronic, Optic, Elastic, and Phonon Properties of Half-Heusler Compound LiAgSe via Density Functional Theory 50-63
Sinem ERDEN GULEBAGLAN
- ◆ Estimation of Memristor Hysteresis Curve with Fuzzy Logic Designer 64-72
İshak PARLAR, M. Nuri ALMALI, Ali Can ÇABUKER
- ◆ Kişiden Bağımsız Çevrimiçi P300-Tabanlı Beyin-Bilgisayar Arayüzü Sınıflandırma Modeli Oluşturulması 73-85
Onur Erdem KORKMAZ, Önder AYDEMİR, Emin Argun ORAL, İbrahim Yücel ÖZBEK
- ◆ Effect of Biofilm Application Regimes on Fruit Quality Properties of Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) 86-92
Umut ATES, Fikri BALTA, Burhan OZTURK
- ◆ Characterization and Thermal Behavior of Modified Perlite with Carbon and Borax 93-100
Ali KILIÇER

- ◆ Türkiye’de Koyun Irklarının Mevcut Durumu ve Geleceği: Karadeniz Bölgesi
Çağrı KANDEMİR, Turgay TAŞKIN 101-112

 - ◆ Adıyaman Tut Dutu Kurusunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ile Uçucu
Bileşen Dağılımının Belirlenmesi 113-120
Yalçın GÜÇER, Osman KILINÇÇEKER, Nevzat ARTIK

 - ◆ Bitlis Kent Merkezinde Kültür Varlıklarına Yönelik Tehlikelerin
Değerlendirilmesi ve Koruma Önerileri 121-139
Ayşegül KELEŞ ERİÇOK

 - ◆ CT Görüntülü Femur – Tibia Kemiklerinin Katı Modelinden Diz İmplantı
Analizi 140-157
İsmet Emircan TUNÇ

 - ◆ Ti/ p-Si Schottky Diyot Parametrelerinin Belirlenmesi için I – V Yöntemlerinin
Karşılaştırılması 158-167
Hatice ASIL UĞURLU

 - ◆ SO₂ Buharına Maruz Bırakılmış Bazı Doğal Taşların Yüzey Özelliklerinin
İncelenmesi 168-180
Zehra Funda AKBULUT

 - ◆ New Integral Inequalities for n-polynomial Exponential Type GA-Convex
Functions 181-193
Ayşe Kübra DEMİREL
-



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Palinoloji Laboratuvar Kılavuzu: Göl Çökelleri ve Taraçalardan Örnek Alma ve Hazırlama Yöntemleri ve Yeni Uygulama Önerileri

Güldem KAMAR*¹

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye
Güldem KAMAR, ORCID No: 0000-0003-4712-5997

* Sorumlu yazar e-posta: guldemkamar@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 21.01.2022
Kabul: 17.02.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1060947

Anahtar Kelimeler

Palinolojik örnek hazırlama,
Asetoliz,
Göl çökelleri

Öz: Bu çalışmanın amacı, göl ve taraça çökellerinden, palinoloji konusunda çalışma yapmak isteyen araştırmacılara, örnek alma ve hazırlama yöntemlerinin uygulanışını, fotoğraflı olarak anlatan bir laboratuvar kılavuzu hazırlamak, asetoliz yöntemi ile ağır sıvı yönteminin bir kombinasyonunu örneklere uygulamaktır. Bu amaca yönelik olarak, Aygır Gölü, Arin Gölü, Nazik Gölü ve Erçek Gölü ile Van Gölü taraçaları (Yumrutepe, Bardakçı, Gevaş, Tatvan) örneklenerek hazırlanmıştır. Bu çalışmalar sırasında farklı litolojilerin, bazı aşamalarda farklı uygulamalara tabi tutulması gerektiği belirlenmiştir. Bu farklılıktan dolayı, örnek hazırlama sırasında eklenmesi ve/veya çıkarılması gereken aşamaların, örnek hazırlayan araştırmacı tarafından nasıl belirleneceği bu çalışma kapsamında anlatılmıştır. Yapılan laboratuvar çalışmalarına göre, kullanılan kimyasal maddelerin uygulama süreleri ve çözeltideki oranları karbonat, silikat, hümik asit ve örneğin içerdiği diğer minerallere göre değişiklik gösterebilmektedir. Bu çalışma, standart olarak kullanılan yöntemlerin farklı çökellerde nasıl uygulanacağı yönünde bir yaklaşım da sunmaktadır. Bu yaklaşıma göre, her iki yöntemin bir kombinasyonu da örnek hazırlama sırasında denenmiş ve başarılı sonuç elde etmiştir.

Palynology Laboratory Guide: Sampling and Preparation Methods from Lake Sediments and Terraces and New Recommendations for Practice

Article Info

Received: 21.01.2022
Accepted: 17.02.2022
Online April 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1060947

Keywords

Palynological sample preparation,
Asetolysis,
Lake deposits

Abstract: This study aims to prepare a laboratory guide that explains the application of sampling and preparation methods, including photographs, for researchers who want to study palynology in lake and terrace deposits and to apply a combination of acetolysis method and heavy liquid method to samples. For this purpose, Lake Aygır, Lake Arin, Lake Nazik, Lake Erçek and terraces of Lake Van (Yumrutepe, Bardakçı, Gevaş, Tatvan) were sampled and prepared. During these studies, it was determined that different lithologies should be subjected to different applications at some stages. Due to this difference, how the steps that should be added and/or removed during sample preparation will be determined by the researcher who prepared the sample is explained within the scope of this study. According to the laboratory studies, the application times of the chemicals used and their ratios in the solution may vary according to carbonate, silicate, humic acid and other minerals content in the sample. This study also presents an approach on how to apply the methods used as standard in different sediments. According to this approach, a combination of both methods successfully has been applied during sample preparation processes.

1. Giriş

Palinolojik çalışmalar, paleoiklim araştırmalarının önemli bir parametresidir. Bu çalışmaların yapılabilmesi için, en önemli aşamalardan biri olan örnek hazırlama, doğru bir palinolojik çalışma yapabilmenin ilk adımıdır. Palinolojik inceleme yapmak üzere, örnek hazırlama işlemi farklı litolojik birimler için farklılık göstermektedir. 1800'lerin sonlarında başlayan palinolojik inceleme yapmak üzere polen örneği hazırlama çalışmaları, bitkiden veya sediman içerisinde polen veya palinomorf içeriğini ayırmaktır. Bu amaca yönelik olarak, standart olarak kullanılan, bazı yöntemler geliştirilmiştir (Erdtman, 1934; Wodehouse, 1935; Erdtman, 1936; Erdtman, 1943; Ediger, 1986; Faegri & Iversen, 1989). Bu yöntemlerden sedimandan polen veya palinomorf ayırmak üzere kullanılan asetoliz (Erdtman, 1934) ve ağır sıvı seperasyonu (Funkhouser&Evitt, 1959; Urban, 1961; Herngreen, 1983; Ediger, 1986; Traverse, 1988) yöntemleri günümüzde halen geçerli ve en çok kullanılan yöntemlerdir.

Ülkemizde son on beş yılda yaygınlaşan palinoloji çalışmalarının, kolaylıkla yapılabilmesi için, hem çalışmaya yeni başlayan araştırmacılar hem de hali hazırda bu konuda çalışan araştırmacıların, zaman zaman örnek alma ve hazırlama işlemleri ile ilgili daha detaylı bilgiye ihtiyacı olmaktadır. Göl çökellerinden, bataklık çökellerine, denizel çökellerden, kömürlü birimlere kadar geniş bir yelpazede uygulama alanı olan palinoloji, çalışılan istifin özelliğine göre farklı örnek alma ve hazırlama prosedürü gerektirmektedir. Bu bağlamda, bu çalışmanın amacı, Kuvaterner çökellerde çalışırken, kullanılacak örnek alma ve hazırlama yöntemlerinin ve çalışılan istifin özelliklerine göre, en uygun örnek alma ve hazırlama yöntemine nasıl karar verileceği ve bu işlemlerin nasıl yapılacağı anlatılmasıdır. Ayrıca araştırmacının karar vermesi gereken, kimyasalların uygulanma süresi ve derişimlerinin, standart yöntemler çerçevesinde çalışılan çökelin kimyasal içeriğine uygun olarak nasıl uygulanacağını kararlaştırılmasıdır. Bu kapsamda gerek jeoloji gerek diğer bilim dallarından (coğrafya, biyoloji, orman mühendisliği vd.) palinoloji çalışmak isteyen araştırmacıların kullanımına yönelik olarak, asetoliz ve ağır sıvı yöntemleri için bir laboratuvar klavuzu hazırlamak ve demineralizasyon ve ağır sıvı yöntemlerinin bir kombinasyonunu yaparak örneklere uygulamak bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışma kapsamında önerilen yöntem için, Van Gölü, Nazik Gölü, Erçek Gölü, Arin Gölü, Aygır Gölü, Van Gölü ve çevresindeki Taraçalardan alınan çökelleri, Van Formasyonuna ait Miyosen yaşlı denizel kil taşları palinolojik inceleme yapmak üzere örneklenmiştir. Bu çökellerin bir kısmına asetoliz bir kısmına da ağır sıvı seperasyonu uygulanmıştır. Ardından bu iki yöntem birleştirilerek örnekler hazırlanmıştır. Bu çalışma kapsamında önerilen yöntem her iki yöntemin bir kombinasyonu şeklindedir ve palinolojik örnek hazırlama sırasında kullanılabilir.

Çizelge 1. Yöntemlerin uygulandığı lokasyonlar ve örnek sayısı

Lokasyon	Örnek sayısı	Yöntem
Arin Gölü	34	Ağır sıvı
Aygır Gölü	45	Ağır sıvı
Nazik Gölü	24	Ağır sıvı
Erçek Gölü	35	Ağır sıvı
Van Gölü	40	Asetoliz
Van Gölü taraçaları	150	Ağır sıvı

2.1. Örnek alınacak lokasyonun belirlenmesi

Örnekleme yapılacak lokasyonun belirlenmesi, palinolojik çalışmalarda son derece önemlidir. Göller büyüklükleri ve taban morfolojisine bağlı olarak farklı çökel birimleri içerebilmektedirler. Örneğin sığ ve kıyıya yakın yerlerde iri taneli, ince çakıl-kum içerikli çökeller bulunmaktadır. Ancak bu çökeller polen fosilleşmesi için uygun değildir. Polenler daha durgun su koşullarında ve ince taneli birimler arasına karışarak çökelmektedir. Bu nedenle derin göl çökelleri (göl çamuru) polenlerin

fosilleşmesi için idealdir. Göl tabanına malzeme getiren drenaj havzalarının varlığı, gölün derinliği ve taban morfolojisi dipte çökelen malzeme için önemli etkenlerdir. Debisi yüksek akarsu ağızları polen analizi yapmak üzere örnek almak için uygun değildir. Sığ su seviyesine sahip kıyıya yakın alanlar, göl su seviyesinin değişiminden en çok etkilenen alanlar olduğu için su seviyesi değişimlerinin belirlenmesi için örneklendirilebilir.

Polen analizi yapmak üzere, göl tabanından örnekleme yapmak için, en uygun lokasyonun belirlenmesi oldukça önemlidir. Bunun için en ideali, eğer imkân varsa, göl tabanında jeofizik araştırmalar yapmak ve göl tabanının belli profiller boyunca içerdiği çökel birimleri ortaya koymaktır. Göl tabanı batimetri haritaları da örnekleme yapılacak alan için fikir verici olabilir. Göl tabanının yapısal özelliklerinin görülebildiği jeofizik araştırma sonuçlarına göre, polen analizleri için örnekleme yapılacak en uygun yer belirlenebilmektedir ve ideal olan yer seçimi bu şekilde yapılmaktadır.

Eğer göl tabanında jeofizik araştırma yapma imkânı yoksa inceleme yapılacak gölün büyüklüğüne bağlı olarak, belli aralıklar ve doğrultularda, su derinlikleri de ölçülerek, farklı su derinliklerinden örnekleme yapılmalıdır. Karotların kestiği istif paketleri incelenmeli korele edilmeli ve buna göre çalışılacak karot seçilmelidir. Bazı durumlarda (farklı litolojik görüntüde istif birimleri içermeyenler, aynı karakterde malzeme içeriğine sahip olan göllerdir) birden fazla karotun polen analizi açısından değerlendirilmesi daha sağlıklı olacaktır.

Palinolojik çalışma eğer bir mostrada veya karasal çökellerde yapılacaksa örnek alınacak lokasyonun belirlenmesi için bölgenin genel jeoloji haritaları incelenmeli, eski göl, bataklık ve/veya kil, marn gibi ince taneli vs. birimlerin yer aldığı çökel alanları seçilmelidir. Bu alanlar jeoloji haritasında belirlendikten sonra, arazi çalışmaları yapılarak bu alanlardaki birimlerin litolojik olarak (tane boyu, çökel türü gibi) palinoloji çalışmasına uygunluğu araştırılmalıdır. Genel jeoloji haritalarında, Kuvaterner yaşlı çökeller, çoğunlukla detaylı olarak tanımlanmamıştır. Bu nedenle, istifi yerinde görerek, sedimantolojik açıdan nasıl bir çökel ortama işaret ettiği (derin göl, sığ göl, delta, kıyı vb. gibi) ve palinolojik çalışmalar için uygun olup olmadığına karar verilmelidir. Bazı durumlarda, çökel özellikleri uygun olsa dahi, istif palinomorf içermeyebilir. Bunu anlayabilmenin en güzel yolu, istiften belli aralıklarla temsil örnekleri alarak, ön araştırma yapmaktır.

2.2. Palinolojik çalışmalar için mostra ve göl tabanlarından örnek alma

2.2.1. Mostradan örnek alma

Palinolojik inceleme amacına yönelik olarak çeşitli örnekleme yöntemleri kullanılmaktadır. Örneğin yol yarmalarından el örnekleme ile örnek alınabilirken, göl tabanı, bataklık gibi alanlarda sondaj yöntemleri kullanılmaktadır. Örnek alınacak birim killi, tuzlu veya kömürlü olabilir. Polenler daha önce de değinildiği gibi ince taneli sedimanlar içinde korunabilirler. Sedimanlardan örnekleme yapmak için; mostra veren uygun bir stratigrafik kesit boyunca düşey yönde belli aralıklarla el örnekleme yapılabilir veya sondaj yöntemi ile örnek alınabilir. Çalışılacak bölge yüzey örnekleme yapmaya uygun olmayan göl, deniz tabanı gibi bir alan ise bir tekne veya platform kullanılarak, gravite ve piston sondaj ekipmanı gibi karotiyer kullanarak göl veya deniz tabanından örnek alınabilir. Bu çalışmada kullanılan örnek alma ve hazırlama yöntemleri, tatlı su ve sodalı su göllerinde uygulanmıştır. Gravite ve piston karotiyer ile örnek alma çalışmaları, çalışılan bu göller için en ideal olan örnekleme yöntemleridir. Çalışılan gölün tabanında çökelen malzemenin özelliklerine bağlı olarak, örnek alma yöntemi belirlenmelidir. Gravite karotiyer ile, göl tabanında depolanan çökelin de özelliğine bağlı olarak, iki metreye varan uzunlukta örnek alınabilmektedir. Piston karotiyer ile ise daha uzun istifler örneklenebilir. Ancak, piston karotiyer ile örnek alırken, üst seviyelerde baskıdan dolayı deformasyon görülebilmektedir. Gravite karotiyerin avantajı örselenmemiş örnek alınabilmesi iken, dezavantajı ise uzun karot alımının yapılamamasıdır. Piston karotiyer ile örnek almanın avantajı metrelerce sedimana ulaşabilmekken, dezavantajı ise üst seviyelerin deforme olmasıdır. Bu nedenle tatlı su ve sodalı göllerde çalışırken, aynı lokasyondan bir gravite bir de piston karotiyer ile örnek alımı gerekmektedir. Böylelikle piston karotiyer ile örnek alırken, üst seviyelerde meydana gelmiş olan bozulmuş çökel istifi, gravite karotiyer ile aldığımız örnekte görme şansı olacaktır.

Örnek alınacak birim eğer yol yarması, akarsu aşındırması ile ortaya çıkmış bir yüzlek veya ticari amaç ile işletilen bir ocak ise örnek alımına başlamadan önce kirliliği yüzey bir spatula yardımıyla temizlenmelidir. Bazen, istif onlarca metre uzunlukta bir çökel olabilir. Bu durumda, ilk etapta,

çökellerden litolojik değişimin gözlemlendiği noktalarda, istifi temsil edecek birkaç seviyeden örnek alımı yapılarak laboratuvarda hazırlanmalı ve palinomorf içeriği araştırılmalıdır. Eğer sayım yapılacak düzeyde palinomorf konsantrasyonu var ise, tekrar arazi çalışması yapılarak, bu sefer daha sık aralıklı (5-10 veya çok uzun istiflerde daha seyrek) örnekleme yapılabilir. Bazı durumlarda, istif litolojik ve sedimentolojik olarak çok uygun olsa dahi, palinomorf içermeyebilir. Bu nedenle, birkaç örnek üzerinde yapılacak ön inceleme, maddi ve manevi iş kaybını önleyerek yeni lokasyon bulabilmek üzere çalışma hızını aksatmayacaktır. Mostralarda çalışırken, eğer istif kalınlığı birkaç metre ise bir ekskavatör yardımıyla yüzey temizlenebilir (Şekil 1). Temizlenen yüzey belli aralıklar ile örneklenmektedir (Şekil 1). Örnekleme yapılırken, her seviyede örnek alımı için kullanılan spatula ve diğer malzemeler, örnekteki kontaminasyonu önlemek amacıyla mutlaka temizlenmeli ya da her seviye için başka malzemeler kullanılmalıdır.



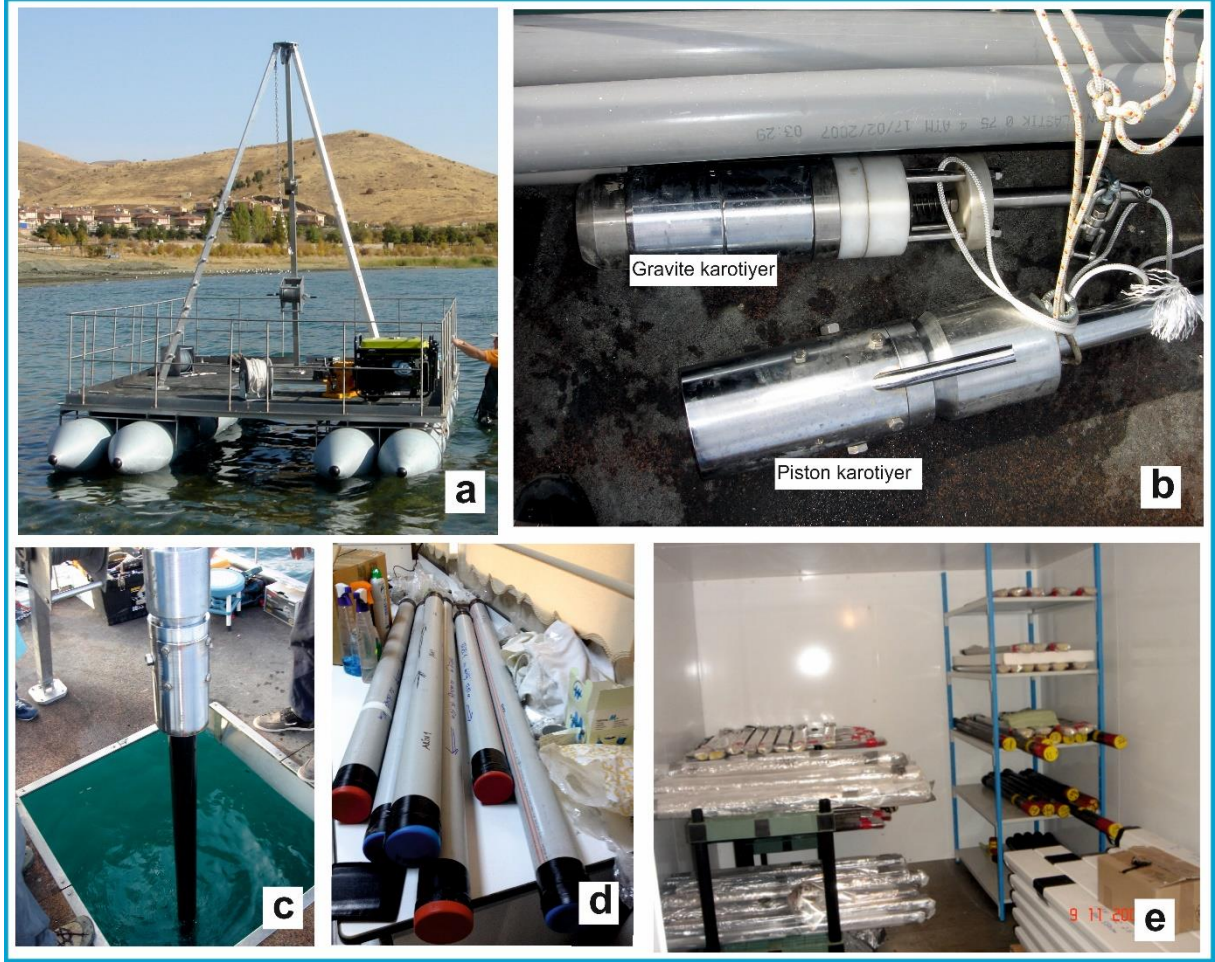
Şekil 1. a) Örnekleme yapılmamış, örtülü bir derin göl istifi, b) ve c) İstif üzerindeki döküntünün ekskavatör ile uzaklaştırılması, d) Palinolojik örnekleme yapılabilecek temiz yüzey ve detaylı olarak görülebilen, laminalı ritmik derin göl çökelleri, e) Belirli aralıklarla palinolojik inceleme yapmak üzere örneklenmiş istif.

Yüzlek vermemiş birimlerde, kara sondajlarından alınacak karot örnekleri üzerinde de palinolojik incelemeler yapılabilir. Bu gibi çalışmalarda seviyelerin birbirine karışmasını önlemek için baskı ile karot alımı gerçekleştirilmelidir. Palinolojik çalışmalarda önemli olan, örnek alımı sırasında, örnek alınan seviyeye dışarıdan herhangi bir karışma olmasını önleyecek şekilde örnekleme yapabilmektir. Bunun için el örneği alabilmek için geliştirilmiş birkaç metrelik el aletleri ve borular da kullanılabilir. Burada önemli olan çalışma amacına uygun özellik ve uzunlukta malzemeye erişebilecek doğru örnekleme ekipmanını seçmektir. Araştırmacı çalışılacak istif özelliklerine göre, en uygun örnekleme şeklini seçmelidir.

2.2.2. Göl tabanından örnek alma

Göllerde örnekleme yaparken, tekne, bot veya platform kullanılmalıdır (Şekil 2). Göl tabanlarından farklı uzunluklarda örnek almayı sağlayacak karotiyerler (gravite karotiyer, piston karotiyer) kullanılarak örnek alınabilir (Şekil 2). Gravite karotiyer ile örselenmemiş örnek almak mümkündür. Piston karotiyer ile örnek alırken, karotun en üst kısmında piston örnekleme sistemiyle kaynaklanan, örneğin üst seviyelerinin (1 m kadarlık kesimi) baskıdan dolayı karışması/örselenmesi söz

konusu olabilir. Bu nedenle, piston karotiyer ile örnek alırken, aynı lokasyondan bir de gravite karotiyer ile örnek alınmalıdır. Böylelikle, kesilen istifin örselenmemiş halini görmek ve hazırlanacak polen diyagramında hata payını ortadan kaldırmak mümkün olacaktır.



Şekil 2. a) Göl tabanı örnekleme için kullanılan platform b) Gravite ve piston karotiyer, c) Piston karotiyer ile alınan örnek, d) Göl tabanından alınmış karot örnekleri, e) Karot örneklerinin muhafaza edildiği soğuk oda.

2.3. Palinoloji laboratuvarının özellikleri

Çalışılacak palinoloji laboratuvarının, havalandırma sisteminin kaliteli ve laboratuvara polen taşınımını engelleyecek şekilde, dış ortam ile bağlantısının tamamen kesilmiş olduğu bir sistemde olmasına özen gösterilmelidir. Laboratuvarında palinolojik örnek hazırlanması için gerekli ekipman olarak, çeker ocak, kimyasal saklama dolabı, santrifüj, saf su cihazı, etüv, hassas terazi, sıcak su banyosu, ultrasonik su banyosu, soğuk hava deposu veya soğutucu dolap, cam malzeme saklama dolabı, atık toplama sistemi ve acil durumlar için göz ve vücut duşu sistemi bulunmalıdır. Laboratuvarında çalışmadan önce, araştırmacı laboratuvardaki tüm ekipman ve kimyasal malzeme ile ilgili olarak bilgilendirilmelidir. Olası bir kaza, kimyasal dökülmesi veya doğal afet (deprem, sel vs.) anında yapılması gerekenler, araştırmacıya sözlü olarak anlatılmalı ve yazılı olarak da laboratuvarın görülen bir yerine asılmalıdır. Ayrıca, laboratuvarın bulunduğu binadaki iş sağlığı ve güvenliği önlemleri laboratuvar çalışanına anlatılmalı ve acil durum planları incelenmelidir. Palinoloji laboratuvarında çalışırken hem polen taşınımını önlemek hem de kullanılan kimyasal malzemelerden korunmak amacıyla, kumaş laboratuvar önlüğü, kimyasal malzemeye dayanıklı önlük, eldiven, siperlik ve gözlük kullanılmalıdır. Eğer bir palinoloji laboratuvarı kurmayı planlıyorsanız bununla ilgili danışmanlık alınız. Eğer bir palinoloji laboratuvarında çalışacaksınız, acil durum planı ve güvenlik önlemleriyle ilgili detaylı bilgilendirme talep ediniz. Laboratuvar çalışması sırasında eksik veya bozuk ekipman ile

çalışmanız, geri dönüşümü olmayan meslek hastalıklarına yakalanmanıza sebep olabilir. Bu nedenle, öncelikli olarak güvenliğini sağlamaya çalışmak, araştırmacının bireysel olarak görevidir.

Palinoloji laboratuvarında çalışırken, açık ayakkabı veya terlik giymeyin, vücudu açıkta bırakacak veya takılma olasılığı olan kıyafetler tercih etmeyin. Saat, kolye, küpe ve yüzük gibi aksesuar kullanmayın. Eğer, palinoloji laboratuvarında çalışacaksınız ve üst veya alt solunum yolu hastalığı ve/veya atağı (astım, alerji atakları gibi) geçiriyorsanız çalışmaya ara veriniz ve tamamen düzeline kadar çalışmayınız. Eğer hamile iseniz veya hamile olma olasılığınız varsa laboratuvar çalışması yapmayınız. Kimyasal kokusu ve buharı fazla olan HF (Hidroflorik Asit) gibi kimyasallar ile çalışırken, kumaş önlük ve tek kullanımlık eldivenlerinizin üstüne koruyucu önlük, eldiven ve siperlik giyiniz (Şekil 3). Laboratuvarında çalışırken, kimyasallarla işlemler çeker ocak içerisinde yapılmalıdır. Bu şekilde araştırmacı, kimyasalın kokusu, buharı veya kanserojen olan malzemeden korunmuş olabilir.



Şekil 3. HF asit ile çalışırken kullanılması gerekli ekipman.

Laboratuvarında bulunan kimyasal maddelerin kullanım şekli ve reaksiyona girdiği malzemeler ile ilgili kullanım bilgileri ve tehlike uyarıları buldukları kimyasal dolaplarına asılmalıdır. Laboratuvarında örnek hazırlama sırasında, meydana gelmesi olası bir patlama, kimyasal taşması veya dökülmesi durumunda yapılması gerekenler ve acil müdahale şekli araştırmacıya anlatılmalıdır. Tüm önlemler alınmasına rağmen, meydana gelmesi olası bir laboratuvar kazası durumunda kişi yardım ulaşana kadar laboratuvarında ne yapması ve ne yapmaması ile ilgili olarak bilgilendirilmelidir. Araştırmacı, palinoloji laboratuvarında kimseye haber vermeden çalışmamalı ve çalışırken binada tek olmamalıdır.

Laboratuvar çalışmasının yapıldığı her gün sonunda, laboratuvarında çalışan kişi, laboratuvar sorumlusuna bilgi vermeli, uygun malzeme ile ve doğru şekilde, kullandığı tüm malzemeleri temizlemeli ve laboratuvarı temiz bırakmalıdır. Laboratuvarında kullanılan ekipman ve malzemeler, düzenli aralıklarla laboratuvar sorumlusu tarafından, örnek hazırlamaya uygunluğu açısından değerlendirilmelidir.

Laboratuvarında kullanılan kimyasal maddeler, örneklere eklendikten sonra dökülen kısımları, her biri ayrı depolanma kaplarında depolanarak, çalışılan kurum ve/veya şehirdeki atık yönetim politikalarına göre toplanarak doğaya verdiği zarar önlenmelidir. Bu bağlamda, kurumların atık yönetimi politikaları ve kendi bünyelerindeki laboratuvarlardaki atıkların toplanması ve depolanması ile ilgili detaylı bir çalışma yaparak, çevreye zararın önüne geçileceği bir sistem oluşturması mutlak bir gerekliliktir. Geçmiş iklimleri araştırmak için önemli bir parametre olan palinolojik incelemeler için kullanılan kimyasalların, gelecekteki iklim değişimlerine katkısı şüphesiz vardır. İlerleyen süreçte, bu konuda araştırma yapan kişilerin, laboratuvar prosedürlerinde kullanılan, insan sağlığına ve doğaya

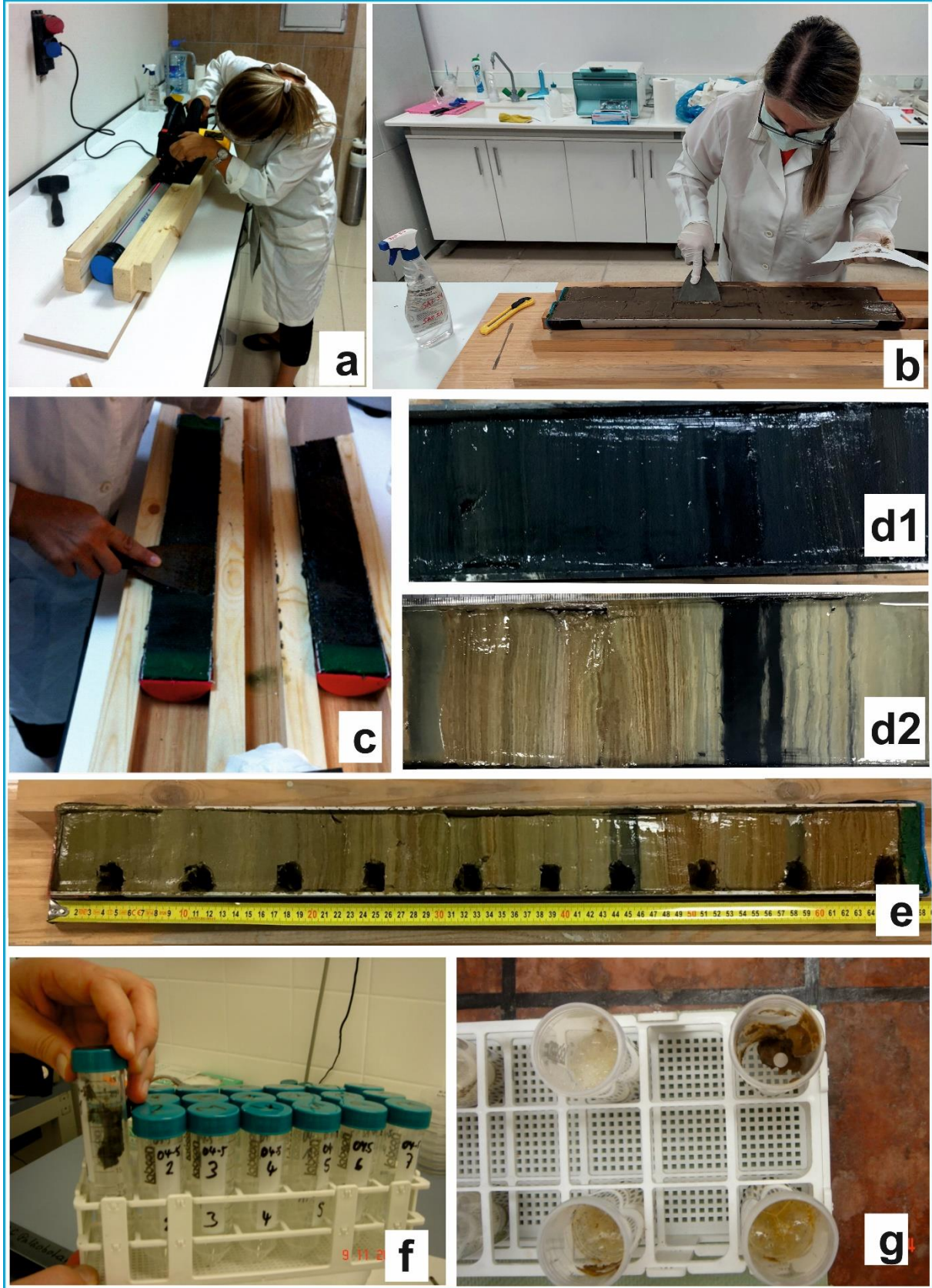
zararlı malzemeler yerine, alternatif malzemeler ile yeni ve zararsız yöntem geliştirme üzerine çalışması, hem zararlı atık miktarını azaltacak hem de meslek hastalıkları oluşması riskini en aza indirecektir.

2.4. Demineralizasyon ve asetoliz yöntemi ile palinolojik örnek hazırlama (Erdtman, 1934; Stockmarr, 1971; Faegri ve Iversen, 1989)

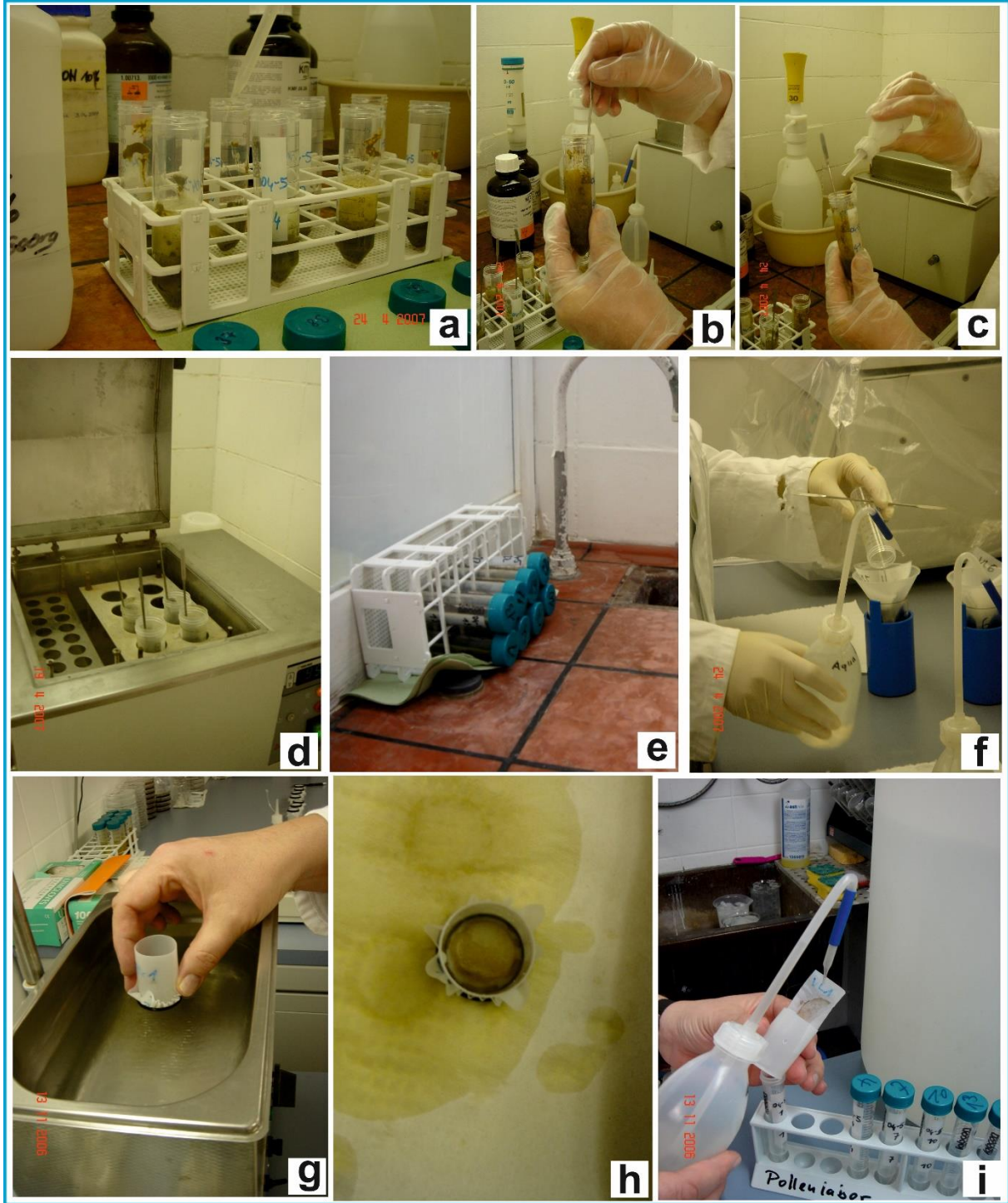
Karot örnekleri, ilk olarak uzunlamasına ikiye kesilerek, sediman yüzeyleri düzeltilmektedir (Şekil 4). Kesilen örnekler bir süre bekletilerek yüzeylerinin okside olması sağlanmalıdır. Bu sayede, karotların içerdiği çökellerin litolojik ve stratigrafik özelliklerinin daha net bir şekilde görünmesi sağlanacak ve sedimantasyon koşulları hakkında bilgi sahibi olunabilecektir.

Palinolojik inceleme yapmak üzere, karotlar 3-5 cm aralıklı olarak ve her seviyeden aynı miktarda olacak şekilde örneklenmektedir (Şekil 4). Yapılan örnekleme miktarı, çalışılan istifin içerdiği polen konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilir. Eğer polen konsantrasyonunu hiç bilmediğiniz bir örnek hazırlanacak ise 10-20 gr arasında örnek alınarak çalışılabilir. Göl çökellerinde çalışırken, bir spatula ile örnek alınmasını engelleyecek kadar akışkan çökelle karşılaşma olasılığı vardır. Bu durumda bir enjektör yardımı ile örnek alınması gerekebilir. Böyle bir durumda her seviyeden aynı miktarda örnek alınması gerekmektedir. Araştırmacı, palinolojik bir çalışma yapabilmek için gerekli olan örnek miktarına, birkaç seviyeden örnek hazırlayıp sayımını yaptıktan sonra karar verebilir.

Alınan örneklere, ilk olarak, polen konsantrasyonunu hesaplamak üzere *Lycopodium* spor tabletleri eklenmektedir (Stockmarr, 1971) (Şekil 4). Bu tabletler, içerisinde belli miktarda spor içeren palinolojik çalışmalar için özel olarak üretilmiş tabletlerdir. Bu işlemin ardından, örnekler sırasıyla, Hidroklorik Asit (HCl) (sıcak su banyosunda), Potasyum Hidroksit (KOH) (sıcak su banyosunda), Hidroflorik Asit (HF) (24-48 saat bekletilerek) ardından asetoliz sıvısı ile işleme tabi tutulmaktadır (Erdtman, 1934; Stockmarr, 1971; Faegri ve Iversen, 1989). Her işlem sonrası, örnekler santrifüjde çöktürülmekte ve ardından saf su ile yıkanmaktadır. Örneğin içerdiği karbonat ve silikat oranına bağlı olarak uygulanan kimyasalın çözeltideki değeri ve uygulanma sayısı artırılabilir. Örneğin karbonat içeriği az olan bir örnekte %10'luk HCl uygulaması yeterli olabileceken, yoğun karbonat içerikli örneklerde %37'lik HCl kullanılabilir. Bahsedilen bu aşamalarda kullanılan kimyasal maddelerin uygulanmasındaki amaç, örneklerin içerdiği karbonatları uzaklaştırmak (HCl), hümik maddeyi uzaklaştırmak (KOH), silikatları uzaklaştırmak (HF), çökel içerisindeki polen dışındaki yabancı selülozu, diğer selülozu uzaklaştırmak (asetoliz) ve polen elde etmektir. Bahsedilen bu işlemler, karbonatları, hümik asitleri, silikatları ve diğer selülozu uzaklaştırmak şeklinde uygulanmaktadır. Uygulanan kimyasallar soğuk ve sıcak uygulama şeklinde yapılmaktadır. KOH sıcak su banyosunda %10'luk bir çözelti hazırlanarak uygulanmalı ve polenlerin zarar görmemesi için süre konusunda dikkatli olunmalıdır. Polenler bazlara dayanıklı olmadığından KOH aşaması yapılırken polen kaybı yaşamamak için süre iyi ayarlanmalı ve ortalama 10-20 dakika aralığı göl çökelleri için uygun görülmektedir. HCl uygulaması ilk aşamada soğuk, KOH'den sonra sıcak su banyosunda olmak üzere iki farklı şekilde yapılabilir. HCl uygulaması sırasında aşırı köpürme olursa, örneğin taşıy dökülmesini önlemek için bir iki damla alkol eklenebilir (Şekil 5). HF soğuk ve 48 saat örnek asitte bekletilerek, ara ara çalkalayarak uygulanmalıdır (Şekil 5). Burada bahsedilen soğuk ve sıcak uygulamalarda, soğuk uygulama kimyasalın laboratuvar koşullarındaki sıcaklığını, sıcak uygulama ise sıcak su banyosunda 90 °C' den yüksek sıcaklıkları ifade etmektedir (Şekil 5).



Şekil 4. a) Karot örneklerinin kesilmesi, b-c) Karot yüzeyinin düzeltilmesi, d1) Yüzeyi düzeltilmiş, oksitlenmemiş örnek, d2) Yüzeyi düzeltilmiş ve oksitlenmiş örnek, e) Palinolojik olarak örneklenmiş karot örneği, f) İşlemlerin yapılacağı tüplere konmuş örnekler, g) *Lycopodium* spor tableti eklenmiş örnek.



Şekil 5. a) Örneklere HCl eklenmesi, b) Örneklere HF eklenmesi, c) HCl’de köpüren örneğe alkol eklenmesi, d) Sıcak su banyosunda KOH uygulaması, e) 48 saat HF’de bekleyen örnekler, f) KOH aşamasından sonra 200 mikron polyester elekten süzülen örnekler, g) 10 mikron polyester elekte, ultrasonik su banyosunda elenen örnekler, h) Eleme sonunda elde edilen polenler, i) İnceleme yapmak üzere tüplere alınan polenler.

2.5. Demineralizasyon ve ağır sıvı yöntemi ile palinolojik örnek hazırlama (Ediger, 1986)

Ediger (1986) yöntemine göre genel olarak sedimanlarda örnek hazırlarken, örnekler temizlenme, demineralizasyon ve oksidasyon aşamalarından geçirilerek hazırlanmaktadır. Bu yöntemde 2.4. bölümde anlatılan demineralizasyon işleminin karbonat ve silikatları uzaklaştırma aşaması aynı

şekilde uygulanmaktadır. Bu yöntem, belli yoğunlukta hazırlanan ağır sıvı solüsyonu ile organik malzemenin sedimandan ayrılması temeline dayanmaktadır. Ediger (1986) örnek hazırlama sırasında kil içeren sedimanların fiziksel ve kimyasal olarak istenmeyen durumlara neden olduğunu belirtmiştir. Yöntemin, bu çalışma kapsamında göl çökellerine uygulanan kısmi demineralizasyon ve ağır sıvı aşamalarıdır. Bu aşamalar için görseller HCl ve HF aşamalarında aynı olduğundan bu bölümde ayrıca belirtilmemiştir. Kullanılan kimyasallar ve derişimleri bu çalışma için %10'luk ve %37'lik olarak HCl aşaması için ve %40'luk olarak da HF aşaması için uygulanmıştır.

Ağır sıvı solüsyonunda bu çalışma kapsamında, $ZnCl_2$ ile hazırlanan ağır sıvı solüsyonu kullanılmıştır. HCl ve HF aşamalarında tam olarak temizlenmeyen mineraller ile organik veya inorganik jel benzeri kütleler bu aşamada sorun olabilmektedir (Ediger, 1986) (Şekil 6). Solüsyon hazırlarken dikkat edilmesi gereken nokta, solüsyonun içine HCl gibi bir elektrolit eklemektir (Ediger, 1986). Süspansiyondaki bazı parçacıklar kararlı bir şekilde birbirlerini itmelerine neden olan yükler taşırlar. HCl gibi bir elektrolit eklenirse, bunlar yapışır, agregalar oluşturur ve çökerler (Gray 1965). Ağır sıvı solüsyonu hazırlamak için kullanılan $ZnCl_2$ 'nin yoğunluğu 2.9'dur. Kitin-sporopolleninli palinomorfaların yoğunluğu ise 1.4 (Traverse, 1988). Bu yoğunluk farkı ile, yoğunluğu 1.4 olan palinomorf sedimandan ekstrakte edilerek ayrılmaktadır.

$ZnCl_2$ ile hazırlanan ağır sıvı solüsyonu sağlık açısından zararlı bir içeriğe sahiptir. Kanserojen bir madde olan bu kimyasal ile solüsyon uygulaması iyi izole edilmiş ve güvenli bir standartları belirlenmiş bir laboratuvar ortamında yapılmalıdır. Araştırmacı, bu solüsyon ile örnek hazırlarken, maske, eldiven, kumaş önlük, kimyasallara dayanıklı önlük ve kolçak kullanmalıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışma kapsamında anlatılan örnek hazırlama yöntemleri Arin Gölü (Ağır sıvı yöntemi ile 34 örnek), Nazik Gölü (Ağır sıvı yöntemi ile 24 örnek), Aygır Gölü (Ağır sıvı yöntemi ile 45 örnek) ve Erçek Gölü (Ağır sıvı yöntemi ile 35 örnek) ile Van Gölü'nün çevresindeki taraça çökellerine (Ağır sıvı yöntemi ile 150 örnek) uygulanmıştır. Farklı su kimyaları ve çökel içeriğine sahip olan istiflerde uygulanan bu yöntemlere göre, litolojik bulgular ve laboratuvar deneyimleri doğrultusunda, ağır sıvı (zenginleştirme) veya asit baz uygulamalarının bir kombinasyonu oluşturularak uygulanmış ve başarı elde edilmiştir.

Laboratuvar çalışmaları sırasında, kimyasal uygulama süreleri ve kimyasal uygulama sayıları değiştirilerek örnekler hazırlanmıştır.

Çalışılan istifler arasında, laboratuvar çalışması sırasında yapılan gözlemlere göre, Aygır Gölü karotları bol miktarda karbonat içermektedir. Bu göle ait örnekler hazırlanırken, HCl derişimi %10'dan %37'ye çıkarılmış ve bazı örnekler için bu aşama tekrarlanmıştır. Aygır Gölü karbonat yığışımının gölün yakın çevresindeki Adilcevaş kireçtaşlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde, Aygır Gölü örnekleri HF ile yoğun tepkime veren silikat oranlarına sahiptir. Yukarıda anlatılan örnek hazırlama prosedürü Aygır Gölü Örneklerinin içeriğine göre; HCl, HF ve ağır sıvı seperasyonu uygulanmak üzere düzenlenmiştir. Aygır Gölü çalışılan tüm göller içinde karbonat içeriği en yüksek olan çökelleri barındırmaktadır ve standart prosedürde %10 olan HCl derişimi bu göldeki örnekler için %37'ye çıkarılmıştır. Nazik gölü örneklerinin içerdiği karbonat miktarı tüm göller içerisinde en az olandır ve %10'luk HCl uygulaması tüm karbonatları uzaklaştırmak için yeterli olmuştur. Aygır Gölü ve Arin Gölü örneklerinde HCl içeriğinin temizlenebilmesi için bazen bu aşamanın tekrarlanması bazen de uygulanan çözeltilerdeki miktarının %10'dan %37 ye çıkarılması gerekmiştir. Benzer durum HF uygulaması için de geçerlidir. Silikat içeriği diğer göllere göre görece az olan Nazik Gölü gibi istiflerde 48 saat beklemeden sedimanın temizlendiği belirlenmiştir.

Nazik gölü örnekleri, masif bir litolojik görüntüdedir ve herhangi bir litolojik değişim içermemektedir. HCl ve HF uygulamalarına köpürme şeklinde reaksiyon vermeyen örneklerin bol miktarda tüycük görünümünde organik malzeme ve polen olmayan palinomorf (NonPollenPalynomorphs - NPP) içerdiği belirlenmiştir. Nazik gölü örneklerinde ağır sıvı solüsyonu ile polenleri ekstrakte etmek bu nedenle oldukça zahmetli olmuştur. Örnekte yoğunluğu polen ile aynı olan bol miktarda kil, algal kalıntı, fekal pellet, NPP ve bitki kalıntısı tespit edilmiştir. Bu durum polen örneklerinin geri kalan malzemedan ayrılması için sorun oluşturmuştur. Bu nedenle Nazik Gölü'ne ait örnekler temizlenirken ağır sıvı aşamasından sonra 10 mikron polyester elekten süzölmüştür. Süzme işlemleri ile örneklerin daha fazla temizlendiği tespit edilmiştir.

Erçek Gölü örnekleri, ritmik laminalı sediman içermektedir ve örneklerin bazı seviyelerde içerdiği karbonat miktarının arttığı belirlenmiştir. Örneklerin karbonatlardan temizlenmesi için %10'luk HCl kullanımı yeterli olmuştur. Örnekler HF ile 48 saatten az işleme tabii tutularak da temizlenmiştir. Ağır sıvı ile polen ekstraksiyonu bu gölün örneklerinde daha kolay olmuştur. Erçek Gölü örneklerinde tüycük görünümünde organik ve/veya inorganik malzeme (Şekil 6), bol miktarda algal kalıntı ve NPP tespit edilmiştir.

Arin Gölü örnekleri litolojik olarak ritmik laminalı sediman içermektedir. Karbonat içeriğini temizlemek için HCl ile işlem yapılırken örneklerin fazlaca reaksiyon verdiği bazı seviyelerde örneklerin hazırlandığı tüplerden taşıdığı gözlenmiştir. Ancak yine de %10'luk HCl kullanımı, karbonatların temizlenmesi için yeterli olmuştur. KOH %10'luk çözeltide ve maksimum 20 dakika olacak şekilde uygulanmıştır. HF aşamasında örnekler 48 saat bekletilmeden de, reaksiyon sonlanınca yıkanmış ve mineral kalıntısı gözlenmemiştir. Ağır sıvı işleminde, yoğunluğu polenlere yakın olan malzeme bol olarak bulunmaktadır. Bitki kalıntısı, algal kalıntılar, NPP gibi polen olmayan malzeme ve organik-inorganik tüycük görünümünde maddeler örneklerde bol olarak bulunmaktadır.

Van Gölü taraçalarından (Yumrupepe, Bardağı, Gevaş ve Tatvan) alınan ritmik laminalı derin göl çökellerine ait örnekler ağır sıvı yöntemi ile hazırlanmış ancak bu dört lokasyonda da herhangi bir organik içeriğe rastlanmamıştır. Taraça örnekleri de göl çökelleri gibi killi-siltli sediman içermektedir ancak içerisinde herhangi bir organik ize rastlanmamıştır. Bu taraçalarda olduğu gibi, organik malzemenin fosilleşmediği ya da az olarak bulunduğu istiflerde çalışırken, KOH aşamasının atlanması önerilmektedir.



Şekil 6. Erçek Gölü, ağır sıvı ile hazırlanmış örnekteki *Juglans regia* polenin etrafındaki topaklanma.

Ediger (1986)'in da bahsettiği gibi, örneklerde yoğunluğu az olan organik ve inorganik malzemenin bolluğu, polen ekstraksiyon işlemini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle bu malzemelerin bol olarak bulunduğu örneklerde, bu malzemeyi örnekten uzaklaştırmak için bazı örneklerde 10 mikron polyester elekten süzme işlemi yapılmıştır. Eğer örneklerde, çıplak gözle görünecek kadar belirgin bir tane boyu değişimi yoksa ya da örnekler ilk aşamada HCl ile işleme tabii tutulduktan sonra dibe çöken

görece iri boyutlu bir malzeme içermiyorsa, bu gibi örneklerin son aşamada 10 mikron elekten geçirilerek temizlenebilir olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalara göre organik malzemece zengin örnekler KOH ile mutlaka temizlenmelidir. Polen konsantrasyonunun düşük olduğu ve organik malzemece zayıf örneklerin KOH aşaması atlanabilir sonucuna varılmıştır.

HF aşaması tüm örnekler için aynı sürede uygulanmamıştır. 48 saate kadar süren uygulamalarla veya tekrarlanan HF aşamalarında büyük oranda malzeme temizlendiği belirlenmiştir. Ancak daha kısa süreli HF uygulaması yapılarak ve ardından ağır sıvı uygulanarak örneklerden yine büyük oranda silikatları uzaklaştırmak mümkün olmuştur.

Örnekler hazırlanırken karşılaşılan en büyük sorun Aygır Gölü örneklerinin karbonat miktarı ve ağır sıvı uygulaması sırasında, diğer göllerdeki bazı örneklerde hafif yoğunlukta organik ve inorganik malzemenin bolluğu olarak belirlenmiştir. Bunlardan yola çıkarak, bir çökel istifte çalışırken, karbonat içeriğine göre uygulanacak HCl miktarı, işlemin tekrarı ve kimyasalın %10'luk derişimden %37'liğe artırılabilceği belirlenmiştir. KOH uygulamasının düşük derişimlerle başlayarak uygulanması ve araştırmacı tarafından gerek görüldüğü taktirde %10'a kadar çıkarılabilceği belirlenmiştir. KOH uygulaması yapmadan önce, sediman içerisindeki polen taksonların kontrol edilmesi, *Juniperus* veya *Populus* gibi ince ekzinli polenlerin bol olması durumunda, bu aşamada süre ve derişimin dikkatli bir şekilde ayarlanması önerilmektedir. KOH uygulaması sırasında, sürenin ve derişimin fazla olması polen içeriğine zarar vererek, bazı polenlerin tamamen erimesine ve örnekte yok olmasına neden olabilir.

4. Sonuç

Laboratuvarda çalışmaya başlamadan önce, laboratuvarın gerekli güvenlik donanımına sahip olduğundan emin olunması gerekmektedir. Laboratuvarda çalışan araştırmacıya, laboratuvardaki tüm ekipman ve prosedür ile ilgili bilgi verilmelidir. Kimyasal malzemeler ve riskleri anlatılmalı ve olası bir kaza durumunda yapılması gerekenler ile ilgili bilgi verilmelidir. Araştırmacı fiziksel olarak herhangi bir rahatsızlığa sahip olduğunda, laboratuvarda çalışmamalıdır. Kişisel koruyucu önlemleri almak araştırmacının kendi sorumluluğundadır. Palinoloji laboratuvarında uzun süreli ve koruyucu ekipman kullanmadan çalışmak kimyasal maddelerin sebep olduğu meslek hastalıklarına yakalanma olasılığını arttırabilir. Bu nedenle laboratuvar sorumlusu çalışanları bu konuda uyarmalı ve bilgilendirmelidir.

Göl çökellerinde çalışırken, palinolojik örnek hazırlarken örnek içeriğini tam olarak görebilmek için, ilk aşamada KOH kullanmadan, HCl ve HF uygulamaları ve ağır sıvı ile örnek hazırlanmasının, örneklerin temizlenme durumunun ve bu aşamalarla elde edilen malzeme içeriğindeki palinomorf çeşitliliğinin belirlenmesi açısından uygun olduğu belirlenmiştir. Çalışılan istifte litolojik değişimin gözlemlendiği her seviye için, bu yöntemin uygulanması önerilmektedir. Karbonat içeriği bol olan örneklerde %10'luk HCl uygulaması ilk aşamada sıcak HF'den sonra soğuk olmak üzere iki kez uygulanabilir. HF araştırmacının gerek gördüğü durumlarda kırk sekiz saatte bir kez veya reaksiyon bitene kadar beklemek üzere iki saat olmak üzere uygulanabilir. KOH aşamasında kullanılacak çözelti derişimi için %3-5'lik çözelti ve 10 dakika uygulama süresi ile başlamak ince ekzinli polenlerin zarar görmemesi için önerilmektedir. Araştırmacı tarafından gerek görülürse, daha yüksek miktarda KOH içeren bir çözelti ve daha uzun süreli uygulama yapılabilir. Örneklerin bol miktarda alg ve bitki parçası içermesi (polen olmayan palinomorf) durumunda, örnekler KOH veya HF aşamalarından sonra örneğin içerdiği palinomorf ve mineral içeriğine göre 200 veya 250 mikron eleklerden geçirilebilir. Eğer örnekler Nazik Gölü örnekleri gibi litolojik bir değişim göstermiyor veya farklı boyutta malzeme içeriği yoksa süzme işlemi aşaması atlanabilir. Ağır sıvı ile palinomorfı ekstrakte ederken, düşük devirde ve kısa sürede faz ayırımı yapmanın palinomorf kaybı yaşamamak için daha elverişli olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, palinolojik araştırma yapmak üzere yer seçimi, örnek alımı ve istife en uygun örnek hazırlama yönteminin farklılık gösterebileceği belirlenmiştir. Standart örnek hazırlama yöntemleri, çalışılan istifin karbonat, silikat, algal kalıntılar, kil miktarı, fekal pellet ve organik ve inorganik ultra küçük malzeme miktarına bağlı olarak çalışılan istife göre uyarlanmalıdır.

Sonuç olarak, istifteki çökelin karbonat içeriğine göre uygulanacak HCl miktarı, işlemin tekrarı ve kimyasalın %10'luk derişimden %37'liğe artırılabilceği belirlenmiştir. KOH uygulamasının düşük derişimlerle başlayarak uygulanması ve araştırmacı tarafından gerek görüldüğü taktirde %10'a kadar çıkarılabilceği belirlenmiştir. KOH uygulaması yapmadan önce, sediman içerisindeki polen taksonların kontrol edilmesi, *Juniperus* veya *Populus* gibi ince ekzinli polenlerin bol olması durumunda, bu

aşamada süre ve derişimin dikkatli bir şekilde ayarlanması önerilmektedir. KOH uygulaması sırasında, sürenin ve derişimin fazla olması polen içeriğine zarar vererek, bazı polenlerin tamamen erimesine ve örnekte yok olmasına neden olabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimi tarafından 2014-MİM-B075 projesi tarafından desteklenmiştir. Örnek hazırlama işlemleri sırasında yardımlarından dolayı Banu Öner'e, arazi çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Serkan Üner'e, teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

- Ediger, V. Ş. (1986). Sieving techniques in palynological sample processing with special reference to the MRA system. *Micropaleontolog*, 32(3), 256-270.
- Erdtman, G. (1934). Über die Verwendung Essigsäurehydrat bei Pollenuntersuchungen. *Svensk Botanisk Tidskrift*. 28, 354-358.
- Erdtman G. (1936). New methods in pollen analysis. *Svensk Botanisk Tidskrift*. 30, 154-164.
- Erdtman, G. (1943). *An Introduction to Pollen Analysis*. Waltham, Massachusetts, Chronica Botanica Company.
- Fægri, K., & Iversen, J. (1989). *Textbook of Pollen Analysis*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Funkhouser, J. W., & Evitt, W. R. (1959). Preparation techniques for acid-insoluble microfossils. *Micropaleontology*, 5, 369-375.
- Gray, J. (1965). Part III. Techniques in palynology (coordinator). pp 469-706: In; B. Kummel and D. Raup (eds). *Handbook of Paleontological Techniques*. W. H. Freeman and Co. San Francisco.
- Herngreen. G. F. W. (1983). Palynological preparation techniques. *Norwegian Petroleum Directorate-Bulletin 2(Oljedirektoratet)*, 13-34.
- Stockmarr, J. (1971). Tablets with spores used in absolute pollen analysis, *Pollen et Spores*, 13, 615-621.
- Traverse, A. (1988). *Paleopalynology*. Unwin Hyman, London.
- Urban, J. B. (1961). Concentration of palynological fossils by heavyliquid flotation. *Oklahoma Geology Notes*, 21, 191-193.
- Wodehouse, R. P. (1935). *Pollen Grains. Their Structure, Identification and Significance in Science and Medicine*. New York and London, McGraw-Hill Book Company.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Moralli Deresi Sisteminin Akarsu-Göl Çökellerindeki Ağır Metallerin Ekolojik ve Çevresel Risk Değerlendirmesi, Tuşba, Van, Türkiye

Gül ŞEN*¹, Türker YAKUPOĞLU²

^{1,2} Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye
Gül ŞEN, ORCID No: 0000-0002-9729-242X, Türker YAKUPOĞLU, ORCID No: 0000-0001-8811-9660

*Sorumlu yazar e-posta: gul.sen@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 17.01.2022
Kabul: 18.02.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1058884

Anahtar Kelimeler

Moralli deresi sistemi,
Akarsu-göl tortulları,
Ağır metal kirliliği

Öz: Bu çalışmada, Van Gölü doğusunda yer alan Moralli Deresi sistemi akarsu-göl tortullarındaki ağır metallerin alansal değişkenliği, kirlilik düzeyi ve kirlilik kaynaklarının kapsamlı bir değerlendirmesi ile ağır metal konsantrasyonu-tortul tane boyu arasındaki ilişkinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için ICP-OES (iCAP6300 Duo Thermo) cihazıyla jeokimyasal analiz yapılmıştır. Elde edilen jeokimyasal veriler kullanılarak hesaplanan kirlilik indisleri Se ve Zn ağır metalleri için “çok yüksek düzeyde kirlenme”, Ni ağır metali için “orta-şiddetli düzeyde kirlenme” ve diğer ağır metaller için “düşük düzeyde kirlenme” olduğunu göstermiştir. Yapılan jeokimyasal ve sedimanter analizler, tortul tane boyu ve ağır metal konsantrasyonu arasında ters orantılı ve doğrusal olmayan bir ilişkinin varlığını ve bu sonucun antropojenik etkilerden kaynaklandığını göstermektedir.

Ecological and Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in Fluvio-Lacustrine Sediments of the Moralli Stream System, Tuşba, Van, Turkey

Article Info

Received: 17.01.2022
Accepted: 18.02.2022
Online April 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1058884

Keywords

Moralli stream system,
Fluvio-lacustrine sediments,
Heavy metal contamination

This study aimed to determine the relationship between heavy metal concentration and sediment particle size, with a comprehensive evaluation of the spatial variability, contamination level, and source of heavy metal contamination in the fluvio-lacustrine sediments of the Moralli Stream system, which is located in the east of Van Lake. In order to determine the heavy metal concentrations, geochemical analysis was performed with the ICP-OES (iCAP6300 Duo Thermo) device. The contamination indices, which were calculated by using the obtained geochemical data, showed “very high contamination” for Se and Zn heavy metals, “moderate-severe contamination” for Ni heavy metals and “low contamination” for other heavy metals. Geochemical and sedimentary analyses show an inversely proportional and non-linear relationship between sediment grain size and heavy metal concentration, which is due to anthropogenic effects.

*Bu makale birinci yazarın yüksek lisans tezinden (Şen, 2015) yararlanılarak yazılmıştır.

1. Giriş

Ağır metaller, akarsu yatağındaki temel kayaçların kimyasal olarak bozunmasıyla, akarsu yatağına drenaj alanından eklenen akışlarla ve kentsel ve endüstriyel atık suların akarsulara boşaltılmasıyla akarsulara karışmaktadır. Akarsulara boşaltılan ağır metaller de dahil olmak üzere çeşitli kirlilik kaynaklarının depolandığı akarsu tortuları, su kirliliği için önemli bir çevresel gösterge olarak kabul edilmektedir (Kördel ve ark., 1997; Tam & Wong, 2000; Casas ve ark., 2003; Singh ve ark., 2005; Chabukdhara & Nema, 2012). Bu sebeple akarsu tortuları, kirlilik kaynağını tespit etmek ve kirleticileri takip etmek için kullanılmaktadır (Soares ve ark., 1999). Ekosistemde artarak devam eden ağır metal kirliliği gerek insan sağlığına gerekse de doğaya zarar verecek ölçüde zehirli etkiye sahip olduğundan akarsu tortullarındaki ağır metal kirliliğinin tespiti ve takibi için birçok bilimsel çalışma yürütülmüştür. Örneğin, Amazon Nehri (Bouchez ve ark., 2011), Ankara Çayı (Özkan, 2016), Ave Nehri (Soares ve ark., 1999), Brisbane Nehri (Duodu ve ark., 2016), Dicle Nehri (Varol, 2011), Fırat Nehri (Salah ve ark., 2012), Gomti Nehri (Singh ve ark., 2005), Hindon Nehri (Chabukdhara & Nema, 2012), Lambro Nehri (Bettinetti ve ark., 2003), Mississippi Nehri (White & Tittebaum, 1985), Nil Nehri ve Nil Deltası (El-Bouraie ve ark., 2010; Goher ve ark., 2021), Yamura Nehri (Kaushik ve ark., 2009), Yangtze Nehri (Zhang ve ark., 2009) ve Zarrin-Gol Nehri (Malvandi, 2017) sistemlerindeki tortularda ağır metal kirliliği üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bununla birlikte insan ve çevre için endişe uyandırıcı ölçüde yükselen ağır metal salınımını kısıtlamak, kontrol altına almak ve takip etmek amacıyla çeşitli programlar ve yasal düzenlemeler uygulamaya konulmuştur (Laidlaw & Taylor, 2011)

Literatürdeki çalışmalar, doğal ve antropojenik süreçlerin heterojenliğine bağlı olarak, toprak kirliliğine sebep olan ağır metal (loid) elementlerin oldukça çeşitli olduğunu doğrulamaktadır (Sodango ve ark., 2021). Topraktaki ağır metal kirliliğine ve çeşitliliğine sebep olan doğal faktörler arasında volkanik patlamalar, minerallerin alterasyonu, pedojenik süreçler, iklimsel değişiklikler, bitki örtüsü ve toprak ana materyalleri yer almaktadır (Yu ve ark., 2014). Örneğin, Li ve ark. (2013) çalışmasında, Cr ve Mn konsantrasyonlarının pedojenik süreçlerle ilişkili olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, madencilik, gübreleme, zirai kimyasal uygulama, kanalizasyon sulama, çamur uygulaması, fosil yakıtların yanması, trafik ve endüstriyel emisyonlar, evsel emisyonlar gibi antropojenik faaliyetler toprağa ağır metallerin (metalooidlerin) salınımını arttırmakta önemli rol oynamaktadır (Vinha ve ark., 2018; Cabral Pinto ve ark., 2019).

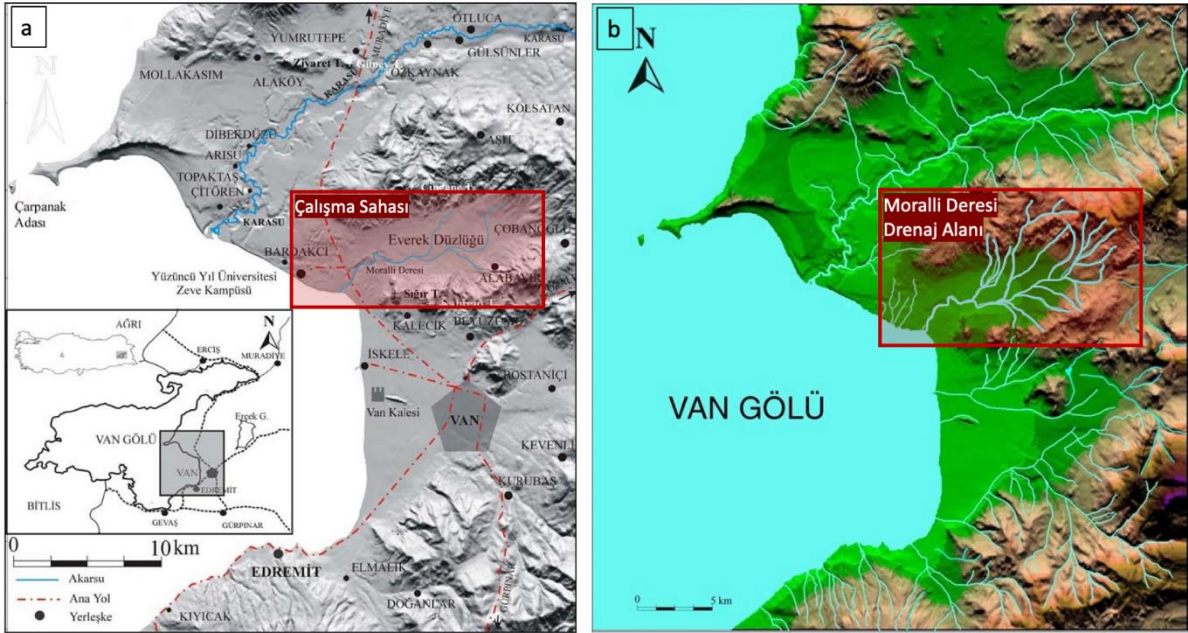
Toprak kirliliğine sebep olan ağır metaller, su, hava, besin, iklim, insan sağlığı ve tüm ekosistemi etkileyen en büyük çevresel tehditlerden biridir (Ferreira ve ark., 2018). Antropojenik faaliyetler sonucu yoğun kentleşme ve sanayileşmenin görüldüğü büyük şehirlerde yeni yaşam alanları yaratmak için artan arazi kullanımına bağlı olarak toprak kirliliğinin arttığı belirlenmiştir (Zhao ve ark., 2014). Hızlı şehirleşme ve sanayileşme sonucu artan antropojenik faaliyetlerin, ağır metal elementlerin toprak ve su sistemine geçişini tetiklediği düşünülmektedir. Günümüzde nüfusun büyük bir bölümünün şehirlerde yaşaması nedeniyle, özellikle yerleşim merkezi alanında bulunan akarsuların su ve tortullarındaki ağır metal(loid) elementlerinin kaynaklarının belirlenmesi ve alansal dağılımının değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Kentsel yerleşim alanı içinde bulunan Moralli Deresi sistemine ait akarsu-göl tortullarındaki ağır metallerin (metalooidlerin) alansal dağılımının ve kaynağının belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen veriler ile gerek kentsel arazi kullanımı ve buna bağlı antropojenik süreçlerin, gerekse litolojiye bağlı doğal süreçlerin kapsamlı bir değerlendirmesi yapılarak, çalışma alanında toprak izleme ve uygun yönetim stratejileri önermek için yeni bilgilerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Moralli Deresi'nin Van Gölü ile birleştiği konum göz önüne alındığında, bu çalışmanın sonuçlarının akarsu-göl ekosisteminin izlenmesi için de bilgi sağlayacağı düşünülmüştür.

Bu çalışmada, seçilen ağır metallerin alansal değişkenliği, kirlilik düzeyi ve kirlilik kaynaklarının kapsamlı bir değerlendirmesi ile ağır metal-tortul tane boyu arasındaki ilişkinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Çalışma sonuçlarının, özellikle çalışma alanında ve genel olarak benzer akarsu-göl depolanma ortamlarında gelecekteki ağır metal konsantrasyonlarının akarsu-göl tortullarında izleme ve toprağın sürdürülebilir yönetimi için kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamındaki Moralli Deresi sistemi, Van Gölü doğusunda, Van ili K50-c4 paftası içerisinde, yaklaşık 30 km²'lik bir alanı kapsamaktadır. Van il merkezinin kuzeybatısında bulunan çalışma alanı, il merkezine yaklaşık 8 km uzaklıktadır. Doğuda Çobanoğlu Köyü, batıda Van Gölü, kuzeyde Bardakçı Köyü ve güneyde Kalecik Köyü çalışma alanının sınırlarını teşkil etmektedir (Şekil 1.a). Çalışma kapsamındaki Moralli Deresi yaklaşık olarak 10.5 km uzunluğunda olup, drenaj alanında

bulunan Beyaztaş, Tekmal, Osmangöl ve Katar dereleriyle Everek düzlüğünün orta kesimlerinde birleşmektedir. Akış aşağı batı yönünde ilerleyen Moralli Deresi, Kurudere ile Sığır Tepenin kuzeyinden doğan kaynaklarla birleşerek Van Gölü'ne dökülmektedir (Şen, 2015). Çalışma alanı ve yakın çevresinde bulunan akarsuların drenaj ağı haritası (Şekil 1b)'de gösterilmektedir.

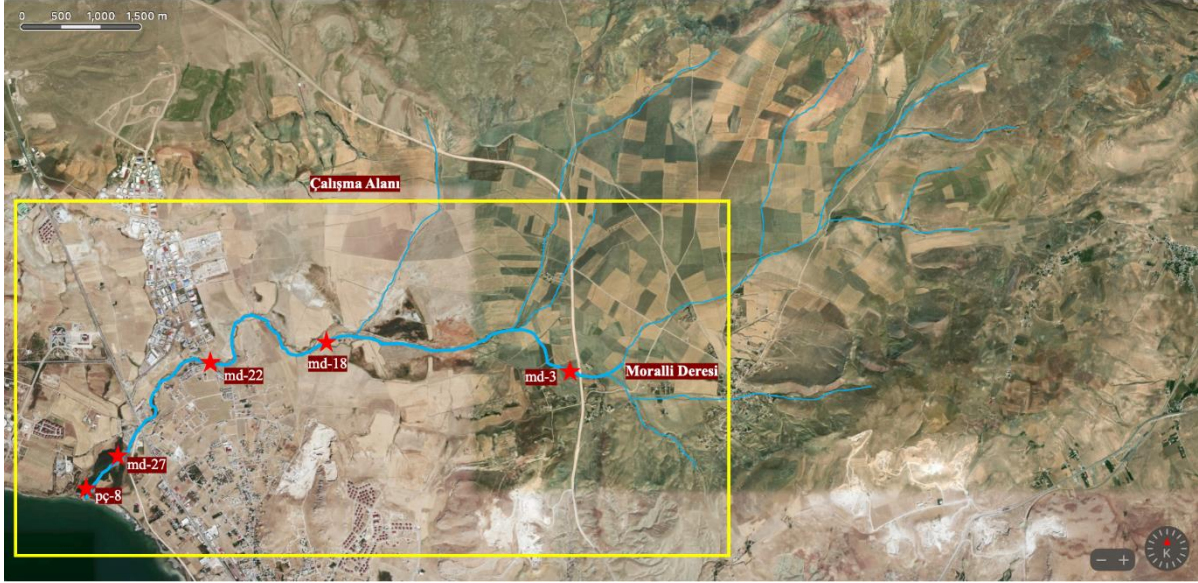
Çalışma alanındaki kayaların jeokimyasal içerikleri akarsu-göl ortamında çökelmiş tortullardaki ağır metal konsantrasyonlarının değerlendirilmesinde önem taşımaktadır. Bu nedenle çalışma alanında bulunan jeolojik birimler araştırılmış, tortullardaki ağır metal konsantrasyonunu zenginleştirebilecek potansiyeldeki kayalar belirlenmiştir. Çalışma alanının yakın çevresinde ofiyolitik, metamorfik, volkanik ve sedimanter kayalar yüzeylenmektedir. Geç Paleozoyik-Eosen yaşlı kayaç birimleri genellikle tektonik dilimlerde mostra vermekte ve bölgede karmaşık bir yapı oluşturmaktadır. Bölgedeki en yaşlı birim Şenel ve ark. (1984) tarafından tanımlanan Bakışık karmaşığı olarak adlandırılmış olan ofiyolitik melanj ve olistostromdur. Üst Kretase yaşlı Bakışık karmaşığı metamorfik kayalardan serpantin, harzburjit, mermer, volkanik kayalardan dunit, gabro, sedimanter kayalardan ise radyolarit, çört, şeyl, kireçtaşı, dolomit, kumtaşı, kiltası gibi kayaç türlerini kapsamaktadır (Sümengen, 2008). Ayrıca bölgede Paleojen, Neojen ve Kuvaterner yaşlı formasyonlar bulunmakta ve bu formasyonlar denizel ve karasal ortamları yansıtan karbonatlı ve kırıntılı sedimanter kayalardan oluşmaktadır.



Şekil 1. a) Çalışma alanına ait yer bulduru haritası, b) Moralli Deresi drenaj alanı.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışma materyali, Moralli Deresi'nin kaynak noktasından başlanarak sistematik şekilde derenin pekişmemiş yüzey tortullarından ve Moralli Deresi'nin Van Gölü'ne döküldüğü kıyı alanındaki pekişmemiş kıyı tortullarından alınan toplam 5 adet 2 kg ağırlığındaki numunedir. Örneklemenin yapıldığı noktalar Google Map' ten alınan uydu görüntüsü üzerine işlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Moralli Deresi' ne ait akarsu-göl tortul numunelerinin alındığı noktaları gösteren Google Map haritası.

Tortul numuneleri öncelikle oda sıcaklığında kurutulmuştur ve elek analizine tabi tutularak tortulların tane boyu dağılımları belirlenmiştir. Bu işlemden sonra numuneler homojen şekilde karıştırılmıştır. Her biri homojen olarak karıştırılmış numunelerden 1 gram alınarak ağır metal analizine hazırlanmak üzere balon tüplere konulmuştur. Daha sonra hidroflorik, nitrik, sülfürik ve perklorik asitlerin karışımından elde edilen çözeltiden 5 ml alınarak içinde örnek bulunan balon tüplere ilave edilmiştir. Örnekler yaş yakma yöntemine uygun olarak 120 °C sıcaklıkta ocak üzerinde bir gün süre ile bekletilmiştir. Daha sonra numuneler 42 numaralı filtre kağıtlarından süzülerek çözeltiden ayrılmış ve elde edilen çözelti 100 ml'ye tamamlanmıştır. Çözelti halindeki örnekler ICP-OES cihazı kullanılarak jeokimyasal analiz yapılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan ICP-OES (iCAP6300 Duo Thermo) cihazıyla multi-element ICP QC standart solüsyonu kullanılarak sedimanlardaki ağır metal içerikleri ve miktarları tayin edilmiştir.

Akarsu ve göl tortullarındaki ağır metallerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi amacıyla analiz sonucu elde edilen jeokimyasal veriler kullanılarak beş adet kirlilik indisi hesaplanmıştır. Bunlar, kirlilik faktörü (CF), kirlilik yükü indisi (PLI), jeo-birikim indisi (Igeo), zenginleştirme faktörü (EF) ve potansiyel ekolojik risk indisi (PERI)'dir.

2.1. Kirlilik faktörü (CF)

Tortuldaki her bir metal değerinin, başlangıç konsantrasyonuna veya arka plan değerlerine bölünmesiyle kirlilik faktörü elde edilmektedir (Eşitlik 1) (Hakanson, 1980). Kullanılan arka plan değerleri sırasıyla Co için 68.0, Cr için 90.0, Cu için 50, Fe için 47.200.0, Mn için 850.0, Pb için 70, Se için 0.6, Zn için 13.0 ve Ni için 95.0 ppm' dir (Hakanson, 1980; Malvandi, 2017). CF değerleri Hakanson (1980) 'e göre $CF < 1$ ise düşük kirlenme; $1 < CF < 3$ ise orta düzeyde kirlenme; $3 < CF < 6$ ise önemli düzeyde kirlenme ve $CF > 6$ ise çok yüksek kirlenme düzeyi olarak yorumlanmıştır.

$$CF = \frac{C_{\text{ağır metal}}}{C_{\text{arka plan değeri}}} \quad (1)$$

2.2. Kirlilik yükü indisi (PLI)

Ağır metal kirliliği seviyelerini değerlendirmek amacıyla kullanılan kirlilik yükü indisi (PLI), ağır metal ortalamalarının karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Tüm örnekleme sahası için kirlilik yükü indisi (PLI), n adet metal için hesaplanmış kirlilik faktörlerinin (CF) çarpımının, n kökü alınarak elde edilmektedir (Eşitlik 2) (Tomlinson ve ark., 1980; Bentum ve ark., 2011; Rabee ve ark., 2011). Bu

bağlamda PLI için oluşturulan standart değerler $1 < PLI$ iken kirlilik olduğunu, $PLI < 1$ iken kirlilik olmadığını ifade etmektedir (Tomlinson ve ark., 1980; Maanan ve ark., 2015).

$$PLI = \sqrt[n]{(CF1 * CF2 * CF3 * \dots * CFn)} \quad (2)$$

2.3. Jeo-birikim indisi (Igeo)

İlk olarak Muller (1969) tarafından tanımlanan jeo-birikim indisi, çevresel kirlilik durumunun, metallerin arka plan değerleri (kirlenmemiş referans metal değeri) ile karşılaştırılmasına dayanarak belirlenmesidir. Jeo-birikim indisi (Igeo) aşağıdaki eşitlik (3) kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$Igeo = \frac{\log_2(Cn)}{1.5 (Bn)} \quad (3)$$

Jeo-birikim indisi formülündeki Cn, tortul numunelerindeki elementlerin içeriğini, Bn ise aynı elementler için jeokimyasal arka plan değerlerini temsil etmektedir. Bu indisin hesaplanmasında kullanılan arka plan değerleri, kirlilik faktörü (CF) indisinin hesaplanmasında kullanılan arka plan değerleriyle aynıdır. Formülde 1.5 olarak verilen katsayı, litolojik değişiklikler nedeniyle arka plan matrisinin düzeltme faktörüdür. Jeo-birikim indisi yedi sınıfa ayrılmıştır (Boszke ve ark., 2004; Varol, 2011) ve bu sınıflar; Sınıf 0 (pratik olarak kirlenmemiş): $Igeo \leq 0$; Sınıf 1 (kirlenmemiş ile orta derecede kirlilik): $0 < Igeo < 1$; Sınıf 2 (orta derecede kirlilik): $1 < Igeo < 2$; Sınıf 3 (orta ile yoğun kirlilik): $2 < Igeo < 3$; Sınıf 4 (ağır kirlilik): $3 < Igeo < 4$; Sınıf 5 (ağır ile aşırı kirlilik): $4 < Igeo < 5$; Sınıf 6 (aşırı kirlilik): $5 < Igeo$ şeklinde sıralanmaktadır.

2.4. Zenginleştirme faktörü (EF)

Antropojenik faaliyetlerden kaynaklanan ağır metal kirliliğinin derecesini yansıtan yararlı bir gösterge olan zenginleşme faktörü (EF), aşağıdaki eşitlik (4) kullanılarak hesaplanır (Brady, 1984; Gonzalez ve ark., 2000):

$$EF = \frac{\left(\frac{Metal}{Fe}\right)_{Numune}}{\left(\frac{Metal}{Fe}\right)_{Arka Plan Değeri}} \quad (4)$$

Bu çalışmada, jeokimyasal normalizasyon için referans element olarak demir (Fe) kullanılmıştır. EF değerlerinin yorumlanma kriterleri aşağıdaki gibidir:

$EF < 1$ kirlilik olmadığını; $1 < EF < 3$ az kirlilik; $3 < EF < 5$ orta düzeyde kirlilik; $5 < EF < 10$ orta şiddetli kirlilik; $10 < EF < 25$ şiddetli kirlilik; $25 < EF < 50$ çok şiddetli kirlilik ve $EF > 50$ son derece şiddetli kirlilik olduğunu göstermektedir (Çevik ve ark., 2009; Sakan ve ark., 2009; Ghrefat ve ark., 2011).

2.5. Potansiyel ekolojik risk indisi

Akarsu-göl tortullarındaki elementlerin olası kirlenme riskini değerlendirmek için Potansiyel Ekolojik Risk İndeksi Yöntemi (PERI) kullanılmıştır (Han ve ark., 2017; Vu ve ark., 2017). Hakanson (1980) tarafından önerilen indis eşitlik (5) ve eşitlik (6) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (5)$$

$$E_r^i = T_r^i \times CF \quad (6)$$

Belirli bir kirlenici (i) için potansiyel ekolojik risk faktörü E_r^i olduğunda, T_r^i , her bir elementin toksik tepki faktörü olmaktadır. Toksik tepki faktörü Co için 2, Cr için 2, Mn için 1, Zn için 1, Ni için 5'tir ve CF ise önceki paragrafta açıklanan kirlilik faktörüdür (Zhang & Gao, 2015; Vu ve ark., 2017).

E_r^i değerlerinin değerlendirilmesinde kullanılan sınıflama şu şekildedir:

$E_r^i < 40$, düşük ekolojik risk; $40 < E_r^i \leq 80$, orta düzeyde ekolojik risk; $80 < E_r^i \leq 160$, kayda değer ekolojik risk; $160 < E_r^i \leq 320$, yüksek ekolojik risk ve $E_r^i > 320$, ciddi ekolojik risk;

RI değerlerinin değerlendirilmesinde kullanılan sınıflama şu şekildedir:

$RI < 150$, düşük ekolojik risk; $150 \leq RI < 300$, orta düzeyde ekolojik risk; $300 \leq RI < 600$, önemli ekolojik risk; $RI > 600$ çok yüksek ekolojik risk (Yuan ve ark., 2014; Soliman ve ark., 2015; Krishna & Mohan, 2016).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Moralli deresi akarsu-göl tortullarındaki ağır metaller

Akarsu, göl ve deniz tortullarındaki ağır metal konsantrasyonları, tortul tanelerinin ve ağır metallerin çökme hızına, tane boyuna ve çökeltilerdeki organik madde muhteviyatına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Saloman ve ark., 1987). Bu çalışma kapsamında incelenen akarsu-göl tortullarındaki ağır metal miktarını ve olası ağır metal kirliliği saptamak için yapılan jeokimyasal analizler ile elde edilen veriler kullanılmak suretiyle hesaplanan kirlilik faktörü, kirlilik yük indisi, jeobirikim indisi, zenginleşme faktörü ve potansiyel ekolojik risk indisi sonuçları ile Moralli Deresi sisteminin yüzey tortullarındaki ağır metal kirliliği düzeyi değerlendirilmiştir.

Moralli Deresi sistemi boyunca beş farklı lokasyondan alınan akarsu-göl tortullarındaki metal konsantrasyonları Çizelge 1'de verilmiştir. Ağır metallerin en düşük ve en yüksek konsantrasyonları Co elementi için 4.61–18.09, Cr için 13.40-81.26, Cu için 11.87-34.80, Fe için 20.530,00-6.306,00, Mn için 142.00-432.00, Pb için 4.93-7.46, Se için 3.85-9.07, Zn için 21.86-82.20 ve Ni için 27.95-226.20 ppm'dir.

Çizelge 1. Tortul örneklerine ait ppm düzeyindeki ağır metal konsantrasyonları (Şen, 2015)

Numune No	Metal Konsantrasyonları (ppm)								
	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Zn	Ni
md-3	13.42	53.04	17.76	12 480.00	281.60	7.46	7.78	53.23	143.00
md-18	12.78	79.29	21.69	14 290.00	313.60	4.93	6.15	45.27	143.00
md-22	16.37	81.26	17.46	13 070.00	326.00	6.20	9.07	82.20	224.10
md-27	18.09	13.40	34.80	20 530.00	432.00	7.15	9.07	61.93	226.20
pç-8	4.61	32.28	11.87	6 306.00	142.00	5.76	3.85	21.86	27.95
ortalama	13.05	51.85	20.72	13 335.20	299.04	6.30	7.18	52.90	152.85

Bu çalışma, Moralli Deresi sisteminin akarsu-göl tortullarındaki ağır metallerin ve metaloidlerin konsantrasyonunu inceleyen ilk çalışma olması sebebiyle, bu akarsudaki metal konsantrasyonları için karşılaştırılabilir bir veri bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmadan elde edilen veriler gerek Türkiye'deki gerekse de Dünya'daki diğer nehirlerden elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

Çalışma alanından alınan örneklerdeki ağır metal miktarlarının, daha önce Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde yapılmış ağır metal analiz çalışmalarından elde edilen ağır metal miktarlarının karşılaştırılması, çalışma alanındaki kirlenmenin göreceli olarak değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle ağır metal analiz sonuçları için birçok kaynak taranmış ve referans değerler elde edilmiştir (1. Bouchez ve ark., 2011; 2. Özkan, 2016; 3. Woitke ve ark., 2003; 4. Varol, 2011; 5. Salah ve ark., 2012; 6. Akbulut, 2013; 7. Singh ve ark., 2005; 8. White & Tittebaum, 1985; 9. Goher ve ark., 2021; 10. Yıldız & Yener, 2010; 11. Zhang ve ark., 2009; 12. Turekian & Wedepohl, 1961). Elde edilen veriler, çalışma alanımızdaki veriler ile bütünlük sağlayacak şekilde bir araya getirilerek bir çizelge halinde aşağıda sunulmuştur (Çizelge 2).

Çizelge 2. Moralli Deresi ile diğer alanların ağır metal miktarlarının karşılaştırılması

Ağır Metaller (ppm) Lokasyon	Mn	Co	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Amazon Nehri (1)	-	5.1-18.1	32-114	9.6-46.1	3.8-98.9	33-219	-
Ankara Çayı (2)	-	16.1	-	65.7	32	111	17.6
Tuna Nehri (3)	442-1 379	-	35-139	24-142	31-662	83-622	14-107
Dicle Nehri (4)	282-1 657	5-389	28-163	74-288	11-5 075	60-2 396	62-566
Fırat Nehri (5)	136-313	21-39	36-121	39-104	10-31	14-131	8-33
Giresun Çayları Ort. (6)	443.84	137.33	170.41	100.99	148.96	497.14	63.89
Gomti Nehri (7)	260.4	-	20.89	23.46	43.48	63.65	32.88
Mississippi Nehri (8)	-	-	15-78	7-48	-	16-387	25-318
Nile Nehri (9)	106-548	-	8.5	5-40	18-53	14-143	13-79
Van Gölü Tortulları (10)	-	-	7-42	-	7-51	-	62-5
Yangtze Nehri (11)	620	-	85	32	32	78	23
Ref. Ort. Şeyl (12)	850	19	90	68	45	95	20
Ref. Ort. Kumtaşı (12)	50	<1	35	2	5	16	7
Ref. Ort. Kireçtaşı (12)	1 100	<1	11	20	4	20	9
Van, Moralli Deresi	282-432	13-18	53-131	143-226	17-35	45-82	5-7

Çizelge 2' de görüldüğü üzere Moralli Deresi tortullarındaki ağır metal konsantrasyonları, Türkiye'de Fırat nehrinin ağır metal konsantrasyonlarıyla, Dünya'da Amazon ve Gomti nehirlerindeki ağır metal konsantrasyonlarıyla denklik göstermektedir.

3.2. Kirlilik faktörü

Tortul numuneleri üzerinde yapılan kimyasal analiz sonucu elde edilen ağır metal konsantrasyonları kullanılarak hesaplanan kirlilik faktörü (CF) değerleri ile kirlilik faktörlerine ait değerler kullanılarak hesaplanan kirlilik yükü indislerine (PLI) ait değerler Çizelge 3' te sunulmuştur. Belirlenen kirlilik faktör değerleri en yüksekte en düşüğe doğru sırasıyla Se>Zn>Ni>Cr>Cu>Mn>Fe>Co>Pb şeklindedir.

Kirlilik faktörü ve kirlilik yük indisi, akarsu tortullarında birikerek insan sağlığını ve çevreyi olumsuz yönde etkileyebilecek ağır metallerin kirletici düzeylerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Varol (2011)'e ait Dicle nehri tortullarının kirlilik faktörü verileri ile Moralli deresine ait kirlilik faktörü verileri karşılaştırılarak, kaynak alanı Türkiye'nin Doğu Anadolu bölgesinde yer alan bu akarsuların tortullarında ağır metal kirliliğine sebep olan kaynağın benzerliği tespit edilmiştir.

Varol (2011)'de Dicle nehrinin tortullarındaki Co, Cu ve Zn elementleri için hesaplanan CF değerlerinin altıdan büyük olduğu ve bunun "çok yüksek kirlilik" gösterdiği, As ve Pb elementleri için CF değerlerinin "önemli düzeyde kirlilik" gösterdiği, Cd, Cr, Fe, Mn ve Ni için CF değerlerinin "orta düzeyde kirlilik" gösterdiği vurgulanmıştır. Ancak Pb elementinin, 1 sahası hariç tüm sahalarda çalışılan on metal arasında en yüksek CF değerlerine sahip olduğu ve bunun sebebinin endüstriyel atık su deşarjı olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada ise kirlilik faktörü (CF) değerleri Se, Zn ağır metalleri için çok yüksek düzeyde kirlenme, Ni ağır metali için orta düzeyde kirlenme ve diğer ağır metaller için düşük düzeyde kirlenme olduğunu işaret etmektedir. Genel olarak akarsu kaynak alanından organize sanayi bölgesi alanına gidildikçe tortulların ağır metal miktarlarında ve kirlilik faktörlerinde artış başka bir deyişle pozitif yönde bir eğilim gözlenmiştir. Çalışma kapsamında örnekleme yapılan tüm alanlarda Se elementinin, çalışılan dokuz element arasında en yüksek CF değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Dicle nehri kirlilik faktörü verileri ile Moralli deresi kirlilik faktörü verileri arasında yapılan kıyaslama sonucunda Ni ve Zn ağır metallerinin, her iki akarsu tortullarında çok yüksek kirlilik oluşturduğu ve bunun benzer antropojenik faaliyetlerden kaynaklandığı ortaya çıkarılmıştır.

3.3. Kirlilik yük indisi (PLI)

Nehir tortullarının ağır metaller tarafından kirlendiğini açıkça gösteren kirlilik faktörü ve kirlilik yük indisi, tortulun kalitesi ve çalışma alanının kirlilik derecesi hakkında bilgi sağlamaktadır (Ali ve ark., 2016). Varol (2011)'de Dicle Nehri tortullarına ait PLI değerlerinin As, Co, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb ve Zn elementleri için 1.02 ile 4.19 arasında değiştiği tespit edilmiş ve kirlilik yükü indisi bakımından akarsu tortullarında kirlilik olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmada ise tortulların hesaplanan kirlilik yükü indisi 0.31 ile 0.82 değerleri arasında değişmektedir (Çizelge 3). Ortalama PLI değeri 0.68 olarak hesaplanmıştır. Ortalama değer $PLI < 1$ olduğundan, Moralli Deresi sisteminden alınan tortul numunelerinde kirlilik yükü indisi bakımından kirlilik olmadığı kabul edilmiştir.

Çizelge 3. Moralli Deresi sistemi tortullarındaki kirlilik faktörü ve kirlilik yük indisi değerleri

Numune No	Kirlilik Faktörü (CFs)									PLI
	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Zn	Ni	
md-3	0.20	0.59	0.36	0.26	0.33	0.11	12.97	4.09	1.51	0.68
md-18	0.19	0.88	0.43	0.30	0.37	0.07	10.25	3.48	1.51	0.68
md-22	0.24	0.90	0.35	0.28	0.38	0.09	15.12	6.32	2.36	0.82
md-27	0.27	0.15	0.70	0.43	0.51	0.10	15.12	4.76	2.38	0.78
pç-8	0.07	0.36	0.24	0.13	0.17	0.08	6.42	1.68	0.29	0.32
ortalama	0.19	0.58	0.41	0.28	0.35	0.09	11.97	4.07	1.61	0.68
min	0.07	0.15	0.24	0.13	0.17	0.07	6.42	1.68	0.29	0.31
max	0.27	0.90	0.70	0.43	0.51	0.11	15.12	6.32	2.38	0.82

3.4. Jeo-birikim indisi

Tortul numunelerine ait jeo-birikim değerleri Çizelge 4'te verilmiştir. Co, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn ve Pb'nin tüm tortul örneklerindeki Igeo değerleri sıfırdan küçüktür ve sıfır sınıfını göstermektedir. Rabee ve ark. (2011)'de Dicle nehrinin tortulları üzerinde yapılan araştırmada jeo-birikim değerleri, analizi yapılan Mn, Cu ve Ni ağır metaller için sıfır ve bir sınıfını göstermektedir. Bu sonuçlar tortul örneklerinin jeo-birikim indisi bakımından pratik olarak kirlenmemiş olduğunu işaret etmektedir. Ancak, Se elementinin jeo-birikim değerleri, diğer elementlerin değerlerinden oldukça yüksek olmakla birlikte jeo-birikim değerleri dördüncü sınıfta bulunmaktadır. Se elementinin Igeo değerlerinin en yüksek olduğu numuneler organize sanayi bölgesinden alınan tortul numuneleridir. Elde edilen sonuçlar akarsu tortullarında Se elementindeki jeo-birikim değerinin ciddi boyutta olduğunu ve ekolojik bir risk değerlendirmesi gerektiğini göstermiştir.

Çizelge 4. Moralli Deresi sistemi tortullarının jeo-birikim indisi değerleri

Numune No	Jeobirikim İndisi (Igeo)								
	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Zn	Ni
md-3	0.0367	0.0424	0.0553	0.0002	0.0064	0.0276	3.2886	0.2941	0.0502
md-18	0.0360	0.0467	0.0592	0.0002	0.0065	0.0219	2.9118	0.2821	0.0502
md-22	0.0395	0.0470	0.0550	0.0002	0.0065	0.0251	3.5346	0.3262	0.0548
md-27	0.0410	0.0277	0.0683	0.0002	0.0069	0.0270	3.5346	0.3053	0.0549
pç-8	0.0216	0.0371	0.0476	0.0002	0.0056	0.0241	2.1610	0.2282	0.0337
ortalama	0.0350	0.0402	0.0571	0.0002	0.0064	0.0251	3.0861	0.2872	0.0488
min	0.0216	0.0277	0.0476	0.0002	0.0056	0.0219	2.1610	0.2282	0.0337
max	0.0410	0.0470	0.0683	0.0002	0.0069	0.0276	3.5346	0.3262	0.0549

3.5. Zenginleştirme faktörü

Moralli Deresi sistemi tortullarının zenginleştirme faktörü değerleri Çizelge 5’te sunulmuştur. Zenginleştirme faktörü verileri, kirlenici kaynağının belirlenmesi için kirlilik göstermeyen nehir verileriyle karşılaştırılmıştır. Woitke ve ark. (2003)’te Tuna Nehri drenaj alanından alınan tortul örneklerinde Ni, Se ve Zn elementleri için hesaplanan zenginleştirme faktörü sonuçları nehirde bu elementlerce “kirlilik olmadığı” kriterini göstermektedir. Bu çalışmada ise tortullardaki Ni, Se ve Zn elementlerinin EF değerleri sırasıyla “az kirlilik”, “orta ve orta-şiddetli kirlilik” ve “orta şiddetli ve şiddetli kirlilik” kriterlerini göstermektedir. Ayrıca, Co, Cr, Mn, Fe, Cu, ve Pb elementlerinin EF değerlerinin birden küçük olduğu tespit edilmiş olup, buna bağlı olarak tortullarda “kirlilik olmadığı” sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmada, özellikle Moralli Deresi’nin organize sanayi bölgesinden geçtiği alanlardan (Şekil 3 ve Şekil 4) alınan tortul numunelerindeki Ni, Se ve Zn elementlerine ait EF değerlerinin, diğer alanlardaki değerlere kıyasla çok yüksek olması Moralli Deresi tortulları üzerinde antropojenik bir etki olduğunu düşündürmüştür.



Şekil 3. Organize sanayi bölgesi alanından geçen Moralli Deresi kanalı.



Şekil 4. Organize sanayi bölgesi civarında bulunan Moralli Deresi kanalı ve taşkın ovası düzlüğü.

Çizelge 5. Moralli Deresi sistemi tortullarının zenginleştirme faktörü değerleri

Numune No	Zenginleşme Faktörü (EF)								
	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Se	Zn	Ni
md-3	0.20	0.59	0.36	0.26	0.33	0.11	12.97	4.09	1.51
md-18	0.19	0.88	0.43	0.30	0.37	0.07	10.25	3.48	1.51
md-22	0.24	0.90	0.35	0.28	0.38	0.09	15.12	6.32	2.36
md-27	0.27	0.15	0.70	0.43	0.51	0.10	15.12	4.76	2.38
pç-8	0.07	0.36	0.24	0.13	0.17	0.08	6.42	1.68	0.29
ortalama	0.19	0.58	0.41	0.28	0.35	0.09	11.97	4.07	1.61
min	0.07	0.15	0.24	0.13	0.17	0.07	6.42	1.68	0.29
max	0.27	0.90	0.70	0.43	0.51	0.11	15.12	6.32	2.38

3.6. Potansiyel ekolojik risk faktörü

Jeokimyasal analizler sonucu elde edilen eser element miktarlarının, ekolojik risk bakımından değerlendirilmesi amaçlanarak potansiyel ekolojik risk indisleri (E_r^i ve RI) hesaplanmıştır ve Çizelge 6'da özetlenmiştir. Potansiyel ekolojik risk faktörü formüllerini kullanarak Nil nehri tortullarında ekolojik risk düzeyleri ile bu kirliliğe sebep olan etkenin ortaya çıkarıldığı çalışmanın verileriyle (Goher ve ark., 2021) Moralli deresine ait veriler, potansiyel ekolojik risk faktörü değerlerinin kirlenici kaynağı, yoğunluğu ve akarsu boyutuyla ilişkisinin anlaşılması için karşılaştırılmıştır.

Goher ve ark. (2021)'de Nil nehri tortullarının hesaplanan potansiyel ekolojik risk indislerinden E_r^i Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Cr ve Co elementleri için düşük risk gösterirken, Cd elementi için düşük-yüksek risk göstermektedir. Cd elementindeki konsantrasyon yüksekliğinin nedeninin ise antropolojik kaynaklı olduğu belirtilmektedir. RI indisi değerleri ise Nil nehrinin güneyinden alınan tortullarda düşük derecede ekolojik risk, orta ve kuzeyinden alınan tortullarda ise orta derecede ekolojik risk olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada ise Co, Cr, Mn, Zn ve Ni elementlerinde $E_r^i < 40$ olduğundan potansiyel ekolojik risk değerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, tüm bölgelerde $RI < 150$ olduğundan, ekolojik risk derecesinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Özetle, tüm sahalardaki yüzey tortullarında incelenen elementler için E_r^i ve RI indisleri, Moralli Deresi'nin herhangi bir potansiyel ekolojik risk oluşturmadığını göstermiştir. Her iki çalışma sonuçları kıyaslandığında, büyük akarsular sınıfında bulunan Nil nehrinin büyük bir alanda kirlenici özellikteki endüstriyel su deşarjına yoğun olarak maruz kaldığı, küçük akarsu sınıfında bulunan Moralli deresinin ise kısıtlı bir alanda daha az kirlenici faaliyetlere maruz kaldığı tespit edilmiş olup ve antropojenik faaliyetlerin değişik alanlarda çeşitli yoğunluklarda etkin olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 6. Moralli Deresi sistemi tortullarının potansiyel ekolojik risk indisi değerleri

Numune No	Potansiyel Ekolojik Risk İndisi (E_r^i)					RI	Risk Derecesi
	Co	Cr	Mn	Zn	Ni		
md-3	0.39	1.18	0.33	4.09	7.53	13.53	Düşük
md-18	0.38	1.76	0.37	3.48	7.53	13.52	Düşük
md-22	0.48	1.81	0.38	6.32	11.79	20.79	Düşük
md-27	0.53	0.30	0.51	4.76	11.91	18.01	Düşük
pç-8	0.14	0.72	0.17	1.68	1.47	4.17	Düşük
ortalama	0.38	1.15	0.35	4.07	8.04	14.00	Düşük
E_r^i derecesi	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük	

3.7. Ağır metal konsantrasyonu ve tortul tane boyu ilişkisi

Akarsu, göl ve deniz tabanında depolanmış tortullar, kimyasal ve jeolojik koşullara bağlı olarak çeşitli organik ve inorganik fazlarla etkileşimde bulunan metal iyonlarının oluşturduğu kimyasal formları içermektedir (Chao, 1984). Bu çalışma kapsamında tane boyu ve ağır metal içeriği arasındaki ilişkinin anlaşılması için gerek her bir tortul numunesindeki tane boyu dağılımını gerekse de ağır metal konsantrasyonlarını gösteren grafikler ve tane boyu analiz sonuçlarını gösteren bir çizelge hazırlanmıştır (Şekil 5) (Çizelge 7). Moralli Deresi'nin kaynak alanına yakın bölgesinden alınan md-3 nolu tortul numunesinin yaklaşık olarak %60'ı kum boyu malzemeden oluşmaktadır. Akış aşağıya doğru gidildikçe drenaj alanında doğan ve Moralli Deresi'ne katılan kaynak sularının getirdiği tortullar sebebiyle md-18 nolu tortul numunesinin tane boyu dağılımının yaklaşık %50 oranında kaba-orta kum ve %20 oranında silt-kil boyu malzemeden oluştuğu tespit edilmiştir. Moralli Deresi kanalının yerleşim alanı içinden geçtiği alandan alınan md-22 nolu tortul örneğindeki tane boyu dağılımı incelendiğinde ise md-18 nolu tortul numunesine oranla tane boyu dağılımında daha çok çeşitlilik (ince çakıldan kil boyu malzemeye kadar) olduğu belirlenmiştir ve tane boyu dağılım yüzdelere bakıldığında kaba kum boyu malzemede oransal olarak hafif bir fazlalık gözlenirse de tane boyu dağılım yüzdeleri aşağı yukarı birbirine denktir. Van Gölü'ne yakın ve derenin Organize Sanayi Bölgesi'nden geçtiği alandan alınan md-27 nolu tortul numunesinde ise tane boyu dağılımının silt-kil boyunda pik yaptığı ve numunenin yaklaşık %80 civarında silt-kil boyu malzemeden oluştuğu belirlenmiştir. Son olarak, Moralli Deresi'nin Van Gölü ile birleştiği kıyı alanından alınan pç-8 kodlu tortul numunesinin tane boyu dağılımının yaklaşık %80'i kum boyu malzemeden oluştuğu görülmektedir.

Tortullar, sudaki çözünürlükleri düşük ve ince tortul tanelerine bağlanma eğilimi yüksek olan ağır metaller ve eser elementler de dahil olmak üzere birçok kirletici için adsorbsiyon işlevi görmektedir (Jain ve ark., 2008; Goher ve ark., 2019). Su ortamına giren ağır metaller, kısmen ince taneli tortullar ile birleşmektedir ve çökmenin bir sonucu olarak dip çökellerinde birikmektedir (Salomons & Stigliani, 1995). İnce taneli tortulların adsorpsiyon/desorpsiyon potansiyellerinin yüksek olması, ağır metal konsantrasyonundaki değişikliklerin izlenebilirliği açısından önem arz etmektedir (Morris ve ark., 1982). Bu bağlamda, tane boyu ve ağır metal konsantrasyonu grafikleri karşılaştırıldığında, Cr ağır metali haricindeki diğer ağır metal konsantrasyonlarının, tane boyu ile ters orantılı bir ilişkide bulunduğu gözlenmiştir. Bir başka ifade ile tane boyu küçüldükçe, ağır metal konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Suya dayanıklı ince parçacıklar (organik veya inorganik) tarafından kaplanarak stabilize olan tortulların <63 mikron veya <125 mikron fraksiyonları, eser element ile tortul kimyası arasındaki ilişkinin anlaşılmasına yardımcı olan en önemli tane boyu aralıklarıdır (Horowitz & Elrick, 1987).

Tortullardaki ağır metal konsantrasyonunun, çözünmüş haldeki ağır metal konsantrasyonuna bölünmesi suretiyle elde edilen bölünme katsayısının (Kd) (Li ve ark., 1984), tortulda ve çözünmüş halde suda bulunan ağır metaller ile bunların depolanma alanındaki dağılımı üzerinde yapılan çalışmalarda oldukça fayda sağladığına dair literatürde birçok çalışma (Morris ve ark., 1982; Li ve ark., 1984; Dassenakis ve ark., 1997) bulunmaktadır. Takip edilebilir izlerin bölünme katsayısı (Kd), kirletici metallerin potansiyel zehir etkisi ve hareketliliği için kritik öneme sahip olup, tehlike değerlendirme çalışmaları için tortul ortamdaki metal türleşmesi hakkındaki bilgi, toplam eser element konsantrasyonlarından daha fazla dikkate alınmaktadır (Barona ve ark., 1999, Filgueiras ve ark., 2004; Pejman ve ark., 2017; Okoro ve ark., 2017; Miranda ve ark., 2021). Bu bağlamda yapılan çalışmalardan Dassenakis ve ark. (1997) 'de akarsulardaki 0.45-8.00 mikron çapındaki tortul tanelerindeki ağır metal konsantrasyonuna ait bölünme katsayılarının (Kd), akarsu kaynağından denize ulaşılan bölgeye doğru azalan bir trend verdiğini ispatlamıştır.

Bu çalışma kapsamında organize sanayi bölgesi haricinde, tortul tanelerindeki ağır metal konsantrasyonunda kaynak alanından Van Gölü'ne ulaşılan bölgeye doğru azalan bir trend gözlenmiştir. Ancak, özellikle md-27 kodlu numunedeki ağır metal konsantrasyonunda sıradışı bir artışın olması, hem ince taneli tortulların (75 mikron ve altındaki boylarda) adsorbsiyon potansiyellerinin fazla oluşuyla hem de organize sanayi bölgesinden dereye boşaltılan atıklardan kaynaklanan antropojenik kirlenmeyle ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, ince taneli tortulların depolanma ortamlarındaki dağılımı ile alüminyum ve demir konsantrasyonlarındaki değişiklikler arasında pozitif yönde doğrusal bir ilişki olduğu ve antropojenik kaynaklardan etkilenme söz konusu olduğunda ise ince taneli tortulların lokasyona bağlı dağılımı ile ağır metallerin yüksek konsantrasyonları arasındaki ilişkinin doğrusal olmadığı ortaya çıkarılmıştır (Huang & Lin, 2003). Tortul numunelerinden md-27 nolu örneğin ağır metal konsantrasyon

grafğinde Fe elementinin konsantrasyonunda ani bir pik olduğu gözlenmiştir. Bu ise tane boyu ve ağır metal konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki sunmamakla beraber antropojenik bir kirlenmeyi işaret etmektedir.

Çizelge 7. Moralli Deresi sistemi tortullarının tane boyu analiz sonuçları

Örnek No/Elek No (U.S. Std.)	4	10	18	40	60	120	200	<200	Toplam	Mz
md-3	0	0	2.57	32.15	61.14	2.48	1.13	0.09	99.56	1.17
md-18	0	0	45.7	8.76	1.96	6.06	18.21	17.96	98.65	1.2
md-22	2.75	14.91	22.93	17.93	16.06	15.32	9.8	0.12	99.82	0.73
md-27	0	0	0.23	1.14	6.01	4.72	33.72	54.15	99.97	3.93
pç-8	0	0.31	1.71	12.82	69.65	11.93	2.78	0.8	100	-0.53



Şekil 5. Tortul numunelerine ait tane boyu dağılımı grafikleri ve ağır metal konsantrasyonu grafikleri.

4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında analizi yapılan akarsu-göl tortullarındaki ağır metal konsantrasyonları çoktan aza doğru sırasıyla Fe>Mn>Ni>Zn>Cr>Cu>Co>Se>Pb şeklindedir. Numunelerden md-27' de Co, Cu, Fe, Mn, Se ve Ni elementleri en yüksek konsantrasyonlarda bulunmakta iken, md-22 nolu numunede Cr ve Zn elementleri maksimum seviyede ve md-3 nolu numunede ise Pb elementi en yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır. Numunelerin alındığı lokasyonlar göz önünde bulundurulduğunda md-3 ve md-18 nolu örnekleri akarsu kaynak bölgesini, md-22 ve md-27 nolu örneğin organize sanayi bölgesini, pç-8 nolu örnek ise kıyı alanını temsil etmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere kaynak alanından alınan numunedeki Pb ağır metali konsantrasyonu, diğer lokasyonlardaki Pb konsantrasyonlarına göre en yüksek seviyededir. Pb elementinin kaynak alanında daha yoğun bulunması muhtemelen ana kayaların kimyasal alterasyona uğramasıyla ilişkili olup doğal faaliyetler sonucu meydana gelen zenginleşmeyi işaret etmektedir. Organize sanayi bölgesinden alınan numunelerdeki Co, Cu, Fe, Mn, Se, Cr, Zn ve Ni ağır metallerinin konsantrasyonu diğer lokasyonlardaki numunelerin konsantrasyonlarına kıyasla en yüksek düzeyde bulunmaktadır. Dolayısıyla md-22 ve md-27 nolu tortul numunelerin içerdiği ağır metallerle ait yüksek konsantrasyonların antropojenik faaliyetlerden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ağır metallerin en düşük konsantrasyonları Van Gölü kıyı tortullarında bulunmaktadır. Bunun muhtemel sebebi ise tortul numunesinde kil boyu tane miktarının düşük olmasından ve dolayısıyla suda eriyik halde bulunan ağır metallerin bağlanabileceği materyal miktarının çok az olmasından ve ağır metal konsantrasyonunu arttırıcı doğal kaynakların bölgede yoğun şekilde bulunmamasından kaynaklanmaktadır.

Ağır metallerin insan sağlığı ve çevresel etkilerinin değerlendirilmesi için hesaplanan kirlilik faktörü değerleri Se, Zn ağır metalleri için çok yüksek düzeyde kirlenme, Ni ağır metali için orta düzeyde kirlenme ve diğer ağır metaller için düşük düzeyde kirlenme olduğunu işaret etmektedir. Ancak, kirlilik yükü indisi sonuçlarında ise ağır metal konsantrasyonlarının toksik etki edecek düzeyde olmadığı sonucunu vermiştir. Jeo-birikim indisleri akarsu tortullarında Se elementindeki birikimin ciddi boyutta olduğunu ve ekolojik risk değerlendirmesi gerektirdiğini, zenginleşme faktörü değerleri ise Ni, Se ve Zn elementlerince ortalama olarak “orta ve orta-şiddetli zenginleşme” işaret etmektedir. Potansiyel ekolojik risk indisi verilerine göre akarsu-göl tortullarında incelenen elementler için E_r^I ve RI indisleri, Moralli Deresi sistemine ait tortullardaki element düzeylerinin düşük ekolojik risk oluşturduğunu göstermiştir.

Kaynakça

- Akbulut, S. (2013). *Giresun sahillerindeki bazı derelerin denize deşarj olduğu noktalardaki su ve sedimentte ağır metal kirliliğinin belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun, Türkiye.
- Ali, M. M., Ali, M. L., Islam, M. S., & Rahman, M. Z. (2016). Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5, 27-35.
- Barona, A., Aranguiz, I., & Elias, A. (1999). Assessment of metal extraction, distribution and contamination in surface soils by a 3-step sequential extraction procedure. *Chemosphere*, 39(11), 1911-1922.
- Bentum, J. K., Anang, M., Boadu, K. O., Koranteng-Addo, E. J., & Antwi, E. O. (2011). Assessment of heavy metals pollution of sediments from Fosu lagoon in Ghana. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 25(2).
- Bettinetti, R., Giarei, C., & Provini, A. (2003). Chemical analysis and sediment toxicity bioassays to assess the contamination of the River Lambro (Northern Italy). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45(1), 0072-0078.
- El-Bourai, M. M., El-Barbary, A. A., Yehia, M. M., & Motawea, E. A. (2010). Heavy metal concentrations in surface river water and bed sediments at Nile Delta in Egypt. *Suo*, 61(1), 1-12.
- Boszke, L., Sobczynski, T. and Kowalski, A. (2004). Distribution of mercury and other heavy metals in bottom sediments of the Middle Odra river (Germany/Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(5), 495-502.

- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., & Dutra-Maia, P. (2011). Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3).
- Brady, N. C. (1984). *The Nature and Properties of Soils*. New York, USA: Macmillan.
- Cabral Pinto, M. M. S., Ferreira da Silva, E. A. (2019). Heavy Metals of Santiago Island (Cape Verde) Alluvial Deposits: Baseline Value Maps and Human Health Risk Assessment. *International Journal of Environmental Resources and Public Health*, 16, 2.
- Casas, J. M., Rosas, H., Solé, M., & Lao, C. (2003). Heavy metals and metalloids in sediments from the Llobregat basin, Spain. *Environmental Geology*, 44(3), 325-332.
- Chabukdhara, M., & Nema, A. K. (2012). Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*, 87(8), 945-953.
- Chao, T. T. (1984). Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 20(2), 101-135.
- Çevik, F., Göksu, M. Z. L., Derici, O. B., & Fındık, Ö. (2009). An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1), 309-317.
- Dassenakis, M., Scoullou, M., & Gaitis, A. (1997). Trace metals transport and behaviour in the Mediterranean estuary of Acheloos River. *Marine Pollution Bulletin*, 34(2), 103-111.
- Duodu, G. O., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. (2016). Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental Pollution*, 219, 1077-1091.
- Ferreira, C. S., Walsh, R. P., & Ferreira, A. J. (2018). Degradation in urban areas. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 5, 19-25.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2004). Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment*, 330(1-3), 115-129.
- Ghrefat, H. A., Abu-Rukah, Y., & Rosen, M. A. (2011). Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178(1), 95-109.
- Goher, M. E., Ali, M. H., & El-Sayed, S. M. (2019). Heavy metals contents in Nasser Lake and the Nile River, Egypt: An overview. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 45, 301-312.
- Goher, M. E., Mangood, A. H., Mousa, I. E., Salem, S. G., & Hussein, M. M. (2021). Ecological risk assessment of heavy metal pollution in sediments of Nile River, Egypt. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(11), 1-16.
- Gonzalez, A. E., Rodriguez, M. T., Sanchez, J. C. J., Espinosa, A. J. F., De la Rosa, F. J. B. (2000). Assessment of metals in sediments in a tributary of Guadalquivir river (Spain), heavy metal partitioning and relation between the water and the sediment system. *Water, Air Soil Pollution*, 121, 11-29.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Resources*, 14, 975-1001.
- Han, D., Cheng, J., Hu, X., Jiang, Z., Mo, L., Xu, H., & Wang, H. (2017). Spatial distribution, risk assessment and source identification of heavy metals in sediments of the Yangtze River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 115(1-2), 141-148.
- Horowitz, A. J., & Elrick, K. A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2(4), 437-451.
- Huang, K. M., & Lin, S. (2003). Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan. *Chemosphere*, 53(9), 1113-1121.
- Jain, C. K., Gupta, H., & Chakrapani, G. J. (2008). Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141, 35-47.
- Kaushik, A., Kansal, A., Kumari, S., & Kaushik, C. P. (2009). Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: assessment by metal enrichment factor of the sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 265-270.
- Kördel, W., Dassenakis, M., Lintemann, J., & Padberg, S. (1997). The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 69(7), 1571-1600.

- Krishna, A. K., & Mohan, K. R. (2016). Distribution, correlation, ecological and health risk assessment of heavy metal contamination in surface soils around an industrial area, Hyderabad, India. *Environmental Earth Sciences*, 75(5), 411.
- Laidlaw, M. A. S., & Taylor, M. P. (2011). Potential for childhood lead poisoning in the inner cities of Australia due to exposure to lead in soil dust. *Environmental Pollution*, 159(1), 1–9.
- Li, Y. H., Burkhardt, L., O'Hara, P., & Santschi, P. H. (1984). Partition of radiotracers between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2011-2019.
- Li, F., Huang, J., Zeng, G., Yuan, X., Li, X., Liang, J., Wang, X., Tang, X., & Bai, B. (2013). Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 75-83.
- Maanan, M., Saddik, M., Maanan, M., Chaibi, M., Assobhei, O., & Zourarah, B. (2015). Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. *Ecological Indicators*, 48, 616-626.
- Malvandi, H. (2017). Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1-2), 547-553.
- Miranda, L. S., Wijesiri, B., Ayoko, G. A., Egodawatta, P., & Goonetilleke, A. (2021). Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. *Water Research*, 202, 117-386.
- Morris, A. W., Bale, A. J., & Howland, R. J. M. (1982). Chemical variability in the Tamar Estuary, south-west England. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 14(6), 649-661.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- Okoro, H. K., Ige, J. O., Iyiola, O. A., & Ngila, J. C. (2017). Fractionation profile, mobility patterns and correlations of heavy metals in estuary sediments from olonkoro river, in tede catchment of western region, Nigeria. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8, 53-62.
- Özkan, Ö. (2016). *Ankara çayı dere yatağı çökellerinin jeokimyasal, izotopik özellikleri ve ağır metal içeriği*. (Yüksek Lisans Tezi), Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane, Türkiye.
- Pejman, A., Bidhendi, G. N., Ardestani, M., Saeedi, M., & Baghvand, A. (2017). Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 114(2), 881-887.
- Rabee, A. M., Al-Fatlawy, Y. F., & Nameer, M. (2011). Using Pollution Load Index (PLI) and geoaccumulation index (I-Geo) for the assessment of heavy metals pollution in Tigris river sediment in Baghdad Region. Al-Nahrain. *Journal of Science*, 14(4), 108-114.
- Sakan, S. M., Đorđević, D. S., Manojlović, D. D., & Predrag, P. S. (2009). Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3382-3390.
- Salah, E. A. M., Zaidan, T. A., & Al-Rawi, A. S. (2012). Assessment of heavy metals pollution in the sediments of Euphrates River, Iraq. *Journal of Water Resource and Protection*, 4(12), 1009.
- Saloman, W. N., Rooij, H., & Bril, J. (1987). Sediments as a source for contaminants. *Hydrobiologia*, 149, 13-30.
- Salomons, W., & Stigliani, W. M. (Eds.) (1995). *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses*. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.
- Singh, K. P., Malik, A., Sinha, S., Singh, V. K., & Murthy, R. C. (2005). Estimation of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti River (India) using principal component analysis. *Water, Air, and Soil Pollution*, 166(1), 321-341.
- Soares, H. M. V. M., Boaventura, R. A. R., Machado, A. A. S. C., & Da Silva, J. E. (1999). Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, 105(3), 311-323.
- Sodango, T. H., Li, X., Sha, J., Shang, J., & Bao, Z. (2021). Sources, Spatial Distribution and Extent of Heavy Metals in Relation to Land Use, Lithology and Landform in Fuzhou City, China. *Minerals*, 11(12), 1325.
- Soliman, N. F., Nasr, S. M., & Okbah, M. A. (2015). Potential ecological risk of heavy metals in sediments from the Mediterranean coast, Egypt. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 1-12.

- Sümengen, M. (2008). 1/100000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Van K50 Paftası. MTA Arşivi No:65, 18 s (yayımlanmamış).
- Şen, G. (2015). *Moralli Deresinin (Tuşba, Van) ve çevresinin sedimantolojik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Şenel, M., Acarlar, M., Çakmakoglu, A., Dağar, Z., Erkanol, O., Örence, S., Taşkıran, M. A., Ulu, Ü., Ünal, M. F., & Yıldırım, H. (1984). Özalp (Van)-İran sınırı arasındaki alanın jeolojisi: MTA Rapor No: 7623, 18 s (yayımlanmamış).
- Tam, N. F. Y., & Wong, Y. S. (2000). Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 110(2), 195-205.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., & Jeffney, D.W. (1980). Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgolander Meeresunters*, 33, 566-572.
- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175-192.
- White, K. D., & Tittlebaum, M. E. (1985). Metal distribution and contamination in sediments. *Journal of Environmental Engineering*, 111(2), 161-175.
- Woitke, P., Wellnitz, J., Helm, D., Kube, P., Lepom, P., & Litheraty, P. (2003). Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere*, 51(8), 633-642.
- Varol, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 355-364.
- Vinha G. Silva M. M., Cabral Pinto M., Dinis P. A., Mandavela L. (2019). Geochemistry of Urban Soil in the Fast-Growing Kuito City (Angola). In D. Doronzo, E. Schingaro, J. Armstrong-Altrin, B. Zoheir (eds), *Petrogenesis and Exploration of the Earth's Interior*. Switzerland: Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01575-6_32
- Vu, C. T., Lin, C., Shern, C. C., Yeh, G., & Tran, H. T. (2017). Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. *Ecological Indicators*, 82, 32-42.
- Yıldız, N., & Yener, G. (2010). Van Gölü'nde sediment birikim hızı, radyoaktif ve ağır metal kirliliğinin tarihlemesi. *Ekoloji*, 19(77), 80-87.
- Yu, H., Ni, S. J., He, Z. W., Zhang, C. J., Nan, X., Kong, B., & Weng, Z. Y. (2014). Analysis of the spatial relationship between heavy metals in soil and human activities based on landscape geochemical interpretation. *Journal of Geochemical Exploration*, 146, 136-148.
- Yuan, G. L., Sun, T. H., Han, P., Li, J., & Lang, X. X. (2014). Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: typical urban renewal area in Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 136, 40-47.
- Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H., & Yu, L. (2009). Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes. *Environmental Pollution*, 157(5), 1533-1543.
- Zhang, J., & Gao, X. (2015). Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: distributions, sources and contamination assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 98(1-2), 320-327.
- Zhao, C., Li, K., Peng, M., Qin, A., & Cheng, X. (2014). Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China. *Journal of Geochemical Exploration*, 139, 31-52.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Yüksek Enerjili-Büyük Hadron Çarpıştırıcısında *Foton+Jet* Son Durumlu Spin-1/2 Uyarılmış Kuarkın Üretimi

Yusuf Oğuzhan GÜNAYDIN^{*1}, Mehmet Türker TARAKÇIOĞLU¹, Mehmet ŞAHİN²

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 46100, Kahramanmaraş, Türkiye

² Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 64200, Uşak, Türkiye
Yusuf Oğuzhan GÜNAYDIN, ORCID No: 0000-0002-0514-6936, Mehmet Türker TARAKÇIOĞLU, ORCID No: 0000-0001-8633-9133, Mehmet ŞAHİN, ORCID No: 0000-0001-6777-3938

*Sorumlu yazar e-posta: yogunaydin@ksu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 05.01.2022
Kabul: 22.02.2022
Online Nisan 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1053441

Anahtar Kelimeler

Uyarılmış kuark,
YE-BHÇ,
Foton+jet,
Parçacık fenomenoloji,
Kompozit modeller,
Kompozitlik ölçeği

Öz: Bu çalışmada *foton+jet* son durumuna sahip spin-1/2 uyarılmış kuarkın Yüksek Enerjili-Büyük Hadron Çarpıştırıcısında (YE-BHÇ) üretim potansiyeli araştırılmıştır. Hesaplamalarımızda, CalcHEP benzetim programına eklediğimiz etkileşim Lagranjyeni kullanılmıştır. Yüksek Enerjili-Büyük Hadron Çarpıştırıcısında spin-1/2 uyarılmış kuark için ulaşılabilir kütle limitleri 15.77 TeV ile dışarlama, 15.08 TeV ile gözlem ve 14.17 TeV ile keşif olarak belirlenmiştir. Kompozitlik ölçeği ile ilgili ulaşılabilir en üst limitler 1106 TeV (dışarlama), 737.3 TeV (gözlem) ve 442.4 TeV (keşif) şeklinde tespit edilmiştir. YE-BHÇ'nin, spin-1/2 uyarılmış kuarkın ve kompozitlik ölçeğinin daha üst limitlerde araştırılmasına izin verebileceği ortaya konulmuştur.

Production of Spin-1/2 Excited Quark in *Photon+Jet* Final State at High Energy-Large Hadron Collider

Article Info

Received: 05.01.2022
Accepted: 22.02.2022
Online April 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1053441

Keywords

Excited quark,
HE-LHC,
Photon+jet,
Particle phenomenology,
Composite models,
Compositeness scale

Abstract: In this study, the production potential of the spin-1/2 excited quark in the *photon+jet* final state was investigated in the High Energy-Large Hadron Collider (HE-LHC). The interaction Lagrangian that we added to the CalcHEP simulation program was used in our calculations. At the High Energy-Large Hadron Collider, the attainable mass limits for the spin-1/2 excited quark were exclusion at 15.77 TeV, observation at 15.08 TeV, and discovery at 14.17 TeV. The highest achievable limits for the compositeness scale were determined as 1106 TeV (exclusion), 737.3 TeV (observation), and 442.4 TeV (discovery). It has been demonstrated that the HE-LHC can allow the spin-1/2 excited quark and compositeness scale to be investigated at higher limits.

1. Giriş

Geçtiğimiz yüzyılda temeli atılıp, şekillenen ve içinde bulunduğumuz evreni kapsamlı bir biçimde tanımlayan Standart Model (SM)'in son eksik parçası olan Higgs Bozonunun keşfi, 2012 yılında Avrupa Nükleer Araştırma Merkezi'ndeki (CERN) CMS (Chatrchyan ve ark., 2012) ve ATLAS (Aad ve ark., 2012) deneylerinin eş zamanlı açıklaması ile ilan edilmiştir. SM temel parçacıkları ve bunların etkileşimlerini çok iyi ifade edebilmektedir ancak *parametre fazlalığı*, *kuark-lepton simetrisi*, *aile sayısı*, *madde anti-madde dengesizliği*, *fermionların tekrarlanması*, *nötrino salınımları*, *hierarchy problemi* ve *karanlık madde* gibi SM'nin çözüm getiremediği bir sorun kümesi mevcuttur. Bu sorulara cevap verebilecek Standart Model Ötesi (SMÖ) kuramlar öngörülmektedir. Bu makalenin içeriğinin temel taşı olan SMÖ kuramlarından biri olan Kompozit Modellerin temeli, Jogesh C. Pati ve Abdus Salam'ın fermiyonların olası alt yapısına '*preon*' adını verdikleri iki makalesi (Pati & Salam, 1974; Pati ve ark., 1975) ile inşa edilmiştir. Uyarılmış fermiyonların olası keşfi kompozitliğin doğrudan bir ispata olacaktır. Bu nedenle, uyarılmış fermiyonlar üzerine bir çok fenomenolojik (Akay ve ark., 2019; Cakir ve ark., 2001; Cakir ve ark., 2004; Caliskan & Kara, 2018; Caliskan ve ark., 2017; Günaydin ve ark., 2018; Panella ve ark., 2017; Sahin ve ark., 2019) ve deneysel (Aaboud ve ark., 2017; Aad ve ark., 2020; Chekanov ve ark., 2002; Sirunyan ve ark., 2018b; Sirunyan ve ark., 2020) çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır.

Fermiyonlar SM içerisinde kuarklar ve leptonlar olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Benzer şekilde uyarılmış fermiyonlar da uyarılmış kuarklar (q^*) ve uyarılmış leptonlardan (l^*) teşekkül edilmişlerdir. Temelde uyarılmış kuark, ($q^* \rightarrow jj$) *iki+jet*, ($q^* \rightarrow \gamma j$) *foton+jet*, ($q^* \rightarrow Wj$) *W+jet* ve ($q^* \rightarrow Zj$) *Z+jet* son durumlarına sahiptir. Uyarılmış kuark parçacık çarpıştırıcılarındaki deneylerde henüz keşfedilememiştir ancak uyarılmış kuarkın kütesine 13 TeV kütle merkezi enerjili ve 35.9 ile 139 fb⁻¹ ışınlık değerindeki Büyük Hadron Çarpıştırıcısındaki CMS ve ATLAS deneylerinde dışarlama sınırları getirilmiştir. Deneysel verilerle, *iki+jet*, *foton+jet*, *W+jet* ve *Z+jet* kanallarında uyarılmış kuarkın kütesine sırasıyla, 6.7, 5.5, 5.0 ve 4.7 TeV'lik dışarlama sınırları getirilmiştir (Aad ve ark., 2020; Sirunyan ve ark., 2018a; Sirunyan ve ark., 2018b).

Uyarılmış kuarklarla ilgili araştırmaların daha da derinleştirilmesi için daha yüksek kütle merkezi enerjili ve daha yüksek ışınlıklı yeni nesil parçacık çarpıştırıcılarına ihtiyaç duyulmaktadır. 2030'lu yıllarda CERN'de faaliyete geçmesi öngörülen 27 TeV kütle merkezi enerjili ve başlangıçtaki yıllık toplam ışınlık değeri 750 fb⁻¹'den 20 yıl içerisinde 15000 fb⁻¹'e çıkacak olan Yüksek Enerjili-Büyük Hadron Çarpıştırıcısının (YE-BHÇ) bu ihtiyacı karşılama potansiyeline sahip olması muhtemeldir (Abada ve ark., 2019).

Bu araştırmada, YE-BHÇ'nin, *foton+jet* son durumlu spin-1/2 uyarılmış kuarkın keşif (5σ), gözlem (3σ) ve dışarlama (2σ) potansiyeli etkin Lagranjiyen yöntemi kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak, spin-1/2 uyarılmış kuarkın etkileşim Lagranjiyeni, bozunma genişliği ile tesir kesiti grafikleri ve sinyal-ardalan analizleri materyal ve yöntem kısmında sunulmuştur. Daha sonra, bulgular kısmında spin-1/2 uyarılmış kuarkın YE-BHÇ'de ulaşabileceği kütle limitlerine ve ulaşılabilir kompozitlik ölçeği (Λ) değerlerine yer verilmiştir. Son kısımda ise, bulgulardan elde ettiğimiz sonuçlar yorumlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Etkileşim Lagranjiyeni

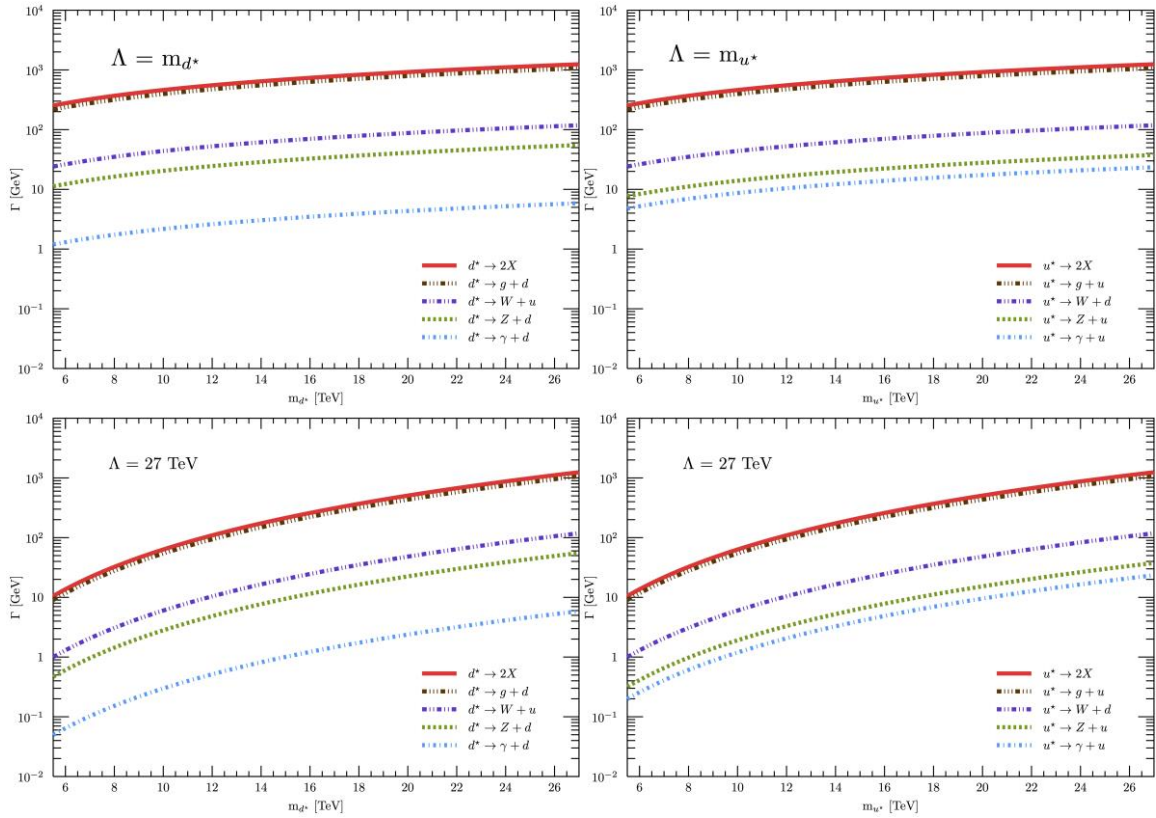
Bu araştırmada, CalcHEP benzetim yazılımının içine Denklem 1'deki spin-1/2 uyarılmış kuark etkin Lagranjiyeni (Baur ve ark., 2012; Zyla ve ark., 2020) LanHEP yazılımı vasıtası ile yerleştirilerek, uyarılmış kuarkın bozunma genişliği, tesir kesiti hesaplamaları yapılmıştır (Belyaev ve ark., 2013; Semenov, 2016). Hesaplamalarda, YE-BHÇ'nin parametreleri kullanılmıştır.

$$L_{etk} = \frac{1}{2\Lambda} \overline{q_R^*} \sigma^{\mu\nu} \left[g_s f_s \frac{\lambda_a}{2} G_{\mu\nu}^a + g f \frac{\vec{\tau}}{2} \overrightarrow{W}_{\mu\nu} + g' f' \frac{Y}{2} B_{\mu\nu} \right] q_L + h.c. \quad (1)$$

Denklem 1’de; kompozitlik ölçeğini Λ , sağ-elli uyarılmış kuarkı q_R^* , sol-elli SM kuarkı q_L temsil etmektedir. Ayrıca, ayar bağlaşım sabitleri g, g_s ve g' ile gösterilirken, SU(3), SU(2) ve U(1) alan güç tensörlerini sırasıyla $G_{\mu\nu}^a, \overrightarrow{W}_{\mu\nu}$ ve $B_{\mu\nu}$ sembolize etmektedir. Bunların yanı sıra, λ_a Gell-Mann matrislerini, $\vec{\tau}$ Pauli spin matrislerini, Y zayıf hiper-yükü ve f_s, f ve f' boyutsuz olan serbest parametreleri simgelemektedirler.

2.2. Bozunma genişlikleri ve tesir kesitleri

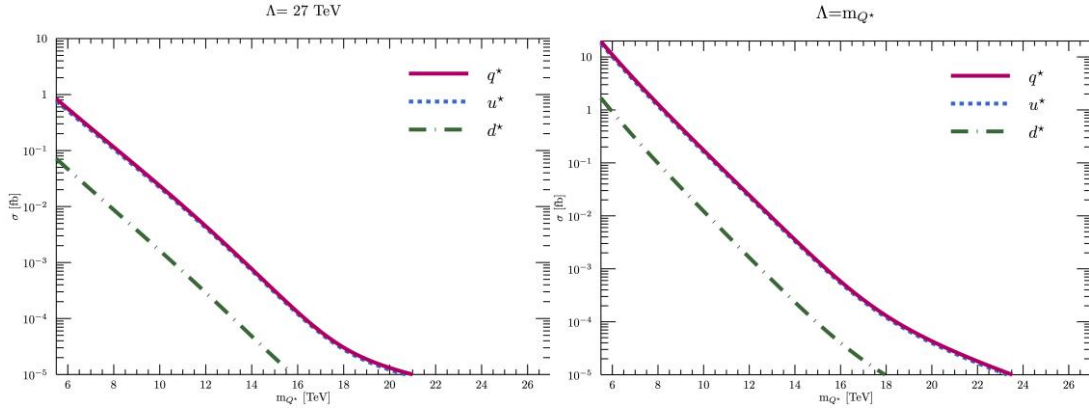
Temelde bütün SM kuarklarının uyarılmış durumları incelenebilir ancak bu makalede sadece birinci aile SM kuarkları olan u ve d kuarklarının ayrı ayrı ve dejenere durumları incelenmiştir. Bu üç farklı durumda; $m_{u^*} > m_{d^*}$ ise uyarılmış kuark u^* , $m_{d^*} > m_{u^*}$ ise uyarılmış kuark d^* ve $m_{u^*} = m_{d^*}$ (dejenere) ise uyarılmış kuark q^* olarak incelenmiştir. Uyarılmış d kuark (d^*) ile uyarılmış u kuark (u^*) için bozunma genişliği hesaplarında ve diğer hesaplamalarımızda kompozitlik ölçeğinin YE-BHÇ’nin kütle merkezi enerjine eşit olduğu durum ($\Lambda = 27$ TeV) ile kompozitlik ölçeğinin uyarılmış kuarkın kütlesine eşit alındığı diğer bir durum ($\Lambda = m_{Q^*}$) ele alınmıştır. Hesaplamalarımız, *foton+jet* son durumu için deneysel dışarlama kütlesi olan 5.5 TeV-27 TeV aralığında serbest parametreler $f = f_s = f' = 1$ seçilerek yapılmıştır. Şekil 1’de d^* ve u^* için toplam ve buna katkı veren dört farklı kanalın $\Lambda = m_{Q^*}$ ve $\Lambda = 27$ TeV durumlarındaki bozunma genişliği grafikleri verilmiştir. Şekil 1’de görüldüğü gibi, d^* ve u^* parçacıklarının bozunma genişliğine en az katkısı *foton+jet* kanalı vermektedir.



Şekil 1. $\Lambda = m_{Q^*}$ (üst panel) ve $\Lambda = 27$ TeV (alt panel) durumlarında spin-1/2 uyarılmış kuarkların bozunma genişliğinin kütleyle göre değişimi grafikleri.

Şekil 2’de hiçbir sınırlandırma uygulamadan d^* , u^* ve q^* için elde ettiğimiz tesir kesiti değerleri görülmektedir. CalcHEP yazılımı ile elde edilen bu tesir kesitlerinde renormalizasyon ve faktorizasyon ölçekleri de uyarılmış kuarkın kütlesine eşit alınmıştır ve kuark dağılım fonksiyonu olarak CT10 seçilmiştir (Lai ve ark., 2010). Deneysel olarak *foton+jet* kanalı için dışarlama sınırı olan 5500 GeV’lik kütle değerinden başlatılan kütle taramasına göre uyarılmış kuarkın olası kütle değeri arttıkça

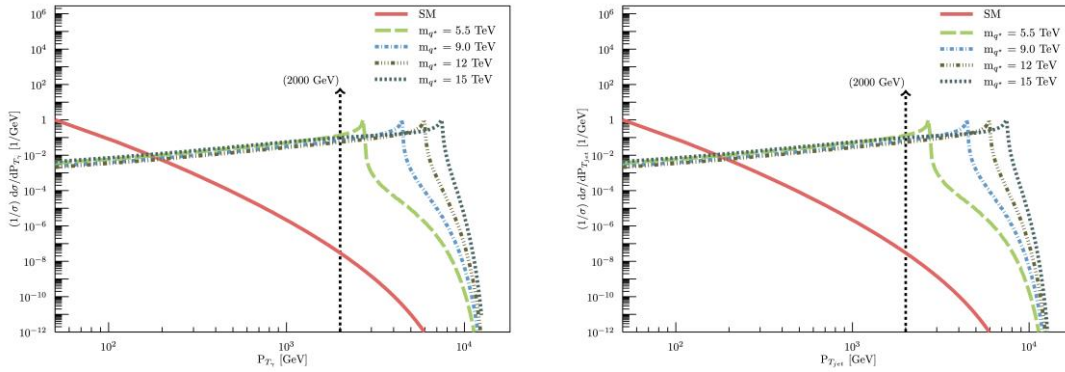
tesir kesiti düşmektedir. Beklenildiği gibi, kompozitlik ölçeğinin değerine bağlı olarak Şekil 2'deki grafiklerde $\Lambda = m_{Q^*}$ durumundaki tesir kesiti değerleri daha büyük çıkmıştır.



Şekil 2. $\Lambda = 27$ TeV (sol panel) ve $\Lambda = m_{Q^*}$ (sağ panel) durumlarında spin-1/2 uyarılmış kuarkların tesir kesitinin kütleyle göre değişimi grafikleri.

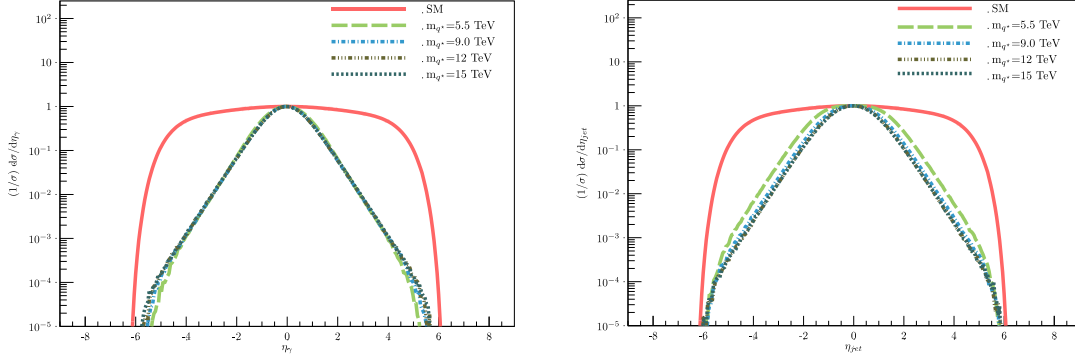
2.3. Sinyal ve ardaan analizleri

Sinyal-ardalan analizlerinde her bir durum ($pp \rightarrow d^* + X \rightarrow \gamma d + X$, $pp \rightarrow u^* + X \rightarrow \gamma u + X$ ve $pp \rightarrow q^* + X \rightarrow \gamma q + X$) için enine momentum (P_T), sözde-hızlılık (η) (psedö-rapidity) ve değişmez kütle ($m_{\gamma j}$) dağılımlarına bakıldı. Bu sinyal süreçlerinin hepsine karşılık gelen SM ardaan süreci ise $pp \rightarrow \gamma j + X$ olarak ifade edilmektedir. $u, \bar{u}, d, \bar{d}, c, \bar{c}, s, \bar{s}, b, \bar{b}$ ve g parçacıkları, burada j harfi ile sembolize edilmektedir. Her bir durumda benzer bir dağılım gözlemlediğimiz için, genel dağılımı gösteren sadece $\Lambda = 27$ TeV aldığımızdaki q^* ile ilgili dağılım grafiklerine yer verilmiştir. Şekil 3'te *foton* ve *jet*'in ayrı ayrı normalize edilmiş enine momentum dağılımları görülmektedir. Bu şekle göre, enine momentuma 2000 GeV'lik bir sınırlandırma uygulandığında, ardaan büyük ölçüde dışarlanmakta ve böylece sinyal daha belirgin hale getirilmektedir.



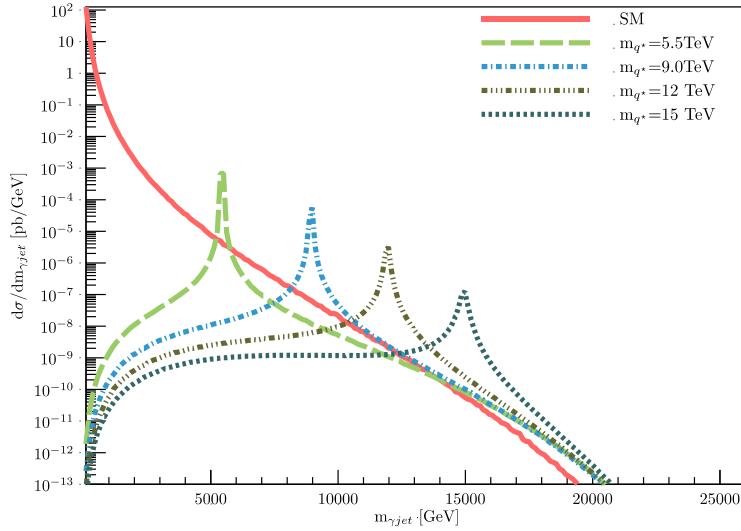
Şekil 3. Son durum parçacıklarına (solda *foton*, sağda *jet*) göre uyarılmış kuarkın bazı kütle değerlerindeki normalize enine momentum dağılımları.

Şekil 4'te ise *foton* ve *jet*'in normalize edilmiş ayrı ayrı sözde-hızlılık dağılımları görülmektedir. Bu dağılımlardan da deneysel parametrelere uygun biçimde *foton* için $-1.44 < \eta_\gamma < 1.44$ ve *jet* için $-2.5 < \eta_j < 2.5$ aralıklarında sözde-hızlılık sınırlandırmalarını belirlenmiştir (Sirunyan ve ark., 2018b).



Şekil 4. Son durum parçacıklarına (solda foton, sağda jet) göre uyarılmış kuarkın bazı kütle değerlerindeki normalize sözde-hızlılık dağılımları

Şekil 5, *foton+jet* son durumundaki uyarılmış kuarkın bazı kütle değerlerindeki değişmez kütle dağılımını göstermektedir. Sinyalin olduğu tepe noktaları göz önüne alındığında, $m_{q^*} - 2\Gamma^* < m_{\gamma j} < m_{q^*} + 2\Gamma^*$ şeklinde bir sınırlandırma uygulamak uygun görünmektedir. Buradaki Γ^* uyarılmış kuarkın bozunma genişliğini temsil etmektedir. Dejenere olmayan diğer durumlar için de aynı sınırlandırmalar uygulanmıştır.



Şekil 5. Uyarılmış kuarkın seçilen bazı kütle değerlerinin değişmez-kütle dağılımları

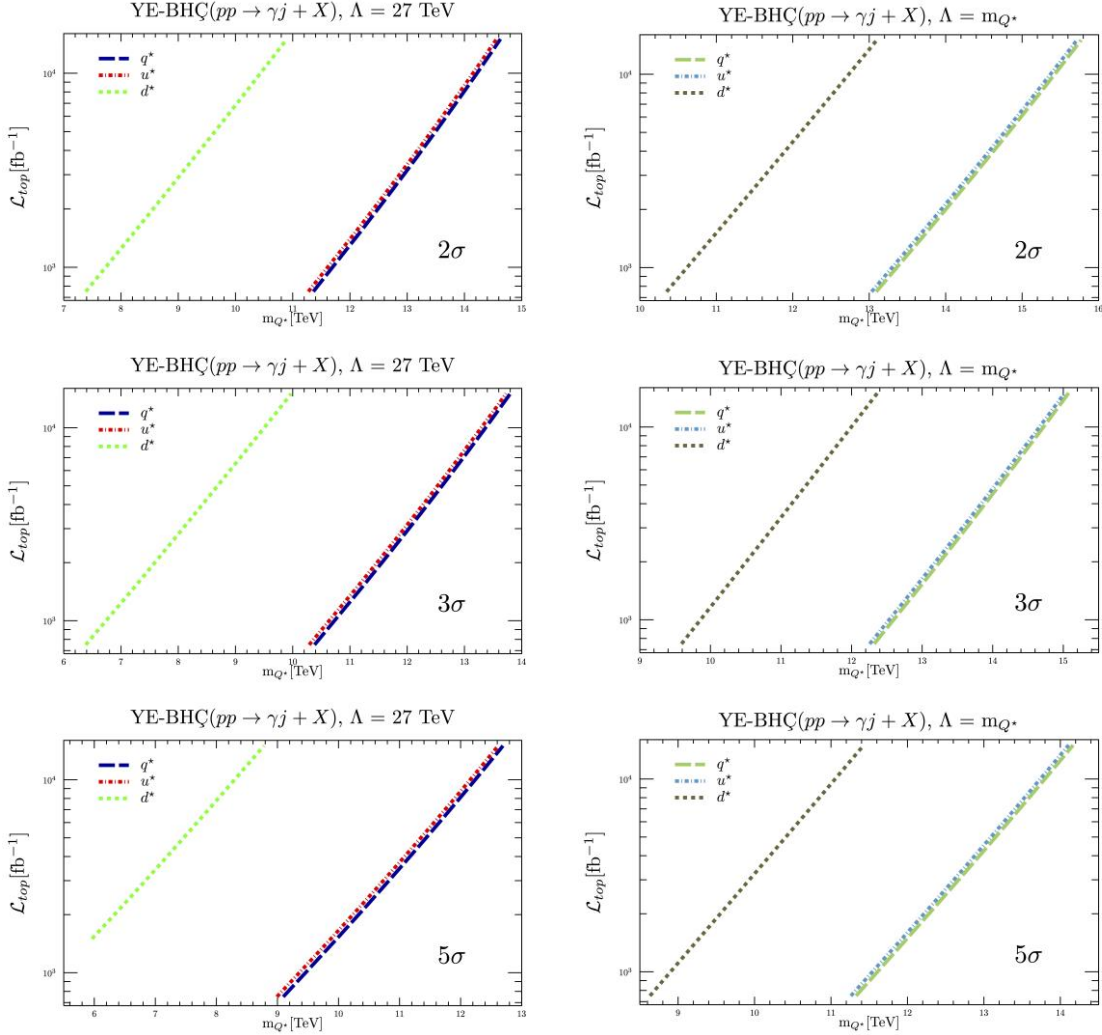
Bütün bu sınırlandırmalara ek olarak, son durumdaki *foton+jet*'i birbirinden daha iyi ayırt edebilmek için konik açı yarıçapı ΔR 0.5'ten büyük seçilmiştir. Bütün bu sınırlandırmaları uygulayarak yapılan İstatistiksel Anlamlılık (İA) hesaplamalarında Denklem 2 kullanılmıştır. Burada, σ_S sinyal tesir kesitini, σ_A ardalın tesir kesitini ve \mathcal{L}_{top} ise toplam yıllık ışınlık değerini temsil eden sembollerdir.

$$IA = \frac{\sigma_S}{\sqrt{\sigma_S + \sigma_A}} \sqrt{\mathcal{L}_{top}} \quad (2)$$

3. Bulgular

Bu çalışmada iki çeşit analiz üzerinde durulmuştur, öncelikle YE-BHÇ'nin 20 yıllık çalışma süresindeki toplam ışınlık değerine karşılık gelen kütle taraması yapılarak, uyarılmış kuarkın kütlesine

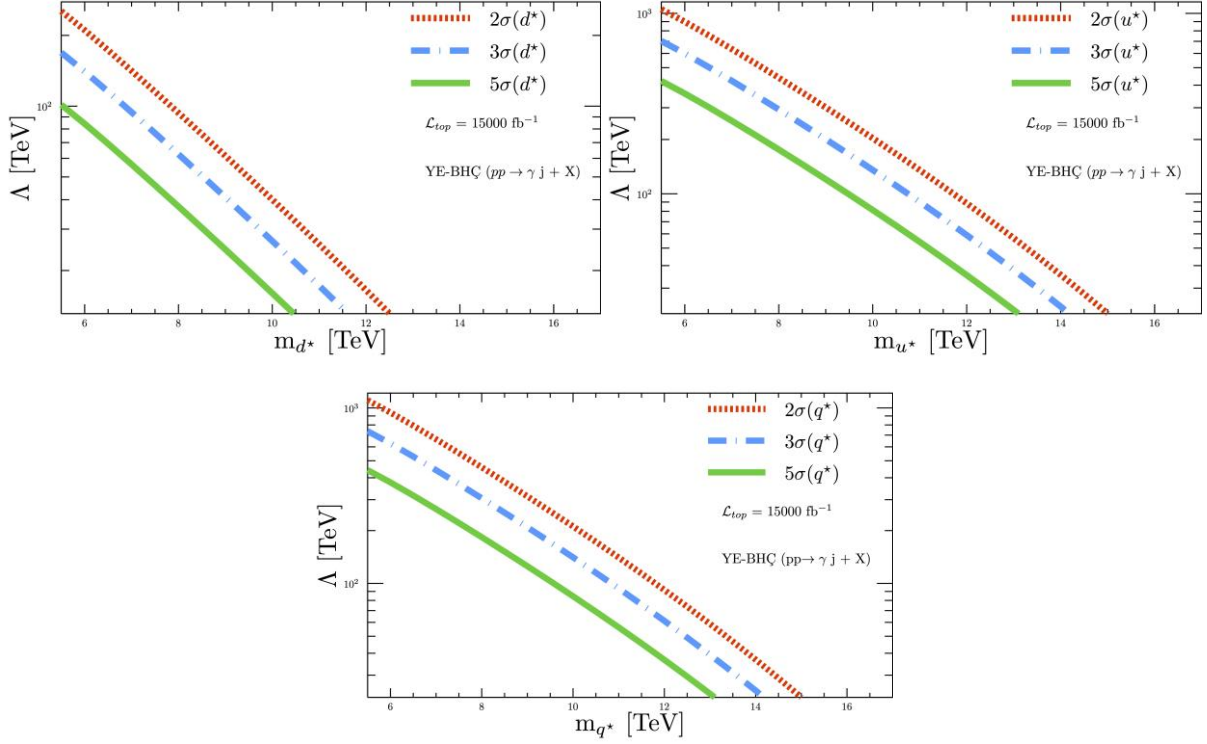
getirilebilecek dışarlama (2σ), gözlem (3σ) ve keşif (5σ) değerleri Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 6, YE-BHÇ'nin $\Lambda = 27$ TeV ve $\Lambda = m_{Q^*}$ aldığıında dışarlama, gözlem ve keşif limitlerini göstermektedir. $\Lambda = 27$ TeV olduğu durumunda, toplam ışınlık değerinin en düşük olduğu noktada, spin-1/2 uyarılmış d , u ve q kuarkın kütesine, sırasıyla 7.39, 11.27 ve 11.36 TeV'lik dışarlama, 6.83, 10.29 ve 10.38 TeV'lik gözlem ve 5.96, 8.99 ve 9.10 TeV'lik keşif limitlerinin elde edileceği hesaplanmıştır. Toplam ışınlığın 15000 fb^{-1} olduğu zamanki güvenilirlik seviyeleri sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 6. Uyarılmış kuark kütesi için, *foton+jet* son durumunda YE-BHÇ'deki dışarlama, gözlem ve keşif değerleri.

Çizelge 1. YE-BHÇ'de toplam ışınlık 15000 fb^{-1} olduğunda iki farklı kompozitlik ölçeği için uyarılmış kuarkın İstatistiksel Anlamlılık çizelgesi

Kompozitlik Ölçeği	27 TeV			m_{Q^*}			
	m_{d^*}	m_{u^*}	m_{q^*}	m_{d^*}	m_{u^*}	m_{q^*}	
İA :	2σ	10.89	14.56	14.63	13.10	15.72	15.77
	3σ	9.97	13.73	13.80	12.37	15.02	15.08
	5σ	8.78	12.62	12.69	11.43	14.11	14.17



Şekil 7. YE-BHÇ’de toplam ışınlık 15000 fb^{-1} olduğunda *foton+jet* son durumundaki spin-1/2 uyarılmış kuark için ulaşılabilir kompozitlik ölçeği değerleri.

Şekil 7’de YE-BHÇ’de ulaşılabilir kompozitlik ölçeği değerlerinde d^* , u^* ve q^* için dışarlama, gözlem ve keşif sınırları gösterilmektedir. Bazı uç ve ara kütle değerlerine karşılık gelen ulaşılabilir kompozitlik ölçeğinin güvenilirlik seviyeleri Çizelge 2’de sunulmuştur.

Çizelge 2. YE-BHÇ’de toplam ışınlık 15000 fb^{-1} değerinde olduğunda bazı kütle değerleri için ulaşılabilir kompozitlik ölçeği değerleri.

Q^* :	d^*				u^*				q^*				İA
Kütle (TeV)	5.5	7.5	9.5	10.5	5.5	7.5	9.5	10.5	5.5	7.5	9.5	10.5	
Λ (TeV)	253.6	115.2	75.9	32.2	1054.5	529.1	364.3	166.2	1106	552.4	379.6	172.6	2σ
	169.1	76.8	50.6	21.5	703	352.8	242.9	110.8	737.3	368.3	253.1	115	3σ
	101.4	46.1	30.4	12.9	421.8	211.7	145.7	66.5	442.4	221	151.8	69	5σ

4. Tartışma ve Sonuç

Kompozitliğin doğrudan bir delili olan uyarılmış kuark ile ilgili güncel çarpıştırıcılarda halen araştırmalar yapılmaktadır. BHÇ, *foton+jet* son durumundaki uyarılmış kuarkın kütlesi için 5.5 TeV’lik dışarlama limiti getirmiştir (Sirunyan ve ark., 2018b). Yapmış olduğumuz hesaplamalarda, Yüksek Enerjili-Büyük Hadron Çarpıştırıcısında *foton+jet* son durumundaki uyarılmış kuarkın kütlesine 15.77 TeV’e kadar dışarlama, 15.08 TeV’e kadar gözlem ve 14.17 TeV’e kadar keşif limitleri getirilebileceği ortaya konulmuştur. Bu limitlerin, BHÇ’de şu ana kadar ulaşılan dışarlama değerinin çok üstünde olacağı görülmektedir. Eğer HE-BHÇ’de spin-1/2 uyarılmış kuark keşfedilemezse, HE-BHÇ’den sonra faaliyete geçmesi düşünülen Geleceğin Dairesel Çarpıştırıcısının (FCC) 100 TeV’lik kütle merkezi enerjisi ve 17.5 ab^{-1} ’lik toplam ışınlık değeri ile daha yüksek kütle limit değerlerine kadar

araştırma imkânı vereceği öngörülmektedir (Sahin ve ark., 2019). Son olarak, kompozit modellerde önemli bir yere sahip olan kompozitlik ölçeğinin de taraması yapılarak, YE-BHÇ'de *foton+jet* son durumlu uyarılmış kuark için kompozitlik ölçeğinin ulaşabileceği en yüksek değerler belirlenmiştir. Sonuçta, 27 TeV kütle merkezi enerjili Yüksek Enerjili-Büyük Hadron Çarpıştırıcısının spin-1/2 uyarılmış kuarkın araştırılmasında önemli bir potansiyele sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Teşekkür

Uşak Üniversitesi, Enerji, Çevre ve Sürdürülebilirlik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne bu çalışmaya verdiği destekten dolayı teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Aaboud, M., Aad, G., Abbott, B., Abdallah, J., Abidinov, O., Abeloos, B., & Zwahlen, L. (2017). Search for new phenomena in dijet events using 37 fb⁻¹ of *pp* collision data collected at $\sqrt{s} = 13$ TeV with the ATLAS detector. *Physical Review D*, 96(5), 052004. doi:10.1103/PhysRevD.96.052004
- Aad, G., Abajyan, T., Abbott, B., Abdallah, J., Khalek, S. A., Abdelalim, A. A., & Zwahlen, L. (2012). Observation of a new particle in the search for the Standard Model Higgs boson with the ATLAS detector at the LHC. *Physics Letters B*, 716(1), 1-29. doi:10.1016/j.physletb.2012.08.020
- Aad, G., Abbott, B., Abbott, D. C., Abed Abud, A., Abeling, K., Abhayasinghe, D. K., & Zwahlen, L. (2020). Search for new resonances in mass distributions of jet pairs using 139 fb⁻¹ of *pp* collisions at $\sqrt{s} = 13$ TeV with the ATLAS detector. *Journal of High Energy Physics*, 2020(3), 145. doi:10.1007/jhep03(2020)145
- Abada, A., Abbrescia, M., AbdusSalam, S. S., Abdurkhanov, I., Abelleira Fernandez, J., Abramov, A., & Zurita, J. (2019). HE-LHC: The high-energy large hadron collider future circular collider conceptual design report volume 4. *European Physical Journal-Special Topics*, 228(5), 1109-1382. doi:10.1140/epjst/e2019-900088-6
- Akay, A. N., Günaydin, Y. O., Sahin, M., & Sultansoy, S. (2019). Search for excited *u* and *d* quarks in dijet final states at future *pp* Colliders. *Advances in High Energy Physics*, 2019, 1-11. doi:10.1155/2019/9090785
- Baur, U., Hinchliffe, I., & Zeppenfeld, D. (2012). Excited quark production at hadron colliders. *International Journal of Modern Physics A*, 02(04), 1285-1297. doi:10.1142/S0217751X87000661
- Belyaev, A., Christensen, N. D., & Pukhov, A. (2013). CalcHEP 3.4 for collider physics within and beyond the Standard Model. *Computer Physics Communications*, 184(7), 1729-1769. doi:10.1016/j.cpc.2013.01.014
- Cakir, O., Leroy, C., & Mehdiyev, R. (2001). Search for excited quarks with the ATLAS experiment at the CERN LHC: *W/Z + jet* channel. *Physical Review D*, 63(9), 094014. doi:10.1103/PhysRevD.63.094014
- Cakir, O., Yilmaz, A., & Sultansoy, S. (2004). Single production of excited electrons at future *e⁺e⁻*, *ep* and *pp* colliders. *Physical Review D*, 70(7), 075011. doi:10.1103/PhysRevD.70.075011
- Caliskan, A., & Kara, S. O. (2018). Single production of the excited electrons in the future FCC-based lepton-hadron colliders. *International Journal of Modern Physics A*, 33(24), 1850141. doi:10.1142/S0217751X18501415
- Caliskan, A., Kara, S. O., & Ozansoy, A. (2017). Excited muon searches at the FCC-based muon-hadron colliders. *Advances in High Energy Physics*, 2017, 1-9. doi:10.1155/2017/1540243
- Chatrchyan, S., Khachatryan, V., Sirunyan, A. M., Tumasyan, A., Adam, W., Aguilo, E., & Wenman, D. (2012). Observation of a new boson at a mass of 125 GeV with the CMS experiment at the LHC. *Physics Letters B*, 716(1), 30-61. doi:10.1016/j.physletb.2012.08.021
- Chekanov, S., Derrick, M., Krakauer, D., Magill, S., Musgrave, B., Pellegrino, A., & Menary, S. (2002). Searches for excited fermions in *ep* collisions at HERA. *Physics Letters B*, 549(1-2), 32-47. doi:10.1016/S0370-2693(02)02863-0

- Günaydin, Y. O., Sahin, M., & Sultansoy, S. (2018). Resonance production of excited u quark at FCC-based γp colliders. *Acta Physica Polonica B*, 49(10), 1763. doi:10.5506/APhysPolB.49.1763
- Lai, H.-L., Guzzi, M., Huston, J., Li, Z., Nadolsky, P. M., Pumplin, J., & Yuan, C. P. (2010). New parton distributions for collider physics. *Physical Review D*, 82(7), 074024. doi:10.1103/PhysRevD.82.074024
- Panella, O., Leonardi, R., Pancheri, G., Srivastava, Y. N., Narain, M., & Heintz, U. (2017). Production of exotic composite quarks at the LHC. *Physical Review D*, 96(7), 075034. doi:10.1103/PhysRevD.96.075034
- Pati, J. C., & Salam, A. (1974). Lepton number as the fourth "color". *Physical Review D*, 10(1), 275-289. doi:10.1103/PhysRevD.10.275
- Pati, J. C., Salam, A., & Strathdee, J. (1975). Are quarks composite? *Physics Letters B*, 59(3), 265-268. doi:10.1016/0370-2693(75)90042-8
- Sahin, M., Aydin, G., & Günaydin, Y. O. (2019). Excited quarks production at FCC and SppC pp colliders. *International Journal of Modern Physics A*, 34(29), 1950169. doi:10.1142/S0217751x19501690
- Semenov, A. (2016). LanHEP - A package for automatic generation of Feynman rules from the Lagrangian. Version 3.2. *Computer Physics Communications*, 201, 167-170. doi:10.1016/j.cpc.2016.01.003
- Sirunyan, A. M., Tumasyan, A., Adam, W., Ambrogio, F., Asilar, E., Bergauer, T., & Woods, N. (2018a). Search for massive resonances decaying into WW , WZ , ZZ , qW , and qZ with dijet final states at $\sqrt{s} = 13$ TeV. *Physical Review D*, 97(7), 072006. doi:10.1103/PhysRevD.97.072006
- Sirunyan, A. M., Tumasyan, A., Adam, W., Ambrogio, F., Asilar, E., Bergauer, T., & Woods, N. (2018b). Search for excited quarks of light and heavy flavor in γ + jet final states in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 13$ TeV. *Physics Letters B*, 781, 390-411. doi:10.1016/j.physletb.2018.04.007
- Sirunyan, A. M., Tumasyan, A., Adam, W., Ambrogio, F., Bergauer, T., Dragicevic, M., & Trembath-reichert, S. (2020). Search for high mass dijet resonances with a new background prediction method in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 13$ TeV. *Journal of High Energy Physics*, 2020(5), 33. doi:10.1007/jhep05(2020)033
- Zyla, P. A., Barnett, R. M., Beringer, J., Dahl, O., Dwyer, D. A., Groom, D. E., & Zheng, W. (2020). Review of Particle Physics. *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, 2020(8). doi:10.1093/ptep/ptaa104



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Eklemeli İmalat ve Geleneksel İmalat Yöntemi ile Üretilen CoCr Alaşımı Yüzeylerde Hidroksiapatit (HAp) Kaplamanın Karşılaştırılması

Gözde ERENER^{*1}, İbrahim GEZER², Erkan BAHÇE³

^{1,2,3} İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye
Gözde ERENER, ORCID No: 0000-0002-4164-6380, İbrahim GEZER, ORCID No: 0000-0002-9874-116X,
Erkan BAHÇE, ORCID No: 0000-0001-5389-5571

*Sorumlu yazar e-posta: gozdeerener9@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: 12.01.2022
Kabul: 26.02.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1056997

Anahtar Kelimeler

Eklemeli imalat,
SLM,
CoCr,
HAp kaplama

Öz: Eklemeli imalat teknolojisi geleneksel imalat yöntemlerine kıyasla sağladığı avantajlar sayesinde son yıllarda medikal alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Eklemeli imalat teknolojisi ile implant yapımında üstün biyouyumluluk ve mekanik özelliklere sahip olan CoCr alaşımları tercih edilmektedir. Ancak implantasyondan sonra implant ve doku arasındaki uyum süresi oldukça uzundur. Bu sorunu gidermek için implant yüzeyinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada bir eklemeli imalat yöntemi olan seçici lazer ergitme (SLM-Selective laser melting) ve geleneksel imalat yöntemi olan (Döküm) ile üretilen CoCr alaşımları üzerine yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla HAp kaplamalar yapılmıştır. Numunelerin üretim yönteminin ve farklı konsantrasyonlarda HAp (%1, %3, %5, %7, %9) ile hazırlanan çözeltilerin kaplama morfolojisine etkisi SEM analizi yapılarak incelenmiştir. Ayrıca HAp partiküllerinin varlığı, EDS ve XRD analizleri ile desteklenmiştir. Deney sonuçları eklemeli imalat ile üretilen numunelerde geleneksel imalat ile üretilenlere kıyasla daha yüksek kalitede kaplama yapısı oluştuğunu göstermiştir.

Comparison of Hydroxyapatite (HAp) Coating on CoCr Alloy Surfaces Produced by Additive Manufacturing and Conventional Manufacturing Method

Article Info

Received: 12.01.2022
Accepted: 26.02.2022
Online April 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1056997

Keywords

Additive manufacturing,
SLM,
CoCr,
HAp coating

Abstract: Additive manufacturing technology has been widely used in the medical field in recent years, thanks to the advantages it provides compared to traditional manufacturing methods. CoCr alloys, which have superior biocompatibility and mechanical properties, are preferred in implant construction with additive manufacturing technology. However, after implantation, the adaptation period between the implant and the tissue is quite long. To overcome this problem, it is aimed to improve the implant surface. In this study, HAp coatings were made on CoCr alloys produced by selective laser melting (SLM-Selective laser melting), which is an additive manufacturing method, and CoCr alloys, which are produced with a traditional manufacturing method (Casting). The effects of the production method of the samples and the solutions prepared with different concentrations of HAp (1%, 3%, 5%, 7%, 9%) on the coating morphology were investigated by SEM analysis. In addition, the presence of HAp particles was supported by EDS and XRD analyzes. The test results showed that higher quality coating structure was formed in the samples produced by additive manufacturing compared to those produced by conventional manufacturing.

1. Giriş

Eklemeli imalat teknolojisi, geleneksel imalat yöntemlerinin aksine üreticiye sağladığı tasarım özgürlüğü, karmaşık şekiller üretebilme potansiyeli ve zaman tasarrufu özellikleri sayesinde önemini giderek arttırmaktadır. Döküm, dövme gibi geleneksel imalat yöntemlerine göre birçok avantaja sahip olan bu teknoloji havacılık, uzay, medikal gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Pereira ve ark., 2019). Eklemeli imalat teknolojisi medikal alanda özellikle CoCr alaşımı, Ti alaşımı ve paslanmaz çelik gibi biyomalzemelerin Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmesinde tercih edilmektedir (Asri ve ark., 2016). Biyomalzemeler arasında CoCr alaşımları mükemmel biyoyumlulukları ve mekanik özellikleri sayesinde implant üretiminde öne çıkmaktadır (Wang & Luo, 2011). Ancak implantasyondan sonra implant ve doku arasındaki uyum süresi oldukça uzundur. Adaptasyonu hızlandırmak için implant yüzeyine kaplama yapılarak yüzey özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulur (Breme ve ark., 1995). HAp kaplamalar, implant ve kemik arasındaki biyolojik aktiviteyi artırarak iyileşme sürecini azaltmaktadır (Awasthi ve ark., 2021).

Yapılan çalışmalar, HAp kaplamaların metal implantlar üzerindeki tutunma gücünün yüzey mikro yapısına ve proses parametrelerine bağlı olduğuna dikkat çekmektedir (Yang, 2018). İmplant yüzeyindeki gözeneklilik HAp kaplamanın başarı durumu için güçlü bir etkiye sahiptir. Çalışmalar HAp kaplama tutunmasının yüzeydeki gözeneklilik ile arttığını göstermektedir (Song ve ark., 2015). Bu nedenle implant üretiminde gözenekli yüzey oluşumunu destekleyen üretim yöntemlerinin tercih edilmesi önemli bir hedefdir. Eklemeli imalat teknolojisi ile implantlar toz parçacıklarının katman katman eritilmesiyle oluştuğundan geleneksel imalat yöntemi ile üretilen implantlara göre farklı olan doğal gözenekli bir yüzeye sahiptir (Tonelli ve ark., 2020). İmplant yüzeyindeki doğal gözenekler mekanik kilit etkisi oluşturarak bağlanma mukavemetini önemli ölçüde arttırmaktadır (Zhang ve ark., 2014). Bu nedenle eklemeli imalat teknolojisinin implant üretiminde daha uygun bir seçenek olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, implant üretim yönteminin değişmesi malzeme yüzeyinin mikro yapısını değiştirmekte ve bunun da kaplama üzerine etkisi olmaktadır. Günümüzde eklemeli imalat teknolojisinin gelişmesiyle birlikte implant mikro yapıları değişmiştir ve HAp kaplama önem kazanmıştır. Literatür numune malzeme yapısı, çözelti derişimi, sinterleme sıcaklığı, voltaj düzeyi ve daldırma hızı gibi deney parametrelerinin kaplama morfolojisini önemli oranda etkilediğini göstermiştir. Bu nedenle konuyla ilgili yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Kwok ve ark. (2009) Ti6Al4V üzerine elektroforetik yöntem ile HAp kaplama yaparak biriktirme süresi ve toz morfolojisinin ayarlanmasıyla kaplama kalınlığının ve kalitesinin kontrol edilebileceği sonucuna varmışlardır. Xiao ve ark. (2006) Ti alaşımı üzerine elektroforetik yöntem ile HAp kaplanmasını araştırmışlardır. Yoğun üniform kaplama yapmak için optimum koşulları incelemişlerdir. Artan biriktirme süresinin ve yüksek voltajın kaplama kalınlığını arttırdığı belirtilmiştir. Grandfield ve ark. (2011) HAp kaplanan ve kaplanmayan CoCr implantların kemik temasını ve büyümesini karşılaştırmışlardır. Kaplanmayan implantlara kıyasla kaplanan numunelerin daha yüksek kemik teması gösterdiği ve HAp kaplamanın kemikte erken fiksasyonu iyileştirdiği sonucuna varmışlardır. Lacefield ve ark. (1988) dökme ile üretilen CoCrMo ve Ti6Al4V numune üzerine HAp kaplama yaparak kaplama yoğunluğunu ve mikro yapıyı inceleyerek yüksek sinterleme sıcaklığının kaplama mikro yapısını olumsuz etkilediğini belirtmiştir. Mohseni ve ark. (2014) HAp kaplama yapışmasını etkileyen faktörleri Ti6Al4V implanta kaplama yaparak tartışmışlardır. Artan kaplama kalınlığının yapışma mukavemeti üzerinde olumsuz etkileri olabileceğini görmüşlerdir. Naderi ve ark. (2021) numune malzeme yapısının implant performansı üzerindeki etkisini incelemek için metal substrat üzerine sol-jel yöntemi ile HAp kaplama yapmışlardır. Kaplanan implant yüzeyinin kaplanmayana göre daha iyi biyoaktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kien ve ark. (2021) çalışmalarında benzer sonuçlardan bahsetmiştir. Fadli ve ark. (2021) 316L Paslanmazçelik üzerine HAp kaplama yaparak çözelti derişiminin ve sinterleme sıcaklığının kaplamaya etkisini incelemişlerdir. Çözeltide distile su miktarının artmasıyla altlık malzeme üzerindeki kaplama kalınlığının azaldığını, sinterleme sıcaklığının artmasıyla ise kaplama kalınlığının arttığını gözlemlemişlerdir. Aminatun ve ark. (2015) çözelti konsantrasyonu ve daldırarak kaplama sırasındaki geri çekme hızının HAp kaplama kalınlığı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çözelti konsantrasyonu ve geri çekme hızının artmasıyla kaplama kalınlığının arttığını görmüşlerdir.

Yukarıda yapılan çalışmalar incelendiğinde eklemeli imalat ve geleneksel imalat üretim yöntemleri ile kaplama arasındaki ilişki üzerine bir çalışma yapılmadığı dikkat çekmektedir. Günümüzde karmaşık şekilli implant kullanımının artmasıyla geleneksel imalat yöntemlerinin bu tür yapıları üretmek için kısıtlı olduğu görülmüştür. Bu sebeple karmaşık şekilleri üstün kalitede üretmeye olanak sağlayan eklemeli imalat teknolojilerine geçiş dönemi başlamıştır. Geleneksel imalat yöntemi ve eklemeli imalat teknolojisinin kaplama üzerindeki etkisini incelemek için iki farklı yöntem ile üretilen CoCr numunelere aynı standartlarda deneyler uygulanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Materyal

Mükemmel korozyon direnci ve üstün mekanik özellikleri ile ortopedi uygulamalarında yaygın olarak kullanılan CoCr alaşımı, kaplama numunesi olarak tercih edilmiştir. CoCr alaşımının mekanik özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir (Geetha ve ark.,2009 ; Tilton & Lewis, 2018 ; León ve ark., 2019). Bu çalışmada numuneler; seçici lazer ergitme ve döküm olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilmiştir. Numunelerin üretiminde kullanılan CoCr alaşımının kimyasal kompozisyonu Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. CoCr alaşımının ve kortikal kemiğin mekanik özellikleri

Materyal	Akma Dayanımı (MPa)	Maksimum Çekme Mukavemeti(MPa)	Uzama (%)	Elastisite Modülü (GPa)
Seçici lazer ergitme CoCr	580	1050	32	230
Döküm CoCr	540	800	10	240
Kortikal Kemik	70-150	30-70	-	15-30

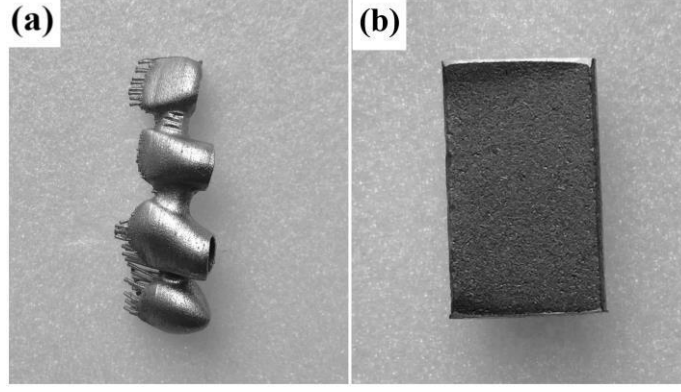
Çizelge 2. CoCr alaşımının kimyasal kompozisyonu

Element	Co	Cr	W	Si	C
Kompozisyon (% Ağırlık)	58.85	26.30	12.62	1.13	1.1

Döküm yöntemiyle üretilen numuneler ticari bir medikal firmasından temin edilmiştir. Seçici lazer ergitme yönteminde ise ilk olarak bilgisayar ortamında üretilecek numunelerin CAD modelleri tasarlanmıştır. Tasarlanan modeller STL formatına dönüştürülerek MLAB CUSİNG SLE cihazında üretim yapılmıştır. Seçici lazer ergitme cihazı için seçilen parametreler Çizelge 3’de verilmiştir.

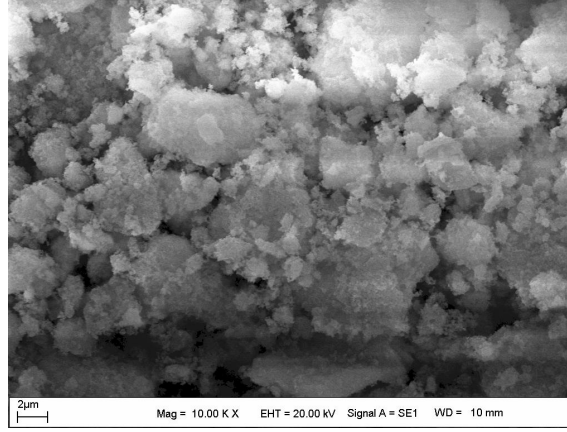
Çizelge 3. Seçici lazer ergitme cihazı üretim parametreleri

Üretim Parametreleri	Değerler
Lazer gücü (W)	80
Tarama hızı (mm/s)	700
Lazer çapı (µm)	50
Toz boyutu (µm)	15-50
Katman kalınlığı (µm)	20
Atıl gaz	Argon



Şekil 1. Eklemeli imalat ile üretilen numune (a), geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numune (b).

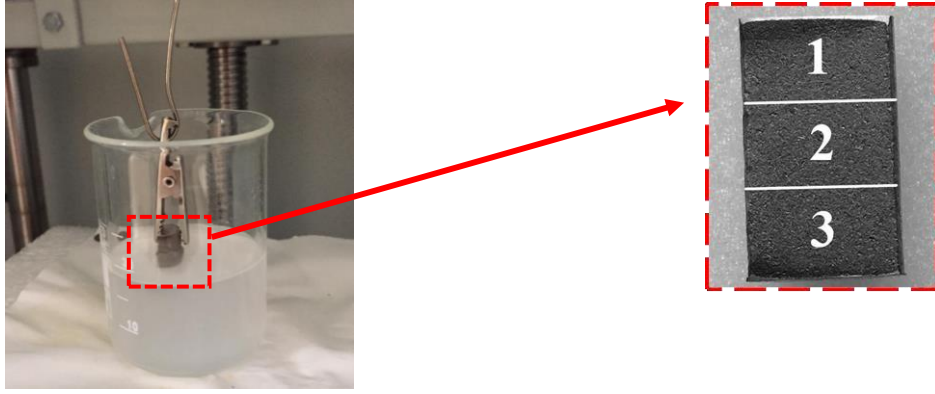
Kaplama işleminde kullanılan nano HAp tozu BROGEN Moleküler Genetik Tıbbi Cihazlar tarafından ticari olarak temin edilmiştir. HAp tozunun SEM görüntüsü Şekil 2’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda HAp tozunun nano boyutu ortalama 98.87-151.4 nm aralığında ölçülmüştür.



Şekil 2. HAp tozunun SEM görüntüsü.

3. Yöntem

Homojen bir kaplama elde etmek için numuneler etanol ve distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra ultrasonik yıkama yapılarak yüzeyleri temizlenmiştir. Kaplamaya hazır hale gelen numuneler vakumlanarak paketlenmiş ve kaplama işlemine kadar steril bir şekilde bekletilmiştir. Kaplama çözeltisi için tüm çözeltilere oranla %60 etanol içerisine sırasıyla %1, %3, %5, %7 ve %9 konsantrasyonlarda nano HAp tozu karıştırılarak sol-jel yöntemi ile 5 farklı kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değeri HCl ilavesi ile 2-3 aralığına ayarlanmıştır. Çözeltiler 4 saat manyetik karıştırıcıda karışıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplama işlemi için Daldırarak Kaplama (Dip Coating) Cihazı kullanılmıştır. Numuneler cihaz içerisindeki mandala standart olarak belirli bir bölgeden sabitlenmiştir. Kaplama çözeltisi de cihaz içerisine yerleştirilerek 10 cm dak⁻¹ daldırma hızında kaplama işlemi başlamıştır. Kaplanan numuneler 1 gün oda koşullarında kurutulmuştur. Şekil 2’de kaplama işleminin fotoğrafı verilmiştir. Üç farklı bölgeye ayrılan yüzeyde 3 numaralı bölge mandal ile tutturularak 1 ve 2 numaralı bölge sol-jel çözeltilisine daldırılmıştır. Ölçümler 2 numaralı bölgeden alınmıştır.

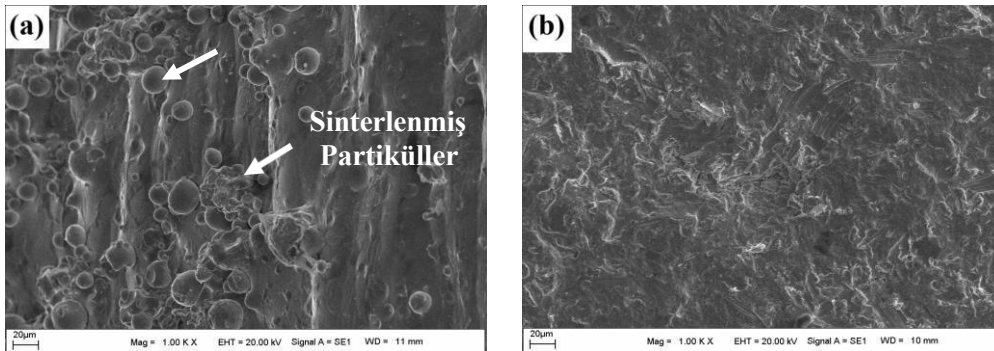


Şekil 3. Daldırarak kaplama.

Bu çalışmada iki farklı yöntemle üretilen CoCr alaşımı numunelere HAp kaplama yapılmıştır. Kaplamanın yüzey morfolojisi, element analizi ve faz analizi SEM, EDS, XRD analizleri ile incelenmiştir. Numune üretim yöntemi ve çözelti derişimi parametrelerinin kaplamaya etkisi araştırılmıştır.

4. Bulgular ve Tartışma

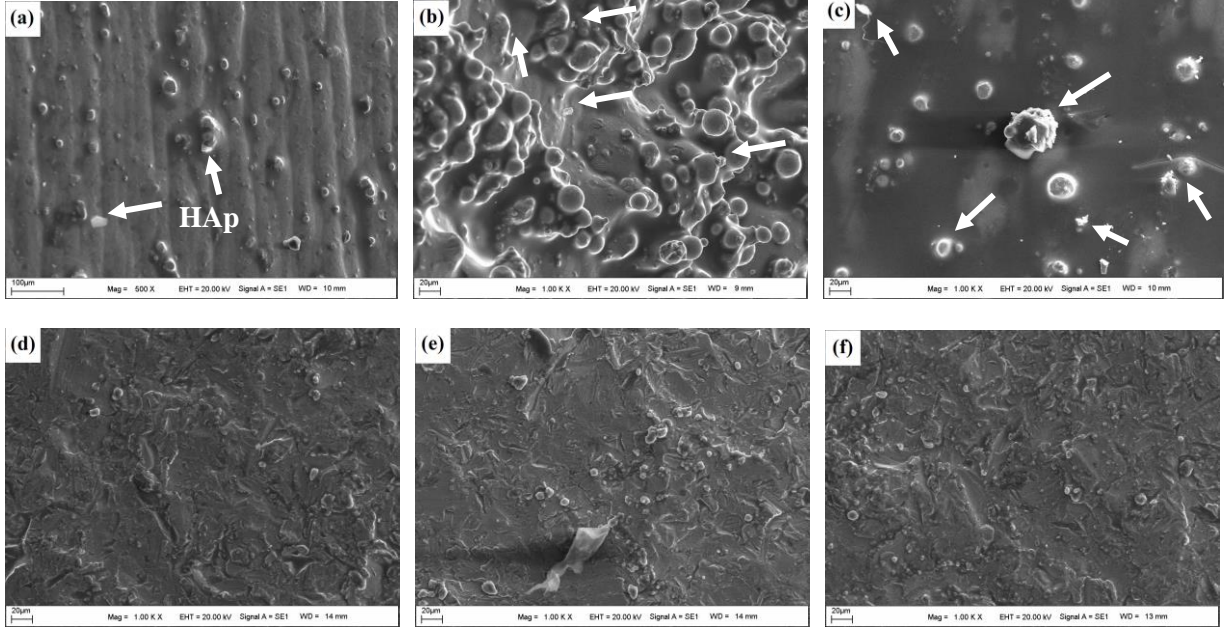
Kaplanan numunelere SEM analizi yapılarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 4'te kaplanmayan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4(a)'da eklemeli imalat yönteminde numuneler sinterleme ile üretildiğinden toz partiküllerinin yüzeye yapışarak küresel ve farklı boyutlarda CoCr toz parçacıkları oluşturduğu görülmektedir. Literatürde "uydulaşma" olarak bahsedilen bu yapının yüzeyde doğal bir gözenek yapısı oluşturduğu düşünülmektedir (Hong & Yeoh, 2019). Baciu vd.'de çalışmalarında benzer yapıyı gözlemleyerek bu gözenek yapısının HAp partiküllerinin yüzeye daha iyi tutunmasını sağladığını ve kaplama işlemine avantaj oluşturduğunu belirtmişlerdir (Baciu ve ark., 2021). Bu gözenek yapısının avantajlarını daha iyi tespit edebilmek için eklemeli imalat ve geleneksel imalat ile üretilmiş yüzeylere sırasıyla %1, %3, %5, %7 ve %9 konsantrasyonlarda HAp kaplama uygulanarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4(b)'de ise döküm yöntemiyle üretilen CoCr alaşımı yüzey morfolojisinin eklemeli imalat ile üretilene kıyasla daha düz ve gözeneksiz yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca kaplama işleminden önce numunelerden alınan yüzey pürüzlülüğü ölçümleri de bu sonucu desteklemektedir. Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilen numunelerin ortalama pürüzlülük değeri (Ra) 2.18 μm ölçülürken, döküm yöntemi ile üretilen numunelerde bu değer 0.61 μm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, numunelerden alınan beş farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Literatür, yüzey pürüzlülüğünün implant ve doku arasındaki kemik oluşumunu desteklediğini ve tercih edilen pürüzlülük değerinin ortalama 1-3 μm olduğunu belirtmiştir (Anselme, 2000; Wennerberg & Albrektsson, 2009)



Şekil 4. Kaplamadan önce CoCr alaşımının yüzey morfolojisi: Eklemeli imalat ile üretilen CoCr alaşımı (a), geleneksel imalat yöntemi ile üretilen CoCr alaşımı (b).

Şekil 5'te eklemeli imalat ve geleneksel imalat üretilen ve %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonları ile kaplanan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir.

Eklemeli imalat ile üretilen numunelerin görüntülerinde, kaplama tabakasının HAp konsantrasyonu ile orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. Geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numunelerde ise %1, %3, %5 HAp konsantrasyonu ile yapılan kaplamalar yüzeye tutunmamış ve kaplama tabakası net bir şekilde gözlenmemiştir. Kaplama işleminde geleneksel imalat yönteminin eklemeli imalat kadar etkisinin olmadığı görülmüştür.

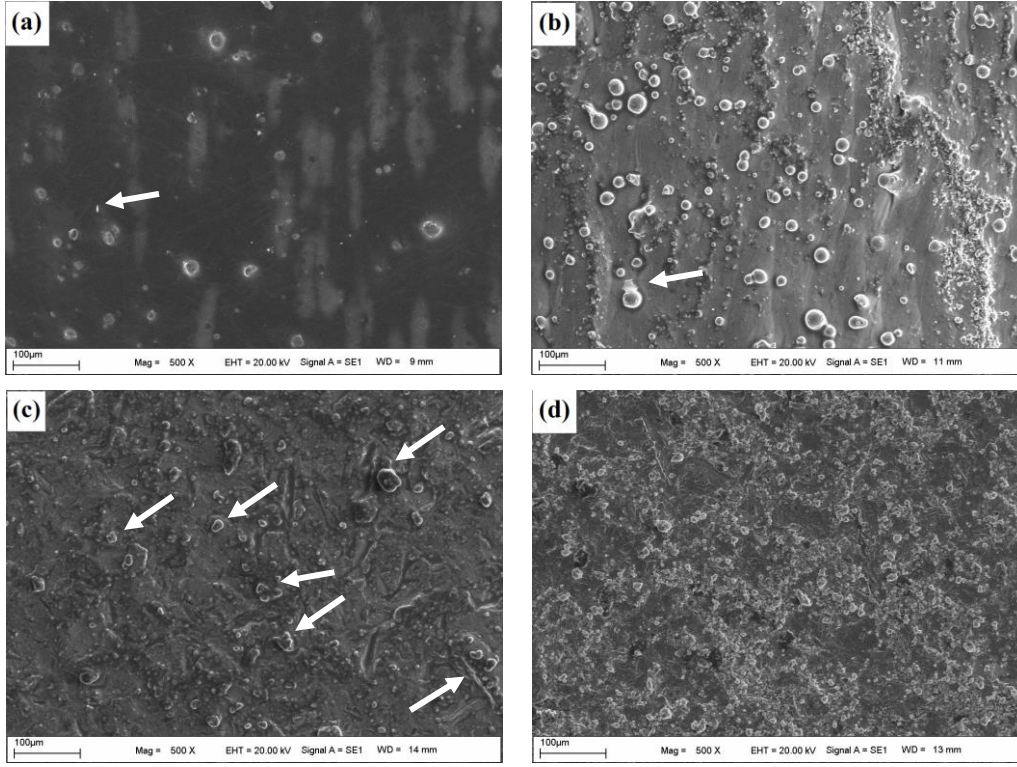


Şekil 5. %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonlarında kaplanan yüzeylerin 1000X SEM görüntüleri: eklemeli imalat numuneleri (a), (b) ve (c), geleneksel imalat numuneleri (d), (e) ve (f).

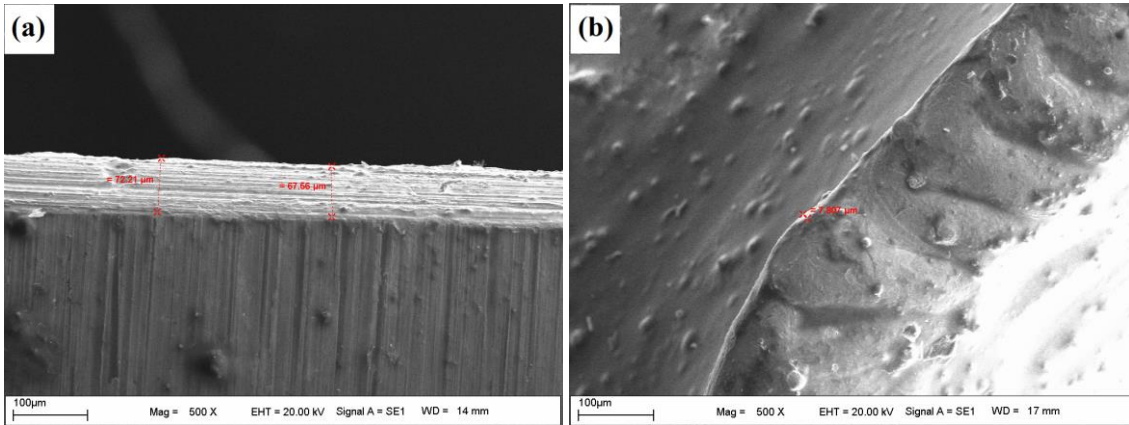
Şekil 6'da %7 ve %9 HAp konsantrasyonu ile kaplanan eklemeli imalat ve geleneksel imalat yöntemiyle üretilmiş numunelerin SEM görüntüsü verilmiştir. Eklemeli imalat ile üretilen numuneler incelendiğinde (Şekil 6 (a), (b) ve (c)) yüzey yapısının homojen olduğu ve HAp partiküllerinin yüzeyde oldukça az miktarda bulunduğu görülmektedir. Geleneksel imalat yöntemi ile üretilmiş numunelerin SEM görüntülerinde ise (Şekil 6 (c), (d) ve (e)) kaplama tabakası gözle görülür bir şekilde artmıştır. Üretim yönteminin kaplama morfolojisini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Bu etkiyi ve daha net görmek ve kıyaslama yapmak amacıyla numunelerin kesit görüntüleri alınarak kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Eklemeli imalat ve geleneksel imalat yöntemiyle üretilerek %9 HAp konsantrasyonu ile kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları Şekil 7'de verilmiştir. Eklemeli imalat ile üretilen numunenin kaplama kalınlığı ortalama $7.807\mu\text{m}$ ölçülürken, geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numunede bu değer ortalama $72.21- 67.56\mu\text{m}$ ' ye çıkmıştır. Bu farkın sebebinin, artan HAp konsantrasyonunun eklemeli imalat ile üretilmiş numune yüzeyindeki gözenekleri doldurduğu ve dolayısıyla oluşan kapalı gözenek yapısının daha pürüzsüz bir görüntüye sahip olması olduğu düşünülmektedir. Kim ve ark. (2004) çalışmalarında artan çözelti konsantrasyonunun numune yüzeyindeki gözenekleri tıkadığını belirtmiştir. Simka ve ark. (2013) gözenekli yapı üzerine yapılan kaplamada CaP oranının zenginleşmesiyle yapıdaki gözeneklerin Ca ve P iyonlarıyla dolduğunu ve önemli miktarda kapalı gözenek oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Yang ve ark. (2017) artan HAp konsantrasyonu ile yüzeydeki gözeneklerin çoğunun kaplandığını ve gözenek sayısının çarpıcı bir şekilde düştüğünü gözlemlemiştir. HAp konsantrasyonu ile kaplama mikro yapısının önemli ölçüde değiştiğini desteklemiştir. Geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numune yüzeylerinde ise gözenek olmadığından, artan HAp partiküllerinin yüzeyde biriktiği düşünülmektedir. Zheng ve ark. (2018) altın sensör üzerine farklı konsantrasyonlarda HAp kaplama yaparak yüzey morfolojisini incelemişlerdir. HAp konsantrasyonun az olduğu çözelti ile yapılan kaplama morfolojisinde düzensiz HAp parçacık birikintileri görülürken, konsantrasyonun artmasıyla daha düzgün ve yoğun parçacık tabakası gözlenmiştir. HAp çözelti konsantrasyonlarının kaplama kompaktlığını etkilediği vurgulanmıştır. HAp konsantrasyonunun artmasıyla numunelerde daha düzgün bir kaplama gözlemlemişlerdir.

Adeleke ve ark. (2018) Ti6Al4V yüzeyine HAp kaplama yaparak çözeltilerde artan HAp

konsantrasyonun kaplama tabakasına sızan partikül miktarının yanı sıra kaplama kalınlığını arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar gözenekli yapıdaki artan HAP konsantrasyonu ile gözenekliliğin azaldığını göstermektedir. Ayrıca çalışmalar artan HAP konsantrasyonunun implant ve doku arasındaki kemik hücre büyümesini de arttırdığını göstermiştir (Xuve ark., 2009).

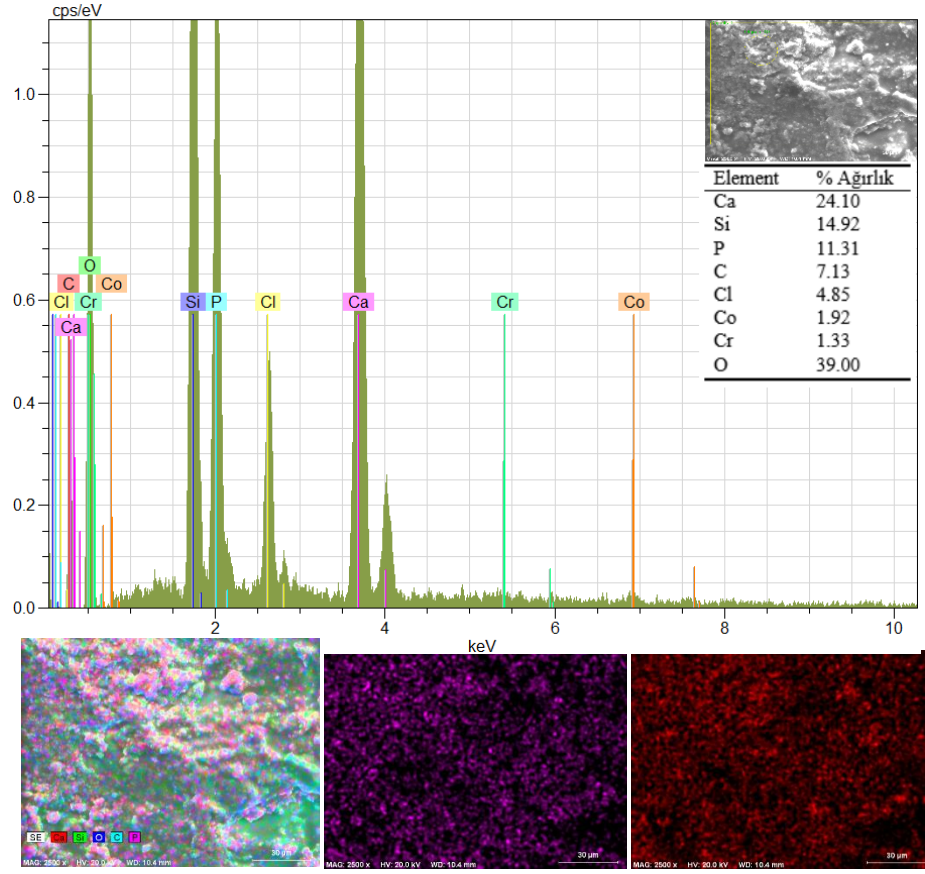


Şekil 6. %7 ve %9 HAP konsantrasyonunda kaplanan yüzeylerin 500X SEM görüntüleri: eklemeli imalat numuneleri (a) ve (b), geleneksel imalat numuneleri (c) ve (d).

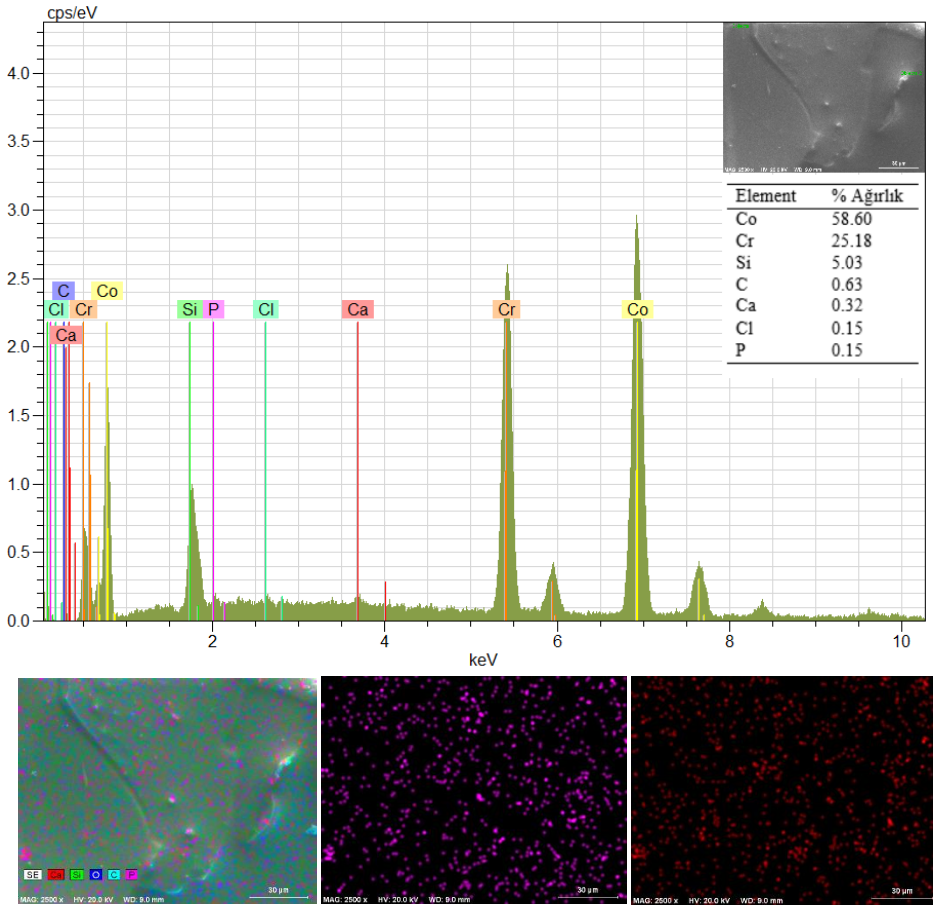


Şekil 7. Numunelerin kaplama kalınlıkları: Eklemeli imalat ile üretilen numune (a), geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numune (b).

Bu çalışmada SEM görüntülerindeki HAP varlığını desteklemek amacıyla %5 derişimle kaplanan numunelere EDS (Enerji dağılım spektrometre) ve haritalama ile elementel analiz, XRD (X-ışını difraksiyonu) ile faz analizi yapılmıştır. Şekil 8 ve Şekil 9’da kaplanan numunelerin EDS grafiği ve haritalama görüntüleri verilmiştir. Analizler incelendiğinde, eklemeli imalat ile üretilen numunede %5 HAP konsantrasyonunda kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Geleneksel imalat ile üretilen numunede ise HAP partiküllerinin oldukça az miktarda olduğu görülmektedir.

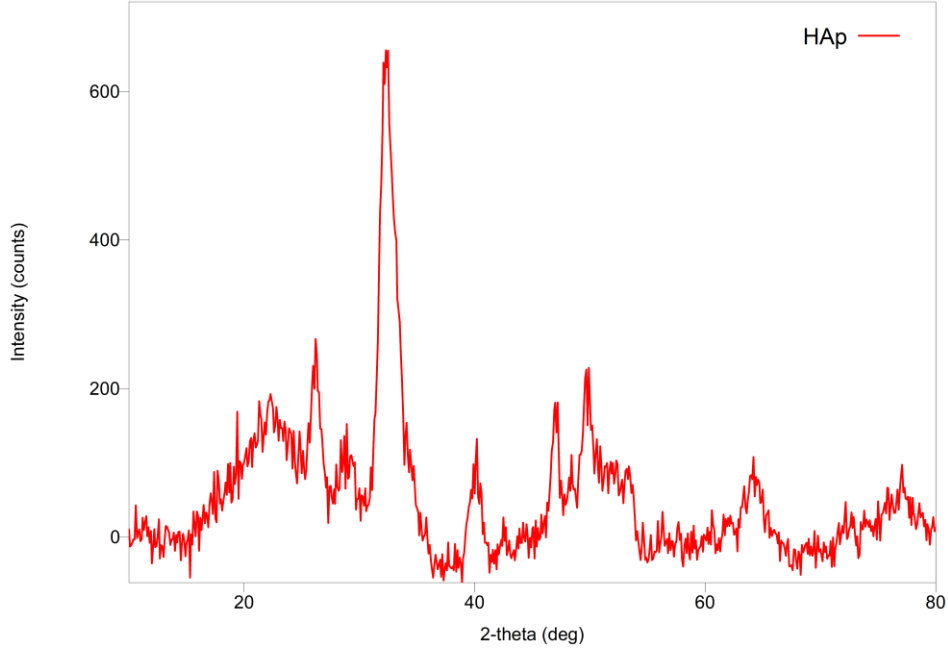


Şekil 8. Eklmeli imalat ile üretilen ve %5 HAP konsantrasyonu ile kaplanan numunenin EDS grafiği.



Şekil 9. Geleneksel imalat ile üretilen ve %5 HAP konsantrasyonu ile kaplanan numunenin EDS grafiği.

Kaplama tabakasının faz analizi XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 10'da HAp kaplamanın XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 10. HAp kaplamanın XRD grafiği.

5. Sonuç

Bu çalışmada eklemeli imalat ve geleneksel imalat yöntemleriyle üretilen CoCr alaşımı üzerine farklı konsantrasyonlarda HAp sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Çözeltideki HAp konsantrasyonunun ve numune üretim yönteminin kaplama morfolojisine etkisi SEM, EDS ve XRD analizleri ile incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, eklemeli imalat ile üretilen numuneler üzerine yapılan %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonunda kaplamaların SEM görüntülerinde kaplama net bir şekilde görülürken, %7 ve %9 HAp konsantrasyonları ile kaplanan numune yüzeyinde kaplama görüntüsünün azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin eklemeli imalat ile üretilen numunelerin doğal gözenekli yapıya sahip olması ve HAp konsantrasyonu artmasıyla kaplamanın bu gözeneklere dolması olduğu düşünülmektedir. Döküm ile üretilen numunelerde ise %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonu ile yapılan kaplamaların SEM görüntülerinde gözle görülür bir kaplama olmazken, %7 ve %9 HAp konsantrasyonu ile kaplanan numunelerde kaplama giderek artmıştır. Bu durum döküm ile üretilen numune yüzeyinin gözeneksiz düz bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır ve literatürle uyumludur. Gelecek çalışmalar için döküm numunelerde %1,%3 ve %5 HAp konsantrasyonlarında başarılı kaplama yapılabilmesi için ön yüzey işlemi uygulanması önerilmektedir.

Sonuç olarak, kaplama işleminde eklemeli imalat kullanımı, gözenekli yapısı sayesinde geleneksel imalat yöntemine kıyasla avantaj sağlamıştır. Eklemeli imalat ile üretilen numuneler üzerine yapılan %7 ve %9 HAp konsantrasyonundaki kaplamanın gözeneklere dolarak derinlere inmesinin osseointegrasyonu arttıracığı ve iyileşme süresinin azalmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Çalışma FYL-2021-2455 kodlu proje kapsamında İnönü Üniversitesi BAP (Bilimsel Araştırma Projeleri) tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

Adeleke, S., Ramesh, S., Bushroa, A., Ching, Y., Sopyan, I., Maleque, M., Krishnasamy, S., Chandran, H., Misran, H., & Sutharsini, U. (2018). The properties of hydroxyapatite ceramic coatings

- produced by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*, 1802-1811. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.114.
- Aminatun, R. A., Yusuf, Y., & Suhariningsih. (2015). Synthesis and characterization of hydroxyapatite layer on cobalt alloys through dip coating method as a prosthetic bone implant candidate. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 2015(7), 11-18.
- Ann Wennerberg, T. A. (2009). Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clinical oral implants research*, 20, 172-184. doi:10.1111/j.1600-0501.2009.01775.x
- Anselme, K. (2000). Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, 21, 667-681. doi:10.1016/S0142-9612(99)00242-2
- Asri, (2016). A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 95-108. doi:10.1016/j.jmbbm.2015.11.031
- Awasthi, S., Pandey, S. K., Arunan, E., & Srivastava, C. (2021). A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives. *Journal of Materials Chemistry B*, 9, 228-249. doi:10.1039/D0TB02407D
- Baciu, E.-R., Cimpoșu, R., Vițalariu, A., Baciu, C., Cimpoșu, N., Sodor, A., Zegan G., & Murariu, A. (2021). Surface analysis of 3D (SLM) Co-Cr-W dental metallic materials. *Applied Sciences*, 11, 255. doi:10.3390/app11010255
- Kwok, C. T., Wong, P. K., Cheng, F. T. & Man, H.C. (2009). Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science*, 255, 6736-6744. doi:10.1016/j.apsusc.2009.02.086
- Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa A. R. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238-257. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030
- Fadli, A., Kristin, F., Arini, P., Wisrayeti, Yenti, S. R., & Irianty, R. S. (2021). Hydroxyapatite Coating On 316L Stainless Steel Using Dip Coating Technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 2049, 012047. doi:10.1088/1742-6596/2049/1/012047
- Grandfield, K., Palmquist, A., Gonçalves, S., Taylor, A., Taylor, M., Emanuelsson, L., Thomsen, P., & Engqvist, H. (2011). Free form fabricated features on CoCr implants with and without hydroxyapatite coating in vivo: a comparative study of bone contact and bone growth induction. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22, 899-906. doi:10.1007/s10856-011-4253-3
- Hong, J. H., & Yeoh, F. Y. (2020). Mechanical properties and corrosion resistance of cobalt-chrome alloy fabricated using additive manufacturing. *Materialstoday Proceedings*, 29, 196-201. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.543
- Breme, J., Zhou, Y., & Groh L. (1995). Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite. *Biomaterials*, 16, 239-244. doi:10.1016/0142-9612(95)92123-N
- Kien, P. T., Quan, T. N., & Anh, L. H. (2021). Coating characteristic of hydroxyapatite on titanium substrates via hydrothermal treatment. *Coatings*, 11, 1226. doi:10.3390/coatings11101226
- Kim, H. W., Knowles, J. C., & Kim, H. E. (2004). Hydroxyapatite/poly(ϵ -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery. *Biomaterials*, 25, 1279- 1287. doi:10.1016/j.biomaterials.2003.07.003
- Lacefield, W. (1988). Hydroxyapatite coatings. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 523, 72-80. doi:10.1111/j.1749-6632.1988.tb38501.x
- León, M. R., García, L. C., & Özcan, M. (2019). Implant-prosthetic discrepancy of complete-arch cobalt-chromium implant frameworks manufactured. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 34. doi:10.11607/jomi.6739
- Wang, L. N., & Luo, J. L. (2011). Preparation of hydroxyapatite coating on CoCrMo implant using an effective electrochemically-assisted deposition pretreatment. *Materials Characterization*, 62, 1076-1086. doi:10.1016/j.matchar.2011.08.002
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54, 397-425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004
- Naderi, A., Zhang, B., Belgodere, J. A., Sunder, K., & Palardy, G. (2021). Improved biocompatible, flexible mesh composites for implant applications via hydroxyapatite coating with potential for 3-dimensional extracellular matrix network and bone regeneration. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces*, 13, 26824–26840. doi:10.1021/acsami.1c09034
- Pereira, T., Kennedy, J. V., & Potgieter, J. (2019). A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the best method for job. *Procedia Manufacturing*, 30, 11-18. doi:10.1016/j.promfg.2019.02.003
- Simka, W., Krzakała, A., M.Korotin, D., Zhidkov, I. S., Kurmaev, E. Z., Cholakh, S. O., Kuna K., Dercz G., Michalska J., Suchanek K., & Gorewoda, T. (2013). Modification of a Ti–Mo alloy surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing calcium and phosphorus. *Electrochimica Acta*, 96, 180-190. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.102
- Song, B., Zhao, X., Li, S., Han, C., Wei, Q., Wen, S., Liu J., & Shi, Y. (2015). Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: A review. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 10, 111-125. doi:10.1007/s11465-015-0341-2
- Tilton, M., Lewis, G. S., & Manogharan, G. P. (2018). *Additive manufacturing of orthopedic implants*. Springer, Cham: Orthopedic Biomaterials. doi:10.1007/978-3-319-89542-0_2
- Tonelli, L., Fortunato, A., & Ceschini, L. (2020). CoCr alloy processed by Selective Laser Melting (SLM): effect of laser energy density on microstructure, surface morphology, and hardness. *Journal of Manufacturing Processes*, 52, 106-119. doi:10.1016/j.jmapro.2020.01.052
- Xiao, X. F., & Liu, R. F. (2006). Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings. *Materials Letters*, 60, 2627-2632. doi:10.1016/j.matlet.2006.01.048
- Xu, Z. L., Sun, J., Liu, C. S., & Wei, J. (2009). Effect of hydroxyapatite nanoparticles of different concentrations on rat osteoblast. *Materials Science Forum*, 610, 1364-1369. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.610-613.1364
- Yang, J., Lu, X., Blawert, C., Di, S., & Zheludkevich, M. L. (2017). Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 319, 359-369. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.04.001
- Yang, X. (2017). Hydroxyapatite: design with nature. *Orthopedic Biomaterials*, 141-165. doi:10.1007/978-3-319-73664-8_6
- Zhang, S., Li, Y., Hao, L., Xu, T., Wei, Q., & Shi, Y. (2014). Metal-ceramic bond mechanism of the Co-Cr alloy denture with original rough surface produced by selective laser melting. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 27, 69-78. doi:10.3901/CJME.2014.01.069
- Zheng, L., Gong, W., Tang, Y., Ma, G., Zheng, J., Chen, S. Z., & Li, W. H. (2018). Electrophoretic-deposited HAP nano-layer as a QCM-D sensor coating: effects of suspension. *Biosurface and Biotribology*, 4, 79-84. doi:10.1049/bsbt.2018.0



Research Article

Insights into the Structural, Electronic, Optic, Elastic, and Phonon Properties of Half-Heusler Compound LiAgSe via Density Functional Theory

Sinem ERDEN GULEBAGLAN*¹

¹ Van Yüzüncü Yıl University, Van Vocational School, Department of Electric and Energy, 65080 Van, Turkey

Sinem ERDEN GULEBAGLAN, ORCID No: 0000-0001-9446-2211

*Corresponding author e-mail: sinemerden@gmail.com

Article Info

Received: 11.01.2022

Accepted: 10.03.2022

Online April 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1056381

Keywords

Dynamic properties,
Elastic properties,
Heusler crystal

Abstract: The structural, electronic, optic, elastic and dynamic features of LiAgSe half-Heusler structure are studied by using first principle calculations. LiAgSe half-Heusler compound is examined with the Generalized Gradient Approximation using the Density Functional Theory. The Quantum Espresso simulation program is preferred to investigate its structural, electronic and dynamic features. The ABINIT simulation program is preferred to investigate its elastic and optic properties. The electronic band structure graph of the LiAgSe crystal formed as a result of the calculation shows that this crystal has a semi-metallic structure. Optic properties such as, complex dielectric constant, extinction coefficient, reflectivity, for the volume of LiAgSe are calculated and plotted. In this study, elastic constants, Poisson's ratio and Debye Temperature values of LiAgSe half-Heusler crystal are determined. Apart from these, phonon dispersion curve graph is obtained. It has been calculated that the LiAgSe half-Heusler crystal is not dynamically stable in the ground state. However, when applied a pressure under nearly 16.396 GPa the crystal becomes stable.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Aracılığıyla Yarı-Heusler Bileşiği LiAgSe'nin Yapısal Elektronik Optik Elastik ve Fonon Özelliklerinin Tahmin Edilmesine İlişkin Öngörüler

Makale Bilgileri

Geliş: 11.01.2022

Kabul: 10.03.2022

Online Nisan 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1056381

Anahtar Kelimeler

Dinamik özellikler,
Elastik özellikler,
Heusler kristal

Öz: LiAgSe yarı-Heusler yapısının yapısal, elektronik, optik, elastik ve dinamik özellikleri ilk prensip hesaplamaları ile incelenmiştir. LiAgSe yarı-Heusler bileşiği, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı ile incelendi. Yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için Quantum Espresso simülasyon programı, elastik ve optik özelliklerini araştırmak için ise ABINIT simülasyon programı tercih edilmiştir. Hesaplama sonucunda oluşan LiAgSe kristalinin elektronik bant yapısı grafiği, bu kristalin yarı metalik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. LiAgSe hacmi için kompleks dielektrik sabiti, extinction katsayısı, reflectivity, gibi optik özellikler hesaplandı ve çizildi. Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak, LiAgSe yarı-Heusler kristalinin elastik sabitleri bulk, Poisson oranı ve Debye Sıcaklık değerleri belirlendi. Bu özelliklerin dışında fonon dağılım eğrisi LiAgSe yarı-Heusler kristalinin temel durumda dinamik olarak kararlı olmadığı, yaklaşık 16.396 GPa basınç altında kararlı bir şekilde dönüştüğü hesaplanmıştır.

1. Introduction

The discovery of Heusler compounds (Heusler, 1903) has had a significant impact on the development of new technological devices. When the studies in the literature are examined, Heusler compounds showing metal, semimetal or semiconductor properties can be found (Chiou et al., 2004; Erden Gulebaglan & Kilit Dogan, 2021a; Hadj et al., 2020; Kandpal et al., 2007; Huang et al., 2016; Zhang et al., 2020; Erden Gulebaglan & Kilit Dogan, 2021b; Abdullah et al., 2021; Asli et al., 2021; Kilit Dogan & Erden Gulebaglan, 2022). Half-Heusler compounds are structures that have the general formula XYZ. In general, X and Y elements in the formation of these structures are known as transition metals, and the Z element is known as the main group element (Graf et al., 2010). These structures are especially used in the production of power generation devices, thermoelectric devices and solid-state refrigerators (Riffat & Ma, 2003; Bell, 2008). Half-Heusler compounds are used in many fields such as topological insulators (Lin, 2010), superconductors (Benndorf et al., 2015; Winterlik et al., 2009), piezoelectric semiconductors, and thin-film solar cells, due to their wide variety of chemical compositions (Kacimi et al., 2014; Yang et al., 2017; Yin et al., 2019). There are studies in the literature that half-Heusler compounds are also suitable materials for spintronic applications (de Groot et al., 1983; Zuti et al., 2004; Boeck et al., 2002). Thermoelectric materials are used in order to save heat in exhaust and industrial systems (Yang & Stabler, 2009). The stability of Half-Heusler compounds at high temperatures makes them attractive materials for thermoelectric applications (Hassan & Ur, 2020). Fang et al. (2018) suggested that half-Heusler compounds with 8 or 18 valence electrons are candidates for thermoelectric applications due to their electrical properties, thermal stability and mechanical flexibility at high temperatures. Jia et al. (2021) investigated the thermoelectric properties of the CuLiX half-Heusler crystal with the deformation potential theory and semi-classical Boltzmann theory. When the studies in the literature are analyzed, can be seen many studies investigating the properties of half-Heusler compounds and alloys containing lithium or silver or selenium. Zhang et al. (2003) computed the structural, electronic properties and spin magnetic moments of NiCrM (M=P, As, Sb, S, Se and Te) half-Heusler alloys. Ma et al. (2010) calculated the electronic and optical properties of LiGaS₂ and LiGaSe₂ crystals in orthorhombic phase using density functional theory. Wang et al. (2017) investigated the magnetic moments as well as the structural and electronic properties of LiCrZ (Z=S, Se, Te) alloys with the help of density functional theory. Özdemir and Merdan (2019), using density functional theory and Generalized Gradient Approach, MnZrIn, MnZrTl, MnZrC, MnZrSi, MnZrGe, MnZrSn, MnZrPb, MnZrSe etc. explained the electronic, magnetic and elastic properties of half-Heusler compounds. Zang and Xu (2020) developed the Gauss process regression model and estimated the lattice constants of many half-Heusler compounds. Dmytriv et al. (2011) investigated the LiAu₂In and Li_{0.65}Au_{0.05}In_{0.3} crystals experimentally and determined the crystal structure properties of these structures, namely their atomic parameters and Wyckoff positions. Casper et al. (2009) stated that in LiGaGe half-Heusler compound, GaGe hexagonal layers can become semiconductor depending on the degree of shrinkage. Hussain (Hussain, 2018) analyzed the magnetic and electronic properties of newly (001) surfaced LiCrSe and LiCrS half-Heusler crystals using density functional theory. Telfah et al. (2021) declared the electronic structures, magnetic and thermoelectric properties of KCrS, KCrSe and KCrTe half-Heusler crystals. Berger and Weiss (1988) investigated the crystal properties of Ag-Mg-RE (RE= La, Ce, Pr, Nd, Sm) Heusler phase crystals experimentally. Jolayemi et al. (2021) determined the thermoelectric properties of LiAlSi crystal using Boltzmann transport theory and density functional theory. Kilit Dogan and Erden Gulebaglan (2021) analyzed and declared the electronic, elastic and dynamic properties of LiInSi crystal using density functional theory.

The aim of this study is to obtain information about the structural, electronic, optic, elastic and dynamic properties of the LiAgSe crystal before it is synthesized in the laboratory. The first goal of the study was to determine the structural and electronic properties of the LiAgSe Heusler compound. As a second step, the analysis of the optic, elastic and dynamic properties of the LiAgSe compound was performed. To date, no study has been found showing that comprehensive research has been done on the LiAgSe crystal. For this reason, the results obtained for the LiAgSe half-Heusler compound will contribute to the literature for the first time.

2. Material and Methods

Although it has not been synthesized in a laboratory yet, many of the physical properties of a crystal structure can be studied by a simulation. The results obtained are predictions for the researchers before their experimental studies. This provides advantages relevant to cost and time. Two of these simulation programs are the Quantum Espresso (PWSCF) (Giannozzi et al., 2009) simulation package program and the ABINIT (Gonze et al., 2002) program. The structural, electronic and dynamic properties of the LiAgSe half-heusler crystal were calculated with the Quantum Espresso program, while the elastic and optic properties were examined with the ABINIT program. The Quantum Espresso and ABINIT programs are based on the density functional theory and the properties of the LiAgSe crystal were calculated using the Generalized Gradient Approximation (Perdew & Zunger, 1981). In the Generalized Gradient Approximation, the exchange correlation interaction was expressed in the calculations with the help of the Perdew Burke Ernzerhof (Perdew et al., 1997) function. With a cutoff energy of 100 Ry (for both simulation programmes), the plane wave expansion of the Kohn-Sham (1965) wave functions was limited. For charge density, this value was taken as 400 Ry. When examining all the properties of the LiAgSe half Heusler compound, the Brillouin region was represented by the Monkhorst-Pack (1976) as a $14 \times 14 \times 14$ k -point. The valence electrons for the LiAgSe unit cell are $2s^1$ of Li, $4d^{10} 5s^1$ of Ag, $3d^{10} 4s^2 4p^4$ of Se. The dynamic properties of the LiAgSe half-Heusler compound were investigated by Linear-Response method. Dynamic matrices were determined by using Brillouin region $4 \times 4 \times 4$ q -points in the calculation of dynamic properties. Spin-orbit interaction was not taken into account in all calculated properties of the LiAgSe half-Heusler compound.

3. Results

In this study, initially, the structural properties of the LiAgSe compound with the space group $F\bar{4}3m$ (No:216) were explored. The coordinates of the three atoms that composed the LiAgSe half-Heusler compound are 0.25, 0.25, 0.25 (Li), 0.50, 0.50, 0.50 (Ag) and 0.00, 0.00, 0.00 (Se). The Vesta program was used to envision the LiAgSe half-Heusler compound. The crystal structure of the LiAgSe compound was demonstrated in Figure 1. As seen from Figure 1, there are bonds between Li-Ag, Ag-Se and Li-Se atoms. The bond lengths are calculated and given in Table 1.

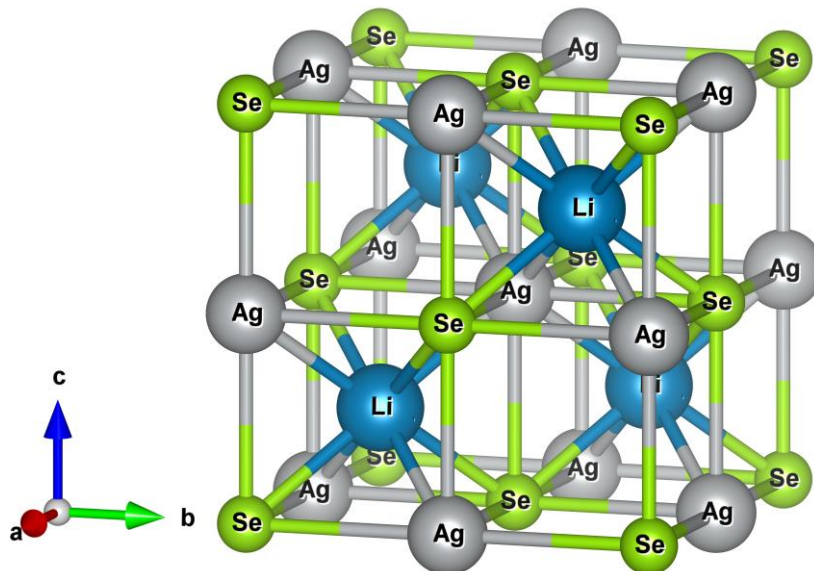


Figure 1. Representation of the crystal structure of Half-Heusler LiAgSe compound.

Table 1. The bonds and bond lengths for the LiAgSe compound

Bonds	Bond Lengths (Å)
Li-Ag	2.63
Ag-Se	3.04
Li-Se	2.63

After the cutoff energy test and the k-point value test for LiAgSe half-Heusler compound, ground state energy values were determined against different volume values. These values were fitted to the Vinet (1986) equation and the lattice constant of the LiAgSe half-Heusler compound was calculated. The lattice parameter value for the LiAgSe half-Heusler compound was computed as $a_{\text{LiAgSe}} = 6.09 \text{ \AA}$ in this study. The calculated lattice parameter value of the LiAgSe crystal is in good agreement with the previous result (Jain et al., 2013). Gruhn (2010) found the lattice constant of LiAgSe crystal in half Heusler structure to be 6.259 Å. Lekhal et al. (2016) suggested that cubic XYZ compounds with C1b structure crystallize in space group $F\bar{4}3m$ (No:216) in zincblende structure type with close cubic cell parameters of 6.0 Å. The calculated lattice parameter value with the suggestion of Lekhal et al. (2016) was consistent. Electronic band structure was figured out by using the computed lattice parameter value for LiAgSe half Heusler compound. Figure 2 shows the electronic band structure of LiAgSe half-Heusler compound.

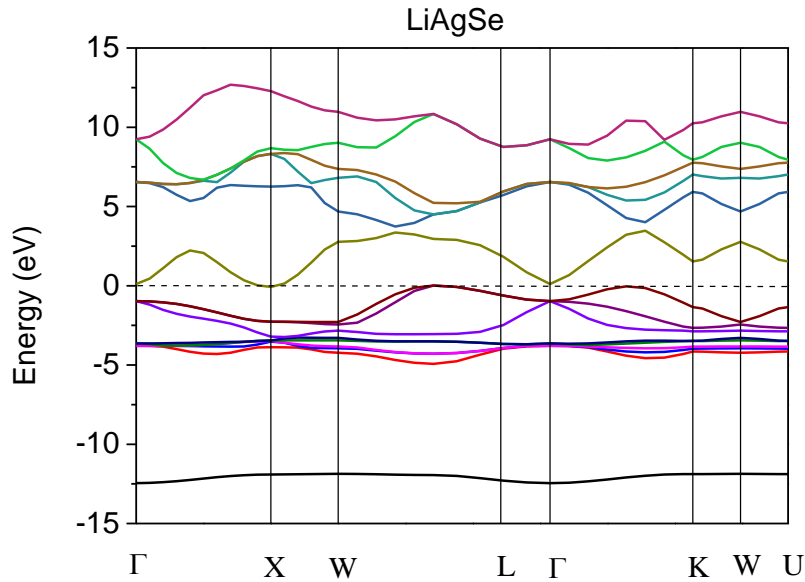


Figure 2. Electronic band structure for half-Heusler LiAgSe.

The electronic band structure of LiAgSe is plotted along for some high symmetry points which are given in Figure 2 at zero Kelvin. LiAgSe crystal shows semi-metals properties. It has been concluded that the lowest level of the conductivity band and the highest level of the valence band are intervened at a value of approximately - 0.1 eV. The region where this interlocking takes place is between the X high symmetry point and the W-L high symmetry points. Afterwards, the total and partial densities of the states given in Figure 3 were calculated and plotted. Figure 3(a) shows the contributions of Li atoms to the density of states. These contributions mainly originate from the conduction bands with p states but there are slight contributions from s and d states also from valence bands. The contribution of Ag atom is just from the valence bands with d states. The contribution of Se atom is mainly from the core electrons with s states and a small contribution is from valence bands with p states.

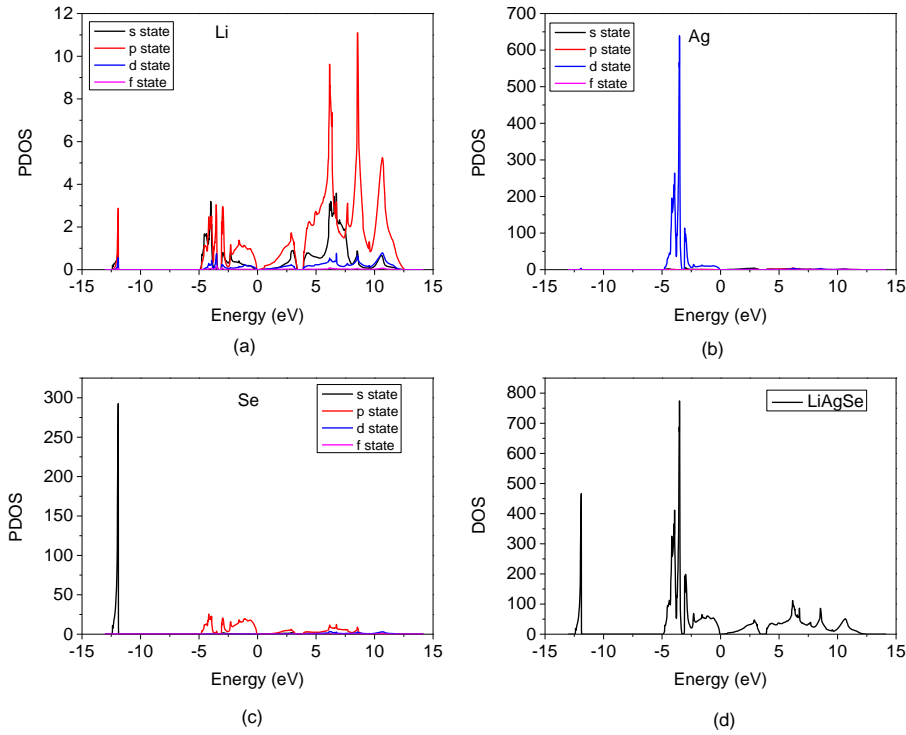


Figure 3. Partial density of states of (a) Li, (b) Ag, (c) Se atoms and (d) Total density of states of LiAgSe compound.

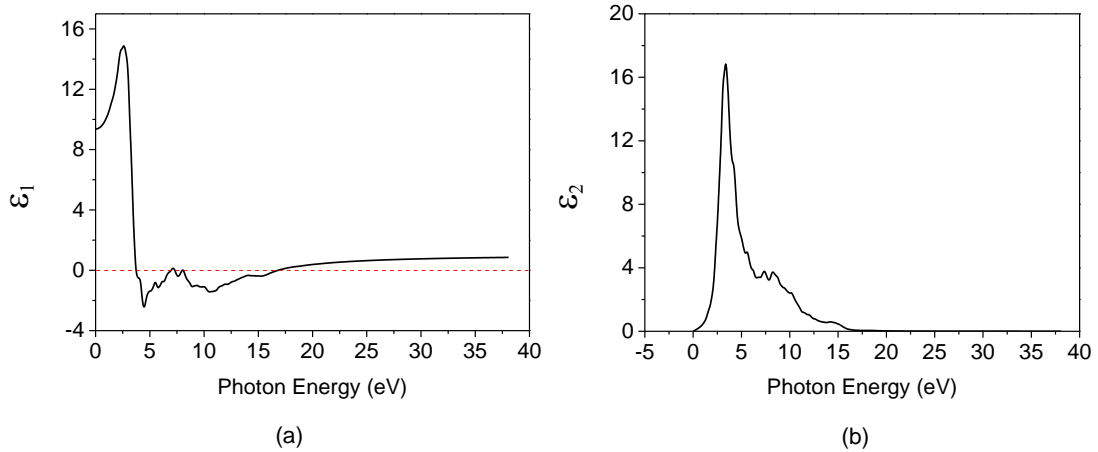


Figure 4. (a) Real and (b) Imaginary part of complex dielectric function of LiAgSe.

In the literature, there are studies examining the optical properties of materials with semimetal properties (Rahman Rano et al., 2020; Homes et al., 2015). Our next aim was to compute the optic properties of LiAgSe compound. Therefore, the real (ϵ_1) and complex (ϵ_2) parts of the dielectric function were calculated and plotted (Figure 4). The complex part of the dielectric function was calculated first, and the real part could be calculated by using the complex part of the dielectric function by using the Kramers-Kronig equations. Figure 4 (a) shows that between 3.68 and 16.84 eV values except for the two peak points at 7.09 eV and 7.99 eV the real part takes negative values. This negative part shows the reflection of the light. This range is also consistent with the reflection graph of the LiAgSe compound given in Figure 5 (c). The two peak points mentioned above correspond to the minimum points of the

reflection graph with the same energy values refer to the plasmon excitations. The other energy values for the plasmon excitations are 3.68 eV and 16.84 eV. In other words at the energy values at which the real part of the dielectric function takes zero value, plasmon excitations occur. The static dielectric constant (ϵ_0) is the value of the real part with zero energy which is equal to 9.39 for the LiAgSe compound. The complex part of the dielectric function gives information about the electron transitions around the band gap. In addition, extinction coefficient, refractive index, reflectivity, effective number of valence electrons per unit cell, absorption and energy loss functions were calculated and plotted for LiAgSe volume (Figure 5). The static refractive index, $n(0)$ is calculated as 3.06 for the LiAgSe compound from Figure 5 (a). N_{eff} is also related to the transition between the bands. Since the N_{eff} value saturates after 16 eV, no transitions can be observed between the bands with the values bigger than 16 eV as shown in Figure 5(d). The absorption coefficient (α) (Figure 5e) is also in good agreement with the other optic properties calculated in this study.

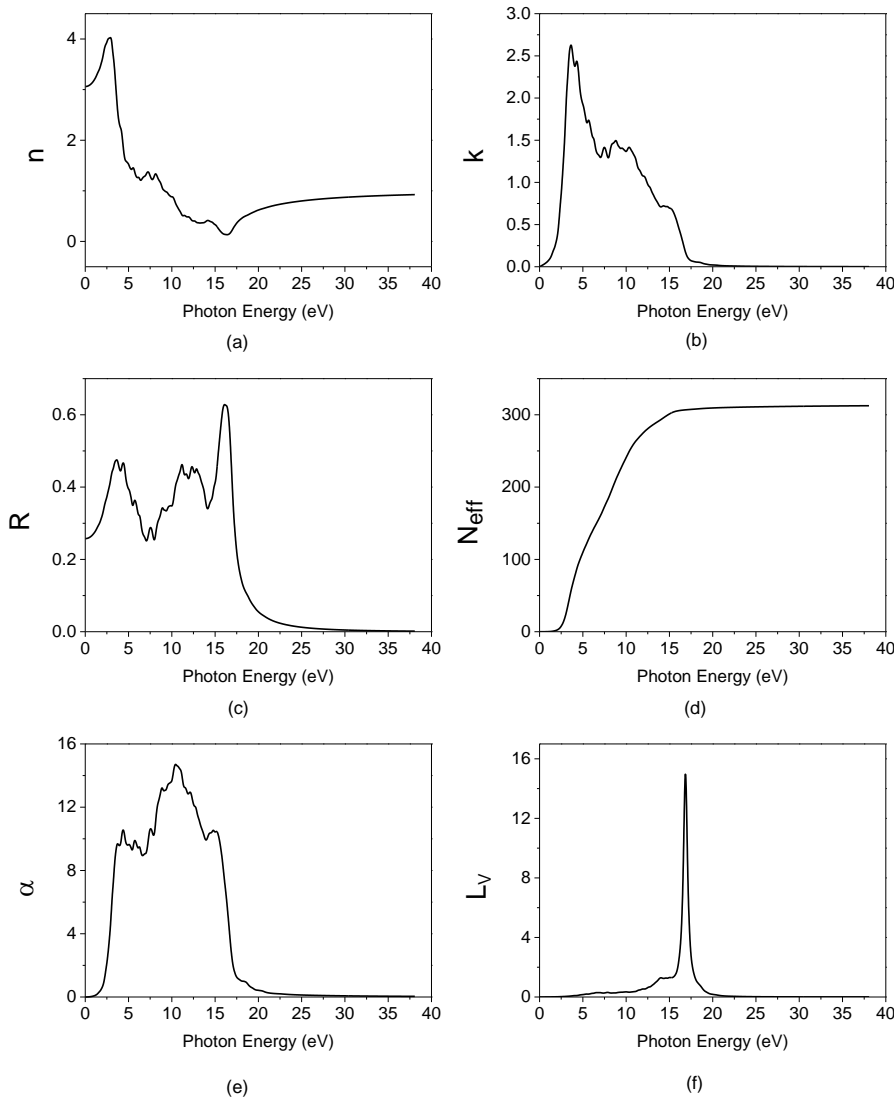


Figure 5. (a) Refractive index, (b) Extinction coefficient, (c) Reflectivity, (d) Effective number of valence electrons per unit cell, (e) Absorption and (f) Energy loss function for the volume of LiAgSe.

The energy loss function for volume, L_V , refers to the missing energy of a transition electron. From the first L_V values (which are different from zero) to the peak value are related to the plasma

oscillations. These values are around 3 to 16 eV which is consistent with the negative value portion of the real part of the dielectric function.

In order to examine the elastic properties of the LiAgSe semi-Heusler compound, elastic stiffness (C_{ij}) constants were calculated using the density functional theory through the general gradient approximation with the help of the ABINIT program. It is a tensor (C_{klmn}) whose elastic stiffness constants are of rank=4. This tensor can be represented as C_{ij} using matrix notation and the number of components of the tensor is reduced from 81 to 36 (Nye, 1995). The LiAgSe half-Heusler compound has a cubic structure. Due to the symmetrical property of cubic structures, the number of dependent components is 12. These dependent variables are $C_{11}=C_{22}=C_{33}$, $C_{44}=C_{55}=C_{66}$ and $C_{12}=C_{13}=C_{21}=C_{23}=C_{31}=C_{32}$. Also the number of independent components is 3. These parameters are C_{11} , C_{12} , and C_{44} . The values of the independent elastic stiffness constants of LiAgSe half-Heusler are given in Table 2. For a mechanically stable material, the Innate Stability Criteria (Mouhat and Coudert, 2014) and the elastic stiffness constants must comply. These criteria for cubic structure are given below (equation1).

$$C_{11} > 0, C_{12} < B < C_{11} \text{ and } C_{44} > 0 \quad (1)$$

Here B is the Bulk modulus. The LiAgSe half-Heusler is mechanically stable since it satisfies the Innate Stability Criteria.

Table 2. The values of elastic stiffness constants of LiAgSe half-Heusler compound

LiAgSe	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Ground state (P=0 kbar)	42.57	44.16	26.18

Bulk modulus (B), Shear Modulus (G) values were calculated by Voigt (Voigt, 1889), Reuss (Reuss, 1929) and Hill (Hill, 1966) approximations. Based on these calculated values, Young's modulus (E), Poisson ratio and Debye Temperature values were obtained. These calculations were made with elastic stiffness constants. All the results obtained are given in Table 3.

Table 3. Values of some elastic features of LiAgSe half-Heusler compound

Elastic Properties of LiAgSe	Symbol (unit)	Values
Bulk Modulus	B_V (GPa)	43.63
Shear Modulus	G_V (GPa)	15.39
Young Modulus	E (GPa)	19.01
Poisson Ratio	ν (-)	0.43
Debye Temperature	Θ_D	45.79

Bulk modulus is a property of a material indicating its degree of resistance to compression. A material's high modulus of bulk means that it has high resistance to compression. The low bulk modulus indicates that it can be compressed easily. It was calculated that the LiAgSe crystal whose properties were examined has a not very high bulk modulus value. This means that the LiAgSe crystal can be easily compressed.

If the value of the Poisson's ratio is less than 0.26, it is said that this material is fragile. The calculated Poisson's ratio is obtained as 0.43, which is greater than 0.26. This result gives the information shows that the LiAgSe half-Heulser compound has a very elastic structure. By calculating the Debye temperature of a crystal, information about the thermal conductivity of that crystal can be obtained. Briefly, Debye temperature values are related to the thermal conductivity property of a material. Based on the literature, it can be said that materials with good thermal conductivity are crystal structures with Debye temperatures above 80 K (Kilit Dogan & Erden Gulebaglan, 2022). The Debye temperature is calculated as 45.79, which is not very high. Therefore, LiAgSe has a thermal conductivity

property but not very high. This result is also compatible with the phonon dispersion results mentioned below.

Next, the phonon properties of the LiAgSe compound were investigated. In the base case, the dispersion and density of states of the phonons given in Fig. 6 and Fig. 7, respectively, were calculated and plotted.

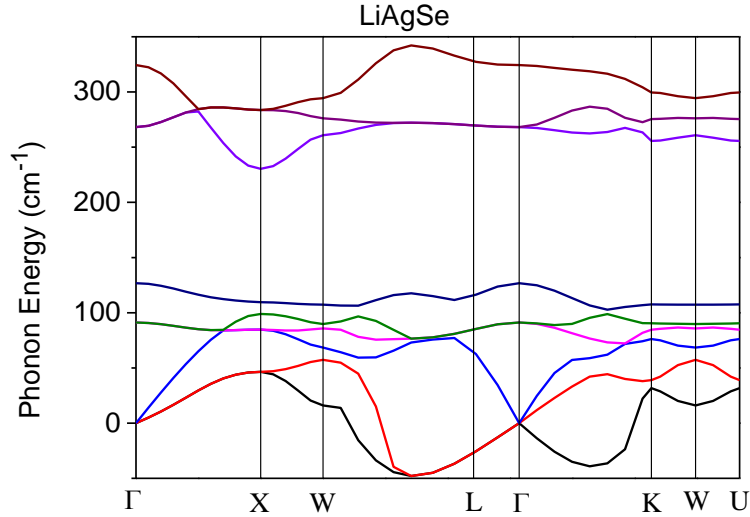


Figure 6. Phonon dispersion graph of LiAgSe in the ground state.

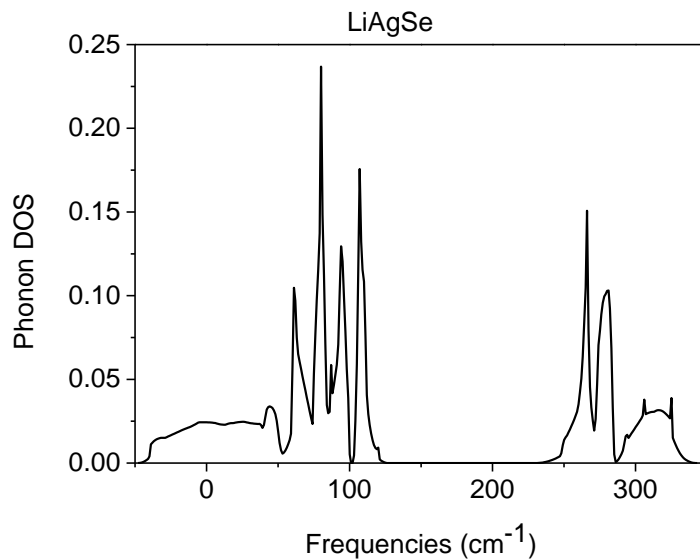


Figure 7. Phonon density of states graph of LiAgSe in the ground state.

LiAgSe has 3 atoms in its unit cell, so 9 phonon modes occur. Three of them with the lowest (here negative) frequencies are acoustic modes and the rest of the six are optic modes (Figure 6). For both types of modes (acoustic and optic) there are transverse and longitudinal modes. Because the vibration takes place on a plane. One of the modes occurring in that plane is called the transverse mode (transverse acoustic, TA or transverse optic, TO). Since there are possibly three vibration planes, two of them are out of the vibration plane. One of the out-of-plane modes is again the transverse mode, and the last one is the longitudinal mode (longitudinal acoustic LA, or longitudinal optic LO). The transverse modes have lower frequencies than longitudinal mode. Examining Figure 6, it is seen that the acoustic modes have negative frequencies, indicating that this material is dynamically unstable in the ground

state. If two or more modes overlaps for some regions this situation is called degeneracy. High degeneracy points out that this material has high symmetry properties. Again, looking at Figure 6, it is seen that the degeneracy is not high enough for a stable material. At this point, it was wondered whether there was a pressure value stabilizing this material dynamically when applied. After calculations, it was found that LiAgSe becomes dynamically stable if a pressure of 16,396 GPa is applied. Both phonon graphs were drawn under this pressure value (Figure 8 and Figure 9).

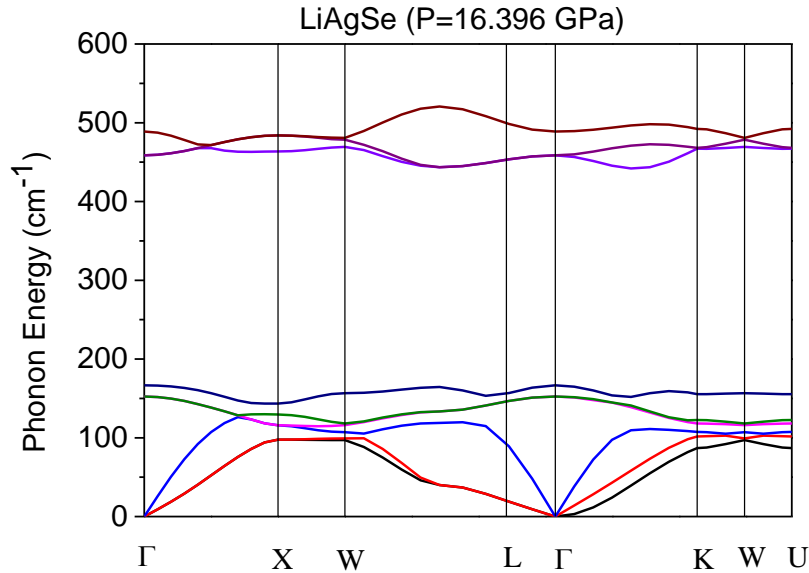


Figure 8. Phonon dispersion graph of LiAgSe under pressure (P=16.396 GPa).

Figure 8 and Figure 9 shows that acoustic modes have zero frequency as they are supposed to be. Now, Figure 8 and Figure 9 can be studied in depth. In Figure 8, the two modes with the very lowest frequencies are transverse acoustic modes. The third mode is the longitudinal acoustic mode. These three modes have zero frequency for the Γ high symmetry point. TA modes have high degeneracy. After LA mode, two TO modes appear with high degeneracy. The LO mode appears next to the TO modes. There is also a second group of phonon bands between 440-520 cm^{-1} frequency values. There are three optic modes. Two of them with lower frequencies are TO modes the last of which is LO mode. Here, there is a high degeneracy between TO modes in this group of phonon modes

By examining the TA modes of a material, one can get an idea about the thermal conductivity of a material. TA modes are directly related to the thermal conductivity of that material. If there is no scattering between the TA modes then these materials are said to have a high thermal conductivity. If TA modes and TO modes coincide together, scattering in the TA modes occur, and thermal conductivity decreases. When examining it is understood that TO and TA modes do not overlap under both the ground state and at the pressure level P=16.396 GPa. So it can be concluded that LiAgSe has a thermal conductivity property but Figure 6 and Figure 8 show that this property has increased with the applied pressure. Also the Debye temperature value calculated within the elastic properties is coherent with this result.

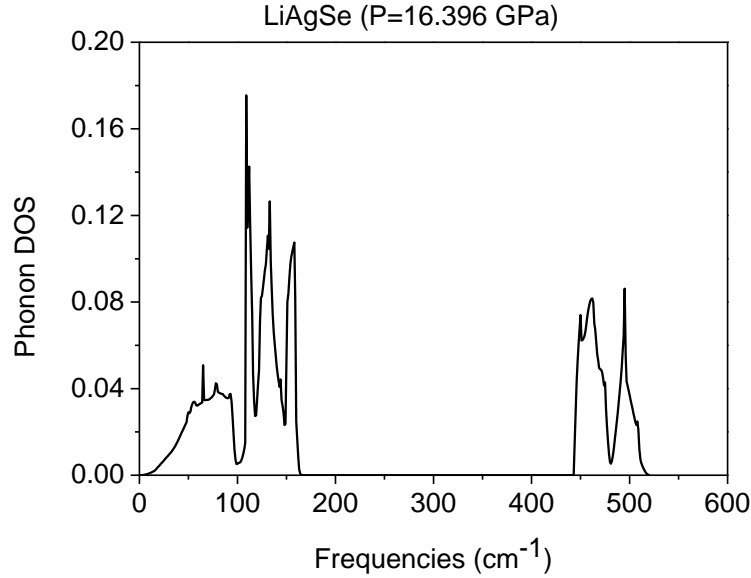


Figure 9. Phonon density of states graph of LiAgSe under pressure (P=163.96 kbar)

It was found the irreducible representation of Γ by a factor analysis using the Bilbao Crystallographic Server (Aroyo et al., 2006). The space group of LiAgSe is $F\bar{4}3m$ (No:216) and its point group is T_d ($\bar{4}3m$). For materials in this group the symmetry types are A_1 , A_2 , E , T_1 and T_2 . It was calculated and there presentation is as follows (equation2, equation3 and equation 4)

$$\Gamma = \Gamma_{ac} + \Gamma_{op} \quad (2)$$

$$\Gamma_{ac} = T_2 \quad \text{and} \quad \Gamma_{op} = 2T_2 \quad (3)$$

$$\Gamma = 3T_2 \quad (4)$$

It has been seen that the $2T_2$ (without acoustic modes) belongs to Infrared active, Raman active and Hyper-Raman active modes.

4. Discussion and Conclusion

Structural, electronic, optic, elastic and phonon properties of the LiAgSe half-Heusler compound were discussed with the help of Density Functional Theory and Quantum Espresso and ABINIT programs using Generalized Gradient Approximation. The ABINIT program was used to investigate the optic and elastic properties of LiAgSe half-Heusler compound, and Quantum Espresso computer program was used for searching structural, electronic and phonon properties. The lattice parameter value of the LiAgSe half-Heusler compound was calculated and compared with the literature and they were found to be compatible. When the electronic properties of the compound were examined, it was concluded that LiAgSe is a semi-metal. Afterwards, it was investigated the optical properties of the LiAgSe compound. The complex dielectric function was calculated and given with graphs. Also, all calculated optic properties of the LiAgSe are given in the graphs and are compatible with each other. Next, the elastic properties of LiAgSe semi-Heusler compound were focused on. The main constants of elasticity of the studied compound were calculated. It is seen that this material is a very elastic material. Last of all, the phonon properties of the LiAgSe compound were investigated. It is obvious that this material is not dynamically stable in the ground state. It becomes stable under a pressure value of $P=16.396$ GPa. The thermal conductivity property occurs but it is not very high for the ground state, it increases with the pressure. Irreducible representations of Γ were also obtained. It is believed that this detailed study on the LiAgSe semi-Heusler compound will assist researchers in their future work on LiAgSe semi-Heusler compounds.

References

- Abdullah, A., Husain, M., Rahman, N., Khan, R., Iqbal, Z., Zulfiqar, S., Sohail, M., Umer, M., Murtaza, G., Khan, S. N., Khan, A., & Reshak, A. H. (2021). Computational investigation of structural, magnetic, elastic, and electronic properties of Half-Heusler ScVX (X = Si, Ge, Sn, and Pb) compounds. *European Physical Journal Plus*, 136, 1176. doi: 10.1140/epjp/s13360-021-02175-4
- Aroyo, M. I., Perez-Mato, J. M., Capillas, C., Kroumova, E., Ivantchev, S., Madariaga, G., & Kirov, A. (2006). Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs. *Zeitschrift für Kristallographie*, 221(1), 15-27. doi: 10.1524/zkri.2006.221.1.15
- Asli, N., Dahmane, F., Mokhtari, M., Zouaneb, C., Batouche, M., Khachai, H., Srivastava, V., Naqib, S. H., Al-Douri, Y., Bouhemadou, A., & Khenata, R. (2021). Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of the full-Heusler compounds Ni₂Mn (Ge, Sn) and Mn₂NiGe. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 76(8), 693-702. doi: 10.1515/zna-2020-0329
- Bell, L. E. (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321, 1457-1461. doi: 10.1126/science.1158899
- Benndorf, C., Niehous, O., Eckert, H., & Tanko, O. (2015). ²⁷Al and ⁴⁵Sc NMR spectroscopy on ScT₂Al and Sc (T_{0.5}T'_{0.5})₂Al (T = T' = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) heusler phases and superconductivity in Sc (Pd_{0.5}Au_{0.5})₂Al. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 641(2), 168. doi: 10.1002/zaac.201400509
- Berger, G., & Weiss, A. (1988). Ternary intermetallic phases with Heusler-phase type structures in the system Ag-Mg-RE (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm). *Journal of the Less-Common Metals*, 142, 109-121. doi: 10.1016/0022-5088(88)90168-3
- Boeck, J. D., Roy, W. V., Das, J., Motsnyi, V., Liu, Z., Lagae, L., Boeve, H., Dessein, K., & Borghs, G. (2002). Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics. *Semiconductor Science and Technology*, 17(4), 342. doi: 10.1088/0268-1242/17/4/307
- Casper, F., Seshadri, R., & Fesler, C. (2009). Semiconducting half-Heusler and LiGaGe structure type compounds. *Physica Status Solidi A*, 206(5), 1090. doi: 10.1002/pssa.200881223
- De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review. Letter*, 50(25), 2024. doi: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- Dmytriv, G. S., Pavlyuk, V. V., Pauly, H., Eckert, J., & Ehrenberg, H. (2011). New real ternary and pseudoternary phases in the Li-Au-In system. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1328. doi: 10.1016/j.jssc.2011.03.020
- Erden Gulebaglan, S., & Kilit Dogan, E. (2021a). Investigation of structural, electronic, and dynamic properties of half-Heusler alloys XCuB (X = Ti, Zr) by first principles calculations. *Crystal Research and Technology*, 56(1), 2000116. doi: 10.1002/crat.202000116
- Erden Gulebaglan, S., & Kilit Dogan, E. (2021b). A comparison study of the structural electronic, elastic and lattice dynamic properties of ZrInAu and ZrSnPt. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 76, 6, 559. doi: 10.1515/zna-2021-0014
- Fang, T., Zhao, X., & Zhu, T. (2018). Band structures and transport properties of high-performance half-Heusler thermoelectric materials by first principles. *Materials*, 11, 847. doi: 10.3390/ma11050847
- Giannozzi, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Samos, L. M., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P., & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 395502. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- Gonze, X., Beuken, J. M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G. M., Sindic, L., Verstrate, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, P., Raty, J. Y., & Allan, D. C. (2002). First-principle computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 25, 478. doi: 10.1016/S0927 0256(02)00325-7

- Graf, T., Parkin, S. S., & Fesler, C. (2010). Heusler compounds—a material class with exceptional properties. *IEEE Transactions on Magnetics.*, 47, 367-373. doi: 10.1109/TMAG.2010.2096229
- Gruhn, T. (2010). Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications. *Physical Review B* 82: 125210. doi: org/10.1103/PhysRevB.82.125210
- Hadj, T., Khalfoun, H., Rached, H., Guermit, Y., Azzouz-Rached, A., & Rached, D. (2020). DFT study with different exchange–correlation potentials of physical properties of the new synthesized alkali-metal based Heusler alloy. *European Physical Journal B*, 93, 214. doi: 10.1140/epjb/e2020-10204-5
- Hassan, R., & Ur, S. C. (2020). Synthesis of FeVSb_{1-x}Se_x Half-Heusler Alloys via Mechanical Alloying and Evaluation of Transport and Thermoelectric Properties. *Journal of Electronic Materials*, 49, 5, 2719-2725. doi: 10.1007/s11664-019-07653-1
- Heusler, F. (1903). Über magnetische manganlegierungen. *Verhandlungen der DPG* 5, 219.
- Hill R. (1966) Generalized constitutive relations for incremental deformation of metal crystals by multislip. *J. Mech. Phys. Solid.*, 14, 95-102. doi: 10.1016/0022-5096(66)90040-8
- Huang, L., Zhang, Q., Yuan, B., Lai, X., Yan, X., & Ren, Z. (2016). Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials. *Materials Research Bulletin*, 76, 107. doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2015.11.032.
- Hussain, M. K. (2018). Investigations of the electronic and magnetic properties of newly (001) surface LiCrS and LiCrSe half-Heusler compounds. *Applied Physics A* 124, 343. doi: 10.1007/s00339-018-1760-9
- Homes, C. C., Ali, M. N., & Cava, R. J. (2015). Optical properties of the perfectly compensated semimetal WTe₂. *Physical Review B*, 92(16), 161109. doi: 10.1103/PhysRevB.92.161109
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., & Persson, K. (2019). Commentary: the materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1, 011002. doi: 10.1063/1.4812323
- Jia, K., Yang, C. L., Wang, M. S., Ma, X. G., & Yi, Y. G. (2021). First-principles investigation on the thermoelectric performance of half-Heusler compound CuLiX (X = Se, Te). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33, 095501. doi: 10.1088/1361-648X/abcdbc
- Jolayemi, O. R., Adetunji, B. I., Ozafire, O. E., & Adebayo, G. A. (2021). Investigation of the thermoelectric properties of Lithium-Aluminium-Silicide (LiAlSi) compound from first-principles calculations. *Computational Condensed Matter*, 27, e00551. Doi: 10.1016/j.cocom.2021.e00551
- Kacimi, S., Mehnane, H., & Zaoui, A. (2014). I–II–V and I–III–IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study. *Journal of Alloys and Compounds*, 587: 451-458. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.046
- Kandpal, H. C., Felser, C., & Fecher, G. H. (2007). Correlation in Heusler compounds Co₂YSi (Y=3d transition metal). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2), 1626-1628. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.10.481
- Kilit Dogan, E., & Erden Gulebaglan, S. (2021). Some properties of LiInSi half-Heusler alloy via density functional theory. *Bulletin of Materials Science*, 44, 208. doi: 10.1007/s12034-021-02499-y
- Kilit Dogan, E., & Erden Gulebaglan, S. (2022). A computational estimation on structural, electronic, elastic, optic and dynamic properties of Li₂TlA (A=Sb and Bi): First-principles calculations. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 138, 106302. doi: 10.1016/j.mssp.2021.106302
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, 1133. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- Lekhal, A., Benkhelife, F. Z., Meçabih, S., Abbar, B., & Bouhefs, B. (2016). Structural and electronic properties of non-magnetic intermetallic YAUX (X = Ge and Si) in hexagonal and cubic phases. *Bulletin of Materials Science*, 39(1), 195-200. doi: 10.1007/s12034-015-1124-4
- Lin, H., Wray, L. A., Xia, Y., Xu, S., Jia, S., Cava, R. J., Bansil, A., & Hasan, M. Z. (2010). Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nature Materials*, 9, 546-549. doi: 10.1038/nmat2771

- Ma, T., Yang, C., Xie, Y., Sun, L., Lu, W., Wang, R., & Ren, Y. (2010). First-principles calculations of the structural, elastic, electronic and optical properties of orthorhombic LiGaS₂ and LiGaSe₂. *Physica B: Condensed Matter*, 405(1), 363-368. doi: 10.1016/j.physb.2009.08.091
- Monkhorst, H., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188-5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- Mouhat, F., & Coudert, F. X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90, 224104. doi: 10.1103/PhysRevB.90.224104
- Nye, F. J. (1995). *Physical properties of crystals their representation by tensors and matrices*. New York: Oxford University Press.
- Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23, 5048. doi: org/10.1103/PhysRevB.23.5048
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letter*, 78, 1396. doi: org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Reuss A. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystal. *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 49-58.
- Riffat, S. B., & Ma, X. (2003). Thermoelectrics: A Review of Present and Potential Applications. *Applied Thermal Engineering*, 23, 913-935. doi: 10.1016/S1359-4311(03)00012-7
- Rahman Rano, B., Syed, I. M., & Naqib, S. H. (2020). Ab initio approach to the elastic, electronic, and optical properties of MoTe₂ topological Weyl semimetal. *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154522. doi: org/10.1016/j.jallcom.2020.154522
- Ozdemir, E. G., & Merdan, Z. (2019). First principle predictions on half-metallic results of MnZrX (X= In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te) half-Heusler compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 491(1), 165567. doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165567
- Telfah, A., Essaound, S. S., Baoziz, H., Charifi, Z., Alsaad, A. M., Ahmad, M. J. A., Hergenröder, R., & Sabirianov, R. (2021). Density Functional Theory Investigation of Physical Properties of KCrZ (Z = S, Se, Te) Half-Heusler Alloys. *Physica Status Solidi B*, 258, 2100039. doi: 10.1002/pssb.202100039
- Vinet, P., Ferrante, J., Smith, J. R., & Rose, J. H. (1986). A universal equation of state for solids. *Journal of Physics C*, 19, L467. doi: 10.1088/0022-3719/19/20/001
- Voigt W. (1889) Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Ann. Phys.*, 274, 573-587.
- Wang, X., Cheng, Z., & Liu, G. (2017). Largest magnetic moments in the half-Heusler alloys XCrZ (X = Li, K, Rb, Cs; Z = S, Se, Te): A first-principles study. *Materials*, 10(9), 1078. doi: 10.3390/ma10091078
- Winterlik, J., Fecher, G. H., Thomas, A., & Fesler, C. (2009). Superconductivity in palladium-based Heusler compounds. *Physical Review B*, 79, 064508. doi: 10.1103/PhysRevB.79.064508
- Yang, J. H., & Stabler, F. R. (2009). Automotive applications of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 38, 1245-1251. doi: 10.1007/s11664-009-0680-z
- Yang, Z., Liu, Z., Sheng, J., Guo, W., Zeng, Y., Gao, P., & Ye, J. (2017). Opto-electric investigation for Si/organic heterojunction single-nanowire solar cells. *Scientific Reports*, 7, 14575. doi: 10.1038/s41598-017-15300-0
- Yin, L., Gu, C., Zhu, J., Ye, Q., Jiang, E., Wang, W., Liao, M., Yang, Z., Zeng, Y., Sheng, J., Guo, W., Yan, B., Gao, P., Ye, J., & Zhu, Y. (2019). Engineering of hole-selective contact for high-performance perovskite solar cell featuring silver back-electrode. *Journal of Materials Science*, 54, 7789-7797. doi: 10.1007/s10853-018-03258-x
- Zhang, M., Dai, X., Hu, H., Liu, G., Cui, Y., Liu, Z., Wang, J., & Wu, G. (2003). Search for new half-metallic ferromagnets in semi-Heusler alloys NiCrM (M = P, As, Sb, S, Se and Te). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 7891-7899. doi: 10.1088/0953-8984/15/46/008
- Zhang, Y., & Xu, X. (2020). Machine learning modeling of lattice constants for half-Heusler alloys. *AIP Advances*, 10, 045121. doi: 10.1063/5.0002448
- Zhang, Y., Zhang, W., Yu, X., Yu, C., Liu, Z., Wu, G., & Meng, F. (2020). The structural, magnetic and electronic properties of Fe-Ni-Ga ternary Heusler alloys. *Materials Science and Engineering: B*, 260, 114654. doi: 0.1016/j.mseb.2020.114654

Zuti, I., Fabian, J., &Sarma, S. D. (2004). Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics*, 76, 323. doi: 10.1103/RevModPhys.76.323



Research Article

Estimation of Memristor Hysteresis Curve with Fuzzy Logic Designer

İshak PARLAR*¹, M. Nuri ALMALI¹, Ali Can ÇABUKER¹

¹Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering
65080, Van, Turkey

İshak PARLAR, ORCID No:0000-0002-3383-8091, M. Nuri ALMALI, ORCID No:0000-0003-2763-4452,
Ali Can ÇABUKER, ORCID No:0000-0003-2011-2117

*Corresponding author e-mail ishakparlar@yyu.edu.tr

Article Info

Received: 08.02.2022

Accepted: 16.03.2022

Online April 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1070358

Keywords

Linear dopant drift TiO₂
model,

Hysteresis loop,

Fuzzy logic designer,

Analog circuit applications,

Current-voltage (I-V) curve

Abstract: In this study aimed to optimize the predictable region of the memristor hysteresis curve with the fuzzy logic designer tool by using the linear, doped drift TiO₂ model as a memristor emulation circuit. Using this model, the current-voltage (I-V) curve of the memristor characteristic, that is, the hysteresis loop was created. In analog application studies, especially in filter circuits, being able to obtain a hysteresis loop in a certain frequency range leads to significant changes in the quality of the filter. At this point, various trial and error tests were performed for the most suitable parameter points. Here, the optimum hysteresis loop parameters were determined using a fuzzy logic designer. As a result, more practical and more stable results were obtained about the optimum hysteresis loop depending on the current-voltage and frequency information. In this way, users can get more predictable responses by determining the parameters according to the desired purpose and need. Especially in analog and digital electronic applications, they can approach the result more decisively by determining both the time loss and the workable area easily.

Bulanık Mantık Tasarımcısı ile Memristor Histerezis Eğrisinin Tahmini

Makale Bilgileri

Geliş: 08.02.2022

Kabul: 16.03.2022

Online Nisan 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1070358

Anahtar Kelimeler

Lineer dopant drift TiO₂
modeli,

Histerezis döngüsü,

Bulanık mantık tasarımcısı,

Analog devre uygulamaları,

Akım-gerilim (I-V) eğrisi

Öz: Bu çalışmada memristör taklit devresi olarak doğrusal, katkılı sürüklenme TiO₂ modeli kullanılarak bulanık mantık tasarımcısı aracı ile memristör histerezis eğrisinin tahmin edilebilir bölgesinin optimize edilmesi amaçlanmıştır. Bu model kullanılarak memristör karakteristiğinin akım-gerilim (I-V) eğrisi yani histerezis döngüsü oluşturulmuştur. Analog uygulama çalışmalarında özellikle filtre devrelerinde belirli bir frekans aralığında histerezis döngüsünü elde edebilmek filtrenin kalitesinde önemli değişikliklere yol açmaktadır. Bu noktada en uygun parametre noktaları için çeşitli deneme yanılma testleri yapıldı. Burada, optimum histerezis döngü parametreleri, bulanık mantık tasarımcısı kullanılarak belirlendi. Sonuç olarak akım-voltaj ve frekans bilgisine bağlı olarak optimum histerezis döngüsü hakkında daha pratik ve daha kararlı sonuçlar elde edildi. Bu sayede kullanıcılar istenilen amaca ve ihtiyaca göre parametreleri belirleyerek daha öngörülebilir tepkiler alabilmektedir. Özellikle analog ve digital elektronik uygulama çalışmalarında hem zaman kaybını hem de çalışılabilir bölgeyi rahat belirleyerek sonuca daha kararlı yaklaşabilmektedirler.

1. Introduction

The memristor, which emerged as a missing circuit element, is used in many areas from neural networks to op-amp applications (Lin et al., 2020; Parlar et al., 2021). When the current-voltage characteristic of the memristor is plotted on the coordinate axis, a hysteresis curve is obtained. The hysteresis curves of the simulated circuits in the literature are different (Yener et al., 2014; Muthuswamy, 2010; Biolek et al., 2010). Memristors with simulated circuits can be simulated with the help of a window function. From this point of view, a memristor model can be created with a window function created with fuzzy logic. The advantage of the created fuzzy logic-based window function is the flexibility in its modelling (Abdel-Kader & Abuelenin, 2015). The membership function in the fuzzy logic method is used in memristor applications. An example of this is neuro-fuzzy systems that emerge from the combination of neural networks and fuzzy logic (Marlen & Dorzhigulov, 2018). Fuzzy logic controller designs are useful in many simulative applications. An example of these is the arrangement of learning coefficients of memristor-based multilayer neural networks. Thus, positive success was achieved in the learning coefficient of 2%-3% compared to the fixed coefficients (Wen et al., 2018). Memristor applications have found a place not only in artificial neural networks, but also in the field of chaotic communication, which is a branch of communication. In the study, a memristor-based Lorenz chaotic circuit was used and the synchronization of two chaotic circuits was realized (Wen et al., 2013). The memristor hysteresis curve has been tried to be optimized in the studies. Also in the studies in the later stages of the optimization work, it is aimed to produce neuromorphic memristor hardware (Yakopcic et al., 2019). Materials with different component structures have been used experimentally for the physical neuromorphic applications of the memristor, which is a missing circuit element (Wlaźlak et al., 2019; Wang et al., 2017).

A fuzzy logic method designer was used to create the most suitable hysteresis curve by the users. In this study, apart from indirect parameters such as hysteresis curve D (physical thickness of the memristor-nm), uv (transition velocity of oxygen atoms, f/s) and p (positive coefficient), basic parameters such as current, voltage and frequency were optimized by a fuzzy logic method. By determining the limit ranges of these parameter values, a rule table was created by using the Gaussian curve in the fuzzy-logic designer.

The parameters of the system are introduced and the interface of the Fuzzy-Logic designer is given in chapter 2. In the last part, the most suitable hysteresis curve was found by interpreting the parameter values.

2. Material and Methods

First, the hysteresis curve of the memristor was constructed. The parameters of the hysteresis curve were determined. These determined parameters were optimized using the fuzzy logic designer toolbox in the MATLAB package program. In the Matlab package program, fuzzy logic rules and membership functions have been determined, which will include rules suitable for the memristor.

2.1. Hysteresis curve of memristor

Because of this feature of the memristor operating at low frequencies, the loop disappears at high frequencies in the hysteresis curve. When it draws high current from the source, (Figure 1) shows the relationship between current, voltage and frequency.

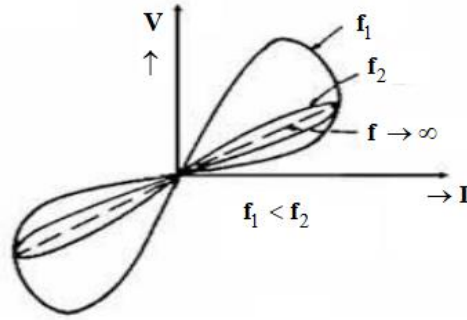


Figure 1. Hysteresis curve of memristor (Wen et al., 2018).

Using an example memristor window function, the parameters of the hysteresis curve are tested (Figure 2). One of the most common window functions, Joglekar (Chua & Kang, 1976) model was used.

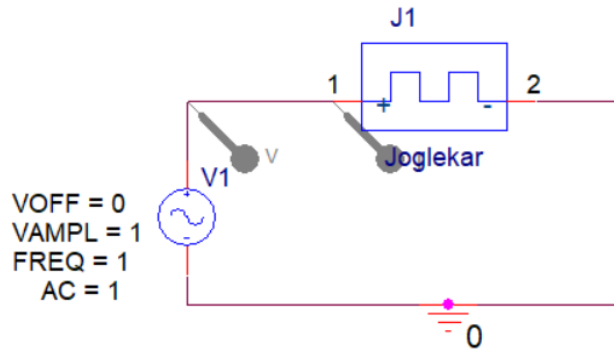


Figure 2. Schematic of linear drift fast TiO_2 memristor emulator circuit.

The memristor contains the derivative of magnetic flux with electric charge as its working principle.

```
.SUBCKT memristor Plus Minus PARAMS:
+ Ron=100 Roff=16K Rinit=11K D=10N uv=10F p=10
*****
* DIFFERENTIAL EQUATION MODELING *
*****
Gx 0 x value={ I(Emem)*uv*Ron/D^2*f(V(x),p) }
Cx x 0 1 IC={(Roff-Rinit)/(Roff-Ron) }
Raux x 0 1T
* RESISTIVE PORT OF THE MEMRISTOR *
*****
Emem plus aux value={-I(Emem)*V(x)*(Roff-Ron) }
Roff aux minus {Roff}
*****
*Flux computation*
*****
Eflux flux 0 value={SDT(V(plus,minus)) }
*****
*Charge computation*
*****
Echarge charge 0 value={SDT(I(Emem)) }
*****
* WINDOW FUNCTIONS
* FOR NONLINEAR DRIFT MODELING *
*****
*window function, according to Joglekar
.func f(x,p)={1-(2*x-1)^(2*p) }
.ENDS memristor
```

The Pspice code given above defines the Joglekar window function memristor model (Figure 2). The beginning of this code part expresses the physical properties of the memristor, the middle part expresses the differential, flux, current and voltage equations, and the last part expresses the window function.

When a voltage or current is applied to the device, the dividing line between the TiO₂ and TiO_{2-x} layers constantly shifts as a function of the applied voltage or current. As a result, the resistance between the two electrodes is thereby changed. The thickness of the trapped area (D-w) and the doped area (the oxygen-deficient area) in the TiO₂ memristor are indicated by w (1).

$$M(q(t)) = \frac{d\phi}{dq} = \frac{V(t)}{I(t)}$$

$$= R_{OFF} \left\{ \left[1 + \frac{w_0}{D} \left(\frac{R_{ON}}{R_{OFF}} - 1 \right) \right] - \frac{u_v R_{ON}}{D^2} \left(1 - \frac{R_{ON}}{R_{OFF}} \right) q(t) \right\} \quad (1)$$

$$\approx R_{OFF} \left\{ 1 - \frac{u_v R_{ON}}{D^2} q(t) \right\}$$

The graph formed due to the current-voltage characteristic of the memristor is not a straight line. Therefore, the relationship between the current passing through the memristor and the resulting voltage is hysterical (Kim et al., 2012).

2.2. Fuzzy logic designer

Mamdani logic controller, which is one of the most used inference methods in the fuzzy logic designer's MATLAB toolbox, can be used to form the learning basis of memristor-based multilayer neural networks (Joglekar & Wolf, 2009). In this study, a three-input and single-output system were designed with the fuzzy logic method. Each input was determined as low-medium and high with a triangular membership function. The breakpoints were determined by the Joglekar window function given in Figure 2. The structure of the general system is shown in (Figure 3).

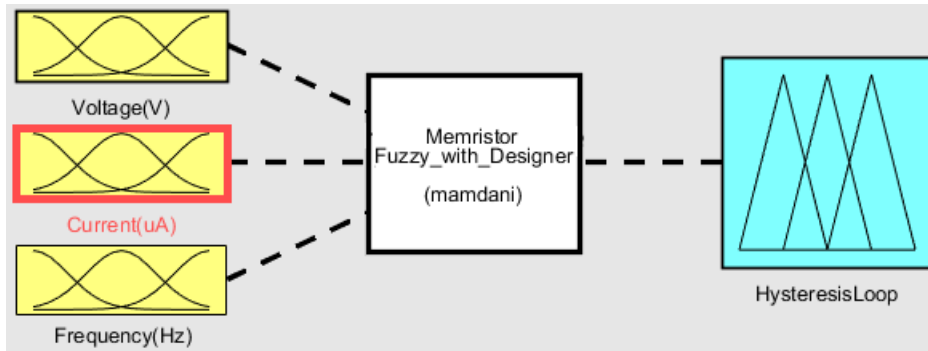


Figure 3. Fuzzy logic-based memristor hysteresis assessment model.

In the fuzzy logic design, a rule table was created by using the "trimf" function for each input (Figure 4). Here, it is possible to get different results by using many types of functions. An optimization method can also be used to make the best output estimation using the most ideal function. While forming the border points of the triangles, it becomes important at this point how many parts the total set will be divided into. It is possible to increase the parts called low, medium and high, as well as reduce them further. To get the best results, the fact that the triangles that are divided into parts are in intersection with other triangular regions affects the result positively.

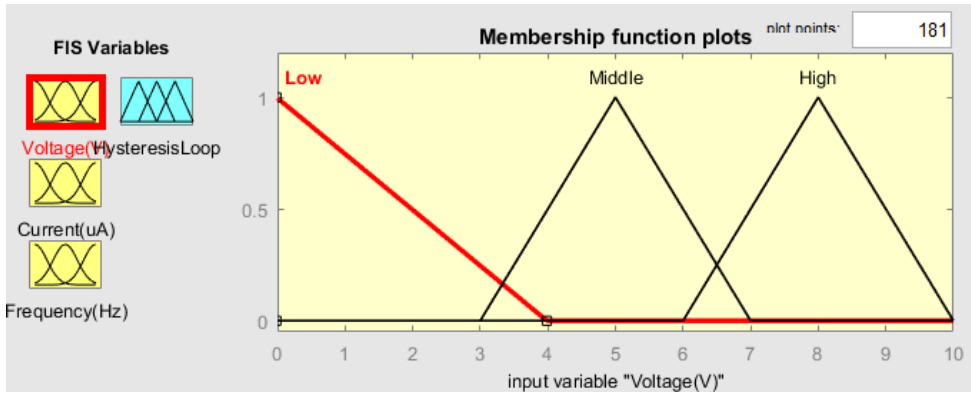


Figure 4. Representation of rule base functions for input parameters.

Possible membership functions are shown (Figure 5). After each function is selected, it should be done by taking advantage of the unique features of these functions while separating the membership parts. When we look at the literature, it is seen that the most common and good results are obtained with functions such as "trimf, gaussmf and gauss2mf". In this study, the "trimf" function was chosen to easily arrange and separate the intersection areas of the triangular regions.

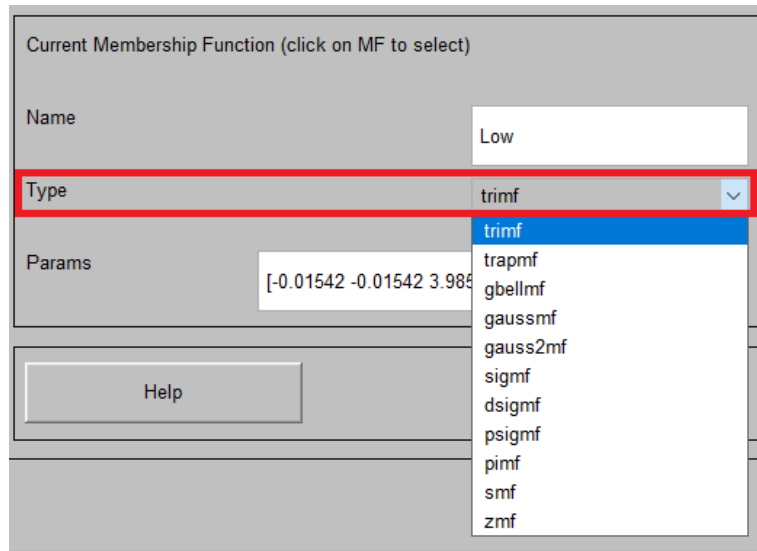
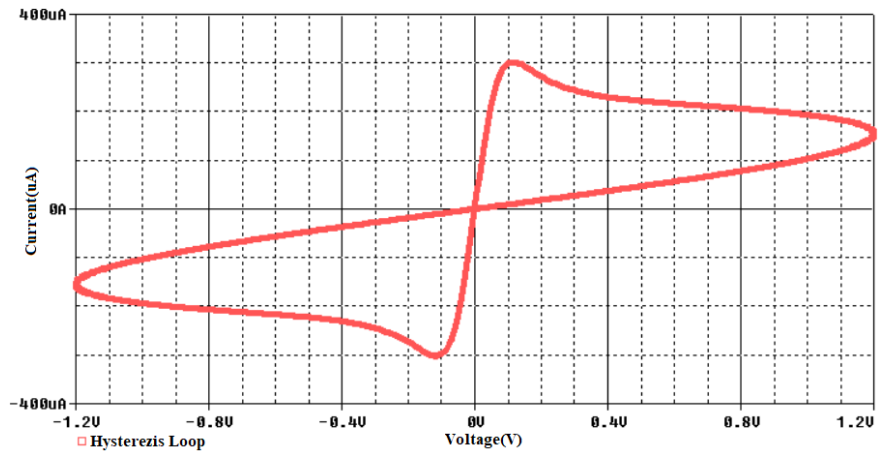


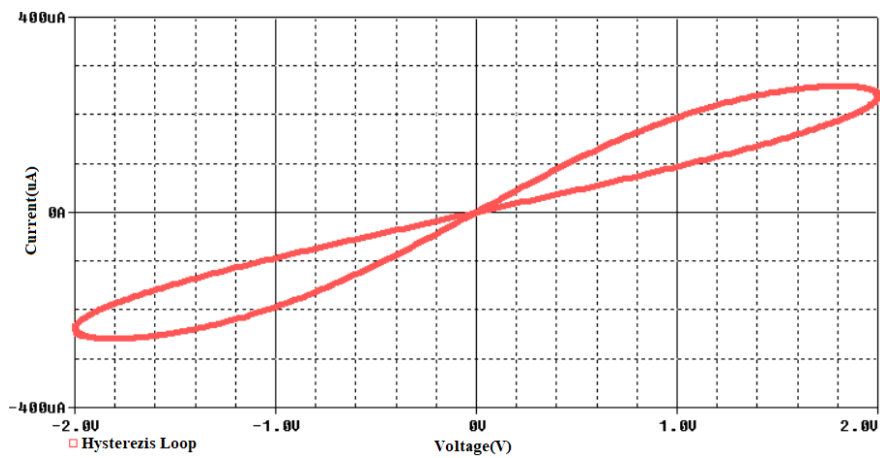
Figure 5. Fuzzy logic probable membership degree functions.

3. Results

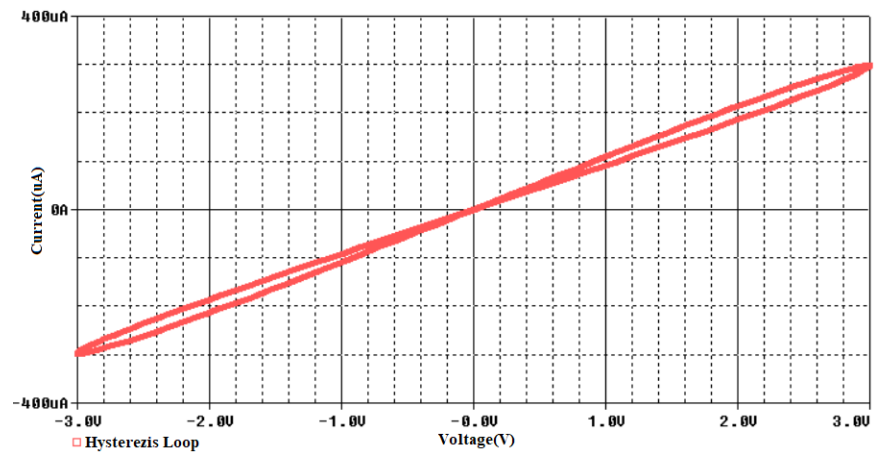
We talked about how the memristor hysteresis curve created by the fuzzy logic method depends on voltage, current and frequency information. Here, we have a single exit against our 3 different inputs. The Joglekar window function used in the study was simulated in LTSPICE using the SPICE model given in (Bielek et al., 2009). Suitable parameter values are shown to create approximately the same hysteresis area with variable current, voltage and frequencies (Figure 6). Memristor parameter values; u_v , D , R_{ON} (low resistance zone) R_{OFF} (high resistance zone) and $R_{INITIAL}$ (initial resistance zone) $10^{-10} cm^2 s^{-1} V^{-1}$, $10nm$, 100Ω , $16K\Omega$ and $11K\Omega$. The positive correction coefficient for the Joglekar window function was defined as $p=10$.



a)



b)



c)

Figure 6. Hysteresis fields for different parameters according to the created rule base a) $I=300\mu\text{A}$, $V=1.2\text{V}$, Frequency=1Hz and Hysteresis area: High (0.816); b) $I=260\mu\text{A}$, $V=2\text{V}$, Frequency=2Hz and Hysteresis Area: High (0.816) and c) $I=300\mu\text{A}$, $V=3\text{V}$, Frequency=8Hz and Hysteresis area: High (0.816).

In this case, a total of 27 rules were created (Figure 7) (Wen et al., 2018; Görgülü & Bek, 2017). Input variables in this rule table are formed with “and” conjunction with each other to create a single-output response.

1. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
2. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
3. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
4. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
5. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
6. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
7. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
8. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
9. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is Low) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
10. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
11. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
12. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
13. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
14. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
15. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
16. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
17. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
18. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is Middle) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
19. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
20. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
21. If (Voltage(V) is Low) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
22. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
23. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
24. If (Voltage(V) is Middle) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)
25. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is Low) then (HysteresisLoop is HighArea) (1)
26. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is Middle) then (HysteresisLoop is MiddleArea) (1)
27. If (Voltage(V) is High) and (Current(uA) is High) and (Frequency(Hz) is High) then (HysteresisLoop is LowArea) (1)

Figure 7. Application of emulator circuit built on an electronic.

Optimum output responses were obtained by creating each rule in itself and with its connector. Depending on the fuzzy logic rule, the maximum and minimum values of the membership function are established for the hysteresis curve of the memristor. The window for setting the membership function for the memristor is shown (Figure 8).

And method	min	▼
Or method	max	▼
Implication	min	▼
Aggregation	max	▼
Defuzzification	centroid	▼

Figure 8. Membership function for memristor hysteresis assessment model.

The distribution of the hysteresis curve according to the rules created in the modeling by using the voltage, current and frequency values is shown (Figure 9) (Tarkhan & Maymandi-Nejad, 2018; Lavanya et al., 2011).

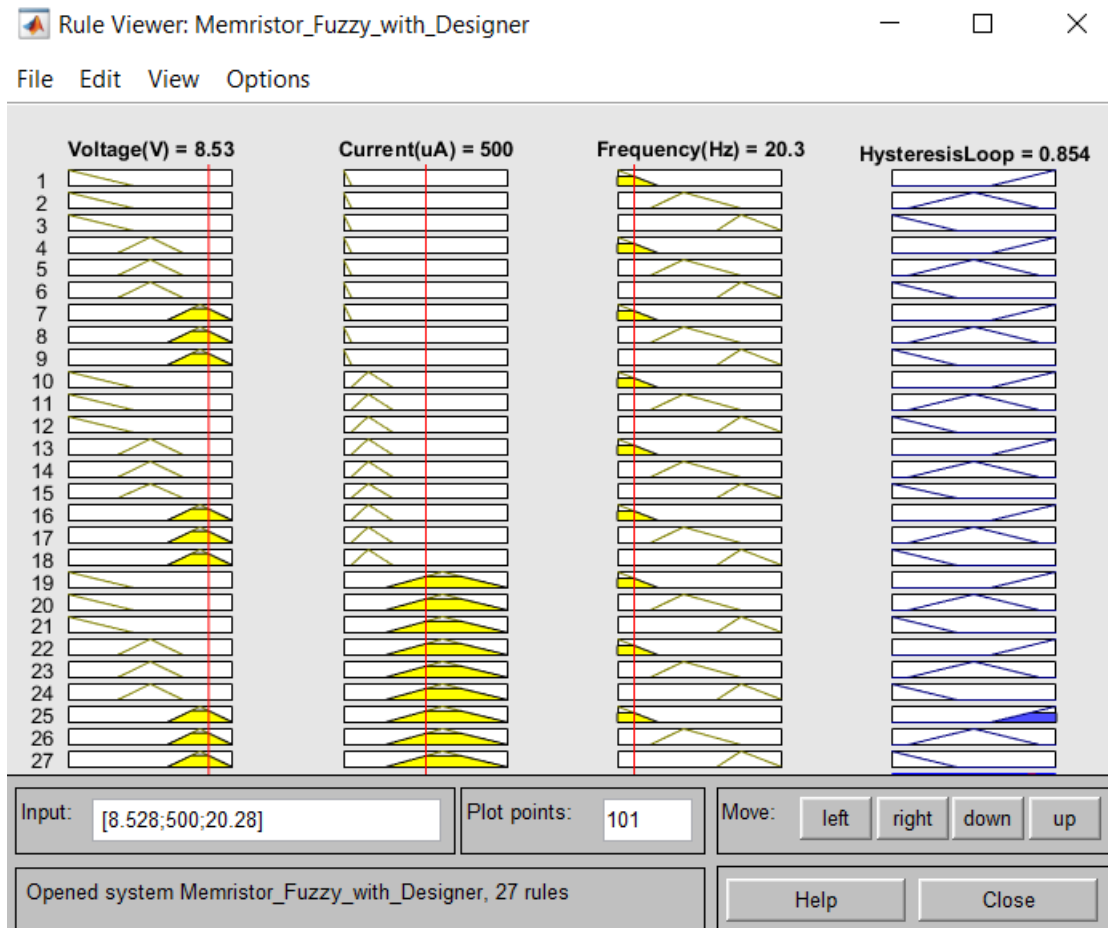


Figure 9. Rules viewers for memristor hysteresis assessment model.

4. Discussion and Conclusion

In this study, optimum parameters for the memristor hysteresis curve are obtained by using fuzzy logic designer. A simulation was carried out by creating 27 fuzzy logic designer rules by using current, voltage and frequency values. If the current, voltage and frequency values are selected outside the boundary conditions determined for the memristor model, it will not show a stable behavior since the necessary condition for the formation of the hysteresis curve cannot be met. In the fuzzy logic designer, firstly, it is divided into three parts as trimf as membership function and low, medium and high as membership degree. When compared with the closest results to this function, it was seen that the best result was obtained with the “trimf” membership degree function. This function provides significant advantages in the precise selection of the hysteresis field boundaries. In the rule base, membership degree points are usually divided into sub-slices between the lowest and highest points. The selection of these regions more or less shows a direct relationship in affecting the success of the system. The linearity of the selected system emerges as the determining factor. Also, the number of parts can be increased further or various optimization methods can be used to find the most ideal membership function. However, the physical parameters of the Joglekar memristor window function are kept constant and the output of the system is handled by leaving the external factors changeable. As a result, it was seen that there is a parallelism between the field calculation of the hysteresis loop and the estimation of the fuzzy logic designer in the Pspice package program. Finally, it was understood that it would be possible to determine the hysteresis field more clearly by using expert systems or artificial intelligence algorithms.

References

- Abdel-Kader, R. F., & Abuelenin, S. M. (2015). *Memristor model based on fuzzy window function*. IEEE International Conference on Fuzzy Systems (FUZZY-IEEE), 1-5. doi: 10.1109/FUZZY-IEEE.2015.7338105
- Biolek, Z., Biolek, D., & Biolkova, V. (2009). SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift. *Radio engineering*, 18.
- Chua, L. O., & Kang, S. M. (1976). Memristive devices and systems. *Proceedings of the IEEE*, 64, 209-223. doi:10.1109/PROC.1976.10092
- Görgülü, Ö., & Bek, S. Ş. Y. (2017). Analysis of Fuzzy Logic Applications via Matlab.
- Joglekar, Y. N., & Wolf, S. J. (2009). The elusive memristor: properties of basic electrical circuits. *European Journal of physics*, 30, 661. doi: 10.1088/0143-0807/30/4/001/meta
- Kim, H., Sah, M. P., Yang, C., Cho, S., & Chua, L. O. (2012). Memristor emulator for memristor circuit applications. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 59, 2422-2431. doi: 10.1109/TCSI.2012.2188957
- Lavanya, K., Durai M. S., & Iyengar, N. C. (2011). Fuzzy rule based inference system for detection and diagnosis of lung cancer. *International Journal of Latest Trends in Computing*, 2, 165-171. doi: 10.1.1.301.6558
- Lin, P., Li, C., Wang, Z., Li, Y., Jiang, H., Song, W., & Xia, Q. (2020). Three-dimensional memristor circuits as complex neural networks. *Nature Electronics*, 3, 225-232.
- Marlen, A., & Dorzhigulov, A. (2018). Fuzzy membership function implementation with memristor. *Computer Science, Emerging Technologies*, 1-4.
- Muthuswamy, B. (2010). Implementing memristor based chaotic circuits. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 20, 1335-1350. doi: 10.1142/S0218127410026514
- Parlar, I., Almalı M. N., & Cabuker, A. C. (2021). Analysis of wien bridge oscillator designed using BJT and memristor with different window functions. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 28, 140-143. doi: 10.31590/ejosat.993302
- Tarkhan, M., & Maymandi-Nejad, M. (2018). Design of a memristor based fuzzy processor. *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, 84, 331-341. doi: 10.1016/j.aeue.2017.10.039
- Wang, S., Wang, W., Yakopcic, C., Shin, E., Subramanyam, G., & Taha, T. M. (2017). Experimental study of LiNbO₃ memristors for use in neuromorphic computing. *Microelectronic Engineering*, 168, 37-40. doi: 10.1016/j.mee.2016.10.007
- Wen, S., Xiao, S., Yang, Y., Yan, Z., Zeng, Z., & Huang, T. (2018). Adjusting learning rate of memristor-based multilayer neural networks via fuzzy method. *IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems*, 38, 1084-1094. doi: 10.1109/TCAD.2018.2834436
- Wen, S., Zeng, Z., Huang T., & Chen, Y. (2013). Fuzzy modeling and synchronization of different memristor-based chaotic circuits. *Physics Letters*, 377, 34-36. doi: 10.1016/j.physleta.2013.05.046
- Właźlak, E., Marzec, M., Zawal, P., & Szaciłowski, K. (2019). Memristor in a reservoir system experimental evidence for high-level computing and neuromorphic behavior of PbI₂. *ACS applied materials & interfaces*, 11, 17009-17018. doi: 10.1021/acsami.9b01841
- Yakopcic, C., Taha, T. M., Mountain, D. J., Salter, T., Marinella, M. J., & McLean, M. (2019). Memristor model optimization based on parameter extraction from device characterization data. *IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems*, 39, 1084-1095. doi: 10.1109/TCAD.2019.2912946
- Yener, Ş. Ç., Mutlu, R., & Kuntman, H. H. (2014). Performance analysis of a memristor-based biquad filter using a dynamic model. *Informacije Midem-Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials*, 44, 109-118.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Kişiden Bağımsız Çevrimiçi P300-Tabanlı Beyin-Bilgisayar Arayüzü Sınıflandırma Modeli Oluşturulması

Onur Erdem KORKMAZ^{*1}, Önder AYDEMİR², Emin Argun ORAL³, İbrahim Yücel ÖZBEK³

¹Atatürk Üniversitesi, İspir Hamza Polat M.Y.O, Elektrik ve Enerji Bölümü, 25900, Erzurum, Türkiye

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, 61080, Trabzon, Türkiye

³Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, 25240, Erzurum, Türkiye
Onur Erdem KORKMAZ, ORCID No: 0000-0001-6336-6147, Önder AYDEMİR, ORCID No: 0000-0002-1177-8518, Emin Argun ORAL, ORCID No: 0000-0002-8120-9679, İbrahim Yücel ÖZBEK, ORCID No: 0000-0002-5734-7430

*Sorumlu yazar e-posta: onurerdem.korkmaz@atauni.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 23.02.2022
Kabul: 18.03.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1077648

Anahtar Kelimeler

Beyin-bilgisayar arayüzü,
Çevrimiçi,
Kişiden bağımsız model,
Olay ilişkili potansiyeller,
EEG

Öz: Beyin-bilgisayar arayüzleri, elektroensefalografi sinyallerini bilgisayar komutlarına çevirerek insan beyni ile bilgisayar veya harici cihazlar arasında iletişim kurmaya yarayan sistemlerdir. Bu sistemlerin en büyük sınırlamalarından biri, kişiye özgü modelin geliştirilmesinin uzun sürmesi, böylelikle de hasta bireylerin tak-çalıştır konforundan yararlanamamasıdır. Yapılan bu çalışma ile geliştirilen yeni paradigma kullanılarak çevrimdışı oturumda 10 katılımcıdan toplanılan verilerle kişiden bağımsız çalışan sınıflandırma modeli geliştirildi. Öncelikle olay ilişkili potansiyel ve olay ilişkili olmayan potansiyel tespitinin gerçekleştirildiği bu ikili sınıflandırma probleminde 50 kez tekrarlanan sınıflandırma işlemi sonucunda 99.40 ± 0.21 test doğruluğu elde edilmiş ve kişiden bağımsız model olarak kaydedilmiştir. Geliştirilen bu model farklı 30 katılımcının kendilerinin belirlediği kelimelerin yazdırılması şeklinde test edilmiştir. Önerilen kişiden bağımsız bu modelin çevrimiçi karakter tespit etme başarısı ise 95.41 olarak hesaplanmıştır.

Creating an Online Subject Independent P300-Based Brain-Computer Interface Classification Model

Article Info

Received: 23.02.2022
Accepted: 18.03.2022
Online April 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1077648

Keywords

Brain-computer interface,
Online,
Subject-independent model,
Event related potentials,
EEG

Abstract: Brain-computer interfaces convert electroencephalography signals into computer commands to communicate between the human brain and computer or external devices. However, one of the most significant limitations of these systems is that it takes a long time to develop a subject-independent model, so patients cannot benefit from the plug-and-play comfort. With this study, we created our data set with the data we collected from 10 people in the offline session using new paradigm we developed. A brain-computer interface classification model that works subject-independent was created with this data set. First of all, in the binary classification problem in which event-related potential and non-event-related potential detection were performed, $99.40\% \pm 0.21$ test accuracy was obtained due to the classification process being repeated 50 times, and this model was saved. This developed model was tested by printing the words that 30 different participants determined themselves. This model's online character detection success, subject independent, was 95.41% .

1. Giriş

Beyin-bilgisayar arayüzleri (BBA), elektroensefalografi (EEG) sinyalini bilgisayar komutlarına çevirerek insan beyni ile bilgisayar veya harici cihazlar arasında iletişim kurmaya yarayan sistemlerdir (Ergün & Aydemir, 2020; Wolpaw ve ark., 2000; Xu ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2019; Ahmad & Ahuja, 2022). Yani EEG sinyalleri tıpkı bir fare veya klavyeymiş gibi kullanılarak bir bilgisayar kontrol edilebilir. Genel olarak EEG sinyallerindeki motor görüntüleri (Devlaminck ve ark., 2011; Kevric & Subasi, 2017; Park ve ark., 2012), olayla ilgili P300 potansiyellerini (Kleih & Kübler, 2013; Sellers ve ark., 2006; Xu ve ark., 2013) veya kararlı durum görsel olarak uyarılmış potansiyelleri (Jalilpour ve ark., 2020; Muller & Pfurtscheller, 2007; Wu ve ark., 2008) içeren özellikleri kullanır. EEG tabanlı BBA sistemlerinde olaya bağlı P300 potansiyelleri (ing. Event Related Potentials, ERPs), kısa sürede ortaya çıkmaları, göz hareketi artefaktları ile bozulmamaları ve bu sistemlerin ön eğitim aşaması gerektirmemeleri nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Bu nedenle, sınıflandırma doğruluğu (SD) ve bilgi aktarım hızı (BAH) açısından yüksek performanslı BBA sistemleri oluşturulabilmektedir.

Literatürde P300 heceleyici için kişiye özel ve kişiden bağımsız (ing. subject independent) olmak üzere iki farklı eğitim yaklaşımı vardır (Loizidou ve ark., 2022). Bazı çalışmalarda bu yaklaşımlar kişiye özel eğitim ve genel eğitim olarak da adlandırılmaktadır (Mussabayeva ve ark., 2021). Wu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 11 katılımcı ile iki farklı paradigmda çevrimdışı (ing. offline) veri alınmıştır. Birinci oturumda hedef karakter yeşil daire içine yerleştirilmiş, ikinci paradigmda ise bu yeşil dairenin alt veya üst kısmına kırmızı nokta yerleştirilerek veriler kaydedilmiştir. Sonuç olarak ikinci paradigmanın katılımcıların dikkatini artırdığı, daha yüksek sınıflandırma doğruluğu-ITR elde edildiği ve bu farkın istatistiksel olarak farklı olduğu gösterilmiştir (Wu ve ark., 2020). Diğer çalışmada ise kişinin kendi siması ve tanıdık simalarla P300 heceleme paradigması oluşturulmuş ve her iki paradigmanın sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışmaya toplam 20 denek katılmış, bunlardan bir grup çevrimdışı deneye katılmış ve diğer grup çevrimiçi deneye katılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde kişinin kendi simasının kullanıldığı paradigmda özellikle parietal ve fronta-sentral bölgelerde ERP genlikleri daha yüksek olduğu görülmüştür (Lu ve ark., 2020). Diyafram kullanımının ERP yanıtına etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada ise Kirasirova ve arkadaşları azaltılmış görme alanının ERP yanıtını daha belirgin hale getirdiğini göstermişlerdir (Kirasirova ve ark., 2020). 4x4 karakter dizisine sahip paradigma ile toplam 10 kişiyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde görme alanının diyafram ile sınırlandırılmasının ERP yanıtını daha da belirginleştirdiği ispatlanmıştır. P300 heceleme paradigmlarında görsel modülasyonların değerlendirildiği çalışmada ise (Zhang ve ark., 2021) toplam 10 kişiyle çevrimiçi ve çevrimdışı deneyler gerçekleştirilmiş, sonuçlar incelendiğinde beyaz çerçeve içerisindeki kırmızı yüz paradigmasının çevrimiçi oturumda mavi çerçeve içerisindeki kırmızı yüz paradigması ve kırmızı çerçeve içerisindeki kırmızı yüz paradigmasından daha yüksek ortalama doğruluk sağladığını göstermişlerdir.

Günümüz BBA uygulamaları genelde kişiye bağlı model kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kişiye bağlı modelin geliştirilmesi de hem uzun sürmekte hem de zahmetli olmaktadır. Bu nedenle bu sistemler günlük hayatta tak-çalıştır konforundan uzaktır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için bu çalışma ile literatüre iki önemli katkı sunulmaktadır.

- BBA çalışmalarında kişiye özgü geliştirilen modellerin sadece o kişi tarafından kullanılabilmesi bu alanın en önemli kısıtlarındandır. Geliştirilen yeni üç boyutlu sütun (3B-S) flaşlanma tabanlı P300 heceleme paradigması kullanılarak, 10 kişiden çevrimdışı oturumda (ÇDO) EEG verisi alınmıştır. Elde edilen bu verilerle kişiden bağımsız P300 sınıflandırma modeli geliştirilmiştir. Kişiden bağımsız çalışan ve herhangi bir ön eğitim aşaması gerektirmeyen heceleme modeli bu açıdan özgündür.
- Ayrıca literatürde yapılan bir çok BBA çalışması (Wu ve ark., 2020) çevrimdışı gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada çevrimiçi (ing. online) kelime tespiti yapılmıştır. Geliştirilen kişiden bağımsız model kullanılarak farklı 30 kişiyle çevrimiçi oturumda (ÇİO) serbest kelimeler yazdırılarak modelin çevrimiçi performansı belirlenmiştir. Kişiden bağımsız çalışan modelle çevrimiçi kelime tespitinin yapılması yönüyle de çalışmamız literatüre önemli katkı sunmaktadır.

2. Materyal ve Yöntem

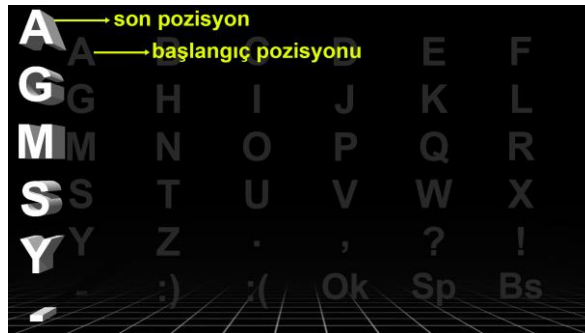
2.1. Katılımcılar

Veri toplama süreci Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsünün B.30.2.ATA.0.01.00/35 sayılı ve 15.02.2018 tarihli Etik Kurulu tarafından onaylanmış ve tüm katılımcılar EEG kaydı başlamadan önce kurul tarafından doğrulanan onay formunu imzalamışlardır. Çalışmanın ÇDO'na beş erkek (yaş ortalaması 28 ± 4.84) ve beş kadın (yaş ortalaması 27 ± 4.15) olmak üzere toplam on gönüllü katıldı. Modelin test edildiği ÇİO'na ise 21 erkek (yaş ortalaması 30.14 ± 6.85) ve 9 kadın (yaş ortalaması 26.33 ± 4.87) olmak üzere toplam 30 katılımcı katıldı. Tüm katılımcılar sağ elini kullanmakta ve herhangi bir görme ya da nörolojik bozuklukları bulunmamaktadır. Katılımcılardan yedisi daha önce benzer bir deneye katılmışken, diğerlerinin daha önce BBA deneyimi bulunmamaktadır.

2.2. Paradigma

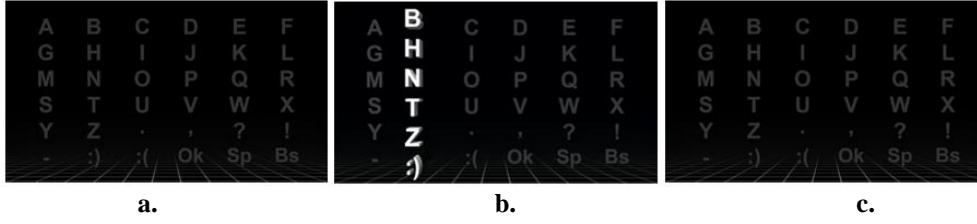
Bu paradigmanın klasik yaklaşımdan en büyük farkı, literatürde verilen iki ayrı paradigmanın birleşiminden oluşmasıdır. Ramirez-Quintana ve arkadaşları (Ramirez ve ark., 2021) tarafından önerilen yalnızca sütun tabanlı flaşlanma ile Qu ve arkadaşları (Qu ve ark., 2018) tarafından önerilen tek bir karakterin üç boyutlu (3B) flaşlanması yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşturulan bu yeni paradigma hem yalnızca sütun yaklaşımını hem de 3B flaşlanmayı (yanıp sönmeyi) içerdiğinden, 3B-S paradigma olarak adlandırılmıştır. Bu yaklaşımın klasik yaklaşımdan bazı önemli farklılıkları bulunmaktadır. İlk olarak, karakter matrisinin sütunları birbiri ardına flaşlandıktan sonra, bu satırlar transpoze edilerek [satur^T] sütun olarak da flaşlandırılır. Bu fikir, batı ülkelerinin metinleri yatay olarak okuma alışkanlığı nedeniyle, sütunları kullanan P300 paradigmalarında ERP dalgasının genliğinin satır temelli paradigmadan daha büyük olduğu gerçeğine dayanmaktadır (Brysbart, 2019; Ramirez ve ark., 2021). Öte yandan, Qu ve arkadaşlarının 3B tek karakter flaşlanmasının BBA performansını artırdığı fikrinin yanında, Orlandi ve arkadaşları (Orlandi & Proverbio, 2019), 3B görsellerin beyin ERP yanıtını artırdığını söylemektedirler. Bu fikirlerden yola çıkarak, çalışmamızda ERP yanıtını artıracak daha verimli ve daha hızlı bir BBA paradigması tasarlanmıştır. Önerilen paradigma, 3D animasyonlar tarafından desteklenen ve yalnızca sütun flaşlanmasının yapıldığı hibrit bir yaklaşımdır.

Önerilen 3B-S görsel paradigma örneği Şekil 1'de gösterilmektedir. Adobe Photoshop CC 2017'de (Adobe Photoshop®, 2017) hazırlanan bu şekil, 3B görselleştirmenin etkisini göstermektedir. Burada orijinal iki boyutlu (2B) karakter seti arka planda soluk bir renkle görüntülenirken, 3B efektli belirli bir sütun, ön planda parlak bir renkle gösterilir. Her karakterin 3B perspektif görünümü yeniden konumlandırıldığı bu şekilden açıkça görülmektedir. Örneğin, "A" karakterinin başlangıç ve son konumları farklı olup, bu şekilde her ikisi işaretlenmişlerdir.



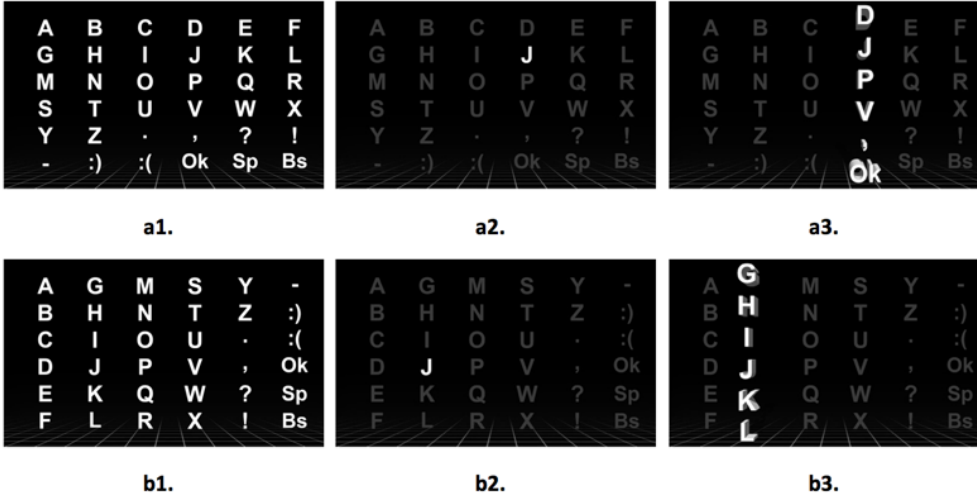
Şekil 1. Üç boyutlu görsel paradigma.

3B animasyon efekti üç adımda gerçekleştirilir. İlk adımda, 75 milisaniye (ms) (ara uyarın aralığı, AUA) süreyle arka plan karakter seti görüntülenir. Ardından, yanıp sönen sütun, ön planda 100ms boyunca görüntülenir. Son olarak, arka plan karakter seti 75ms süreyle tekrar görüntülenir. Bu 3 adımlı animasyon Şekil 2'de gösterilmektedir. Bu çalışmada kullanılan bu paradigmanın bir örneğine <https://youtu.be/mJbak5xPB7w> bağlantısından ulaşılabilir.



Şekil 2. Üç boyutlu animasyon efekti.

3B-S paradigmasının bir diğer dikkat çekici özelliği transpoze edilmiş satırların sütun olarak da gösterilmesidir. Bunun bir örneği Şekil 3'te gösterilmiştir. Başlangıçta, paradigmada yer alan altı sütunun tümü, 15 kez rastgele 3B olarak flaşlandırılır ve toplam 90 adet sütun flaşlanması (6x15) gerçekleştirilir. Burada, Şekil 3.a1 orijinal karakter setini, Şekil 3.a2 hedef karakteri (örneğin "J") ve Şekil 3.a3 ise sütun flaşlanmalarına örnek bir ekran görüntüsünü göstermektedir. Sütun flaşlanmalarının tamamlanmasından sonra satırların transpozunu alınarak Şekil 3.b1 ile gösterilen yeni karakter seti elde edilir. Daha sonra Şekil 3.b2'de görüldüğü gibi hedef karakterin yeni konumu gösterildikten sonra satırların transpozları sütunlar şeklinde flaşlandırılarak yine toplam 90 flaşlanma işlemi gerçekleştirilir. Flaşlanma adımına bir örnek Şekil 3.b3'de görülmektedir.



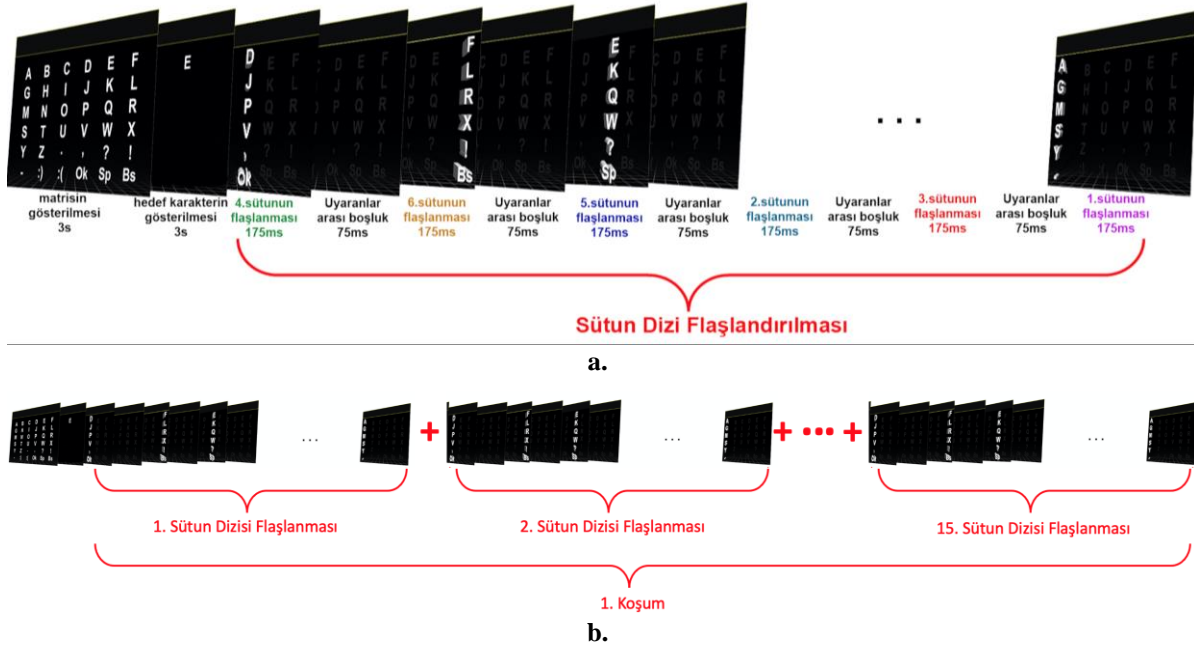
Şekil 3. Üç boyutlu animasyon efekti.

2.3. Deney prosedürü

Tüm deneysel çalışma oturumları loş ışıklı ve sesiz bir odada gerçekleştirildi. Katılımcılar 27 inç ekrandan 1 metre uzaklıkta bulunan rahat bir koltukta otururken veri kaydı yapıldı. Çalışmada, 3B-S tabanlı görsel P300 yazım paradigması kullanılarak 1920 x 1080 çözünürlüklü bir LED ekranda hedef uyarılar gösterildi. Önce 10 kişilik birinci grup ile sınıflandırma modelinin geliştirildiği ÇDO aşaması gerçekleştirildi. Sonrasında ise daha önce modelin geliştirildiği oturuma katılmamış farklı 30 kişi ile modelin çevrimiçi test edildiği ÇİO aşaması yürütüldü.

ÇDO'da, katılımcıya hedef karakter gösterilerek 6 sütunun tamamı rastgele flaşlandırılır ve bu süreç sütun dizisi flaşlandırılması olarak tanımlanır. Öte yandan, bir hedef karakter için toplam 15 sütun dizisi flaşlandırılması ise bir koşum olarak tanımlanır. Bir hedef karakter için gerçekleştirilen 15 koşum sütun flaşlanması sonucunda toplam 90 flaşlanma (6x15) gerçekleştirilmektedir. Daha sonra satırların transpozunu $[satır]^T$ alınarak hedef karakterin yeni konumu gösterilip, $[satır]^T$ lar için de aynı prosedür tekrarlanır. Dolayısıyla bir hedef karakter için 90 sütun ve 90 $[satır]^T$ flaşlanması olmak üzere toplam 180 flaşlanma gerçekleştirilmektedir. ÇDO esnasında her bir katılımcıya toplam 60 karakter hedef olarak gösterilip, EEG kayıtları alınmaktadır. Şekil 4 ile bu çalışmada yer alan sütun flaşlandırılmaları ve koşum örneği gösterilmiştir.

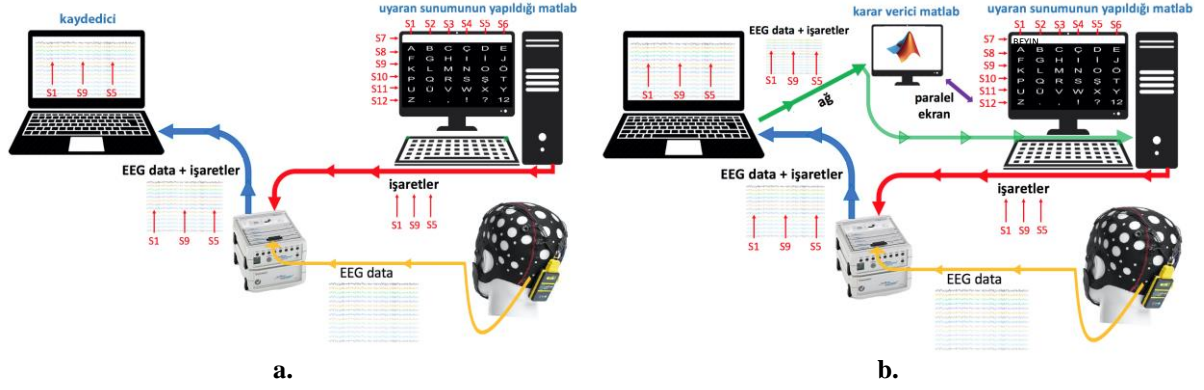
ÇDO'da deneyler sırasında deneklere, göz kırpmaya dahil gereksiz hareketlerden kaçınmaları, hedef karaktere dikkat etmeleri ve hedef karakterin flaşlanma sayısını sessizce saymaları talimatı verilmiştir. Katılımcıların dinlenmesi için her 15 hedef karakterden sonra 3 dakikalık aralar verilmiştir.



Şekil 4. Deney prosedürü.

ÇİO'da ise katılımcıya hedef karakter gösterilmeyip bunun yerine bir kelime belirleyip, bunu önerilen BBA sistemini kullanarak yazdırmaları istenmiştir. Yine bu oturumda da 6 adet sütunun tamamı rastgele 15 kez, daha sonra 6 adet [satur]^T ların tamamı 15 kez flaşlandırılarak toplam 180 flaşlanma ile hedef karakter tanıma işlemi gerçekleştirilmiştir. ÇDO'da elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan ve kişiden bağımsız çalışan sınıflandırma modeli kullanılarak ÇİO'da karakter tespiti yapılmıştır.

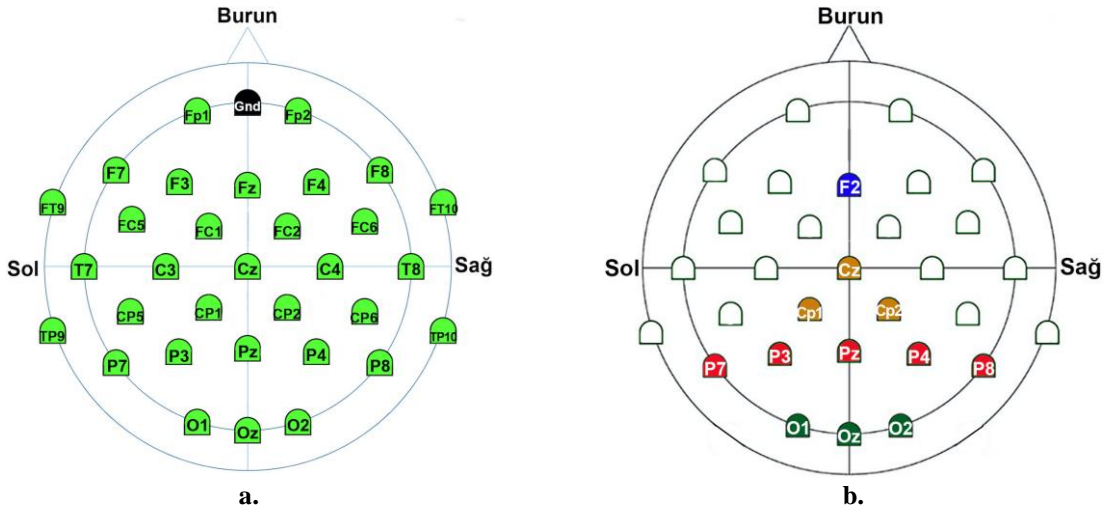
Çalışmada kullanılan düzenek Şekil 5 ile gösterilmiştir. ÇDO'da aşamasında kullanılan veri toplama düzeneği Şekil 5.a ile ÇİO aşamasında kullanılan düzenek ise Şekil 5.b ile gösterilmiştir. ÇDO veri toplama düzeneği; biri görsel uyaran sunumunun yapıldığı diğeri ise veri kaydının yapıldığı iki ayrı bilgisayar ve görsel uyaran sunumunun yapıldığı esnada beyin tepkilerinin ölçüldüğü EEG cihazından oluşmaktadır. Burada uyaran sunumu bir MATLAB (Matlab®, 2018) yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Uyaran sunumunun yapıldığı bilgisayardan gelen ve hangi sütun ya da [satur]^T un flaşlandığına dair indis bilgisi ile elektrotlardan gelen beyin elektriksel aktivitesi, EEG cihazı tarafından birleştirilerek kayıt bilgisayarına gönderilmektedir. Böylece, EEG verileri ve görsel uyaran indeksi zaman kilitli olarak kaydedilmektedir. ÇİO'da bu sisteme ek olarak; EEG ve indis bilgileri uyaran sunumunun yapıldığı bilgisayarda arka planda çalışan ve karar verici olarak görev yapan ikinci bir MATLAB yazılımına yerel ağ üzerinden gönderilmektedir. Gelen bu bilgilerden hedef karakter belirlenerek, uyaran sunumunun yapıldığı sunum yürüten MATLAB yazılımına aktarılmaktadır. Uyaran sunumu yapıldıktan sonra verilerin arka planda çalışan karar verici MATLAB'a gönderilmesi ve hedef karakterin tespit edilmesi süreci yaklaşık 3-4 saniye (s) sürmektedir. Böylelikle ÇİO'da uyaran sunumu yapıldıktan 3-4s sonra hedef karakter tespit edilerek çevrimiçi olarak ekrana yazdırılmaktadır.



Şekil 5. Veri toplama prosedürü a. çevrimdışı b. çevrimiçi.

2.4. Veri kaydı

EEG verileri 32 kanaldan actiCHamp (Brain Products GmbH, Gilching, Almanya) cihazıyla uluslararası 10-20 yerleşim sistemine göre alınmıştır. 250Hz örnekleme frekansına sahip kayıtlar 'Fz' referans elektrotu ve alın bölgesine yerleştirilen toprak elektrotu kullanılarak kaydedilmişlerdir. Yürütülen deneyler boyunca, tüm elektrotların empedanslarının 5kΩ değerinin altında olabilmesi için jel uygulanarak kullanılmışlardır. Veri alınırken kullanılan tüm elektrotların dizilimi Şekil 6.a'da görülmektedir. Şekil 6.b'de ise analizde kullanılan sentral, pariyetal ve oksipital EEG kanal grupları sırasıyla turuncu, kırmızı ve yeşil renkle kodlanarak gösterilmişlerdir.

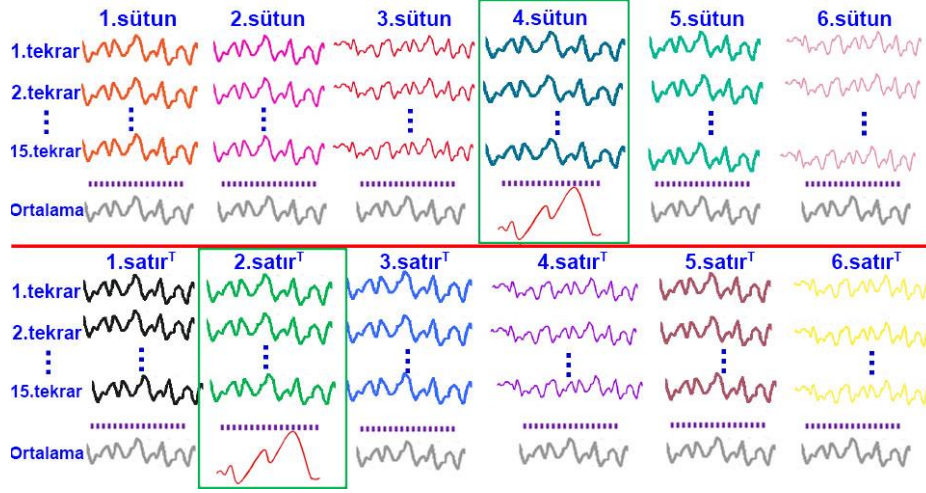


Şekil 6. a. Veri alımında kullanılan elektrotlar b. Analizde kullanılan elektrotlar.

2.5. Veri işleme ve analizi

Elde edilen EEG sinyallerine ön işleme, parçalama, taban hattının temizlenmesi ve ortalama alma olmak üzere dört aşamalı veri işleme adımları uygulanmaktadır. Çalışmada 31 kanaldan elde edilen EEG verilerinde yer alan P300 dalgaları düşük frekans bileşenlerine sahip olduğundan (Rakotomamonjy & Guigue, 2008), gürültü giderme için uygulanan ön işleme adımında 0.1-10Hz bant geçiren filtreleme işlemi uygulanır. Parçalama adımında, sütun ya da [satur]^T flaşlandıktan önceki 200ms'lik ve sonraki 1 000ms'lik EEG verisi tüm kanallar ve sütun-[satur]^T indisleri için ayrı ayrı elde edilir. Şekil 7'de bir kanal için tüm sütun ve [satur]^T larına ait 15 flaşlanma sonrası 1.2s'lik (1 000ms + 200ms) EEG parçalarının temsili görüntüleri yer almaktadır. Taban hattının temizlenmesi aşamasında ise 1.2s'lik her bir EEG parçasının hedef uyarı gelmeden önceki 200ms uzunluğundaki verisi kullanılarak taban çizgisi belirlenir ve uyarıdan sonraki 1 000ms veri bu taban hattına göre düzenlenir. Ortalama alma aşamasında ise her bir kanal için tüm sütun-[satur]^T larına ait parçaların ortalaması alınarak olay ilişkili

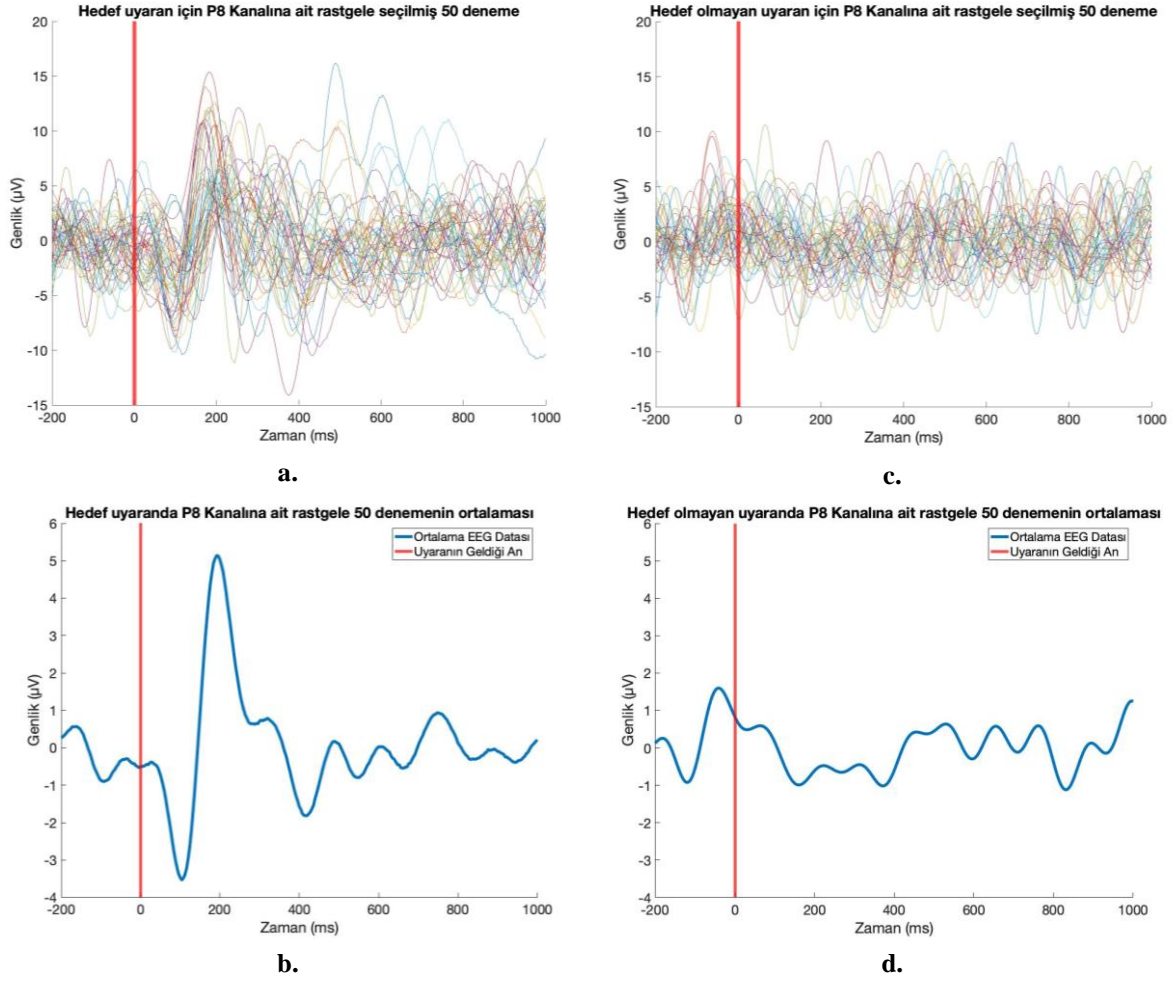
potansiyeller (OİP) elde edilir. Bunlar Şekil 7’de her bir sütunun altında temsili olarak gösterilmişlerdir. Şekilde hedef karakterin mesela ‘J’ (4.sütun ve 2.satır^T) olduğu durumda; EEG parçalarının ortalaması alındığında 4.sütun ve 2.[satır]^T da OİP elde edilirken, diğer tüm sütun veya [satır]^T ortalamalarında benzer OİP oluşmadığı gösterilmektedir.



Şekil 7. Bir kanal için sütun ve [satır]^T’leri flaşlanmalarından sonra elde edilen EEG parçaları.

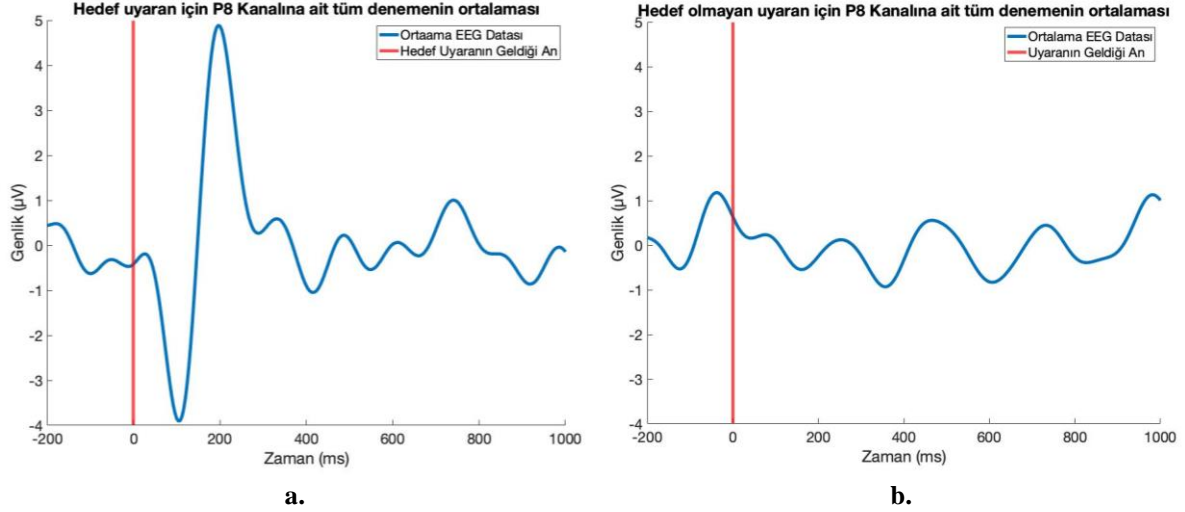
2.6. Sınıflandırma

ÇDO’da katılımcılara toplam 60 harf hedef karakter olarak gösterilmiştir. Bu hedef karakter için altı sütun arasından bir tanesi ve altı [satır]^T arasından bir tanesi hedef karaktere ait EEG parçası içeriyorken, kalan 10 sütun-[satır]^T a ait EEG parçaları hedef karakteri içermemektedir. Dolayısıyla bir kanalda bir hedef karakter için 2 hedef uyaran (P300 içeren) sinyali ve 10 adet hedef uyaran içermeyen (P300-olmayan) sinyal mevcuttur. Bir katılımcıya 60 hedef karakter gösterildiğinden; bir kişi için bir kanalda toplam 120 adet P300 ve 600 adet P300-olmayan sinyal mevcuttur. ÇDO’da toplam 10 katılımcıyla deneyler gerçekleştirildiğinden; bir kanal için 1 200 adet P300 ve 6 000 adet P300-Olmayan EEG datası mevcut olup, önerilen çalışma P300-içeren/P300-içermeyen ikili sınıflandırma problemi olarak ele alınmıştır. Şekil 8’de örnek olarak; P8 kanalı için 1 200 adet P300 içeren sinyallerden rastgele seçilmiş 50 örnek (Şekil 8.a) ve bu örneklerle ait ortalama (Şekil 8.b) ve benzer şekilde 6 000 adet P300-Olmayan sinyali içerisinde yine rastgele seçilmiş 50 örnek (Şekil 8.c) ve bu örneklerin ortalaması (Şekil 8.d) görülmektedir. Bu sonuçlarda uyarının geldiği an 0.sn’de kırmızı düz bir çizgi ile gösterilmiştir. Şekil 8’de yer alan grafiklerin görsel olarak ayırt edilebilmesi için sadece 50 örnek ortalaması kullanılarak elde edilen ortalama EEG sinyallerinin karşılaştırılmalarından; tamamen ayırt edilebilir ölçüde farklılık oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen bu ortalama EEG işaretlerinde uyarandan önceki 200ms’lik taban hattı ve uyarandan sonraki 1 000ms’lik EEG parçaları görülmektedir.

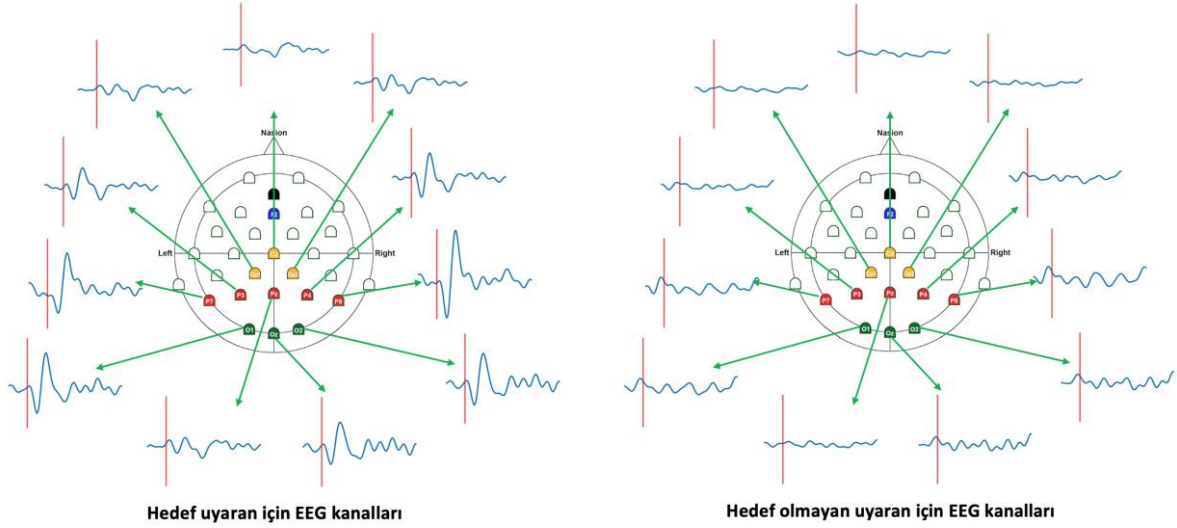


Şekil 8. P8 kanalına ait hedef ve hedef olmayan uyarılara ait elli örneklik (a.ve c.) ve bu elli örneğe ait ortalama (b. ve d.) EEG sinyalleri.

Benzer şekilde P8 kanalı için tüm 1 200 adet hedef uyarı içeren ve 6 000 adet hedef uyarı içermeyen (toplam 7 200 adet) tüm denemelerin ortalamaları alınarak (ing. grand average) elde edilen grafikler ise Şekil 9'da görülmektedir. Grafiklerde yatay eksen ms cinsinden zamanı, dikey eksen ise -4 ile 6 arasında mikrovolt (μV) cinsinden genliği göstermektedir. Görüldüğü üzere tüm denemelerin ortalamaları da benzer sonuçlar üretmektedir. Hedef ve hedef olmayan uyarılara ait tüm denemelerin ayrı kanallar bazında ortalamaları alınarak elde edilen grafikler ise Şekil 10'da görülmektedir. Bu şekilde gösterilen tüm grafiklerdeki eksen bilgisi Şekil 9'dakilerle aynı olup, şekilsel açıdan farklılığın değerlendirilmesi, görselin karışmaması ve farkın daha rahat görülebilmesi için eksen bilgileri ayrıca gösterilmemiştir. Çalışmada kullanılan 11 kanalda (Cz, Cp1, Cp2, Pz, P3, P4, P7,P8, Oz, O1 ve O2) da benzer şekilde hedef uyarı içeren ve içermeyen EEG datalarının birbirinden ayrıt edilebildiği bu şekilde görülmektedir.



Şekil 9. Hedef ve hedef olmayan uyaranlara ait tüm denemelerin P8 kanalı bazında ortalamaları.



Şekil 10. Hedef ve hedef olmayan uyaranlara ait tüm denemelerin analizde kullanılan kanallar bazında ortalamaları.

Analizde kullanılan her bir kanala ait uyaran öncesi 200ms'lik (50 zaman noktası) ve uyaran sonrası 1000ms'lik (250 zaman noktası) EEG parçaları yan yana eklenerek toplam 300 zaman noktasından oluşan veri grupları da benzer şekilde toplam 11 kanal için art arda getirilerek; sınıflandırılma çalışmalarında kullanılan ve 3 300 (11x300) zaman noktasından oluşan veri vektörleri oluşturulmuştur. Bu vektörler kullanılarak sınıflandırma modeli oluşturulurken; 7 200 adet vektör her defasında rastgele biçimde %60 eğitim, %20 doğrulama ve %20 test olmak üzere üç parçaya ayrılarak, toplamda 50 kez sınıflandırma işlemi tekrarlanarak bu işlem gerçekleştirilmiştir. Önerilen çalışmada bu amaçla tek çıkış nöronlu iki katmanlı yapay sinir ağı (YSA) modeli kullanılmıştır. Dolayısıyla bir adet gizli katmana sahip ve 50 nöronlu olarak tasarlanmış bu YSA modeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\hat{y} = \tilde{g}\left(\sum_{j=1}^M w_{1j}^{(2)} * g\left(\sum_{i=1}^d w_{ji}^{(1)} * x_i + w_{j0}^{(1)}\right)\right) + w_{11}^{(2)} \quad (1)$$

Burada (x_i) , i 'inci girişi, $(w_{ji}^{(k)})$ k 'ıncı katmandaki i 'inci nöronu j 'inci nörona bağlayan katman ağırlığını, (g) tan-sigmoid fonksiyonunu ve (\tilde{g}) lineer fonksiyonu ifade etmektedir. Ayrıca, (d) giriş vektörünün boyutunu ($d=300$) ifade etmektedir. Tüm veri seti için toplam hata ise;

$$J(w) = -\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [y_n \log \hat{y}_n + (1 - y_n) \log (1 - \hat{y}_n)] \quad (2)$$

Burada (N) veri setindeki toplam örnek sayısını, (\hat{y}_l) sinir ağı modeli tarafından hesaplanan tahmini değerdir ve (y_l) ise örneğin etiketini ifade etmektedir.

Geliştirilen bu model kullanılarak ÇİÖ'da farklı 30 kişi ile eş zamanlı karakter belirleme işlemi gerçekleştirilmiştir. ÇDO'da kullanılan aynı kanallar kullanılarak gerçekleştirilen analizde; 6 sütun ve 6 [satır]^T arasından bir P300 sinyali tespit edilerek, katılımcının odaklandığı karakter çevrimiçi olarak tespit edilmiştir. İşleme ait örnek video dosyasına <https://youtu.be/qs2w9rhwcaM> linkinden ulaşılabilir.

3. Bulgular

Yürütülen çalışmalarda, ÇDO olarak yürütülen kişiden bağımsız sınıflandırma modeli oluşturulurken kullanılan 10 kişi (model geliştirilen katılımcılar) K1-K10 ile gösterilmiştir. Bu veri; hedef uyaran içeren (sınıf1) veri (1 200x3300 boyutlu veri ve 1 200x1 boyutlu etiket) ile hedef uyaran içermeyen (sınıf2) veri (6 000x3300 boyutlu veri ve 6 000x1 boyutlu etiket) olmak üzere düzenlemiş olup, her defasında daha önce de ifade edildiği gibi rastgele olarak %60 eğitim, %20 doğrulama ve %20 test olmak üzere üç parçaya ayrılarak toplam 50 kez sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 50 koşuma ait test sınıflandırma doğruluğu 99.40 ± 0.21 olarak elde edilmiştir. Bu model kaydedilmiş ve ÇİÖ'da kişiden bağımsız hedef karakter belirleme modeli olarak çalışmanın devam eden adımlarında kullanılmıştır.

Önerilen çalışmanın ikinci aşamasında yürütülen ÇİÖ'da, bu şekilde geliştirilen modelin performansı farklı 30 katılımcı ile test edilmiştir. İlgili çalışma sonuçları Çizelge 1 ile gösterilmiş olup, burada modelin test edildiği farklı katılımcılar K11-K40 ile gösterilmiştir. Bu şekilde yürütülen çalışmalarda; her bir katılımcıya serbest kelime belirleyip, bunu BBA ile düşünsel olarak yazdırma imkânı sunulmuştur. Deney sonunda katılımcının yazdırmak istediği ve buna karşılık önerilen modelin tespit ettiği kelimeler karşılaştırılarak model performansı Çizelge 1'de gösterildiği biçimde belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; 30 katılımcının belirledikleri kelimeler 3 ile 6 harf arasında değişen uzunlukta olup, bu kelimelerden (katılımcılardan) 6 tanesi yazdırmak istediği kelimeyi bir harf hata ile geri kalan 24 tanesi ise doğru olarak yazdırmıştır. Bir arada ele alındığında; tüm katılımcılar için toplam 131 karakterlik yazdırma işleminden 125 karakter doğru olarak, 6 karakter ise yanlış olarak tespit edilmiş olup, kişiden bağımsız modelin çevrimiçi karakter tespit etme başarısı ise %95.41 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Çevrimiçi oturuma ait sonuçlar.

	Toplam Karakter Sayısı	Doğru Tespit Edilen Karakter Sayısı	Yazdırılmak İstenen Kelime	Modelin Tespit Ettiği Kelime
K11	5	5	KUBRA	KUBRA
K12	4	4	ELMA	ELMA
K13	3	3	MUZ	MUZ
K14	5	4	CANIM	CANIG
K15	5	5	KITAP	KITAP
K16	4	4	GOLF	GOLF
K17	5	5	BEDIR	BEDIR
K18	5	5	HAKEM	HAKEM
K19	4	4	EMRE	EMRE
K20	4	4	ANNE	ANNE
K21	5	5	SEHPA	SEHPA
K22	4	3	KALE	GALE
K23	3	3	KAL	KAL
K24	4	4	PRIZ	PRIZ
K25	3	3	TOP	TOP
K26	4	4	TEZ	TEZ
K27	4	4	SENAM	SENAM
K28	5	5	SILGI	SILGI
K29	4	4	SAAT	SAAT
K30	4	3	MASA	YASA
K31	4	4	ASAL	ASAL
K32	5	5	AYLIN	AYLIN
K33	6	5	SEBILE	AEBILE
K34	4	3	SPOR	VPOR
K35	5	4	SEVGI	AEVGI
K36	4	4	ARDA	ARDA
K37	4	4	METE	METE
K38	5	5	OKLID	OKLID
K39	5	5	ASLAN	ASLAN
K40	5	5	KALEM	KALEM
TOPLAM	131	125		
Ortalama SD		%95.41		

4. Sonuç

Günümüzde makine öğrenme algoritmalarının uygulama alanlarından biri de BBA sistemleridir. Çeşitli sebeplerle konuşamayan, hareket edemeyen dolayısıyla çevresindeki kişilere ihtiyaçlarını aktaramayacak seviyede olan hasta bireylerin BBA sistemleriyle çevresindeki kişilerle iletişim kurabilmeleri sağlanmaktadır. BBA sistemlerindeki en büyük sınırlama, geliştirilen modelin kişiye bağlı olması ve çevrimiçi gerçekleştirme zorluğudur. Geliştirilen BBA sistemini yeni bir kişide kullanmak gerektiğinde, bu kişiden veri toplanması ve elde edilen bu verilerle kişiye özgü modelin eğitilmesi gerekir. Bu işlem uzun sürmekte bu sebeple kişiye özgü modelle çalışan sistemler tak-çalıştır konforundan uzak olmaktadır. Sistemi çevrimiçi çalıştırmada yaşanan zorluklar ise BBA uygulamalarının diğer bir sınırlamalarındandır. Bu çalışmada bu iki problemin çözümüne katkı sağlayacak gerçek zamanlı çalışan ve kişiden bağımsız BBA modeli önerilmiştir. Önerilen yöntemin performansını ölçmek için 10 kişiden veri toplanıp kişiden bağımsız çalışan bir model oluşturulmuş ve farklı 30 kişi ile çevrimiçi test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, geliştirilen modelin hedef uyarın

ve hedef olmayan uyaranlara ait sinyalleri ayırma performansı 99.40 ± 0.21 , ve bu modelle yapılan çevrimiçi kelime tespiti uygulamasının performansı ise 95.41 olarak bulunmuştur. Kişiden bağımsız ve çevrimiçi kelime tespitinin yapılması bakımından yaptığımız bu çalışma literatüre önemli katkı sunmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FOA-2018-6524 proje numarası ile desteklenmiştir.

Kaynakça

- Adobe. (2017). Adobe Inc. Adobe Photoshop for Windows.
- Ahmad, M. M., & Ahuja, K. (2022). Role of 5G Communication Along with Blockchain Security in Brain-Computer Interfacing: A Review. *Futuristic Design and Intelligent Computational Techniques in Neuroscience and Neuroengineering*. doi: 10.4018/978-1-7998-7433-1.ch004
- Brysbaert, M. (2019). How many words do we read per minute? A review and meta-analysis of reading rate. *Journal of Memory and Language*, 109, 104047. doi: 10.1016/j.jml.2019.104047
- Devlaminc, D., Wyns, B., Grosse-Wentrup, M., Otte, G., & Santens, P. (2011). Multisubject learning for common spatial patterns in motor-imagery BCI. *Computational intelligence and neuroscience*, 2011. doi: 10.1155/2011/217987
- Ergün, E., & Aydemir, Ö. (2020). A hybrid BCI using singular value decomposition values of the fast walsh hadamard transform coefficients. *IEEE Transactions on Cognitive and Developmental Systems*. doi: 10.1109/TCDS.2020.3028785
- Jalilpour, S., Sardouie, S. H., & Mijani, A. (2020). A novel hybrid BCI speller based on RSVP and SSVEP paradigm. *Computer methods and programs in biomedicine*, 187, 105326. doi: 10.1016/j.cmpb.2020.105326
- Kevric, J., & Subasi, A. (2017). Comparison of signal decomposition methods in classification of EEG signals for motor-imagery BCI system. *Biomedical Signal Processing and Control*, 31, 398-406. doi: 10.1016/j.bspc.2016.09.007
- Kirasirova, L., Bulanov, V., Ossadtchi, A., Kolsanov, A., Pyatin, V., & Lebedev, M. (2020). A P300 brain-computer interface with a reduced visual field. *Frontiers in neuroscience*, 14, 1246. doi: 10.3389/fnins.2020.604629
- Kleih, S. C., & Kübler, A. (2013). Empathy, motivation, and P300 BCI performance. *Frontiers in human neuroscience*, 7, 642. doi: 10.3389/fnhum.2013.00642
- Loizidou, P., Rios, E., Martini, A., Keluo-Udeke, O., Soetedjo, J., Belay, J., & Speier, W. (2022). Extending brain-computer interface access with a multilingual language model in the P300 speller. *Brain-Computer Interfaces*, 9(1), doi: 10.1080/2326263X.2021.1993426
- Lu, Z., Li, Q., Gao, N., & Yang, J. (2020). The self-face paradigm improves the performance of the P300-speller system. *Frontiers in computational neuroscience*, 13, 93. doi: 10.3389/fncom.2019.00093
- Matlab. (2018). MathWorks for Windows.
- Muller-Putz, G. R., & Pfurtscheller, G. (2007). Control of an electrical prosthesis with an SSVEP-based BCI. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 55(1), 361-364. doi: 10.1109/TBME.2007.897815
- Mussabayeva, A., Jamwal, P. K., & Akhtar, M. T. (2021). *Ensemble learning approach for subject-independent P300 speller*. Paper presented at the 2021 43rd Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine & Biology Society (EMBC). doi: 10.1109/EMBC46164.2021.9629679
- Orlandi, A., & Proverbio, A. M. (2019). Left-hemispheric asymmetry for object-based attention: an ERP study. *Brain sciences*, 9(11), 315. doi: 10.3390/brainsci9110315
- Park, C., Looney, D., ur Rehman, N., Ahrabian, A., & Mandic, D. P. (2012). Classification of motor imagery BCI using multivariate empirical mode decomposition. *IEEE transactions on neural systems and rehabilitation engineering*, 21(1), 10-22. doi: 10.1109/TNSRE.2012.2229296

- Qu, J., Wang, F., Xia, Z., Yu, T., Xiao, J., Yu, Z., Li, Y. (2018). A novel three-dimensional P300 speller based on stereo visual stimuli. *IEEE Transactions on Human-Machine Systems*, 48(4), 392-399. doi: 10.1109/THMS.2018.2799525
- Rakotomamonjy, A., & Guigue, V. (2008). BCI competition III: dataset II-ensemble of SVMs for BCI P300 speller. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 55(3), 1147-1154. doi: 10.1109/TBME.2008.915728
- Ramirez-Quintana, J. A., Madrid-Herrera, L., Chacon-Murguia, M. I., & Corral-Martinez, L. F. (2021). Brain-computer interface system based on P300 processing with convolutional neural network, novel speller, and low number of electrodes. *Cognitive Computation*, 13(1), 108-124. doi: 10.1007/s12559-020-09744-2
- Sellers, E. W., Krusienski, D. J., McFarland, D. J., Vaughan, T. M., & Wolpaw, J. R. (2006). A P300 event-related potential brain-computer interface (BCI): the effects of matrix size and inter stimulus interval on performance. *Biological psychology*, 73(3), 242-252. doi: 10.1016/j.biopsycho.2006.04.007
- Wolpaw, J. R., Birbaumer, N., Heetderks, W. J., McFarland, D. J., Peckham, P. H., Schalk, G., Vaughan, T. M. (2000). Brain-computer interface technology: a review of the first international meeting. *IEEE transactions on rehabilitation engineering*, 8(2), 164-173.
- Wu, Y., Zhou, W., Lu, Z., & Li, Q. (2020). A spelling paradigm with an added red dot improved the P300 speller system performance. *Frontiers in neuroinformatics*, 14, 57. doi: 10.3389/fninf.2020.589169
- Wu, Z., Lai, Y., Xia, Y., Wu, D., & Yao, D. (2008). Stimulator selection in SSVEP-based BCI. *Medical engineering & physics*, 30(8), 1079-1088. doi: 10.1016/j.medengphy.2008.01.004
- Xu, M., Qi, H., Wan, B., Yin, T., Liu, Z., & Ming, D. (2013). A hybrid BCI speller paradigm combining P300 potential and the SSVEP blocking feature. *Journal of neural engineering*, 10(2). doi: 10.1088/1741-2560/10/2/026001
- Xu, M., Xiao, X., Wang, Y., Qi, H., Jung, T.-P., & Ming, D. (2018). A brain-computer interface based on miniature-event-related potentials induced by very small lateral visual stimuli. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 65(5), 1166-1175. doi: 10.1109/TBME.2018.2799661
- Zhang, X., Jin, J., Li, S., Wang, X., & Cichocki, A. (2021). Evaluation of color modulation in visual P300-speller using new stimulus patterns. *Cognitive Neurodynamics*, 1-14. doi: 10.1007/s11571-021-09669-y
- Zhang, Y., Zhang, X., Sun, H., Fan, Z., & Zhong, X. (2019). Portable brain-computer interface based on novel convolutional neural network. *Computers in biology and medicine*, 107, 248-256. doi: 10.1016/j.combiomed.2019.02.023



Research Article

**Effect of Biofilm Application Regimes on Fruit Quality Properties of Blueberry
(*Vaccinium corymbosum* L.)**

Umut ATES*¹, Fikri BALTA*¹, Burhan OZTURK*¹

¹Ordu University, Faculty of Agriculture, Department of Horticulture, Ordu, Türkiye
Umut ATES, ORCID No: 0000-0002-8050-0616, Fikri BALTA, ORCID No: 0000-0003-4414-8501,
Burhan OZTURK, ORCID No: 0000-0002-0867-3942

*Corresponding author e-mail : umuates.es@gmail.com, baltaf04@yahoo.com and burhanozturk55@gmail.com

Article Info

Received: 14.02.2022
Accepted: 21.03.2022
Online April 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1073236

Keywords

Biofilm,
Color properties,
Fruit mass,
Harvest period,
Vaccinium corymbosum L.

Abstract: In this study, the effects on quality characteristics such as mass, length, width and color (L^* , a^* and b^*) in blueberry (*Vaccinium corymbosum* L. cv. 'Bluecrop') fruit of biofilm (Parka™) sprayed in pre-harvest different regimes were investigated. The highest fruit mass was measured in T1, T3, T4 and T8 treatments at harvest, whereas all treatments at harvest +7 were similar. At harvest and harvest +7, the highest fruit length was obtained in T1 and T1 and T4 treatments, respectively. Fruit width was similar in all treatments at harvest and harvest +7 (except for T8). L^* value of T3, T4, T5, T6 and T9 treatments was higher from T1 at harvest. On the contrary, it was similar in all treatments at harvest +7. It was observed that the a^* and b^* values of all treatments were similar. When harvesting periods are compared, fruit mass in T3 and T8; T3, T6, T7, T8, T9 and T10 in fruit length; fruit width in T3, T5, T6, T8 and T9; T5, T6 and T7 treatments in b^* values was higher at harvest than at harvest +7. As a result, it was revealed that the biofilm could be a significant effect on the physical and color properties of the blueberry fruit.

Maviyemişin (*Vaccinium corymbosum* L.) Meyve Kalite Özellikleri Üzerine Biyofilm Uygulama Rejimlerinin Etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 14.02.2022
Kabul: 21.03.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1073236

Anahtar Kelimeler

Biyofilm,
Renk özellikleri,
Meyve ağırlığı,
Hasat dönemi,
Vaccinium corymbosum L.

Öz: Bu çalışmada, hasat öncesi farklı uygulama sıklığında püskürtülen biyofilmin (Parka™) maviyemişte (*Vaccinium corymbosum* L. cv. 'Bluecrop') ağırlık, boy, en ve renk (L^* , a^* ve b^*) gibi meyve kalite özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. En yüksek meyve ağırlığı hasatta T1, T3, T4 ve T8 uygulamalarında ölçülürken, hasat+7'de tüm uygulamaların ağırlığı benzer bulunmuştur. Hasat ve hasat+7'de en yüksek meyve boyu sırasıyla T1 ve T1 ve T4 uygulamalarında elde edilmiştir. Hasat ve hasat+7'de (T8 hariç), tüm uygulamalarda meyve genişliği benzer düzeyde olmuştur. T3, T4, T5, T6 ve T9 uygulamalarının L^* değeri hasatta T1'den daha yüksek olmuştur. Aksine hasat+7'de tüm uygulamalarda benzer olmuştur. Tüm uygulamaların a^* ve b^* değerlerinin benzer olduğu gözlenmiştir. Hasat dönemleri karşılaştırıldığında, hasatta T3 ve T8'de meyve ağırlığı; T3, T6, T7, T8, T9 ve T10'da meyve boyu; T3, T5, T6, T8 ve T9'da meyve eni; T5, T6 ve T7 uygulamalarında b^* değerleri hasat+7'de ölçülen değerlere kıyasla hasatta daha yüksek olmuştur. Sonuç olarak, biyofilmin maviyemiş meyvesinin fiziksel ve renk özellikleri üzerine önemli bir etkisinin olabileceği ortaya konmuştur.

1. Introduction

Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.), which is naturally distributed worldwide, was first cultivated in the USA in the 1960s. Soils with acidic character, rich in organic matter and mild climate conditions are ideal for cultivation. In our country, it is cultivated in orchards and soilless conditions in the Marmara, Mediterranean and Aegean regions, especially in the Black Sea (Çelik & Ağaoğlu, 2013). Its popularity is increasing day by day due to its rich vitamin and nutrient content, high antioxidant activity, and high yield per unit area (Çelik, 2009; Wang et al., 2012; Özgen et al., 2014). However, consumers demand large and high-quality fruit that have completed their color development in the market.

In addition to cultural treatments such as irrigation, fertilization and pruning, biofilm and growth regulator treatments are used as tools to increase fruit quality (NeSmith, 2002; Vance & Strik, 2018; Ates et al., 2022). Coating treatments made with biofilm have positive effects against diseases and pests, delaying cracking in fruits due to precipitation, maintaining fruit flesh firmness, increasing fruit size by delaying maturity and promoting color development (Ozturk et al., 2018; Baswal et al., 2020). In addition to postharvest treatments, there are also pre-harvest uses (Nia et al., 2021). A barrier is created on the fruit surface with biofilm, thus reducing the permeability and delaying water loss (Ncama et al., 2018). In addition, edible coatings provide elasticity on the fruit surface and provide protection against external factors (McHugh & Senesi, 2000). In research conducted (Vance & Strik, 2018), it has been reported that the firmness of the fruit flesh is preserved, and the visual quality is increased in blueberry fruit with biofilm (Parka™) treatments.

Similarly, it was determined that the softening of the fruit flesh firmness was delayed by Parka treatment in jujube fruit (Ozturk et al., 2018). The effectiveness of the biofilm or growth regulators sprayed during the fruit development stage may vary depending on the variety, treatment time and treatment frequency (Faizy et al., 2021). There is no study in the literature that determined the change in fruit size and color development depending on the biofilm (Parka™) treatment regimes in blueberry.

This study aimed to determine the effect of biofilm (Parka™) treatment regimes on the color and physical properties of blueberry fruit.

2. Materials and Methods

2.1. Plant materials

The research was carried out in a commercial blueberry orchard of 15 years old in Erikli village (40°52.983' N, 38°14.087' E, altitude 517 m) of the Bulancak district of Giresun province in the 2021 year. Blueberry (*Vaccinium corymbosum* cv. 'Bluecrop') plants propagated by tissue culture were planted in an east-west direction with planting spacing of 2.0 × 2.5 m. The pH of the orchard's soil was 5.14, slightly calcareous, clay loam, and had an organic matter content of 5.84%. Cultural practices such as irrigation, fertilization, weed control and pruning were carried out regularly in the blueberry orchard.

2.2. Experimental design and treatments

The experiment was designed according to the randomized block design with 3 replications. Each block was treated as a replication. A total of 60 shrubs were selected, 6 shrubs for each treatment in each block. A shrub was used as a buffer shrub to reduce the impact of treatments on each other. Parka [Cultiva, (5% cellulose, 7.5% stearic acid and 1% calcium)] at a concentration of 1%, which is an edible-based biofilm with natural ingredients, was used as an application. Details of the treatment regimes are presented in Table 1. Blueberry fruit are harvested gradually. Therefore, the first application time was 4 weeks before the commercial harvest. This date was the most intense ripening period of the fruit (the period when the fruit on the plant are about 50-60% ripe). This period was determined based on many years of observation of blueberry producers. Biofilm was sprayed on the trial plants at 4, 3, 2, and 1 week before commercial harvest by a low-pressure back pump.

Mass, width, length and color characteristics of fruit were determined one week after commercial harvest (17 July 2021) to observe the maturity retarding effect of biofilm in addition to commercial harvest. The fruit were placed in packages of 250 cc volume with 4 holes on them and

transferred to the Post-Harvest Physiology Laboratory of the Horticulture Department of the Faculty of Agriculture of Ordu University within 1 h with a refrigerated vehicle (10-12 °C and 85% RH).

Table 1. Treatment regimes of biofilm

Biofilm (Parka™) treatments (1%)	Weeks before commercial harvest			
	4	3	2	1
T-1 (Control)	-	-	-	-
T-2	1%	1%	1%	1%
T-3		1%	1%	1%
T-4			1%	1%
T-5	1%	1%	1%	
T-6	1%	1%		
T-7	1%		1%	
T-8		1%		1%
T-9	1%			1%
T-10		1%	1%	

2.3. Mass, width and length

Measurements were carried out on 30 fruit of each treatment in each replication. Digital scales with an accuracy of 0.01 g (Radwag PS/C/1, Poland) were used for fruit mass measurements. Dimensional properties were measured with a digital caliper (Model CD-6CSX, Mitutoyo, Japan) with 0.01 mm precision. Fruit mass was stated as g, and fruit dimensional characteristics (width and length) were stated as mm (Ozturk et al., 2018).

2.4. Color characteristics

Color characteristics were determined on 30 fruit of each treatment at each replication. Fruit color was determined in terms of CIE L*, a* and b*. Values of color characteristics (L*, a* and b*) were measured at 2 opposite poles of the equatorial region of the fruit with a colorimeter (Minolta, model CR-400, Tokyo, Japan). According to the prepared scale, a* value represents redness-greenness, b* value represents yellowness-blueness (McGuire, 1992).

2.5. Statistical analysis

The normal distribution of the data was controlled with Kolmogorov-Smirnov's test, and the homogeneity of the variance was checked with Levene's test. The descriptive statistics of the data that met the conditions were calculated, and variance analysis was performed. The significance level between treatments was determined by Tukey multiple comparison tests ($p \leq 0.05$). Statistical analyzes were performed in Minitab® 17 Statistical software (Minitab Inc., State College, PA, USA).

3. Results

The effects of biofilm treatment regimes on fruit mass, length and width were significant. Although a similar level of fruit mass was detected in the harvest from T1, T3, T4 and T8 treatments, significantly higher values were measured compared to other treatments. On the contrary, similar fruit mass was obtained from T2, T5, T6, T9 and T10 treatments. However, it was observed that the obtained values were lower than other treatments. The effect of biofilm on fruit mass was not determined at harvest +7. A significant difference was found in T3 and T8 treatments when the harvest periods were compared. It was determined that the fruit mass obtained at harvest was higher than harvest +7. In other treatments, there was no difference in fruit mass between harvest periods (Table 2).

The highest fruit length was detected in T1 (control) at harvest. In addition, when the fruit length data were examined, it was observed that the fruit length of T2 and T5 treatments were significantly

lower than the T1 treatment. In harvest +7, the lowest fruit length was measured in T8. While other treatments had higher values from the T8 treatment, no significant differences were observed between each other. When harvesting periods were compared, significant differences were found between T3, T6, T7, T8, T9 and T10 treatments. There was no difference between harvest periods in T1, T2, T4 and T5 treatments. In general terms, fruit length in the first harvest period was higher than in the second harvest period in all treatments (Table 2).

Table 2. Effects of biofilm treatment regimes on fruit mass, length and width of blueberry fruit

Biofilm	Fruit mass (g)		Fruit length (mm)		Fruit width (mm)	
	Harvest	Harvest +7	Harvest	Harvest +7	Harvest	Harvest +7
T1	2.03 ab-A	1.64 a-A	12.23 a-A	11.10 a-A	15.45 a-A	14.70 a-A
T2	1.70 de-A	1.62 a-A	11.02 b-A	10.83 ab-A	14.69 a-A	14.44 ab-A
T3	2.04 a-A	1.49 a-B	11.49 ab-A	10.24 ab-B	15.40 a-A	13.24 ab-B
T4	2.03 ab-A	1.65 a-A	11.45 ab-A	11.09 a-A	15.12 a-A	14.59 ab-A
T5	1.73 cde-A	1.54 a-A	10.89 b-A	10.79 ab-A	14.78 a-A	13.34 ab-B
T6	1.77 cde-A	1.51 a-A	11.30 ab-A	10.03 ab-B	14.71 a-A	13.25 ab-B
T7	1.83 bcd-A	1.68 a-A	11.74 ab-A	10.75 ab-B	15.66 a-A	14.06 ab-A
T8	1.92 abc-A	1.39 a-B	11.64 ab-A	9.59 b-B	15.59 a-A	12.12 b-B
T9	1.76 cde-A	1.47 a-A	11.47 ab-A	10.03 ab-B	15.12 a-A	13.24 ab-B
T10	1.59 e-A	1.52 a-A	11.54 ab-A	10.35 ab-B	14.80 a-A	13.53 ab-A

Means in the same line with the same capital letter do not differ according to the *t*-test at $p \leq 0.05$. According to Tukey's test, the means in the same column with the same lowercase letter do not differ at $p \leq 0.05$.

It was determined that biofilm treatment regimes did not affect fruit width at harvest. Similar levels of values were measured in all treatments. In harvest +7, a significant difference was detected between T1 treatment and T8 treatment, but no difference was found between other treatments. However, significantly higher values were observed in other treatments, except for the T8 treatment. When fruit width was compared between harvest periods, it was determined that there was a difference between T3, T5, T6, T8 and T9 treatments. There was no difference in fruit width in T1, T2, T4, T7 and T10 treatments. The fruit width data obtained at harvest for all treatments were higher than those obtained at harvest +7 (Table 2).

Table 3. Effects of biofilm treatment regimes on color characteristics (L^* , a^* and b^*) of blueberry fruit

Biofilm	L^*		a^*		b^*	
	Harvest	Harvest +7	Harvest	Harvest +7	Harvest	Harvest +7
T1	28.64 b-B	34.84 a-A	0.01 a-A	1.39 a-A	-2.40 a-A	-2.95 a-A
T2	29.91 ab-B	36.19 a-A	-0.07 a-B	1.64 a-A	-2.68 a-A	-3.51 a-A
T3	31.21 a-B	37.22 a-A	0.11 a-B	1.30 a-A	-3.11 a-A	-3.56 a-A
T4	31.31 a-B	35.55 a-A	-0.10 a-B	0.67 a-A	-3.13 a-A	-3.17 a-A
T5	31.30 a-B	37.08 a-A	0.08 a-A	0.41 a-A	-2.95 a-A	-3.37 a-B
T6	31.82 a-B	34.88 a-A	0.24 a-A	0.69 a-A	-2.67 a-A	-3.41 a-B
T7	29.84 ab-B	35.85 a-A	-0.05 a-B	0.23 a-A	-2.61 a-A	-3.22 a-B
T8	30.99 ab-B	35.26 a-A	-0.10 a-B	1.24 a-A	-2.94 a-A	-3.10 a-A
T9	31.50 a-B	37.27 a-A	0.37 a-A	0.99 a-A	-3.16 a-A	-3.33 a-A
T10	29.41 ab-B	36.45 a-A	0.41 a-A	0.43 a-A	-2.65 a-A	-3.63 a-A

Means in the same line with the same capital letter do not differ according to the *t*-test at $p \leq 0.05$. According to Tukey's test, the means in the same column with the same lowercase letter do not differ at $p \leq 0.05$.

Considering the L^* values during the harvest period, it was determined that the values of T3, T4, T5, T6 and T9 were significantly higher than the T1 treatment. It was observed that the T1 treatment had the lowest L^* value and was no different from T2, T7, T8 and T10 treatments. In harvest +7, the L^* values of all treatments were determined at a similar level. Significantly higher L^* values were detected in harvest +7 than harvest in all treatments. Similar levels of a^* and b^* values were measured in all treatments at harvest and harvest +7.

In terms of a^* value, significantly higher values were measured in harvest +7 than harvest in T2, T3, T4, T7 and T8 treatments. In addition, T1, T5, T6, T9 and T10 treatments were similar in terms of a^* value. It was observed that there was a significant difference in terms of b^* values between harvest periods in T5, T6 and T7 treatments. Higher b^* values were measured at harvest rather than harvest +7 (Table 3).

4. Discussion and Conclusion

Edible biofilm treatments are an agricultural technology used to reduce the effects of diseases and pests on fruits and vegetables (Güneş, 2020), retard fruit cracking (Ozturk et al., 2018) and delay fruit quality losses during postharvest cold storage and shelf life (Fakhouri et al., 2012; Karakaya et al., 2020). In many studies conducted (Castro & Paulin, 2012; Han et al., 2014; Aglar et al., 2017; Measham et al., 2020), it has been stated that edible biofilms are based on the tasks they undertake to maintain and increase fruit quality. In our study, the significant effect of Parka, an edible natural biofilm, on fruit mass was observed in the commercial harvest. Fruit mass was lower in T2, T5, T6, T9 and T10 treatments compared to control. Other treatments were found to be insignificant from the control. Again, at commercial harvest, the fruit size of T2 and T5 treatments was lower than the control. In addition, fruit length and fruit width were lower in harvest +7 only in T8 treatment rather than control. In addition, in some treatments (T3 and T8), both fruit mass and dimensional fruit characteristics decreased with delayed harvest. Gradual harvest is performed in blueberry fruit, and with the harvest period's progress, decreases in the fruit's physical properties can be observed. The researcher also reported (Kalt et al., 2003; Ribera et al., 2010) that there may be differences in some quality criteria of the fruits depending on the harvest time. Zorenc et al., (2016) harvested 3 blueberry cultivars, including the 'Bluecrop' cultivar, grown in different regions at regular intervals, and the fruit mass of all varieties differed according to the harvest periods. It was reported that the mass decreased with the prolongation of the harvesting periods. Again, Ozturk et al., (2018) reported that pre-harvest biofilm and gibberellic acid treatments had no effect on fruit mass and width, but had a positive effect on length in jujube fruits. Measham et al. (2020) stated that biofilm treatments positively affect width in a study conducted in sweet cherry.

In general, no effect of biofilm on color properties was observed. However, increases in L^* value were determined with delayed harvest. The a^* value increased with delayed harvest in some treatments (T3, T4, T7 and T8). Like this, Castrejón et al., (2008) reported that the coloration increased with the progression of maturity in the study conducted on 'Bluecrop', 'Reka', 'Puru' and 'Berkeley' blueberry cultivars.

As a result, it was determined that the biofilm sprayed at different treatment regimes significantly affected the mass, width, and length of the blueberry fruit. However, the effect on the color characteristics was not significant. However, it was revealed by this research that the values of fruit mass and dimensional characteristics decreased with the delay of harvest, but color development was promoted.

Acknowledgments

This article was produced from Umut Ates's doctoral thesis titled "Effects of biofilm application regimes on quality properties of blueberry (*Vaccinium corymbosum*) fruit at harvest and during storage". This study was supported by the Scientific Research Unit (Project number B-2131) of Ordu University.

References

- Aglar, E., Ozturk, B., Guler, S. K., Karakaya, O., Uzun, S., & Saracoglu, O. (2017). Effect of modified atmosphere packaging and 'Parka' treatments on fruit quality characteristics of sweet cherry fruits (*Prunus avium* L. '0900 Ziraat') during cold storage and shelf life. *Scientia Horticulturae*, 222, 162-168. doi: 10.1016/j.scienta.2017.05.024
- Ates, U., Islam, A., Ozturk, B., Aglar, E., Karakaya, O., & Gun, S. (2022). Changes in Quality Traits and Phytochemical Components of Blueberry (*Vaccinium Corymbosum* Cv. Bluecrop) Fruit in Response to Postharvest Aloe Vera Treatment. *International Journal of Fruit Science*, 22(1), 303-316. doi: 10.1080/15538362.2022.2038341
- Baswal, A. K., Dhaliwal, H. S., Singh, Z., Mahajan, B. V. C., Kalia, A., & Gill, K. S. (2020). Influence of carboxy methylcellulose, chitosan and beeswax coatings on cold storage life and quality of Kinnow mandarin fruit. *Scientia Horticulturae*, 260, 108887. doi: 10.1016/j.scienta.2019.108887
- Castrejón, A. D. R., Eichholz, I., Rohn, S., Kroh, L. W., & Huyskens-Keil, S. (2008). Phenolic profile and antioxidant activity of highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) during fruit maturation and ripening. *Food Chemistry*, 109(3), 564-572. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.01.007
- Castro, S. P. M., & Paulín, E. G. L. (2012). Is chitosan a new panacea? Areas of application. *The complex world of polysaccharides*, 1, 3-46.
- Celik, H. (2009). Yield and berry characteristics of some northern highbush blueberries grown at different altitudes in Turkey. *Acta Horticulturae*, 838, 63-66. doi: 10.17660/ActaHortic.2009.838.9
- Çelik, H. & Ağaoğlu, Y.S. (2013). Maviyemiş. In Y.S. Ağaoğlu & R. Gerçekçioğlu (Eds.), Üzümsü Meyveler, (pp. 245-377). Tomurcukbağ Ltd. Şti., Eğitim Yay. No: 1, Ankara.
- Fakhouri, F. M., Martelli, S. M., Bertan, L. C., Yamashita, F., Mei, L. H. I., & Queiroz, F. P. C. (2012). Edible films made from blends of manioc starch and gelatin–Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. *LWT-Food Science and Technology*, 49(1), 149-154. doi: 10.1016/j.lwt.2012.04.017
- Faizy, A. H., Ozturk, B., Aglar, E., & Yıldız, K. (2021). Role of methyl jasmonate application regime on fruit quality and bioactive compounds of sweet cherry at harvest and during cold storage. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(10), e15882. doi: 10.1111/jfpp.15882
- Güneş, E. (2020). Ahlat ve böcekte kitosan ile kaplamanın etkisinin belirlenmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(6), 1449-1455. doi: 10.18016/ksutarimdog.vi.707642
- Han, C., Zuo, J., Wang, Q., Xu, L., Zhai, B., Wang, Z., & Gao, L. (2014). Effects of chitosan coating on postharvest quality and shelf life of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) during storage. *Scientia Horticulturae*, 166, 1-8. doi: 10.1016/j.scienta.2013.09.007
- Kalt, W., Lawand, C., Ryan, D. A., McDonald, J. E., Donner, H., & Forney, C. F. (2003). Oxygen radical absorbing capacity, anthocyanin and phenolic content of highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) during ripening and storage. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 128(6), 917-923. doi: 10.21273/JASHS.128.6.0917
- Karakaya, O., Aglar, E., Ozturk, B., Gun, S., Ates, U., & Ocalan, O. N. (2020). Changes of quality traits and phytochemical components of jujube fruit treated with preharvest GA₃ and Parka during cold storage. *Turkish Journal of Food and Agriculture Sciences*, 2(2), 30-37. doi: 10.14744/turkjfas.2020.007
- McGuire, R. G. (1992). Reporting of objective color measurements. *HortScience*, 27(12), 1254-1255.
- Measham, P., Long, L. E., Aglar, E., & Kaiser, C. (2020). Efficacy of anti-transpirant sprays on fruit cracking and on fruit quality at harvest and postharvest storage in sweet cherry. *International Journal of Agriculture and Wildlife Science*, 6(2), 141-151. doi: 10.24180/ijaws.692306
- McHugh, T. H., & Senesi, E. (2000). Apple wraps: A novel method to improve the quality and extend the shelf life of fresh-cut apples. *Journal of Food Science*, 65(3), 480-485. doi: 10.1111/j.1365-2621.2000.tb16032.x

- NeSmith, D. S. (2002). Response of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei* Reade) to the growth regulators CPPU and gibberellic acid. *HortScience*, 37(4), 666-668. doi: 10.21273/HORTSCI.37.4.666
- Nia, A. E., Taghipour, S., & Siahmansour, S. (2021). Pre-harvest application of chitosan and postharvest *Aloe vera* gel coating enhances quality of table grape (*Vitis vinifera* L. cv. 'Yaghouti') during postharvest period. *Food Chemistry*, 347, 129012. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.129012
- Ncama, K., Magwaza, L. S., Mditshwa, A., & Tesfay, S. Z. (2018). Plant-based edible coatings for managing postharvest quality of fresh horticultural produce: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 157-167. doi: 10.1016/j.fpsl.2018.03.011
- Ozturk, B., Bektas, E., Aglar, E., Karakaya, O., & Gun, S. (2018). Cracking and quality attributes of jujube fruits as affected by covering and pre-harvest Parka and GA₃ treatments. *Scientia Horticulturae*, 240, 65-71. doi: 10.1016/j.scienta.2018.06.004
- Özgen, M., Çelik, H., & Saraçoğlu, O. (2014). Less known *Vaccinium*: Antioxidant and chemical properties of selected Caucasian whortleberry (*Vaccinium arctostaphylos*) fruits native to black sea region of Turkey. *Acta Scientiarum Polonorum-hortorum Cultus*, 13, 59-68.
- Ribera, A. E., Reyes-Diaz, M., Alberdi, M., Zuñiga, G. E., & Mora, M. L. (2010). Antioxidant compounds in skin and pulp of fruits change among genotypes and maturity stages in highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) grown in southern Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(4), 509-536. doi: 10.4067/S0718-95162010000200010
- Vance, A. J., & Strik, B. C. (2018). New foliar-applied biofilm had no impact on splitting or fruit quality in 'Elliott' and 'Legacy' blueberry in Oregon. *HortTechnology*, 28(6), 836-842. doi: 10.21273/HORTTECH04196-18
- Wang, S. Y., Chen, H., Camp, M. J., & Ehlenfeldt, M. K. (2012). Flavonoid constituents and their contribution to antioxidant activity in cultivars and hybrids of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei* Reade). *Food Chemistry*, 132(2), 855-864. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.11.050
- Zorenc, Z., Veberic, R., Stampar, F., Koron, D., & Mikulic-Petkovsek, M. (2016). Changes in berry quality of northern highbush blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) during the harvest season. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 40(6), 855-864. doi: 10.3906/tar-1607-57



Research Article

Characterization and Thermal Behavior of Modified Perlite with Carbon and Borax

Ali KILIÇER*¹

¹ Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Engineering, Department of Geology, 65080, Van

Ali KILIÇER, ORCID No: 0000-0002-1745-854X

*Corresponding author e-mail: alikilicer@yyu.edu.tr

Article Info

Received: 18.01.2022

Accepted: 21.03.2022

Online April 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1059673

Keywords

Thermal behaviour,
Modification,
Characterization,
Perlite,
Borax,
Carbon

Abstract: In this article, the effect of surface modifications made with activated carbon and borax on the thermal behavior of perlite obtained from the Van Lake Basin was investigated. The obtained perlite surface was modified with activated carbon and borax. Thus, the thermal and surface properties of pure perlite, activated carbon modified perlite and borax modified perlite particles were investigated. According to the results obtained, the surface of pure perlite did not change significantly with carbon, while the surface of pure perlite clearly changed after borax modification. According to the results of thermogravimetric analysis in the range of 30-1000 °C, the total mass losses of pure perlite, carbon-coated perlite and borax-coated perlite particles are respectively; It was determined as 3.153%, 3.156% and 1.191%. When these results are evaluated, it shows that the borax modification clearly increases the thermal properties of the perlite particles.

Karbon ve Boraks ile Modifiye Edilen Perlitin Karakterizasyonu ve Termal Davranışı

Makale Bilgileri

Geliş: 18.01.2022

Kabul: 21.03.2022

Online Nisan 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1059673

Anahtar Kelimeler

Termal davranış,
Modifikasyon,
Karakterizasyon,
Perlit,
Boraks,
Karbon

Öz: Bu makalede, Van Gölü Havzası'ndan elde edilen perlitin aktif karbon ve boraks ile yapılan yüzey modifikasyonlarının perlitin ısıl davranışına etkisi incelenmiştir. Elde edilen perlit yüzeyi aktif karbon ve boraks ile modifiye edilmiştir. Böylece saf perlit, aktif karbon ile modifiye edilmiş perlit ve boraks ile modifiye edilmiş perlit partiküllerinin termal ve yüzey özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, saf perlitin yüzeyi karbon ile önemli ölçüde değişmezken, boraks modifikasyonundan sonra saf perlitin yüzeyinin açıkça değiştiği görülmüştür. 30-1000 °C aralığında ki termogravimetrik analiz sonuçlarına göre saf perlit, karbon kaplı perlit ve boraks kaplı perlit partiküllerinin toplam kütle kayıpları sırasıyla; %3.153, %3.156 ve %1.191 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, boraks modifikasyonunun perlit partiküllerinin termal özelliklerini açıkça artırdığını göstermektedir.

1. Introduction

One of the most important agenda items in the world is undoubtedly energy. Conservation of energy, energy-saving, and sustainable energy has been at the center of academic studies in recent years. In the world, the need for energy has increased with each passing time, the search for new energy sources has increased and the need for energy conservation has gradually increased. According to the International Energy Agency, it is predicted that the global energy need will increase by 53% due to the increases in the population of the countries in recent years, the increase in urban activities, and the developments in the industry (Ong et al., 2011). Our country is a foreign-dependent country in the field of energy, and its energy needs are growing every year. Turkey's total energy demand did not show a decrease between the years 2000-2019, except for the years 2001, 2009, and 2019, and continued its increasing trend. In order to meet the increasing energy supply, oil and natural gas explorations increased and nuclear power plants started to be established. This result shows how much electricity demand is related to the country's gross domestic product (GDP) growth rate. While the total electricity demand was 304.2 terawatt-hours (TWh) in 2018, it was 303.7 TWh as of the end of 2019 (Sodeyama et al., 1999).

Moreover, it can contribute to energy savings by using an effective method in terms of thermal insulation in the construction sector (residential, industrial, and commercial buildings), which constitutes a large part of energy consumption. As a result of effective insulation in construction structures, less energy is used for cooling in summer and heating in winter (Uluer et al., 2018). While the energy demand is increasing both in the world and in our country, it is equally important to produce innovative materials that will provide energy saving as well as new resources that can meet this demand. The most important considerations for the innovative materials produced are that the product can be ergonomic, economical, and environmentally friendly. Thermal insulation, which is accepted as a technique with high energy efficiency, is accepted as a technique consisting of materials or composite materials that reduce the thermal flow rate and show high thermal resistance to heat (Al-Homoud & M. S., 2005). Fiberglass, mineral wool, foam, and similar materials are used as thermal insulation materials for building insulation.

Perlite mine is an acidic volcanic rock that erupted from volcanic centers as a result of volcanic activities or that occurs locally as domed uplifts. The color of raw perlite can vary from transparent light gray to bright black. When it expands, the color turns completely white. Perlite mine is extensively used in construction, food, agriculture, industry, medicine, etc. used in sectors (DPT, 2001). When perlite is suddenly heated between 750-1200 °C, it expands with the effect of the steam coming out of its body and turns into a foam aggregate consisting of glassy grains. It can expand up to 20 times its initial volume, called expanded perlite (DPT, 2001). In terms of being chemically neutral and physically white, expanded perlite can provide an aesthetic appearance to building materials. Since it is chemically neutralized, it is used in many areas such as insulation in the construction industry, bleach in the textile industry, economic irrigation in agriculture, oven insulation applications in industry, and the production of food, medicine, and other chemicals (Lanzón et al., 2008; Levy & Lisensky, 1978; Liu et al., 2014; Majouli et al., 2011; Nasibulin, 2007; Ong et al., 2011; Schubert, 2003; Sengul et al., 2011). Uluer et al. (2018) investigated the usability of perlite directly for thermal insulation in the building sector and/or as a reinforcement material to improve the thermal properties of other building materials. Perlite mineral is used as insulation materials shaped in the roof and floor insulations, perlite plasters, light insulation concrete with perlite aggregate with cement and gypsum binder, lightweight construction elements with perlite aggregate, loose filling material in the inter-floor and wall cavities, and as heat and sound insulator in surface flooring. Among the lightweight concretes produced using lightweight aggregates, the best thermal insulation can be achieved with lightweight concrete with perlite additives. Perlite added concretes provide approximately ten times better thermal insulation than normal concrete. Perlite added lightweight construction materials reduce greenhouse gas emissions by increasing energy efficiency and are therefore known as environmentally friendly materials. In buildings where perlite added concrete is used, it contributes to energy saving and energy efficiency, since heat loss from inside the building to the outside environment will be greatly reduced (Duaij et al., 1997).

Carbon, which is found both naturally and in combination with other elements, makes up about 0.2% of the earth's crust by weight. The purest (pure) forms are diamond and graphite; It is found as a component of coal, coke, and charcoal in lower purity degrees. Carbonate minerals such as carbon

dioxide, limestone, and marble, which make up approximately 0.05% of the atmosphere and are dissolved in all natural waters, and hydrocarbons, which are the main building blocks of coal, oil, and natural gas, are the most abundant compounds (Ebbesen, 1997; Kroto et al; 1985). There are carbon-containing polymer structures in the structure of XPS and EPS, which are used as thermal insulation materials in the construction industry.

White powder borax, composed of a mineral and a boric acid salt, and composed of soft and colorless crystals which is water-soluble, is also known as sodium borate, sodium tetraborate, and disodium tetraborate (Levy & Lisensky, 1978). In Turkey, borax is found predominantly in the form of boron. It occurs naturally in evaporite deposits formed by the evaporation of seasonal lakes. Borax is used in the production of many industrial products, for example, in the production of cosmetic detergents, glass fiber production, as a cross-linker in slime, and in many similar areas (Schubert, 2003; Sengul et al., 2011; Shen & O'Connor, 1998). In this study, the effect of carbon and borax modifications on the surface of raw perlite on the thermal behavior of raw perlite was investigated. The produced samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffraction, and thermal gravimetric (TGA) analysis. In this study, the perlite surface was modified by using activated carbon and borax and characterized by using SEM, FT-IR, XRD, and thermal gravimetric analysis (TGA) to investigate the thermal behavior of the perlite product.

2. Material and Methods

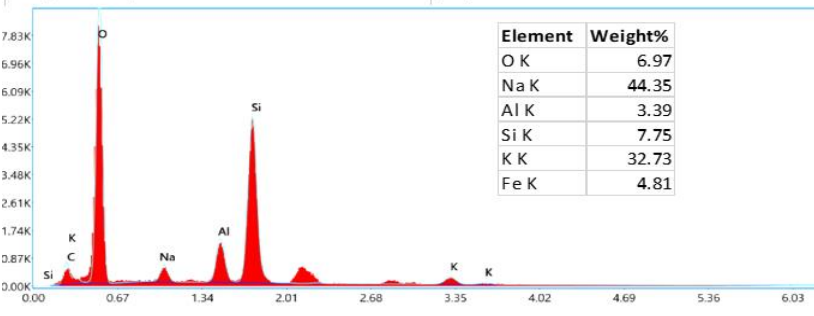
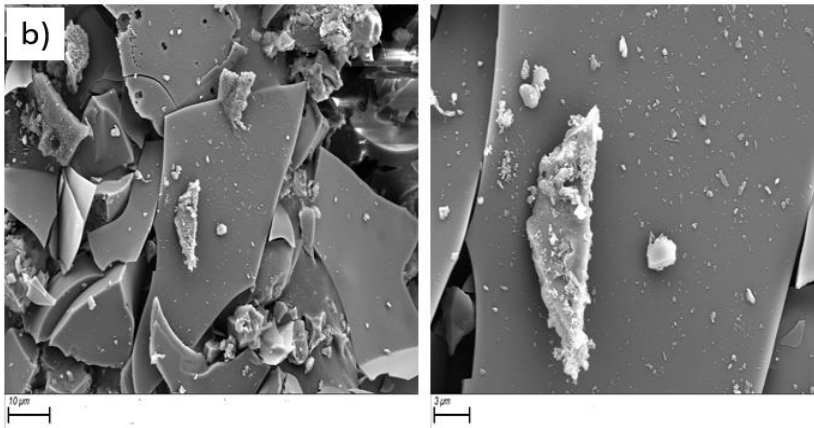
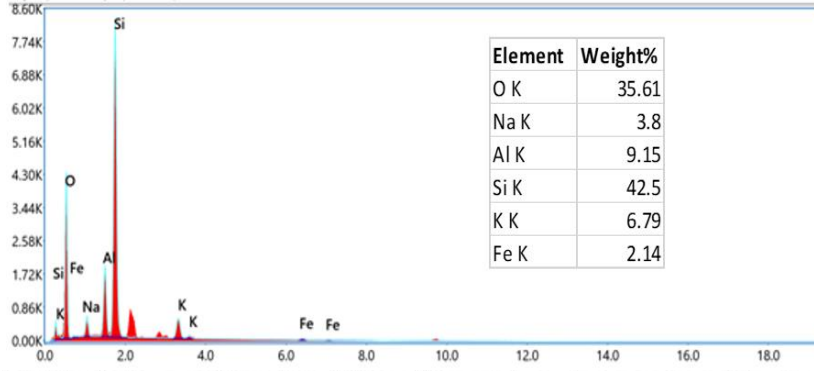
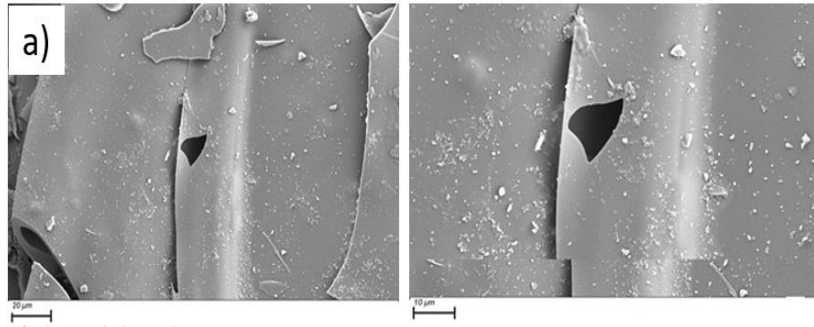
The perlite sample was taken from the lake Van basin. To grind the perlite obtained first in an agate mortar, the jaw crusher was also dimensionally reduced. then the agate was ground in a mortar for 5 hours and subjected to a size reduction process. Sodium boron hydride was purchased commercially from Carlo Erba Reagents. Acetone was purchased from Merck.

Firstly, 10 gr perlite particles mixed with 40 ml of deionized water by a magnetic stirrer in different beakers. Then, active carbon and borax were added to the mixtures separately. The amount of carbon and borax relative to perlite was chosen as 1:20. The chemical reducer (NaBH_4) was added about 0.03% by weight of the solution after one hour of mixing. The beakers are sealed with parafilm and the mixture is continued until the chemical reaction is complete. After the chemical reaction is finished, the mixture is washed with distilled water by centrifugation. The mixture is then dispersed with acetone and the washing is completed by filtration with Whatman paper. Finally, the oven is left to dry for 24 hours. The prepared raw perlite carbon-coated perlite and borax coated perlite were denoted as P, PC, and PB, respectively.

3. Result and Discussion

3.1. SEM analysis

The surface SEM image of uncoated perlite and active carbon and borax coated perlite-based particles are given in Figure 1a at different magnifications. As seen in Fig. 1a, many small broken parts were observed on the surface uncoated perlite. The pore structure of the raw perlite sample is seen in Fig. 1a in the SEM images. Figure 1b exhibits the surface of perlite active carbon particles. It is clearly seen that active carbon particles were continuously coated on perlite particles' surfaces. As seen in Figure 1b, partial agglomerated coatings are also seen on the perlite surface. The active carbon particles showed with the red arrow on the perlite surface. Edax taken by SEM (Zeiss Sigma 300) reports supported the existence of active carbon. Similarly, borax particles coated the surface of perlite as seen in Figure 1c. The pore space of perlite particles showed with a red arrow coated with borax as seen in Figure 1c. Edax reports taken by SEM (Zeiss Sigma 300) have supported the existence of borax.



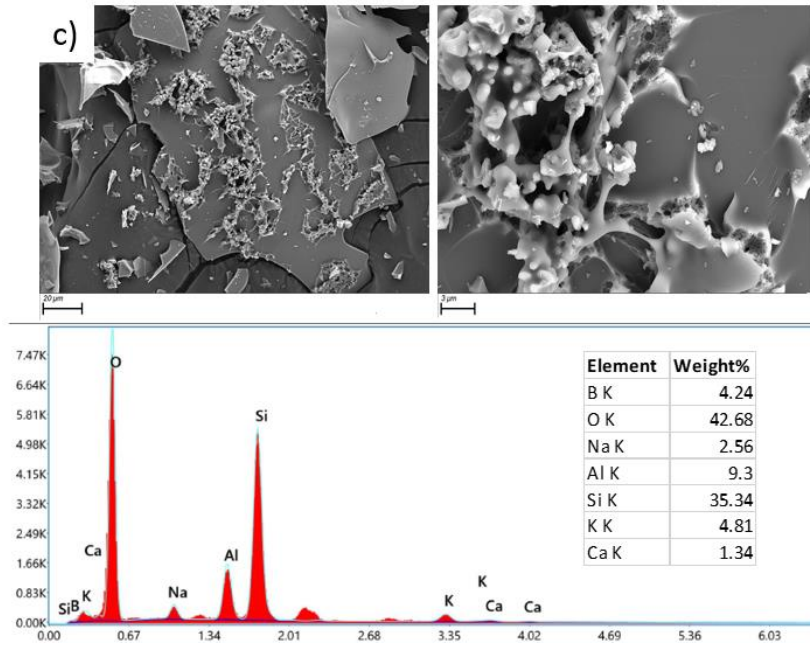


Figure 1. a) Raw perlite b) Active carbon-coated perlite surface c) Borax coated perlite.

3.2. XRD analysis

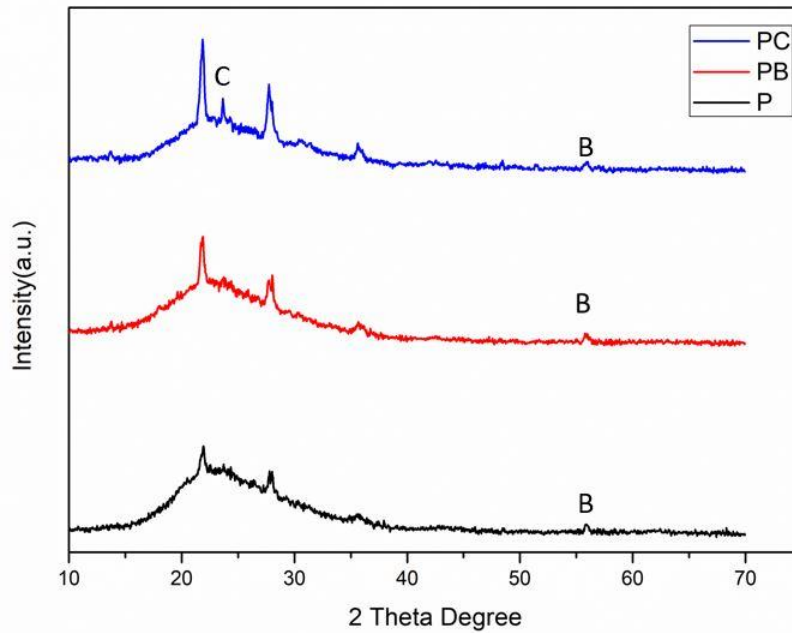


Figure 2. XRD analysis results of raw perlite donated with P, perlite-borax (PB), and perlite-active carbon (PC).

Raw perlite $22^\circ 2\theta$ shows a diffuse halo peak. Hemmings and Berry (1987) attribute a broad and diffuse halo peak at approximately $22^\circ 2\theta$ for non-crystalline SiO_2 . As seen in Figure 2, there is no noticeable difference in perlite(P), perlite-carbon (PC), and perlite-borax(PB) XRD patterns, which shows that the addition of borax does not affect the structure of raw perlite because borax patterns are observed in the raw perlite structure. In the perlite-carbon sample indicated in blue, the 002 C diffraction peak ($2\theta = 15-30^\circ$) can be attributed to amorphous carbon structures.

3.3. FT-IR analysis

Characteristics of Raw Perlite, Perlite Carbon, and Perlite Borax which are named in Figure P, PC, and PB were researched by using Fourier Transforms Infrared Spectrometer (FT-IR). The raw perlite infrared spectrum was gained by FT-IR is corresponding to presented by Majouli et al. (2011). According to FT-IR results given in Figure 3, in the spectra curve of raw perlite (P) mainly five absorbers bant were observed around 3400 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹, 790 cm⁻¹, and 520 cm⁻¹. The band at 3400 cm⁻¹ is due to OH stretching of H₂O which is forming a hydrogen bond. The band at 1630 cm⁻¹ is based on adsorbed binding vibration of water molecules. The bands at around 1000 cm⁻¹ and 790 cm⁻¹ are dedicated to the Si-O stretching vibration of Si-O-Si and Si-O-Al as identified by Sodeyama et al. (1999). The bant at 520 cm⁻¹ is appointed to be O-Si-O ending.

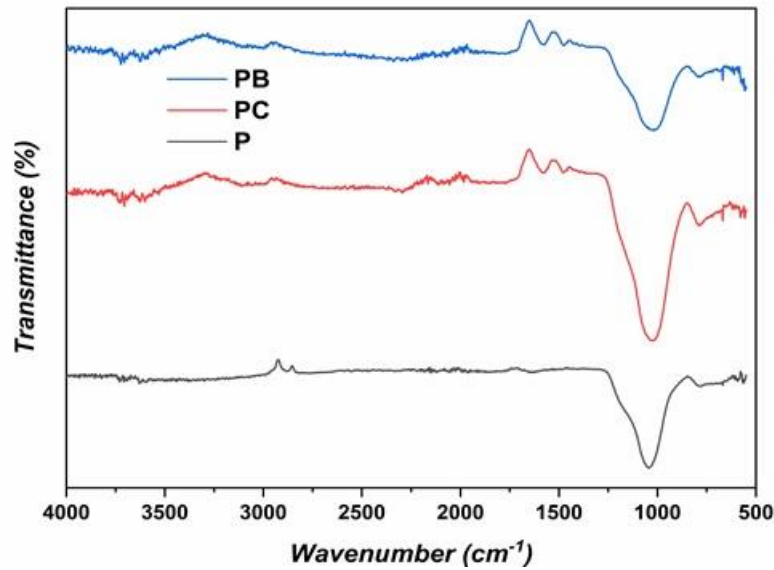


Figure 3. FT-IR analysis of perlite samples.

3.4. TGA analysis

According to the TGA analysis results given in Figure 4, the mass loss of raw perlite due to temperature is 3.153 percent. The mass loss between 200 and 400 °C in raw perlite is due to the presence of OH groups in the free water molecules in the pores of the perlite. The mass loss of perlite with carbon-doped on its surface, which has a lower mass percent loss than raw perlite, is 3.106 percent. The mass loss of perlite with carbon-doped on its surface, which has a lower mass percent loss than raw perlite, has decreased by 3.106% because the pores of the perlite are covered with carbon. Therefore, the moisture in the perlite could not evaporate anymore. Perlite borax, which shows less mass loss than raw perlite and perlite carbon, has a mass percent loss of 1.191%. This is because the perlite pores are covered with borax and the free water molecules in the pores move away from the structure. Çelik et al. (2013) explained that when the temperature of the raw perlite sample rose above 400 degrees, thermolysis started and the perlite samples began to decompose. At temperatures above 600 degrees, decomposition is complete and the surface area of the perlite structure is reduced. The porosity and compactness ratio decreased depending on the temperature. Similarly, the same mass loss was observed in the carbon-doped perlite on its surface.

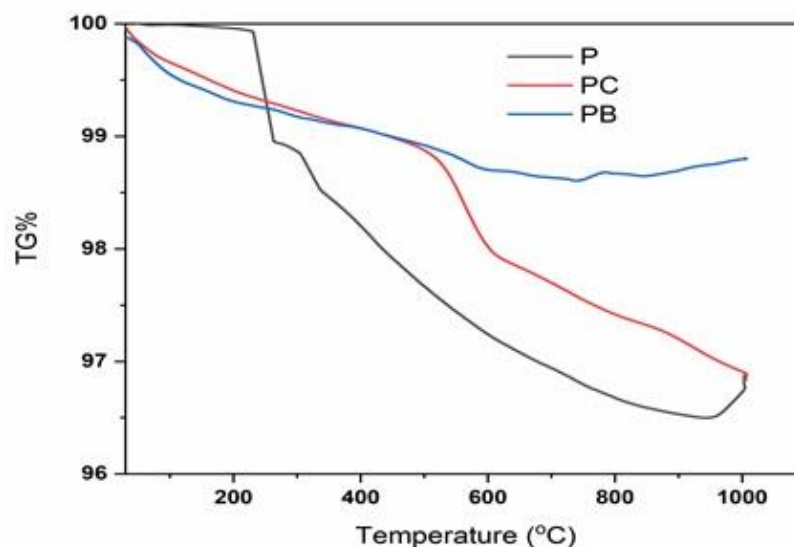


Figure 4. TGA analysis of perlite samples.

4. Conclusion

As a result, perlite modified with borax lost less mass than perlite modified with carbon. The reason for this is that borax closes the pores of the raw perlite, therefore there is not much water loss, and the shrinkage in the perlite borax structure was less than the perlite carbon and raw perlite. When the SEM images of the borax-modified perlite samples were examined, changes in the morphological structure of the raw perlite were observed. Then, in XRD analysis, it was determined that borax did not show a change in the crystal structure of raw perlite. The effect of raw perlite modified with borax on the production of concrete with high thermal resistance may also guide future studies. Perlite coated with borax shows better thermal properties than raw perlite and perlite treated with activated carbon.

References

- Al-Homoud, M. S. (2005). Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. *Building and Environment*, 40(3), 353-366.
- Celik, A. G., Kiliç, A. M., & Cakal, G. O. (2013). Expanded perlite aggregate characterization for use as a lightweight construction raw material. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49.
- DPT. (2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri III, *Pomza-Perlit-Vermikülit-Flogopit-Genleşen Killer Çalışma Grubu Raporu*, Ankara.
- Duaij, J. A. A., El-Laithy K., & Payappilly R. J. (1997). A value engineering approach to determine quality lightweight concrete aggregate, *Cost Engineering*, 39, 21-26.
- Ebbesen, TW, (Ed.) (1997). Carbon nanotubes—preparation and properties. *Boca Raton, Florida: CRC Press*.
- Hemmings, R. T., & Berry, E. E. (1987). The role of non-crystalline phases in the activation of metallurgical slags. Proc., Int. Workshop on Granulated Blast-Furnace Slag in Concrete, Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), 441-458.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163. doi:10.1038/318162a0.
- Lanzón, M., & García-Ruiz, P. A. (2008). Lightweight cement mortars: Advantages and inconveniences of expanded perlite and its influence on fresh and hardened state and durability. *Construction and Building Materials*, 22(8), 1798-1806.
- Levy, H. A., & Lisensky, G. C. (1978). Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (borax). Redetermination by neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section B*. 34 (12): 3502-3510. doi:10.1107/S0567740878011504.

- Liu, W. V., Apel, D. B., & Bindiganavile, V. S. (2014). Thermal properties of lightweight dry-mix shotcrete containing expanded perlite aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 53, 44-51.
- Majouli, A., Younssi, S. A., Tahiri, S., Albizane, A., Loukili, H., & Belhaj, M. (2011). Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. *Desalination*, 277(1-3), 61-66.
- Nasibulin, Albert G. (2007). A novel hybrid carbon material. *Nature Nanotechnology*, 2, 156-161. doi:10.1038/nnano.2007.37.
- Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., & Masjuki, H. H. (2011). A review on energy scenario and sustainable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 639-647.
- Schubert, D. M. (2003). Borates in Industrial Use. In Roesky, Herbert W.; Atwood, David A. (eds.). *Group 13 Chemistry III. Group 13 Chemistry III: Industrial Applications. Structure and Bonding*. 105. Springer Berlin Heidelberg. pp. 1-40. doi:10.1007/3-540-46110-8_1. ISBN 978-3-540-46110-4.
- Sengul, O., Azizi, S., Karaosmanoglu, F., & Tasdemir, M. A. (2011). Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete. *Energy and Buildings*, 43(2-3), 671-676.
- Shen, K. K., & O'Connor, R. (1998). Flame retardants: borates. In *Plastics Additives* (pp. 268-276). Springer, Dordrecht.
- Sodeyama, K., Sakka, Y., Kamino, Y., & Seki, H. (1999). Preparation of fine expanded perlite. *Journal of Materials Science*, 34(10), 2461-2468.
- Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, *Enerji Görünümü Raporu*. 2020.
- Uluer, O., Karaağaç, İ., Aktaş, M., Durmuş, G., Ağbulut, Ü., Khanlari, A., & Çelik, D. N. (2018). Genleştirilmiş perlitin ısı yalıtım teknolojilerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(1), 36-42.
- Xu, X., Zhang, Y., Lin, K., Di, H., & Yang, R. (2005). Modeling and simulation on the thermal performance of shape-stabilized phase change material floor used in passive solar buildings. *Energy and Buildings*, 37(10), 1084-1091.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Türkiye’de Koyun Irklarının Mevcut Durumu ve Geleceği: Karadeniz Bölgesi

Çağrı KANDEMİR^{*1}, Turgay TAŞKIN¹

¹ Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, 35100, İzmir, Türkiye

Çağrı KANDEMİR, ORCID No: 0000-0001-7378-6962, Turgay TAŞKIN, ORCID No: 0000-0001-8528-9760

*Sorumlu yazar e-posta: cagri.kandemir@ege.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 28.01.2022

Kabul: 28.03.2022

Online Nisan 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1064425

Anahtar Kelimeler

Karadeniz Bölgesi,
Koyun varlığı,
Verim yönü,
Kuyruk yapısı

Öz: Bu çalışmada, Karadeniz Bölgesi’nde yer alan on sekiz ilde yetiştirilen koyun ırklarının verim yönü, kuyruk yapısı ve orijini dikkate alınmıştır. Çalışma materyalini, Türkiye Cumhuriyeti Tarım ve Orman Bakanlığı’nın Hayvancılık Bilgi Sistemi (HAYBİS) üzerinden 2021 yılında elde edilen veriler oluşturmaktadır. Karadeniz Bölgesinde toplam koyun varlığı 2.261.719 baştır. Bölgede on sekiz ilde toplam 33 koyun ırkı yetiştirilmektedir. Koyun sayısı en fazla olan il Tokat (420.608 baş) iken en düşük sayı Bartın (5.821 baş) ilindedir. Karayaka, Akkaraman ve Merinos bölgede en fazla yetiştiriciliği yapılan (18 ilde) koyun ırklarıdır. Bölgede yetiştiriciliği en az yapılan yerli koyun ırkları Tuj, Zom, Hamdani ve Koçeri’dir Bölgede yerli koyun sayısı 2.054.336 baş, kültür ırkı koyun sayısı 207.383 baştır. Bölgede en fazla kültür ırkı koyun sayısı 9 ile Bolu olmuştur. Kuyruk yapısına göre iller arasındaki koyun sayısı bakımından belirlenen fark istatistiki olarak önemlidir ($p<0.05$). Karadeniz Bölgesindeki koyunları kuyruk yapılarına göre incelediğimizde daha ağırlıklı yarım yağlı kuyruklu ırkların iklimsel çevreye uyum sağladığı anlaşılmaktadır. İnce kuyruklu ırkların daha batıda, yağlı kuyrukluların ise ağırlıklı doğu illerinde yoğun olduğu gözlenmiştir.

Current State and Future of Sheep Breeds in Turkey: Blacksea Region

Article Info

Received: 28.01.2022

Accepted: 28.03.2022

Online April 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1064425

Keywords

Blacksea region,
Sheep number,
Yield type,
Tail type

Abstract: In this study, yield direction, tail shape and origin of sheep genotypes raised in eighteen provinces in the Black Sea Region were taken into consideration. The study material consists of the data obtained in 2021 through the Livestock Information System (HAYBİS) of the Ministry of Agriculture and Forestry of the Republic of Turkey. The total number of sheep in the Black Sea Region is 2.261.719 heads. A total of 33 sheep breeds are raised in eight provinces in the region. While the province with the highest number of sheep breeds is Tokat (420.608 heads), the lowest number is in Bartın (5.821 heads). Karayaka, Akkaraman and Merino are the sheep breeds in the provinces (18 provinces) where the most breeding is done in the region. The least grown domestic sheep breeds in the region are Tuj, Zom, Hamdani and Koçeri. The average number of domestic sheep in the region is 2.054.336 heads, the number of imported breed sheep is 207.383 heads. Bolu was the most imported 9 sheep breeds in the region. According to the tail shape, the difference between the provinces in terms of the number of sheep is statistically significant ($p<0.05$). It is understood that the semi-fat-tailed breeds of sheep in the Black Sea Region are more adapted to the climatic environment than their tail structures. It has been observed that the thin-tailed breeds are more concentrated in the west, and the fat-tailed breeds are concentrated in the eastern provinces.

1. Giriş

Türkiye'de koyun varlığı, 45 milyondan fazla olup toplam 57 milyon küçükbaş hayvan varlığı içinde önemli bir yere sahiptir (HAYGEM, 2021). Elliye yakın koyun ırkıyla, diğer çiftlik hayvanı türlerine göre sayıca fazla olmasına rağmen yok olma tehlikesi olan ırklar başta olmak üzere T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı ve üniversitelerle yapılan ortak bilimsel projeler ile koruma altına alınmaya çalışılmaktadır. Bu projeler, Bakanlık, üniversite ve araştırma enstitülerinde eşgüdümlü olarak halen sürdürülmektedir (TAGEM, 2019; GTHB, 2018). Bunun temel nedeni; Güney Karaman, Dağlıç, Herik, Tuj, Kıvırcık ve Hemsin gibi yerli koyun ırklarının tehlike altında olmasıdır. Sakız, Çine Çaparı ve Norduz gibi genotipler ise kritik eşikte olduğu bildirilmektedir. Ödemiş ve Halkalı koyun ırkları da daha önceki yıllarda böylesine bir genetik kaynakları koruma programı olmaması nedeniyle yok olduğu bazı kaynaklarda bildirilse de bazılarında yok olmak üzere olduğu bildirilmektedir (Ertuğrul ve ark., 2010; Soysal ve ark., 2018; Muminjanov & Karagöz, 2019; TAGEM, 2019).

Koyun özelinde yapılan genetik ıslah çalışmaları Türkiye Cumhuriyeti'nin kuruluş dönemlerine dayanmaktadır (Özder ve ark., 2009). Dokuma ve tekstil endüstrisinin kaliteli yapağı ihtiyacı nedeniyle koyun yerli gen kaynaklarının Merinoslaştırılması yönünde melezleme çalışmaları yapılmıştır. Anadolu ve Marmara Bölgesinde bu ıslah çalışmaları belirli bir başarıya ulaşmıştır. Bu ıslah çalışmalar sonucunda birçok yerli merinos ırkı elde edilmiştir (Kaymakçı & Taşkın, 2008). Daha sonra nüfus artışıyla gerek duyulan gıda ihtiyacının karşılanması amacıyla yerli gen kaynaklarının kuzu, et ve süt verim yönlerinin artırılması için ırklar arası melezleme çalışmaları yapılmıştır. Bu dönemde özellikle ithal edilen ırklar kullanılarak çevirme ve birleştirme melezlemeleri ön plana alınmıştır. Bu melezlemeler ile verim yönleri daha gelişmiş yeni ırklar elde edilmiş ve devlet eliyle tescilleme işlemleri yapılmıştır (Sönmez ve ark., 2009). Günümüzde melezleme çalışmaları devam ederken bir yandan da yerli gen kaynaklarının genetik yapısının korunması ve verim yönlerin iyileştirilmesi amacıyla saf yetiştirme yapılarak eldeki mevcut ırkların korunması sağlanmaktadır. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığının koordinasyonunda yürütülen Halk Elinde Islah Çalışmaları bu çalışmaların en büyük örneği olmuştur. Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü (TAGEM) tarafından 2005 yılında devreye sokulan ve 2006 yılında giderek sayısı arttırılan genotiplerle Halk Elinde Küçükbaş Hayvan Islahı ülkesel projeleri yaygınlaşarak günümüzde çok sayıda proje ile sürdürülmektedir. Bu projeler ile Türkiye koyun ve keçi ıslahına önemli katkılar ve kazanımlar elde etmiştir (Karaca, 2014). Ülkesel ıslah stratejilerin daha genişleterek yapılmasına ihtiyaç olduğu yakın ve uzak gelecekte, doğrudan hedeflere ulaşabilmek için mevcut durumun net ortaya konmasında yarar olacaktır. Zira koyun türü Anadolu ve Orta Doğu coğrafyasında insanoğlunun kırmızı et ihtiyacını karşılamak için diğer türlere göre en avantajlı türlerin içinde yer almaktadır.

Karadeniz Bölgesi bitki örtüsü, iklim şartları, engebeli ve dağlık bir arazi yapısına sahip olması açısından küçükbaş hayvancılık için uygun bir bölgedir. Küçükbaş hayvancılık bölgenin iç kesimlerindeki ovaların kenarlarında yaygındır. Ot verimi düşük kırsal kesimlerde, büyükbaş hayvan yetiştiriciliği yapmak için kaba yem üretimi gereklidir. Bu nedenle bölgede yeterli büyüklük ve özellikte arazi bulunmaması, özellikle taşlı, eğimli ve engebeli arazilerin varlığı, alternatif bir üretim dalı olarak koyun ve keçi yetiştiriciliğinin yapılmasına olanak vermektedir. Bölgede yaşayan insanların hayvancılık dışında başka geçim kaynakları ile hayatlarını devam ettirme imkânları sınırlıdır. Bu nedenle küçükbaş hayvan yetiştiriciliği özellikle yılın her döneminde gelir sağlaması ve köyden kente göçü engellemesi açısından önemli bir gelir kaynağıdır (Tüfekçi & Oflaz, 2015). Koyun ve keçi yetiştiriciliği, Karadeniz ekolojisinin bir parçası bir başka deyişle, küçükbaş hayvancılık, ekonomik anlamda ürün elde edilme imkânı olmayan illerde insanların gelir kaynağı olması açısından çok büyük ekonomik öneme sahiptir (Yıldırım ve ark., 2011; OKA, 2018).

Bu çalışmanın amacı; Karadeniz Bölgesinde yer alan on sekiz ilde yetiştirilen koyun ırk ve genotiplerinin verim yönü, kuyruk yapısı ve orijinleri dikkate alınarak 2020 yılı itibarıyla mevcut durumları belirlemektir. İl bazında koyun varlığına ait güncel verilerin nasıl değişim gösterdiğinin yanı sıra yetiştirici algısı dikkate alınarak ileride oluşturulacak bölgesel koyun ıslah çalışmalarına bir katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Çalışma alanını oluşturan Karadeniz Bölgesi; Amasya, Artvin, Bartın, Bayburt, Bolu, Çorum, Düzce, Giresun, Gümüşhane, Karabük, Kastamonu, Ordu, Rize, Samsun, Sinop, Tokat, Trabzon ve Zonguldak gibi toplam 18 ili kapsamaktadır (Şekil 1). Bu on sekiz ilin yer aldığı bölgenin yüz ölçümü 141.000 km², nüfusu ise 7 milyon 674 bin 496'dır. Karadeniz bölgesi, yüz ölçümü ve nüfus bakımından en büyük 6. bölgedir. Karadeniz Bölgesinde 194 ilçe ve 8536 köy vardır (Taş, 2016). Bölge, Türkiye yüzölçümünün yaklaşık %18'ini oluştururken nüfus açısından ise yaklaşık %9.36'ına karşılık gelmektedir.



Şekil 1. Karadeniz bölgesinin kapsadığı iller.

Bu araştırma, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığına ait olan HAYBİS sistemi üzerinden 2021 yılında elde edilen verilere dayanmaktadır. Veriler, istatistikî bölge birimleri sınıflamasına göre Karadeniz Bölgesinde yer alan illerin sahip oldukları koyun varlıkları üzerinden yapılmıştır. Artvin, Amasya, Bartın, Bayburt, Bolu, Çorum, Düzce, Giresun, Gümüşhane, Karabük, Kastamonu, Ordu, Rize, Samsun, Sinop, Tokat, Trabzon ve Zonguldak toplamda 18 il incelenmiştir. Koyunların ırklarına göre girişleri; HAYBİS sistem üzerine T.C. Tarım ve Orman Bakanlığında çalışan yetkili Veteriner Hekim ve Ziraat Mühendisi Zootechnikler tarafından gözlenerek tespit edilmekte ve bu şekilde HAYBİS sistemine girişleri yapılmaktadır. Bu ırklar; verim yönlerine (Et-süt-kürk-yapağı-kuzu), kuyruk şekillerine (ince, yağlı, yarım yağlı) ve T.C. Tarım ve Orman Bakanlığının yayınladığı Türkiye Evcil Hayvan Genetik Kaynakları Tanıtım Kataloğunda belirlenen morfolojik ve fizyolojik özellikler esas alınarak değerlendirilmiştir. Bu kaynak içinde yer alan tescillenmiş ırklar yerli olarak, olmayanlar ise kültür ırkı koyun olarak kabul edilmiştir (TAGEM, 2009). Hayvanların orijin (Yerli ya da kültür ırkı olmaları), kuyruk yapısı (ince, yağlı, yarım yağlı oluşları), verim yönleri (et, süt, et-süt, et-süt-kürk, süt-kuzu, et-yapağı gibi) esas alınarak sınıflandırılmış ve bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu amaçla SPSS paket istatistik programı kullanılmış ve yukarıda sayılan etkiler dikkate alınarak varyans analizi ve önem testi yapılmıştır (Kalaycı, 2006; Alpar, 2013; SPSS,2019).

3. Bulgular

Karadeniz Bölgesinde 18 ilde yetiştirilen koyun ırkları ve genotiplerinin toplam sayısı 33' dür. Bölgede yetiştirilen koyun sayısının toplamı 2.261.719 baştır. Koyun sayısı en fazla olan il Tokat (420.608 baş) iken en düşük il Bartın (5.821 baş) dır. İllerin bölge içindeki payı incelendiğinde, %18.60

ile Tokat ilk sırayı alırken bunu sırasıyla; Samsun (%10.92) ve Çorum (%10.03) illeri izlemektedir. Karadeniz Bölgesinde illere göre yetiştirilen koyun ırklarının sayısı, toplam koyun varlığı ve bölge koyun varlığı içindeki payları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. İllere göre koyun ırkının sayıları, toplam koyun varlığı ile ilin bölge içindeki payı (%)

İller	İrk	Toplam koyun varlığı (baş)	İlin bölge içindeki payı (%)
Amasya	19	168.932	7.47
Artvin	11	201.780	8.92
Bartın	7	5.821	0.26
Bayburt	13	52.947	2.34
Bolu	25	151.773	6.71
Çorum	19	226.890	10.03
Düzce	13	18.971	0.84
Giresun	11	118.275	5.23
Gümüşhane	11	56.454	2.50
Karabük	10	28.353	1.25
Kastamonu	20	75.872	3.35
Ordu	8	176.152	7.79
Rize	7	8.166	0.36
Samsun	16	246.918	10.92
Sinop	12	89.537	3.96
Tokat	18	420.608	18.60
Trabzon	12	193.662	8.56
Zonguldak	10	20.608	0.91
TOPLAM	33	2.261.719	

Araştırmada yetiştiriciliği yapılan koyun ırklarının il bazında sayıları ve her birinin toplam içindeki payları Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2’de görüldüğü gibi Karadeniz Bölgesinde Karayaka ve Merinos bölgede en fazla yetiştiriciliği yapılan koyun ırklarıdır. Bu ırkları, Akkaraman ve Romanov ırkları izlemektedir. Bölgede yetiştiriciliği en az yapılan yerli koyun ırkları Tuj, Zom, Hamdani ve Koçeri iken, Lacaune en az yetiştiriciliği yapılan kültür ırkı koyundur. Genel olarak; Karadeniz Bölgesinde yağlı kuyruklu kombine verim yönlü ırklar ince kuyruklu bazı koyun ırklara göre daha fazla sayıda yetiştirildiği söylenebilir.

Çizelge 2. Karadeniz koyun ırklarının yetiştiriciliği yapıldığı iller ile bu illerdeki toplam koyun sayısı

İrklar	İl sayısı	Koyun sayısı	İrklar	İl sayısı	Koyun sayısı
Acıpayam	3	74	Kıvırcık	16	96.120
Akkaraman	17	379.997	Koçeri	1	96
ASB	1	510	Lacaune	1	27
Anadolu Merinosu	10	22.955	Malya	1	712
Bafra	13	18.832	Menemen	3	685
Dağlıç	6	7.274	Merinos	18	189.312
Doğu Friz	4	376	Morkaraman	13	43.721
Dorper	3	777	Pırlak	7	1.468
Hamdani	1	44	Romanov	17	10.141
Hemşin	9	202.165	Sakız	16	97.563
Herik	10	13.540	Suffolk	3	342
Ile de France	7	1.828	Şarole	4	513
İvesi	8	85.219	Tahirova	2	823
Karagül	6	8.634	Tuj	1	455
Karayaka	18	1.071.758	Turcana	14	3.552
Karacabey Merinosu	4	1.667	Zom	1	187
Karya	4	352			

Bölgede en fazla yerli koyun ırkı yetiştiren il Bolu olup bunu sırasıyla; Kastamonu ve Tokat illeri izlemektedir. Ancak bölgede yerli koyun varlığı en fazla olan il 410.785 baş ile Tokat ilidir. Bu ili; 226.852 baş ile Samsun ve 206.996 baş ile Çorum ili izlemektedir. Bölgede toplam yerli koyun sayısı 2.054.336 baştır. Bölgede en fazla kültür ırkı koyun sayısı 9 ile Bolu olmuştur. Bolu ilini, sırasıyla; Amasya, Çorum ve Samsun illeri 6 ırk izlemektedir. Ancak Çizelge 3'de görüldüğü gibi kültür ırkı koyun ırkı sayısı az olmasına rağmen sayıca en fazla koyuna sahip iller Bolu ve Kastamonu olup Samsun ili izlemektedir. Bölgede, orijine bağlı olarak iller arasında belirlenen koyun sayısındaki fark istatistiki olarak önemlidir ($p < 0.05$). Çalışmada koyun ırklarının orijin (yerli ya da kültür/ithal oluşlarına) bağlı olarak yetiştirildiği illerin sayısı ve bunlara ait toplam koyun sayısı ile standart hataları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Orijin ve illere göre koyun varlığı

Hayvanın Orijini	İller	İrk sayısı	Koyun sayısı (Σ)	Standart Hata ($S\bar{x}$)
Yerli	Amasya	13	159.420	74018
	Artvin	9	201.153	217.39
	Bartın	5	2.880	3.30
	Bayburt	9	42.352	30.16
	Bolu	16	109.107	39.41
	Çorum	13	206.996	144.60
	Düzce	9	15.392	75.70
	Giresun	8	114.597	135.16
	Gümüşhane	8	52.815	37.49
	Karabük	8	14.793	12.37
	Kastamonu	15	34.864	13.23
	Ordu	5	173.111	342.92
	Rize	4	7.275	14.74
	Samsun	10	226.852	192.38
	Sinop	8	82.280	796.21
	Tokat	14	410.785	172.63
Trabzon	9	191.375	188.44	
Zonguldak	7	8.289	89.91	
			2.054.336 ^a	
Hayvanın Orijini	İller	İrk sayısı	Koyun sayısı (Σ)	Standart Hata ($S\bar{x}$)
Kültür	Amasya	6	9.512	11.71
	Artvin	2	627	2.47
	Bartın	2	2.941	14.56
	Bayburt	4	10.590	22.94
	Bolu	9	42.671	46.28
	Çorum	6	19.894	29.45
	Düzce	4	3.579	4.73
	Giresun	3	3.678	58.61
	Gümüşhane	3	3.639	10.39
	Karabük	2	13.560	67.28
	Kastamonu	5	41.008	79.02
	Ordu	3	3.041	67.37
	Rize	3	891	22.56
	Samsun	6	20.066	29.03
	Sinop	4	7.257	18.86
	Tokat	4	9.823	16.68
Trabzon	3	2.287	57.95	
Zonguldak	3	12.319	36.17	
Toplam			207.383 ^b	

Karadeniz Bölgesinde hiç yağlı kuyruklu ırk olmaması sebebiyle dikkat çeken il Bartın'dır. Bu ili yağlı kuyruklu olan Akkaraman ırkıyla Ordu ili bir ırkla izlemektedir. Soğuk iklimlere dayanıklılığı

gösteren kuyruktaki yağ birikimi, bölgede Tokat ve Kastamonu illerinde yetiştirilen ırklarda daha fazla gözlenmektedir. İnce kuyruklu koyun ırklarının yoğun olarak gözlemlendiği iller Bolu (15 ırk), Amasya (10 ırk) ve Samsun (10 ırk) illeri iken Rize ili 2 ırk ile en az gözlemlenen il olmuştur. Koyun ırkları arasında yarım yağlı, yağlı ve ince kuyruklu yapıya sahip en fazla sayıya sahip iller sırasıyla; Tokat (236.557 baş), Çorum (198.425 baş) ve Samsun (45.778 baş) illeri olmuştur. Araştırmada, bölgedeki illerde yetiştirilen koyun ırklarının kuyruk yapılarına göre dağılımı Çizelge 4'de verilmiştir. Kuyruk yapısına göre iller arasındaki koyun sayısı bakımından belirlenen fark istatistik olarak önemlidir ($p < 0.05$). Karadeniz Bölgesindeki koyunları kuyruk yapılarına göre incelediğimizde daha ağırlıklı yarım yağlı kuyruklu ırkların iklimsel çevreye uyum sağladığı anlaşılmaktadır. İnce kuyruklu ırkların daha batıda, yağlı kuyrukluların ise ağırlıklı doğu illerinde yoğun olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4. İl ve kuyruk yapılarına göre koyun sayısı

İller	Kuyruk Şekli	İrk Sayısı	Koyun Sayısı	Standart Hata
Amasya	Yarım yağlı	4	105.277	152.76
	Yağlı	5	38.797	52.50
	İnce	10	24.858	37.55
	Toplam		168.932 ^g	
Artvin	Yarım yağlı	4	196.523	142.71
	Yağlı	3	3.948	4.02
	İnce	5	1.792	1.18
	Toplam		202.263 ^d	
Bartın	Yarım yağlı	2	1.866	7.15
	Yağlı	-	-	-
	İnce	5	3.472	3.92
	Toplam		5.338 ^p	
Bayburt	Yarım yağlı	4	2.673	2.86
	Yağlı	4	38.807	39.84
	İnce	5	11.462	18.22
	Toplam		52.942 ^l	
Bolu	Yarım yağlı	9	1.264	2.65
	Yağlı	5	10.345	11.49
	İnce	15	140.164	156.07
	Toplam		151.773 ^h	
Çorum	Yarım yağlı	4	3.276	3.53
	Yağlı	6	198.425	184.14
	İnce	9	25.189	27.17
	Toplam		226.890 ^c	
Düzce	Yarım yağlı	2	1.867	1.78
	Yağlı	4	4.554	6.05
	İnce	7	12.550	12.6
	Toplam		18.971 ^a	
Giresun	Yarım yağlı	4	109.277	162.89-
	Yağlı	3	5.298	47.63
	İnce	4	3.700	3.67
	Toplam		118.275 ⁱ	
Gümüşhane	Yarım yağlı	4	17.565	18.59
	Yağlı	3	34.004	24.86
	İnce	4	4.885	2.54
	Toplam		56.454 ^k	
Karabük	Yarım yağlı	2	247	1.26
	Yağlı	2	1.752	1.79
	İnce	5	26.354	22.61
	Toplam		28.353 ^m	

Çizelge 4. İl ve kuyruk şekline göre koyun sayısı (devamı)

İller	Kuyruk Şekli	İrk Sayısı	Koyun Sayısı	Standart Hata
Kastamonu	Yarım yağlı	4	1.241	1.22
	Yağlı	7	19.018	15.83
	İnce	9	55.613	52.64
	Toplam		75.872 ^k	
Ordu	Yarım yağlı	3	172.551	169.96
	Yağlı	1	153	1,03
	İnce	4	3.448	3.43
	Toplam		176.152 ^f	
Rize	Yarım yağlı	3	7.176	4.36
	Yağlı	2	133	1.01
	İnce	2	857	1.92
	Toplam		8.166 ^o	
Samsun	Yarım yağlı	4	199.777	200.14
	Yağlı	2	1.363	1.39
	İnce	10	45.778	32.78
	Toplam		246.918 ^b	
Sinop	Yarım yağlı	4	66.264	36.74
	Yağlı	2	1.887	1.67
	İnce	6	21.391	14.76
	Toplam		89.542 ^j	
Tokat	Yarım yağlı	4	236.557	265.78
	Yağlı	7	163.015	156.43
	İnce	7	21.036	17.35
	Toplam		420.608 ^a	
Trabzon	Yarım yağlı	1	174.645	162.33
	Yağlı	5	16.802	15.79
	İnce	3	2.215	2.38
	Toplam		193.662 ^e	
Zonguldak	Yarım yağlı	3	537	1.79
	Yağlı	2	844	2.21
	İnce	5	19.227	23.41
	Toplam			
Toplam	Yarım yağlı			1.298.583
	Yağlı			539.145
	İnce			423.991

Bölgede en az verim yönüne sahip koyun ırkının bulunduğu iller sırasıyla; Ordu, Giresun ve Gümüşhane'dir. Verim yönüne göre bir değerlendirme yapıldığında kombine verim yönüne (et, süt ve yapağı) sahip il sayısı 18'dir. Et-yapağı verim yönündeki il sayısı ise 9'dur. Süt ve et verim yönünde 8 ilde koyun yetiştiriciliği yapılmaktadır. Bölgede 18 il gibi yüksek bir sayıda yapağı verim yönüne sahip koyun ırkları yetiştirilmektedir. Döl ya da kuzu verim yönlü koyun ırklarını yetiştiren il sayısı da 17'dir. Kürk verim yönlü koyun ırkı (Karagül) yetiştiriciliği yapılan il sayısı ise 5'dir. Çalışmada illere göre verim yönü esas alındığında koyun varlığı bakımından belirlenen fark istatistiki olarak önemlidir ($P<0.05$). Araştırmada bölgedeki illerde yetiştirilen koyun ırklarının verim yönlerine göre sayısı ise Çizelge 5'de verilmiştir.

Çizelge 5. İl ve verim yönüne göre koyun varlığı

İller	Verim yönü	İrk sayısı	Hayvan sayısı (baş)	Standart Hata
Amasya	Kombine	7	135.183	3571.42
	Et-Yapağı	1	254	-
	Döl	3	22.226	580.37
	Et	5	1.655	3.27
	Süt	1	1.445	-
	Kürk	1	804	-
	Yapağı	1	7.365	-
	İl Toplamı		168.932 ^g	
Artvin	Kombine	6	200.079	7980.77
	Döl	3	628	24.46
	Yapağı	1	561	-
	Süt-Döl	1	512	-
	İl Toplamı		201.780 ^d	
Bartın	Kombine	3	2.543	89.37
	Döl	1	37	-
	Yapağı	2	314	-
	Süt-döl	1	2.927	-
	İl Toplamı		5.821 ^s	
Bayburt	Kombine	8	42.124	950.66
	Et-yapağı	1	356	-
	Döl	1	159	-
	Et	1	775	-
	Yapağı	1	9.516	-
	Et-süt	1	12	-
	İl Toplamı		52.942 ^m	
Bolu	Kombine	9	68.921	193.21
	Et-yapağı	2	7.879	368.97
	Döl	3	30.818	1712.85
	Et	5	694	1.32
	Süt	3	1.381	3.38
	Kürk	1	13	-
	Yapağı	1	41.758	-
	Süt-döl	1	311	-
	İl Toplamı		151.778 ^h	
Çorum	Kombine	7	194.120	1354.55
	Et-yapağı	2	1.387	2.61
	Döl	3	4.962	115.02
	Et	4	682	6.54
	Süt	1	7.660	-
	Yapağı	1	18.024	-
	Et-süt	1	55	-
	İl Toplamı		226.890 ^e	
Düzce	Kombine	5	8.638	266.72
	Et-yapağı	2	264	8.48
	Döl	2	3.528	128.69
	Süt	2	158	2.61
	Kürk	1	4.144	-
	Yapağı	1	2.239	-
	İl Toplamı		18.971 ^p	
Giresun	Kombine	7	114.491	4082.12
	Döl	3	1.583	62.73
	Yapağı	1	2.201	-
	İl Toplamı		118.275 ^j	
Gümüşhane	Kombine	7	51.831	111.95
	Döl	3	1.333	32.74
	Yapağı	1	3.290	-
	İl Toplamı		56.454 ^l	
Karabük	Kombine	5	3.591	71.82
	Et-yapağı	2	10.448	730.16
	Döl	1	724	-
	Süt	1	82	-
	Yapağı	1	13.508	-
	İl Toplamı		28.353 ⁿ	

Çizelge 5. İl ve Verim Yönüne Göre Koyun Varlığı (Devamı)

İller	Verim yönü	Genotip sayısı	Hayvan sayısı (baş)	Standart Hata
Kastamonu	Kombine	9	29.321	488.41
	Et-yapağı	2	3.821	249.55
	Döl	3	2.435	86.19
	Et	2	260	90.51
	Süt	2	222	4.24
	Yapağı	1	39.860	-
	Et-süt	1	7	-
	İl Toplamı		75.926 ^k	
Ordu	Kombine	4	172.208	2857.35
	Döl	3	1.594	33.86
	Yapağı	1	2.350	-
	İl Toplamı		176.152 ^f	
Rize	Kombine	5	7.309	267.76
	Döl	1	111	-
	Yapağı	1	746	-
	İl Toplamı		8.166 ^g	
Samsun	Kombine	7	198.308	3411.87
	Döl	3	30.398	1331.98
	Et	2	172	5.51
	Süt	2	121	5.86
	Yapağı	1	17.834	-
	Et-süt	1	85	-
	İl Toplamı		246.918 ^b	
Sinop	Kombine	7	68.355	243.67
	Döl	3	14.127	117.24
	Et	1	510	-
	Yapağı	1	6.565	-
	İl Toplamı		89.557 ^j	
Tokat	Kombine	9	325.340	2048.95
	Et-Yapağı	1	295	-
	Döl	3	9.625	181.03
	Et	2	718	51.92
	Süt	1	74.553	-
	Kürk	1	2.712	-
	Yapağı	1	7.365	-
	İl Toplamı		420.608 ^a	
Trabzon	Kombine	7	189.768	3887.33
	Döl	3	1.079	23.85
	Kürk	1	897	-
	Yapağı	1	1.918	-
	İl Toplamı		193.662 ^e	
Zonguldak	Kombine	4	7.723	153.94
	Et-Yapağı	1	197	-
	Döl	3	1.283	30.78
	Kürk	1	64	-
	Yapağı	1	11.341	-
	İl Toplamı		20.608 ^o	

4. Tartışma ve Sonuç

Türkiye’ de yer alan yerli koyun ırklarının kültür ırklarına göre düşük olan verimlerinin artırılması amacıyla uzun yıllardan beri gerek üniversitelerde gerekse Tarım ve Orman Bakanlığına bağlı birçok Araştırma Enstitülerinde koyun ıslahına yönelik küçümsenemeyecek çalışmalar yürütülmüştür (Özcan, 1975; Sönmez ve ark., 1975; Eliçin ve ark., 1989; Özder ve ark., 1996; Kaymakçı ve ark., 1999; Akçapınar, 2000; Tekin ve ark., 2000; Kaymakçı ve ark., 2002; Özder ve ark., 2004; Kaymakçı ve ark., 2006; Emsen ve ark., 2007; Kaymakçı & Taşkın, 2008; BDUTAE, 2008; Ertuğrul ve ark., 2010; Yıldırım ve ark., 2011; Ceyhan ve ark., 2015). Bu çalışmalar küçümsenemez. Ancak, Türkiye hayvancılığının geliştirilmesine yönelik yapıla gelen çalışmaların beklenen başarıyı gösterdiği de söylenemez (Karaca ve ark., 1999). Oysa bilgi birikimi ve çağdaş üretim araçları anlamında

küçümsemeyecek gelişmeler vardır. Temel sorun bilgi birikimi ve çağdaş üretim araçlarının sahaya aktarılamamasıdır (Kaymakçı ve ark., 2005; 2010).

Türkiye’ de koyunculukla ilgili çalışmalar genellikle koşulları yetiştiricilerinkinden daha iyi olan kamu kuruluşlarında yoğunlaşmıştır. Anılan çalışmaların çoğunda koyunların verim performansları ve bu verilere bazı sistematik çevre faktörlerinin etkileri ortaya koyulmuştur. Yetiştirici koşullarında benzer çalışmalar son derece sınırlıdır. Doğrudan yetiştirici koşullarında yerli koyun ırklarının performansları ile morfolojik, fizyolojik özelliklerinin belirlenmesi yanında yetiştirme alt yapısı ve yetiştirici eğilimlerinin belirlenmesine yönelik araştırmalar daha etkin hayvancılık politikalarının ortaya konmasını sağlayacaktır (Karaca ve ark., 2003; Kandemir ve ark., 2015). Türkiye’nin farklı illerinde küçükbaş hayvancılıkla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; Yozgat ilinde koyun yetiştiriciliği yapan üreticilerin %64’ünün kültür ırkı hayvana sahip olduğu ve %36’sının ise kültür ırkı hayvana sahip olmadığı belirlenmiştir. Özyürek ve ark. (2018) Erzincan ilinde yaptıkları bir çalışmada işletmelerde bir yaş ve üzeri ortalama hayvan varlığı 381.9 baştır. %7.4’ü Morkaraman ve %92.6’sı Akkaraman ırkı koyun yetiştiriciliği yapan işletmelerin yalnızca %8.6’sı koyun yetiştiriciliğinin haricinde farklı bir hayvancılık faaliyeti ile uğraşmaktadır. Kandemir ve ark. (2015), İzmir ilinde yaptıkları bir çalışmada İşletmelerin genelinde genotip olarak koyun türünde çoğunluk “Kıvırcık ve melezleri” (%41.1) ile “Sakız ve melezleri” (%18.1) dir. Tamer ve ark. (2017), Yozgat ilinde koyun yetiştiriciliği genellikle Akkaraman ırkı ve bunların melezi hayvanlarla yapılmaktadır. İşletmelerin geri kalan %23.8’inde bölgeye uyum sağlamış Kangal ırkı ve bunun melezlerine rastlanmıştır. Altınçekiç (2014), Bursa ilinde yaptığı bir çalışmada, yetiştirilmekte olan başlıca koyun ırkları Kıvırcık, Karacabey Merinosu, Tahirova koyunu ve az da olsa farklı ırkların melezlerinden oluşmaktadır. Kayıtlar, koyun varlığının yaklaşık % 25’ini Karacabey Merinosu, % 75’ini yerli ırk koyun olduğunu saptamıştır. Ceyhan ve ark. (2015), Niğde ilinde yaptıkları bir çalışmada, işletmelerin tamamına yakını Akkaraman ırkı koyun yetiştirirken, yayla koyunculugu yapanların oranı %40.6, yerleşik koyunculuk yapanlar %38.5, yerleşik ve yayla koyunculugu yapanlar %19.8 ve göçer koyunculuk yapan işletme oranı da %1.0 olarak bulunmuştur. Türkiye’nin farklı illerinde küçükbaş hayvancılıkla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; Kastamonu ilinde işletmelerin %70’i Kıl, %30’u Tiftik keçisi oluşturmaktadır. Buna karşılık koyunlarda işletme başına sahip olunan koyun ırkları %55’i Merinos, %42.5’i Karaman, %16.25’i Türkmen Varyetesi, %7.5’i Sakız ve %6.25’i de Kıvırcık koyun ırkları olarak bildirilmiştir (Tüfekçi & Oflaz, 2015).

Karadeniz Bölgesi’nde en yaygın koyun ırkı Karayaka ırkı olup, Sinop’tan Trabzon’a kadar Karadeniz kıyı şeridi ile Tokat, Amasya ve Niksar çevresinde yetiştirilmektedir (Kaymakçı & Sönmez, 1996). Karayaka ırkı, eti lezzetli, yapağısı kaba karışık, verimleri (döl verimi, süt verimi, canlı ağırlık) düşük, küçük yapılı bir ırktır (Ünal ve ark., 2003). Karayaka ırkının bakım beslemeye de bağlı olarak değişik canlı ağırlıklara sahip varyeteleri bulunmaktadır (Sarıca, 2010). Ordu ilinde sahile doğru 40-45 kg canlı ağırlığa ulaşan, yüksek kesimlerde ise 30 kg canlı ağırlıklarında olan Karayaka koyunlarının var olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun bakım beslemenin yanı sıra uzun yıllar akrabalı yetiştirmeden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Karadeniz Bölgesi’nin mevcut yapısı iklim özellikleri ve doğal bitki örtüsünün koyun yetiştiriciliği için elverişli olmasının bir sonucu olarak 2020 yılında 2.261.174 başa çıkmıştır (Taş, 2016). Bu veriler Karadeniz Bölgesi’nde küçükbaş hayvancılığın her geçen gün öneminin arttığını ve yetiştiriciliğinin desteklenmesi gerektiğini göstermektedir.

Gerek Batı gerekse Doğu Karadeniz Bölgesi’nde, hayvancılığın tercih edilen bir üretim dalı olmaktan giderek uzaklaşması, iç ve dış göçlerin giderek yaygınlaşması hayvancılığa olan ilginin azalmasına neden olmaktadır. Birçok yayla yerleşiminin hayvancılık ekseninde işlevini yitirmesi, buraların terk edilmiş alanlar haline dönüşmesinde etkili olmuştur. Türkiye çiftlik hayvan gen kaynaklarında genetik çeşitliliğinin korunması ve sürdürülebilirliğinin sağlanması noktasında, sayısal ve morfolojik gözlemler yanında, moleküler düzeyde yapılacak çalışmalar ile ırk içi ve ırklar arası genetik çeşitlilik ve akrabalı yetiştirme düzeylerinin tespiti, koruma programlarının oluşturulmasına ve stratejilerinin belirlenmesine önemli katkılar sağlayacaktır. Yapılan bu ve benzeri çalışmaların Türkiye’de tüm bölgeler için yapılarak bölgesel ve il bazında koyunculuk haritalarının en kısa sürede oluşturulması genetik koruma ve hayvan ıslah çalışmaları için yararlı olacaktır.

Teşekkür

Çalışmanın yapılmasında mevcut rakamların paylaşılmasında yardımcı olan öncelikle T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı İzmir İl Müdürü ve personeline teşekkürü borç biliriz.

Kaynakça

- Akçapınar, H. (2000). *Koyun Yetiştiriciliği*. Yenilenmiş 2. baskı. İsmat Matbaacılık Ankara.
- Alpar, R. (2013). *Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemler*. Detay Yayıncılık. Dördüncü Baskı. Ankara.
- Altınçekiç, Ş. Ö. (2014). *Bursa ili koyunculuk işletmelerinin yapısal özellikleri ve refah ölçütleri açısından değerlendirilmesi*. (Doktora Tezi), Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Bursa, Türkiye.
- BDUTAE. (2008). T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Bahri Dağdaş Uluslararası Tarımsal Araştırma Enstitüsü. <http://www.bahridagdas.gov.tr>, Erişim Tarihi:10.06.2008.
- Ceyhan, A., Şekeroğlu, A., Ünal, A., Çınar, M., Serbester, U., Akyol, E., & Yılmaz, E. (2015). Niğde ili koyunculuk işletmelerinin yapısal özellikleri ve sorunları üzerine bir araştırma. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 18(2):60-68. doi: 10.18016/ksujns.10904
- Eliçin, A., Ertuğrul, M., Cengiz, F. Aşkın, Y., & Dellal, G. (1989). Karayaka ve B. Leicester X Karayaka F1 erkek kuzularında besi gücü ve karkas özellikleri. *Ankara Üniversitesi Yayın No:123*, Ankara.
- Emsen, E., Gimenes, C.A., Yaprak, M., & Emsen, H. (2007). Effect of prolific breed on reproductive performance of Turkish native sheep. *Reproduction in Domestic Animals*, 42(2):141-143.
- Ertuğrul, M., Dellal, G., Elmacı, C., Akın, A.O., Pehlivan, E., Soysal, M.İ., & Arat, S. (2010). *Hayvan genetik kaynaklarının muhafazası ve sürdürülebilir kullanımı*. Ziraat Mühendisleri Odası VII. Teknik Kongresi, s 179-198.
- GTHB. (2018). Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı 2018-2022 stratejik plan. <https://www.tarimorman.gov.tr/SGB/Belgeler/2013-2017/GTHB%202018-2022%20STRATEJII%CC%87K%20PLAN.PDF>. Erişim tarihi: 02.06.2021
- HAYGEM. (2021). Küçükbaş hayvan sayısı. <https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/HAYGEM.pdf>, Erişim tarihi: 27.09.2021.
- Kalaycı, Ş. (2006). *SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri*. Asil Yayın Dağıtım. İkinci Baskı. ISBN 975-9091-14-3. 426s.
- Kandemir, Ç., Alkan, İ., Yılmaz, H.İ., Ünal, H.B., Taşkın, T., Koşum, N., & Alçiçek, A. (2015). İzmir yöresinde küçükbaş hayvancılık işletmelerinin coğrafik konumlarına göre genel durumu ve geliştirilme olanakları. *Hayvansal Üretim*, 56(1): 1-17.
- Karaca, O., Çetiner, Ş., & Cemal, İ. (1999, Eylül). Çine Çaparı koyunların kimi özellikleri ve genetik kaynak olarak korunması olanakları. Uluslararası Hayvancılık'99 Kongresi, İzmir, s558-563.
- Karaca, O., Akyüz, N., Andiç, S., & Altın, T. (2003). Karakaş koyunlarının süt verim özellikleri. *Türk Journal of Veterinary Animal Science*, 27: 589-59.
- Karaca, O. (2014). *Koyun keçi ıslahı ve açık çekirdek yetiştirme sistemi*. Koyun - Keçi Genetik Islah Çalıştayı, Uşak.
- Kaymakçı, M., & Sönmez, R. (1996). *İleri Koyun Yetiştiriciliği*. 1. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir.
- Kaymakçı, M., Sönmez, R., Kızıl, E., & Taşkın, T. (1999). Kasaplık kuzu üretimi için uygun baba hatlarının oluşturulması üzerine araştırmalar. *Türk Journal of Veterinary Animal Science*, 23(3), 255-261.
- Kaymakçı, M., Taşkın, T., & Koşum, N. (2002). Sönmez koyunlarında tip sabitleştirilmesi (1. Döl Verimi ve Gelişme Özellikleri). *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 39(2):87-94.
- Kaymakçı, M., Eliçin, A., Işın, F., Taşkın, T., Karaca, O., Tuncel, E., Ertuğrul, M., Özder, M., Güney, O., Gürsoy, O., Torun, O., Altın, T., Emsen, H., Seymen, S., Geren, H., Odabaşı, A., & Sönmez, R. (2005). *Türkiye küçükbaş hayvan yetiştiriciliği üzerine teknik ve ekonomik yaklaşımlar*. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongresi, Ankara, s707-726.
- Kaymakçı, M., Koşum, N., Taşkın, T., Akbaş, Y., & Ataç, F. (2006). Menemen koyunlarında kimi verim özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 43(1), 63-74.
- Kaymakçı, M., & Taşkın, T. (2008). Türkiye koyunculugunda melezleme çalışmaları. *Hayvansal Üretim*, 49(2), 43-51.

- Muminjanov, H., & Karagöz, A. (2019). *Türkiye'nin Biyoçeşitliliği: Genetik Kaynakların Sürdürülebilir Tarım ve Gıda Sistemlerine Katkısı*. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, Ankara.
- OKA (2018). Samsun ili tarım ve kırsal kalkınma eylem planı, 2018-2023. <https://www.oka.org.tr/assets/upload/dosyalar/tarim-ve-kirsal-kalkinma-eylem-planı-39-77.pdf>, Erişim tarihi: 01.05.2021
- Özcan, H. (1975). *Kıvırcık Koyunlarının Önemli Verim Özelliklerinin Geliştirilmesinde Texel Irkından Faydalanma İmkânları*. TÜBİTAK VHAG-51k Proje Kesin Raporu.
- Özder, M., Kaymakçı, M., Soysal, İ. Kızılay, E., & Sönmez, R. (1996). *Türkgeldi Sürüsünde Tipin Sabitleştirilmesi*. TÜBİTAK, VHAG-537 nolu Projenin Kesin Raporu, Tekirdağ.
- Özder, M., Kaymakçı, M., Taşkın, T., Köycü, E., Karaağaç, F., & Sönmez, R. (2004). Türkgeldi koyun tipinin gelişme ve süt verim özellikleri. *Turk Journal of Veterinary Animal Science*, 28, 195-200.
- Özyürek, S., Türkyılmaz, D., Dağdelen, Ü., Esenbuğa, N., & Yaprak, M. (2018). Erzincan ili koyunculuk işletmelerinin yapısal özellikleri ve sorunlarının işletme büyüklüğüne göre incelenmesi. *Akademik Ziraat Dergisi*, 7(2), 219-226.
- Sarıca, M. (2010). *Karadeniz Bölgesi Hayvancılık Potansiyeli Ordu İli İçin Bazı Öneriler*, Aybastı-Kabataş Kurultayı 4. Aybastı-Kabataş Kurultayı Yayınları No: 04, 15-32.
- Soysal, M. İ., Özkan Ünal, E., & Gürcan, E.K. (2018). Evcil Hayvan Genetik Kaynaklarının Koruma Süreçlerinde Yok Olma Risk Derecesini Değerlendirme Metotları. *Journal of Animal Science and Products (JASP)*, 1(1), 14-24.
- SPSS Inc. (2019). SPSS for Windows. Version 19.00, Chicago.
- Sönmez, R. Alpbaz, A.G., & Kaymakçı, M. (1975). Kıvırcık koyunlarının kimi özellikleri arasında fenotipik ilişkiler üzerine bir araştırma. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 12(3), Ayrı Baskı, İzmir.
- Sönmez, R., Kaymakçı, M., Eliçin, E., Tuncel, E., Wasmuth, R., & Taşkın, T. (2009). Türkiye koyun ıslah çalışmaları. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 23(2), 43-65.
- TAGEM, (2009). Türkiye evcil hayvan genetik kaynakları tanıtım kataloğu. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. <https://www.tarimorman.gov.tr/TAGEM/Belgeler/yayin/Katalog%20T%C3%BCrk%20C3%A7e.pdf>, Erişim tarihi: 30.01.2021
- TAGEM, (2019). Yıllık faaliyet raporu. https://www.tarimorman.gov.tr/SGB/Belgeler/Bakan%C4%B1k_Faaliyet_Raporlar%C4%B1/2019%20yılı%20faaliyet%20raporu.PDF, Erişim tarihi: 30.01.2021
- Tamer, B., & Sarıözkan, S. (2017). Yozgat merkez ilçede koyunculuk yapan işletmelerin sosyo-ekonomik yapısı ve üretim maliyetleri. *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 14(1): 39-47.
- Tarım ve Orman Bakanlığı. (2021). Hayvan bilgi sistemi. <https://hbs.tarbil.gov.tr/>, Erişim: 21.05.2020.
- Taş, B. (2016). Türkiye'de Coğrafi Bakış Açısıyla Köy Kavramı. TÜCAUM Uluslararası Coğrafya Sempozyumu International Geography Symposium 2016, Ankara
- Tekin, M. E., Gürkan, M., Karabulut, O., & Düzgün, H. (2000). *Merinos, Akkaraman ve İvesi Irklarının Bazı Etçi Irklar ile Melezlerinde Performans ve Test ve Seleksiyon Çalışmaları*. Konya Hayvancılık Araştırma Enstitüsü. Ayrı Basım, 1-51.
- Tüfekçi, H., & Oflaz, M. (2015). Kastamonu ili küçükbaş hayvan yetiştiriciliğinin sorunları ve çözüm önerileri. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3(7), 577-582.
- Ünal, N., Atasoy, F., & Akçapınar, H. (2003). Karayaka ve Bafra (Sakız x Karayaka g¹) koyunlarda döl verimi, kuzularda yaşama gücü ve büyüme, *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 27, 265-272.
- Yıldırım, M., Sezenler, T., Erdoğan, İ., Yüksel, M.A., Soysal, D., & Ceyhan, A. (2011). The present studies on animal genetic resources in Bandırma Sheep Research Station: A review, *Journals of Animal Science Advances*, 1(2), 73-78.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Adıyaman Tut Dutu Kurusunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ile Uçucu Bileşen Dağılımının Belirlenmesi

Yalçın GÜÇER^{*1}, Osman KILINÇÇEKER², Nevzat ARTIK³

¹ Ankara Üniversitesi, Kalecik Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 06870, Kalecik-Ankara/Türkiye

² Adıyaman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, 02010, Adıyaman/Türkiye

³ Ankara Üniversitesi, Gıda Güvenliği Enstitüsü, 06110, Ankara/Türkiye

Yalçın GÜÇER, ORCID No: 0000-0002-7280-584X, Osman KILINÇÇEKER, ORCID No: 0000-0002-5222-1775, Nevzat ARTIK, ORCID No: 0000-0001-5583-6719

*Sorumlu yazar e-posta: ygucer@ankara.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 29.01.2022
Kabul: 05.04.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1065145

Anahtar Kelimeler

Dut,
Tut,
Uçucu bileşen,
Coğrafi işaret,
Adıyaman

Öz: Bu çalışmada, Adıyaman'ın Tut ilçesinin adımlı da almış olduğu coğrafi işaretli tarımsal ürünü olan beyaz dutlardan, Tut ilçesinin üç farklı bölgesinde geleneksel yöntemle kurutulmuş ve kuru örneklerin, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile uçucu bileşen dağılımları belirlenmiştir. Örneklerde pH değerleri 4.43-5.05 arasında, titrasyon asitliği 1.09-1.33 g malik asit/L aralığında, suda çözünür kuru madde miktarı (°Briks) %83.3-88.8 arasında, parlaklığı tanımlayan L değeri, kırmızı rengi tanımlayan a değeri ve sarı rengi tanımlayan b değeri sırasıyla, 49.45-55.63, 5.47-6.22 ve 22.61-24.45 aralığında tespit edilmiştir. Katı faz mikro ekstraksiyonu ile kütle spektrometrelili gaz kromatografisinde (SPME/GC-MS) gerçekleştirilen uçucu bileşenlerin dağılımında toplam 61 farklı uçucu bileşen tanımlanmıştır. Tüm örneklerde bulunan uçucu bileşenlerden, yeşil, sitrus aromasına sahip 6-methyl-5-hepten-2-one, acılık aromasına sahip heptanoik asit, sitrus aromasına sahip nonanal ve acı biber aromasına sahip benzoik asit, coğrafi işaretli Tut kuru dutunun aromatik yapısını karakterize etmektedir.

Determination of The Physical and Chemical Properties and The Distribution of Volatile Component of Dried Adıyaman Tut Mulberry

Article Info

Received: 29.01.2022
Accepted: 05.04.2022
Online April 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1065145

Keywords

Mulberry,
Tut,
Volatile compound,
Appellation,
Adıyaman

Abstract: In this study, the physical and chemical properties and volatile component distributions of the white mulberries, which are the geographically indicated agricultural products from which the Tut district of Adıyaman got its name, were determined in traditionally dried samples obtained from three different regions of the Tut district. The pH values in the samples varied between 4.43-5.05, the titration acidity ranged between 1.09-1.33 g malic acid/L and the percentage of water-soluble dry matter (Brix) in the samples ranging between 83.3-88.8%, The L value, which defines the brightness, , the value of a which defines the red color and the b value which defines the yellow color, varied between 49.45-55.63, 5.47-6.22 and 22.61-24.45, respectively. A total of 61 different volatile components were identified in the distribution of volatile components by SPME/GC-MS. Among the volatile components found in all samples, 6-methyl-5-hepten-2-one with green, citrus flavor, Heptanoic acid with bitter flavor, Nonanal with citrus flavor and Benzoic acid with hot pepper flavor characterize the aromatic structure of geographically indicated Tut dried mulberry.

1. Giriş

Globalleşen dünyanın kaçınılmaz getirisi olan sanayileşmeye bağlı olarak kontrolsüz bir şekilde nüfus yönelimi ile hızla büyüyen metropoller ile teknolojik gelişmeler, sosyo-ekonomik alanlar üzerinde doğrudan etki ederek insan hayatında beslenme alışkanlıkları ve turizm gibi birçok konuda değişime sebep olmuştur. Yaşanan değişim ile gelenek, görenek, tarih ve doğa odaklı kırsal turizm öne çıkmış ve bu çerçevede doğa, gastronomi, sağlık ve inanç turizmi gibi alternatifler önem kazanmaya başlamıştır (Aydın, 2012; Kaypak, 2012; Başaran, 2017).

Yeme içme kültürünün bilim ve sanatla harmanlanması olarak tanımlanan gastronomi, toplumların tarihsel gelişim süreçlerini yansıtan önemli bir kültürel miras kaynağıdır (Canpolat & Çakıroğlu, 2015) ve gastronomi turizmi bu çerçevede, insanların bu kültürel mirası keşfetmek amacıyla çıktıkları yolda o yöreye özgü yiyecek ile içecekleri deneyimleyerek o kültürü yaşamaları olarak tanımlanmaktadır (Karim & Chi, 2010; Başaran, 2017).

Gastronomi turizmine kaynak teşkil eden en temel noktalardan birisi geleneksel gıdalardır. Ülkemiz, tarih boyunca farklı coğrafyalarda yaşamış göçebe toplum yapısı ile sonrasında dünyaya hükmetmiş Osmanlı İmparatorluğu'ndan aktarılan kültürel mirası ile farklı birçok geleneksel gıdayı barındıran çok zengin bir mutfak kültürüne sahiptir (Başaran, 2016).

Geleneksel gıda teriminin subjektif bir kavram olmasına bağlı olarak herkesçe kabul edilmiş ortak bir tanımlı yoktur (Demirbaş ve ark., 2006; Vanhonacker ve ark., 2010) ve geleneksel gıdaların üretiminde karşılaşılan en büyük problem üretim standardizasyonu ile istenilen ortalama kalitenin elde edilememesidir.

Dünya üzerinde geleneksel gıdalar “coğrafi işaret” sistemi ile tek tek ürün bazlı olarak standardize edilerek, karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Coğrafi işaretler, Malatya Kayısı, Aydın İnciri, Adıyaman Tut Dutu örneklerinde olduğu gibi benzerlerinden farklılaşan ve ününü kazandığı yöreye özgü olan, katma değeri yüksek ürünlerdir. Menşe adı ve mahreç işareti olarak iki türü olan coğrafi işaretler, üretildikleri yöre ile özdeşleşerek hem kendi üreticileri üzerinden yörelerine hem de ülkemize önemli ekonomik katkı sağlayan, ihracat potansiyeli yüksek ürünlerdir (Anonim, 2022).

Adıyaman Tut Dutu, Adıyaman İli Tut İlçesi Tarım ve Orman Müdürlüğü adına Türk Patent ve Marka Kurumu'nun 612 numaralı Mahreç İşareti ile tescil edilmiş olan coğrafi işaretli bir tarımsal üründür.

‘Yeşillikler Beldesi’ olarak bilinen ve ismini dut meyvesinden alan Tut ilçesinde yaklaşık 2.500 dekarlık alanda dut yetiştiriciliği yapılmaktadır. Dut yetiştiriciliği yapılan alan bakımından ülke çapında ikinci, üretilen ürün bakımından ise dördüncü sırada bulunan Tut İlçesi'nin ekonomisi dut yetiştiriciliğine dayanmaktadır (Anonim, 2021).

Dünya’da birçok bölgede yetiştirilen dutun taksonomide 200’den fazla türü tanımlanmış olup, temel olarak meyve rengine bağlı olarak beyaz (*M. alba L.*), kırmızı (*M. rubra L.*) ve kara (*M. nigra L.*) olmak üzere dut üç farklı sınıfta değerlendirilmektedir (Datta, 2002; Singhal ve ark., 2010).

Anavatanı Güney Asya-Çin olan dut, deniz seviyesinden yüksek rakımlara kadar ülkemizin hemen her yerinde yetiştirilebilmekte, ülkemiz dutun kültüre alındığı en eski alanlardan bir tanesidir (Özbek, 1977; Bakkalbaşı ve ark., 2004). Dünya genelinde ise özellikle Asya, Güney Avrupa, Amerika ile Afrika’da dut ağacına yaygın olarak rastlanmaktadır (Datta, 2002).

Taksonomik olarak Moraceae familyasının Morus cinsinin Morus alba L. türü olarak tanımlanan beyaz dut ülkemizde ağaç sayısı en çok ve en yaygın olarak bulunan dut türüdür. (Lale & Özçağırın, 1996). Dut ağacının gövdesinden kerestecilik ve ağaç işleme işlerinde, meyvesinden ham ve işlenmiş gıda olarak ve yaprağından da ipek böceği yetiştiriciliğinde (Ryu, 1977) ve protein içeriğine bağlı olarak hayvan yemi üretiminde faydalanılmaktadır (Huo, 2002; Trujillo, 2002).

Karbonhidrat ve vitamin içeriğine bağlı olarak beslenme açısından önemli bir enerji ve vitamin kaynağı olan dut meyvesi ülkemizde taze ve kurutulmuş olarak tüketimin yanında katkısız meyve suyu, pekmez, reçel, pestil ve köme gibi geleneksel gıdalar ile sirke ve ispirto gibi endüstriyel gıdalara da işlenmektedir. Kuru dut ayrıca gıda teknolojisinde ekmek, çörek, dondurma ve puding üretimi gibi proseslerde kıvam arttırıcı olarak da kullanılmaktadır (Machii ve ark., 2002; Erdoğan & Parlak, 2005).

Hasat edilmesi, nakliyesi ve depolanması oldukça zor olan taze dut, kısa raf ömrünün uzatılması amacıyla daha çok kurutulmuş olarak tüketime sunulmaktadır. Özellikle karbonhidratça zengin bileşimine bağlı olarak soğuk kış günlerinde çerez olarak da tüketilmektedir (Bakkalbaşı ve ark., 2004).

Piyasada bulunan kuru dutlar incelendiğinde özellikle hammaddenin tanınmaması ve kontrolsüz kurutma koşulları kaynaklı olduğu düşünülen üretim sorunları nedeniyle standart kalitede bir üretim gerçekleştirilmediği açıkça görülmektedir. Bu bağlamda araştırma kapsamında coğrafi işaretli Adıyaman Tut Dutu kurusunun bileşim ve uçucu bileşen dağılımının belirlenmesi yoluyla araştırma sonuçlarının üretim standardizasyonu ile kalite optimizasyonu noktasında yol gösterici olması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Araştırmada Adıyaman'ın Tut ilçesinde bulunan Çanakçı, Geni ve Kasımpınarı bölgelerinde geleneksel yöntemle gün kurusu şeklinde direk güneş altında kurutulmuş üç çeşit beyaz dut örneği materyal olarak kullanılmış ve deneme deseni 3 tekerrürlü olacak şekilde planlanarak analizler gerçekleştirilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Renk tayini

Kuru dut tanelerinde renk tayini Hunter-Lab kolorimetre (D25LT, Hunter Associates Laboratory, Reston, Virginia, ABD) ile $L^*a^*b^*$ cinsinden ölçülmüştür (Artık, 1993).

2.2.2. Suda çözünür kuru madde miktarı (°Briks)

Suda çözünür kuru madde (SÇKM, °Briks), öğütülen 10 g örneğe 90 mL saf su ilave edilmiş ve 4 saat bekletildikten sonra parçalanmış, süzme işlemi takiben SÇKM miktarı dijital ABBE refraktrometre (Boeco, Almanya) ile ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar % °Briks olarak verilmiştir (OIV, 2006).

2.2.3. Titrasyon asitliği

Titrasyon asitliği (T.A.) miktarını saptamak için saf su içerisinde öğütülen dut örneklerinin süzüntüsünden alınarak Amerine ile Ough (1980) tarafından önerilen yöntemle titrasyon gerçekleştirilmiş ve sonuçlar g malik asit/L olarak sunulmuştur.

2.2.4. Uçucu bileşenlerin dağılımının belirlenmesi

Analiz için 5 g örnek öğütülerek üzerine 5 mL saf su eklenerek yarım saatte bir karıştırılıp 4 saat maserasyona tabi tutulmuş, sonrasında uçucu bileşenlerin serbest forma geçmeleri için 1 g NaCl eklenmiş ve 30 saniye süre vorteks ile karıştırılmıştır. Sonrasında 40°C'ye kadar ısıtılan mayşe, bu sıcaklıkta 65µm PDMS/DVB (Supelco, Bellefonte, PA, ABD) (Sánchez-Palomo ve ark., 2005) fiber ile 40 dakika bekletilmiş ve fiber GC-MS cihazına enjekte edilmiştir.

Analiz Shimadzu QP-2010 model GC-MS (Japonya) kullanılarak yapılmıştır. Cihazda Restek (30m x 0.25mm x 0.25µm) kolonu kullanılmıştır. Çalışmamızda kullanılan yöntemle ait GC-MS parametreleri; enjeksiyon sıcaklığı: 250°C, basınç: 49,7 kPa, kolon akış hızı: 1.00 mL/dk, kolon sıcaklığı 1: 40°C, ilk sıcaklıkta bekleme süresi: 5 dakika, artış hızı: 4°C/dakika, kolon sıcaklığı 2: 180°C, artış hızı: 10°C/dakika, kolon sıcaklığı 3: 240°C, son sıcaklıkta bekleme süresi: 5 dk, split oranı: 1/10 olarak belirlenmiş ve analizlerde kullanılmıştır.

Enjeksiyon sonrası elde edilen pikleri tanımlamak için, yöntem parametreleri cihaza yöntem olarak girildikten sonra C₇-C₃₀ alkan serisi sırasıyla cihaza enjekte edilmiş ve üç farklı (Wiley, FFNSC ve NIST) GC-MS kütüphanesinde tanımlanmıştır. Kuru dut örneklerinde bulunan uçucu bileşenler, karbon serisi üzerinden %85 ve üzeri benzerlikle belirlenmiş ve veriler tanımlanan piklerin alanlarının toplam alana yüzdesi cinsinden tespit edilmiştir (Güçer, 2016).

2.2.5. İstatistiksel analiz

Üzerinde durulan özellikler için tanımlayıcı istatistikler aritmetik ortalama ve standart hata olarak ifade edilmiş ve analiz için SPSS 24.0 istatistik paket programı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Kuru dut örneklerinde pH, titrasyon asitliği (T.A.), °Briks ve renk tayinleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Sıra No	Örnek	°Briks	pH	T.A.	L	a	b
1	Dut-Geni	85.6 ±0.2	4.43±0.17	1.17±0.14	55.63±0.33	6.22±0.01	22.61±0.13
2	Dut-Çanakçı	88.8±0.1	4.76±0.23	1.33±0.03	49.45±0.23	5.67±0.08	24.45±0.23
3	Dut-Kasımpınarı	83.3±0.1	5.05±0.32	1.09±0.09	5.38±0.37	5.47±0.11	22.98±0.28

*n:3 olup, aritmetik ortalama değerler standart hata ile verilmiştir.

Örneklerde pH değerleri 4.43-5.05 arasında, titrasyon asitliği ise 1.09-1.33 g malik asit/L aralığında farklılık göstermiştir. Titrasyon asitliği ve pH değerleri literatür ile karşılaştırıldığında, Karkacier ve ark. (2000)’e göre pH düşük, titrasyon asitliği değeri yüksek, Bakkalbaşı ve ark. (2004) ile ise benzer sonuçlar bulunmuştur. Literatür ile ortaya çıkan farklılık, pH ve titrasyon asitliği değerleri üzerinde özellikle dutun yetiştirildiği bölge ve hasat zamanının etkili olması ile açıklanabilir. Sıcak ve güneşlenme süresi fazla olan iklimlerde bilindiği üzere meyvelerde asitlik düşük kalırken şeker miktarı oransal olarak yükselir. Ayrıca hasat zamanı geciktikçe bir başka deyişle olgunluk arttıkça da aynı durum gözlemlenir.

Örneklerdeki SÇKM (°Briks) değerleri %83.3-88.8 arasında değişim göstermiştir. Çalışmada elde edilen SÇKM sonuçları, Karkacier ve ark. (2000)’e göre daha yüksek, Bakkalbaşı ve ark. (2004) ile ise benzer bulunmuştur. Kuru dutlarda SÇKM (°Briks) miktarı kurutma prosesi ile meyvenin hasat olgunluğuna bağlıdır. Literatür verileri bu çerçevede değerlendirildiğinde verilerdeki farklılığın hasat edilen taze meyvenin şeker miktarına ya da uygulanan kurutma yöntemine bağlı olarak meydana geldiği düşünülmektedir.

Örneklerde parlaklığı tanımlayan L değeri 49.45-55.63 aralığında, kırmızı rengi tanımlayan a değeri 5.47-6.22 aralığında ve sarı rengi tanımlayan b değeri de 22.61-24.45 aralığında tespit edilmiştir. Bakkalbaşı ve ark. (2004) tarafından elde edilen verileri ile sonuçlar karşılaştırıldığında çalışmamızdaki örneklerin renginin daha parlak, kırmızı renk açısından daha zayıf ancak sarı renk açısından ise benzer olduğu gözlemlenmiştir. Bu bağlamda gün kurusu Adıyaman Tut Dutu’nun renginin literatüre göre daha parlak sarı tonlarda olduğu açıkça görülmektedir. Kuru dutların renkleri üzerinde dut çeşidi ile kurutma yöntemi doğrudan etkilidir. Bu bağlamda, Adıyaman Tut Dutu’nun karakteristik rengi ve Adıyaman’ın sıcak iklimi ile kısa sürede gerçekleştirilen güneşte kurutma yönteminin, kuru dut örneklerinin renklerinde belirleyici olduğu düşünülmektedir.

Uçucu bileşen dağılımı saptanan örneklerde 61 farklı uçucu bileşen tanımlanmış ve örnekler arasında minör bazı farklılıklar gözlemlenmiştir (Çizelge 2.).

Çizelge 2. Uçucu bileşen dağılımı analiz sonuçları

Bileşen	(%) Geni	(%) Çanakçı	(%) Kasımpınarı
Pentanoic acid	0.48	0.57	--
Heptanal	0.55	0.39	--
Butirolactone	1.63	1.24	1.76
Benzaldehyde	1.29	1.37	1.42
1-Octen-3-ol (CAS) Oct-1-en-3-ol	1.3	2.91	2.3
6-Methyl-5-Hepten-2-One	4.63	3.40	4.25
3-Hexenoic acid, (E)- (CAS) trans-3-Hexenoic acid	0.72	0.65	0.87
2-Octen-1-ol, (E)- (CAS) trans-2-Octenol	0.7	1.02	0.42
1-Nonanol (CAS) n-Nonyl alcohol	1.46	0.64	2.37
Heptanoic acid (CAS) Heptoic acid	7.02	6.64	5.34
2-Nonen-1-ol, 2-methyl- (CAS)	2.07	2.24	3.14
Linalool	1.2	3.86	2.67
Nonanal (CAS) n-Nonanal	10.36	4.51	4.24
Phenethyl alcohol	1.57	0.30	1.4
Benzoic acid (CAS) Retardex	2.67	3.21	4.43
2-Decen-1-ol, (Z)- (CAS) cis-DEC-2-ENOL	0.33	0.37	0.41
(+)-Menthol	1.03	0.68	0.54
Octanoic acid (CAS) Caprylic acid	2.89	4.03	2.34
Ethanol, 1-(2-butoxyethoxy)- (CAS) 1-(2-Butoxyethoxy)ethanol	0.84	1.15	0.77
4-(1-hydroxy-ethyl) .gamma. butanolactone	1.56	0.49	1.02
Safranal	1.1	2.85	1.44
Capraldehyde	4.23	2.07	3.16
Dihydro-5-(1-hydroxyethyl)-2(3H)-furanone	1.58	0.40	1.28
Ethanol, 2-phenoxy- (CAS) 2-Phenoxyethanol	1.07	3.60	1.02
Butanoic acid	1.17	0.99	0.95
HMF	0.41	0.49	0.41
.beta.-Citronellol	0.35	0.37	1.08
d-Carvone	1.53	0.36	1.21
Dec-2(E)-enal	0.57	--	0.47
Pelargonic acid	3.24	--	4.79
Cyclododecanol (CAS) Cyclododecanol (6CI, 8CI, 9CC (CAS)	0.51	0.30	0.34
Verdox	1.19	1.21	1.04
Tridecane	0.57	0.37	0.33
Undecanal (CAS) Hendecanal	0.81	0.68	0.76
2,4-Decadienal, (E,E)- (CAS) trans,trans-2,4-Decadienal	1.03	2.03	1.45
Benzene, 2,4-diisocyanato-1-methyl-	5.52	1.15	5.79
4-Pentylbutan-4-olide	0.9	0.49	0.56
Decanoic acid (CAS) Capric acid	1.42	0.41	0.62
Cyclohexanol <4-tertbutyl-> acetate	0.41	1.5	1
Myristic alcohol	0.37	0.39	0.84
Tetradecane (CAS) n-Tetradecane	2.64	0.84	0.4
2H-Benzimidazol-2-One, 1,3-Dihydro-1-Methyl-	2.19	1.83	1.41
Lauric aldehyde	1.13	0.31	1.5
Isobutyl benzoate	0.73	0.67	0.39
Neryl acetone	1.12	0.53	0.84
1-Dodecanol (CAS) n-Dodecanol	0.85	0.64	1.86

Çizelge 2. Uçucu bileşen dağılımı analiz sonuçları (devamı)

Ionone <alpha-, isomethyl->	0.34	0.37	--
Tetradecane (CAS) n-Tetradecane	0.33	0.7	0.84
Heptadecane	0.67	1.46	2
3,5-Di-tert-butylphenol	0.53	7.02	0.7
Lauric acid	0.64	2.07	0.85
2-Butenedioic acid	0.37	1.2	--
Octadecane	0.32	0.64	--
Tetradecanoic acid (CAS) Myristic acid	0.91	0.37	--
Pentadecanoic acid (CAS) Pentadecylic acid	0.33	0.32	0.96
Isobutyl phthalate	0.88	0.47	0.56
Morpholine, 4-Octadecyl-	0.51	0.79	0.39
Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	0.8	3.84	2.64
Palmitic acid	9.15	16.6	14.46
9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS) Oleic acid	1.35	--	1.97
Octadecanoic acid (CAS) Stearic acid	1.93	--	--

Tüm örneklerde bulunan yeşil, sitrus aromasına sahip 6-methyl-5-hepten-2-one, acılık aromasına sahip heptanoik asit, sitrus aromasına sahip nonanal ve acı biber aromasına sahip benzoik asit, coğrafi işaretli Tut kuru dutunun aromatik yapısını karakterize etmektedir. Adıyaman Tut Dutu'nun karakterizasyonu açısından uçucu bileşen dağılımı anlamlı bulunmuştur. Bu çerçevede aromatik yapısını belirleyen uçucu bileşenler net olarak ortaya koyulmuş ve coğrafi işaretli ürün ile ilgili tanımlayıcı çerçeve oturtulmuştur.

Gerek uluslararası gerekse ulusal literatür tarandığında dut kurusunda uçucu bileşen dağılımı ile ilgili çalışma bulunamamakla birlikte dut meyvesi, dut şarabı, dut yaprağı ve dut yaprağı çayında gerçekleştirilen bazı çalışmalar olduğu görülmüştür. Choosung ve ark. (2019), taze dut meyvesinin etanol salınımı ile ambalajlandığında raf ömrünün arttığını ve aroma profilinin de iyileştiğini ortaya koymuşlardır. Çalışmalarında dutun aroma profilini temsil eden temel 9 farklı uçucu aroma bileşeni üzerinde durmuşlardır ve çalışmamızdaki uçucu bileşenler ile karşılaştırıldığında taze meyve aroma profilinde badem aroması veren benzaldehitin dut kurutulduğunda da ürün bileşiminde bulunduğu görülmüştür. Bir diğer çalışmada JianCai ve ark. (2018), gaz kromatografisi tabanlı farklı yöntemler uygulayarak taze dut meyvesinin aroma bileşenleri dağılımını karakterize etmiş ve bu çerçevede 42 farklı uçucu aroma bileşeni tanımlamışlardır.

4. Sonuç

Bu çalışma ile ülkemizin hemen her yerinde yetiştirilebilen ancak çoğunlukla tüketilmeden bozularak ticari değerini yitiren tarımsal hammadde niteliğindeki duta dikkat çekilmiş ve dut meyvesinin katma değerli ürünlere işlenmesine yol gösterici olunması hedeflenmiştir. Bu amaçla tarımsal ekonomisi dut üretimine dayanan ve ismini de bu meyveden alan Adıyaman ili Tut ilçesi merkez alınmış ve geleneksel yöntemle güneş altında kurutulmuş mahreç işaretli Adıyaman Tut Dutu örnekleri analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarında kuru dut örneklerinde pH değerleri 4.43-5.05 arasında, titrasyon asitliği 1.09-1.33 g malik asit/L aralığında, suda çözünür kuru madde miktarı (°Briks) %83.3-88.8 arasında, parlaklığı tanımlayan L değeri, kırmızı rengi tanımlayan a değeri ve sarı rengi tanımlayan b değeri sırasıyla, 49.45-55.63, 5.47-6.22 ve 22.61-24.45 aralığında tespit edilmiştir. Katı faz mikro ekstraksiyonu ile kütle spektrometrelili gaz kromatografisinde (SPME/GC-MS) gerçekleştirilen uçucu bileşenlerin dağılımında ise toplam 61 farklı uçucu bileşen tanımlanmıştır. Tüm örneklerde bulunan uçucu bileşenlerden, yeşil, sitrus aromasına sahip 6-methyl-5-hepten-2-one, acılık aromasına sahip heptanoik asit, sitrus aromasına sahip nonanal ve acı biber aromasına sahip benzoik asit, coğrafi işaretli Tut kuru dutunun aromatik yapısını karakterize etmiştir.

Coğrafi işaretli bir tarımsal ürün olan Adıyaman Tut İlçesi kuru dutunun karakterizasyonu amacıyla yürütülen bu çalışma ile kuru dut örneklerinin bileşimi ile uçucu bileşenlerinin dağılımının tanımlanması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda çalışma konusunda literatürde ulusal yayın

bulunmaması nedeniyle bu çalışmanın yapılacak daha sonraki çalışmalara referans niteliği taşıyacağı ve aynı zamanda üretim standardizasyonu ile kalite optimizasyonu noktasında da yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

- Amerine, M. A., & Ough, C. (1980). *Methods for analysis of musts and wines*. New York: John Wiley and Sons.
- Anonim. (2021). Online Edition: Specifications for Flavourings. <https://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-flav/en/> Erişim Tarihi: 05.03.2021.
- Anonim. (2021). Tut'un Dut Meyvesi Artık Coğrafi İşaretli. <https://www.tarimtv.gov.tr/tr/video-detay/tut-un-dut-meyvesi-artik-cografisiaretli-14074> Erişim Tarihi: 21.09.2021.
- Anonim. (2022). Coğrafi İşaretli Ürünler. <https://www.kulturportali.gov.tr/portal/cografisiaretliurunler> Erişim Tarihi: 11.01.2022.
- Artık, N. (1993). Chemical composition of wild apricot pulp. *Flüss Obst. in Fruit Processing*, 60(5), 178-181.
- Aydın, O. (2012). AB'de kırsal turizmde ilk 5 ülke ve Türkiye'de kırsal turizm. *KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi*, 14(23), 39-46.
- Başaran, B. (2016). Trabzon'da yaşayan tüketicilerin geleneksel gıdalara yönelik tutum ve algıları. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 33(1), 99-110. doi:10.13002/jafag930
- Başaran, B. (2017). Gastronomi turizmi kapsamında rize yöresel lezzetlerin değerlendirilmesi. *Journal of Tourism and Gastronomy Studies*, 5(3): 135-149. doi: 10.21325/jotags.2017.87
- Bakkalbaşı, E., Yemiş, O., & Artık, N. (2004). Dut kurusunun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi. *Gıda*, 29(3), 203-209.
- Canbolat, E., & Çakıroğlu, F. P. (2015). *Tarihi Çarşamba kıvratması*. 3. Uluslararası Halk Kültürü Sempozyumu, Ankara.
- Choosung, P., Utto, W., Boonyaritthongchai, P., Wasusri, T., & Wongs-Aree, C. (2019). Ethanol vapor releasing sachet reduces decay and improves aroma attributes in mulberry fruit. *Food Packaging and Shelf Life*, 22. doi: 10.1016/j.fpsl.2019.100398
- Datta, R. K. (2002). Mulberry cultivation and utilization in India. *FAO Animal Production and Health Division*, 147, 45-62.
- Demirbaş, N., Oktay, D., & Tosun, D. (2006). AB sürecindeki Türkiye'de gıda güvenliği açısından geleneksel gıdaların üretim ve pazarlanması. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(3), 47-55.
- Erdoğan, Ü., & Pırlak, L. (2005). Ülkemizde dut (*Morus spp.*) üretimi ve değerlendirilmesi. *Alatarım*, 4(2), 38-43.
- Güçer, Y. (2016). Bazı üzüm çeşitlerinde farklı proses uygulamalarının üzüm şirasının aroma bileşenleri üzerindeki etkisi. (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Huo, Y. (2002). Mulberry cultivation and utilization in China. *FAO Animal Production and Health Division*, 147: 11-44.
- JianCai, Z., LingYing, W., ZuoBing, X., & YunWei, N. (2018). Characterization of the key aroma compounds in mulberry fruits by application of gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and flame photometric detection (FPD). *Food Chemistry*, 245, 775-785. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.11.112
- Karim, A. S., & Chi, G.-Q. C. (2010). Culinary tourism as a destination attraction: an empirical examination of destinations' food image. *Journal of Hospitality Marketing & Management*, 19(6), 531-555. doi: 10.1080/19368623.2010.493064
- Karkacıer, M., Poyrazoğlu, E. S., Artık, N., & Velioglu, S. (2000). Kuru dut (*Morus alba*) ekstraksiyonunun kinetiği. *Gıda*, 25(5), 343-348.
- Kaypak, Ş. (2012). Ekolojik turizm ve sürdürülebilir kırsal kalkınma. *KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi*, 14(22), 11-29.
- Lale, H., & Özçağırın, R. (1996). Dut türlerinin pomolojik, fenolojik ve bazı meyve kalite özellikleri üzerinde bir araştırma. *Derim*, 13(14), 177-182.
- Machii, H., Koyama, A., & Yamanouchi, H. (2002). Mulberry breeding, cultivation and utilization in Japan. *FAO Animal Production and Health Division*, 147, 63-72.

- OIV. (2020). *Compendium of international methods of wine and must analysis*. Paris: International Organisation of Vine and Wine.
- Özbek, S. (1977). *Genel meyvecilik*. Adana: Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Ryu, S. K. (1977). *Dut yetiştirilmesi ve Türkiye’de dut ziraatı*. Bursa: İpekböcekçiliği Araştırma Enstitüsü Yayınları.
- Sanchez-Palomo, E., Diaz-Maroto, M. C., & Perez-Coello, M. S. (2005). Rapid determination of volatile compounds in grapes by HS-SPME coupled with GC-MS. *Talanta*, 66(5), 1152-1157. doi: 10.1016/j.talanta.2005.01.015
- Singhal, B. K., Khan, M. A., Dhar, A., Baqual, F. M., & Bindroo, B. B. (2010). Approaches to industrial exploitation of mulberry (*mulberry sp.*) fruits. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 1, 83-99.
- Trujillo, F. U. (2002). Mulberry for rearing dairy heifers. *FAO Animal Production and Health Division*, 147: 203-206.
- Vanhonacker, F., Lengard, V., Hersleth, M., & Verbeke, W. (2010). Profiling European traditional food consumers. *British Food Journal*, 112(8), 871-886.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Bitlis Kent Merkezinde Kültür Varlıklarına Yönelik Tehlikelerin Değerlendirilmesi ve Koruma Önerileri

Ayşegül KELEŞ ERİÇOK*¹

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Ayşegül KELEŞ ERİÇOK, ORCID No:0000-0002-3476-0572

*Sorumlu yazar e-posta: aysegulericok@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 30.01.2022
Kabul: 06.04.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1065178

Anahtar Kelimeler

Kültür varlıkları koruma,
Tehlike,
Bitlis

Öz: Kültür varlıkları üzerinde küresel iklim değişikliğine bağlı olarak artan doğa kaynaklı; insan kaynaklı ve kentsel gelişme baskıları kaynaklı tehlikelerin sayısı her geçen gün artmaktadır. Söz konusu tehlikeler kültür varlıklarının zarar görmesine neden olmaktadır. Kültür varlıklarının periyodik olarak bakım ve onarımlarının yapılmaması ya da yapıya uygun olmayan işlev verilmesi nedenleriyle yıpranmış kültür varlıklarının afet tehlikelerinden yıkıcı hasar görme olasılığı daha fazladır. Kültür varlıkları yeniden üretilmesi mümkün olmayan eserlerdir ve onların korunarak gelecek nesillere aktarılabilmesi için tehlike altındaki kültür varlıkları tespit edilmelidir. Bu çalışmanın amacı Bitlis kent merkezinde tehlike altında olan kültür varlıklarının tespit edilmesi ve koruma önerilerinin geliştirilmesidir. Kent merkezinde yer alan dört adet kültür varlığı taşkın riski altındadır. Geleneksel konut dokusu başta olmak üzere tüm kültür varlıklarının bozulmasına neden olan insan kaynaklı tehlikeler; bakımsızlık, terk edilme ve hatalı müdahalelerdir. Bitlis kent merkezindeki kültür varlıklarının deprem, su baskını, ağır kış koşulları ve benzeri risklere karşı düzenli olarak bakımının yapılması, sürekli izlenerek gerektiğinde sağlamlaştırmanın yapılması, hasarlar büyümeden giderilmesi gerekmektedir.

An Evaluation of the Risks of Damage to Cultural Assets in Bitlis City Center and Protection Suggestions

Article Info

Received: 30.01.2022
Accepted: 06.04.2022
Online April 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1065178

Keywords

Protection of cultural property,
Threat,
Bitlis

Abstract: The dangers to which cultural property are exposed increase with each passing day as a result of environment factors, human-based factors and urban development pressure. These dangers can cause significant damage to cultural property. The cultural properties are artifacts that are impossible to reproduce, therefore in terms of their protection and passed on to future generations, it is important to identify cultural properties that are under threat. This study aims to determine the cultural properties that are under threat in Bitlis city center and to develop protection suggestions. Four cultural properties in the city center are at risk of flooding. Man-made hazards that cause the deterioration of all cultural assets, especially the traditional housing fabric; neglect, abandonment and faulty interventions. The cultural property in the city center of Bitlis should be regularly maintained against earthquakes, floods, severe winter conditions and similar risks, they constantly monitored and strengthened when necessary, and the damages should be repaired before they grow.

1. Giriş

Kültür varlıkları eski çağlardan günümüze ulaşan, toplumların yaşam biçimini, sanat düzeyini, kimliğini, geleneklerini yansıtan taşınır ve taşınmaz eserlerdir. Kültür varlıkları süreç içerisinde deprem, sel, heyelan, kaya düşmesi ve çığ gibi doğa kaynaklı ve savaşlar, iç çatışmalar, terör eylemleri gibi insan kaynaklı tehlikelere maruz kalmıştır. Bunların dışında kentsel gelişme baskısı, bakımsızlık, terk edilme ve hatalı müdahaleler her ne kadar insan kaynaklı tehlike sınıflamalarında yer almasalar da temelinde insan olan ve kültür varlıklarının zarar görmesine yol açan tehlikelerdir. Kültür varlıkları yeniden üretilmesi mümkün olmayan eserlerdir ve korunarak gelecek nesillere aktarılabilmesi için tehlike altındaki kültür varlıkları tespit edilmeli, zayıf noktaları belirlenerek uygun müdahale biçimleri geliştirilmelidir (Ahunbay, 2019).

Kültür varlıklarının tehlikeler karşısında korunması konusunda uluslararası düzlemde çalışmalar 1954 yılında Lahey Sözleşmesi ile başlamış ve süreç içerisinde yeni kavramlarla yeniden biçimlenmiştir. İlki 1899 ve ikincisi 1907 yıllarında gerçekleştirilen Lahey Sözleşmeleri savaş döneminde işlenen suçlara karşı düzenlenen ilk uluslararası dokümanlar arasında yer almaktadır. Kültür varlıklarının savaş sırasında giderek artan tahrip olma tehlikesiyle karşı karşıya olduğunun görülmesiyle 1954 yılında “Silahlı Çatışma Halinde Kültürel Varlığın Korunması Sözleşmesi” imzalanmıştır. Sözleşme ile kültür varlıklarının korunmasının tüm devletler için önem taşıdığına dikkat çekilmiş, uluslararası ölçekte korunması gerektiği vurgulanmıştır. Sözleşmede kültür varlıklarının “herkesin kültürünü taşıyan, taşınır ve taşınmaz mal” olduğuna vurgu yapılmış, devletlerin silahlı çatışma halinde kültür varlıklarının korunmasına yönelik benimsemeleri gereken yaklaşımlar tanımlanmıştır (Lahey Sözleşmesi, 1954). Süreç içerisinde uluslararası düzeyde Birleşmiş Milletler Eğitim, Bilim ve Kültür Örgütü (UNESCO), Uluslararası Anıtlar ve Sitler Konseyi (ICOMOS), Uluslararası Koruma Merkezi (ICCROM), Uluslararası Anıtlar ve Sitler Konseyi Risklere Hazırlık Bilimsel Komitesi (ICORP) gibi kuruluşlar; kültür varlıklarının, doğa kaynaklı veya insan kaynaklı tehlikelere karşı korunması ve söz konusu tehlikeler karşısında görebilecekleri zararların azaltılmasına yönelik çalışmalar yapmış, çeşitli sözleşmeler düzenlemiştir.

Her ne kadar II. Dünya Savaşı’ndan sonra kültür mirasının korunmasına yönelik olarak uluslararası düzeyde geliştirilen ve günümüzde de önemini koruyan birçok sözleşme olsa da, kültür mirasını risklere karşı korumaya yönelik en kapsamlı belge 1972 yılında UNESCO tarafından onaylanan “Dünya Miras Sözleşmesi”dir. UNESCO, doğal ve kültürel mirasın geleneksel bozulma nedenleri dışında, sosyal ve ekonomik şartların değişmesiyle artan bir hızla yok olma tehdidi altında olduğuna dikkat çekmiştir. Sözleşmeye taraf ülkeler kendi toprakları üzerinde bulunan doğal ve kültürel miras öğelerini tespit edip korunmasını, teşhir edilmesini ve sürdürülebilirliğini sağlamayı kabul etmiştir. Buna göre devletler doğal ve kültürel mirası tehdit eden tehlikelere karşı müdahale yöntemleri belirlemelidir. Süreç içerisinde taraf devletlere kültürel ve doğal mirası tehdit eden tehlikelere karşı araştırmalar ve teknik çalışmalar yapması yükümlülüğü getirilmiştir.

1990’lı yıllardan sonra Dünya Miras Komitesi (DMK), UNESCO, ICOMOS gibi kurumlar riske hazırlıklı olma konusuna ağırlık vermişlerdir. 1992 yılında yayımlanan ve DMK’nın 1972-1992 yılları arasındaki 20 yıllık uygulamalarının değerlendirildiği raporda, Dünya Miras Listesi kapsamındaki kültür varlıklarını tehdit eden unsurlara karşı uygun eylemler geliştirmek, dünya miras alanlarının sistematik olarak izlenmesi için süreçler tanımlamak, düzenli izleme için uzman kişiler ve ilgili devletlerle iş birliği kurmak önerilmiştir. DMK’nın 1994 yılındaki toplantısında kabul edilen uygulama rehberinde ilk defa kapsamlı olarak yer alan risk kavramı, 2005 yılındaki Komite toplantısında karar haline getirilmiştir. Sonraki yıllardaki uygulama rehberlerinde (2005, 2008, 2011) risk konusu koruma ve yönetim başlığı altında ele alınmış, risklere hazırlık çalışmasının yapılması önerilmiştir. DMK kültür varlıklarına yönelik tehdit unsurlarını:

- Gelişme baskıları (kentsel büyüme, tarım ve madencilik uygulamaları),
- Çevre tehditleri (kirlilik, iklim değişikliği, çölleşme),
- Doğal afetler (deprem, sel, yangın),
- Ziyaretçi/turizm baskısı,

olmak üzere dört başlık altında tanımlanmıştır (Dinçer, 2012). ICOMOS’un risk altındaki kültür varlıkları araştırmalarında tanımladığı tehdit unsurları ise DMK’nın sınıflamasına benzerlik göstermektedir. ICOMOS’a göre kültür varlıkları üzerinde en fazla hasar yaratan riskler:

- Doğal afetler,

- Sürekli bakım eksikliği,
- Yetersiz koruma,
- Kontrolsüz uygulamalar,
- Kapasiteyi aşan turizm kullanımlarıdır (Stovel, 1998).

Ulusal düzeyde 1983 yılında yürürlüğe giren Kültür ve Tabiat Varlıklarını Koruma Kanunu ile kültür varlıklarının korunması ile ilgili yapılacak işlem ve faaliyetler düzenlenmiştir. 2005 yılında yürürlüğe giren 5366 sayılı “Yıpranan Tarihi ve Kültürel Taşınmaz Varlıkların Yenilenerek Korunması ve Yaşatılarak Kullanılması Hakkında Kanun” ile de yıpranan ve özelliğini kaybetmeye yüz tutmuş; kültür ve tabiat varlıklarını koruma kurullarınca sit alanı olarak tescil ve ilan edilen bölgeler ile bu bölgelere ait koruma alanlarının, bölgenin gelişimine uygun olarak yeniden inşa ve restore edilerek, doğal afet risklerine karşı tedbirler alınması, tarihi ve kültürel taşınmaz varlıkların yenilenerek korunması ve yaşatılarak kullanılması amaçlanmıştır (Resmi Gazete, 2005). Düzenli olarak bakım ve onarımlarının yapılmaması nedeniyle yıpranan kültür varlıklarının afet risklerinden yıkıcı hasar görme olasılığı daha fazladır. Bu nedenle tehlike altındaki kültür varlıkları tespit edilerek afet etkilerini azaltacak önlemler alınmalıdır.

2. Materyal ve Yöntem

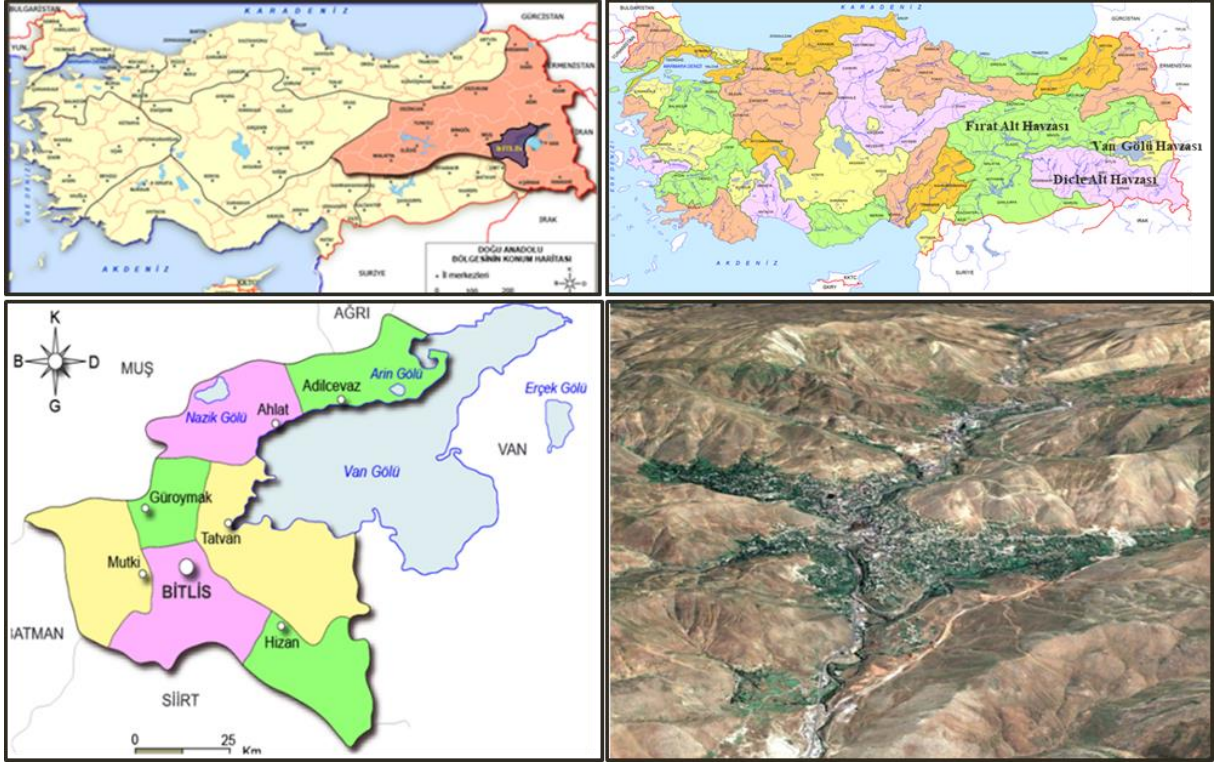
Son yıllarda küresel iklim değişikliğine bağlı olarak artan doğa kaynaklı; insan ve kentsel gelişme baskıları kaynaklı tehlikeler kültür varlıklarının zarar görmesine neden olmaktadır. Kültür varlıkları yeniden üretilmesi mümkün olmayan eserlerdir ve onların korunarak gelecek nesillere aktarılabilmesi için tehlike altındaki kültür varlıkları tespit edilmelidir.

Bitlis kent merkezinde tehlike altında olan kültür varlıklarının tespit edilmesi ve koruma önerilerinin geliştirilmesini amaçlayan çalışmanın materyalini Van Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu (VKVKBK) Müdürlüğünden alınan kültür varlıklarının envanter bilgileri, Bitlis İl Afet ve Acil Durum Müdürlüğünden alınan geçmişten günümüze kadar kentte yaşanan afetlere ilişkin bilgiler, Tarım ve Orman Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğünden alınan taşkın tehlike ve risk haritalarıdır.

Kentin tarihsel geçmişi ile tehlike altındaki kültür varlıklarına ilişkin kavramsal çerçeve alan yazın taraması ile açıklanmıştır. 2019, 2021 ve 2022 yıllarında Bitlis kent merkezinde yapılan arazi kullanım çalışmaları, tespitler ve gözlemler ile kurumlardan alınan sayısal verilerin Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) aracılığıyla birleştirilmesi ve analiz edilmesi çalışmanın yöntemini oluşturmaktadır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bitlis ili Doğu Anadolu Bölgesi’nde, Fırat-Dicle Havzası ile Van Gölü Havzası’nda yer almaktadır. Bitlis kent merkezi, Mutki ve Hizan ilçeleri Fırat-Dicle Havzası’nın Dicle Alt Havzası’nda; Güroymak ilçesi Fırat-Dicle Havzası’nın Fırat Alt Havzası’nda; Tatvan, Ahlat ve Adilcevaz ilçeleri Van Gölü Havzası içinde yer almaktadır. Kentin doğusunda Van, kuzeyinde Muş ve Ağrı, güneyinde Siirt, batısında Batman illeri bulunmaktadır. Bitlis kenti Dicle Nehri’nin kollarından biri olan Bitlis Deresi’nin Güneydoğu Toros Dağları üzerinden açtığı bir vadide kurulmuştur. Kent merkezinden kuzeydoğu-güneybatı doğrultusunda Bitlis ve Kömüs Dereleri geçmektedir. Bitlis Deresi, dar ve derin bir vadi meydana getirmiş ve yerleşim kuzeydoğu-güneybatı yönünde uzanan doğrusal bir yapıda kurulmuştur (Şekil 1). Çevresinde bulunan küçük vadiler boyunca yayılan kent genel olarak topoğrafyaya uygun biçimde yamaçlarda gelişmiştir. Bitlis’in deniz seviyesinden yüksekliği 1545 metredir. Kentin %71’i dağlar, %16’sı platolar, %10’u ova ve %3’ü yaylalardan oluşmaktadır (Bitlis Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 2018; Şimşek, 2020). Bitlis Türkiye’nin en dağlık yerlerinden biridir. Bölgede derin vadiler ve sarp yükseklikler hâkimdir. Kentin doğusunda Süphan Dağı, kuzeyinde Nemrut Dağı vardır (<https://bitlis.tarimorman.gov.tr>). Kentin geneli yüksek rakımlı ve iklim sert olduğu için geniş bozkırlar dışında çıplak ve kurak arazi hâkimdir. Ormanlık alan toplam alanın yaklaşık %20-25’ini oluşturmaktadır. Orman örtüsü yüksek bölgelerdedir ve başlıca ağaç türü meşedir. Derin ve sulak vadi tabanlarında ardıç, söğüt, çınar, kavak ve ceviz ağaçları görülmektedir.



Şekil 1. Bitlis ili coğrafi konumu (<http://cografyaharita.com>; Google Earth, Erişim tarihi: 10.11.2021).

Bitlis'in iklim özellikleri değerlendirildiğinde karasal iklim özellikleri göstermekle birlikte Güneydoğu Torosların kuzeyinde sert ve soğuk rüzgârların; güneyde ise sıcak ve kuru rüzgârların hâkim oluşuyla geçiş iklimi ortaya çıkmaktadır (Şimşek, 2020). Bununla birlikte tespit edilen en yüksek sıcaklık 38.03 °C, en düşük sıcaklık da -24.1 °C'dir (Çizelge 1). Yaz ayları sıcak ve kuraktır. Kış ayları ise oldukça soğuk, kar yağışlı ve uzundur. Ekim ayında başlayan soğuk, kar yağışı ve don olayları Mayıs ayına kadar devam etmektedir (Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2022).

Çizelge 1. 1959-2019 yılları arasında Bitlis iklim tablosu (Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2022).

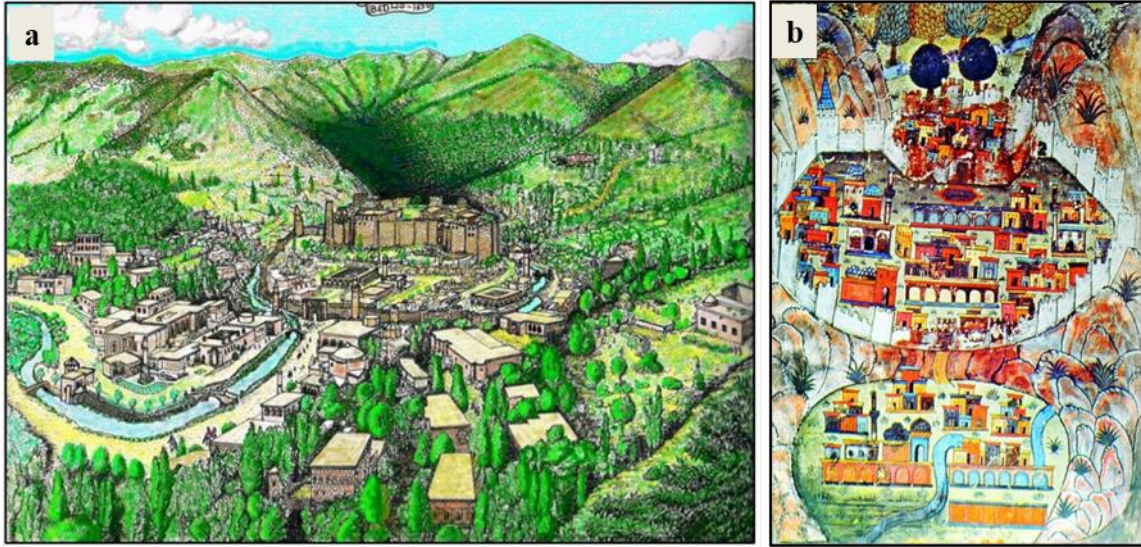
Aylar	Ortalama sıcaklık (°C)	Ortalama en yüksek sıcaklık (°C)	Ortalama en düşük sıcaklık (°C)	Ortalama güneşlenme süresi (saat)	Ortalama yağışlı gün sayısı	Aylık toplam yağış miktarı	En yüksek sıcaklık (°C)	En düşük sıcaklık (°C)
Ocak	-4.6	-0.9	-8.4	2.4	15.4	182.8	15.1	-24.1
Şubat	-3.3	1	-7.4	3.4	11.9	110.6	21.9	-22
Mart	0.7	4.9	-3	5.1	16.5	165.9	23	-20.3
Nisan	6.9	11.7	2.5	5.9	14.3	114.9	27.8	-12
Mayıs	12.2	17.4	7.1	7.4	15.1	106	29.4	-2.5
Haziran	18.1	24	11.4	9.3	5.4	15.4	34	1
Temmuz	22.7	28.9	15.5	9.8	2	6.8	38	7
Ağustos	22.9	29.5	15.9	9.7	1.3	5.1	37.4	7
Eylül	18	24.5	11.4	9.2	2.4	22.8	35.2	0
Ekim	10.9	16.1	6.2	5.4	11	103.2	30.2	-6
Kasım	4	7.8	0.3	2.9	10.3	89.9	22	-17
Aralık	-1.6	1.9	-5	2	14.1	143.5	15.6	-21.9
Yıllık	8.9	13.9	3.9	72.5	119.7	1066.9	38	-24.1

3.1. Bitlis'in tarihsel gelişim süreci

Kentin yerleşme tarihi neolitik döneme kadar uzanmaktadır. Cumhuriyet dönemine gelinceye kadar kentin coğrafi konumu, İran ve Kafkasya arasında geçiş yolu olması gibi nedenlerle; Urartular, Asurlular, Medler, Persler, Makedon Krallığı, Selökidler, Sassaniler, Romalılar, Bizans, Büyük Selçuklu Devleti ve bağlı beylikleri, Anadolu beylikleri, Eyyübiler, Harzemşahlar, Anadolu Selçuklu Devleti, Şerefhanlar, Karakoyunlular, Akkoyunlular, Safeviler, Osmanlılar gibi pek çok irili ufaklı medeniyetin ve kültürün etkisi altında kalmıştır (Yurt Ansiklopedisi, 1982; Arınç, 1997; Kuş, 2019).

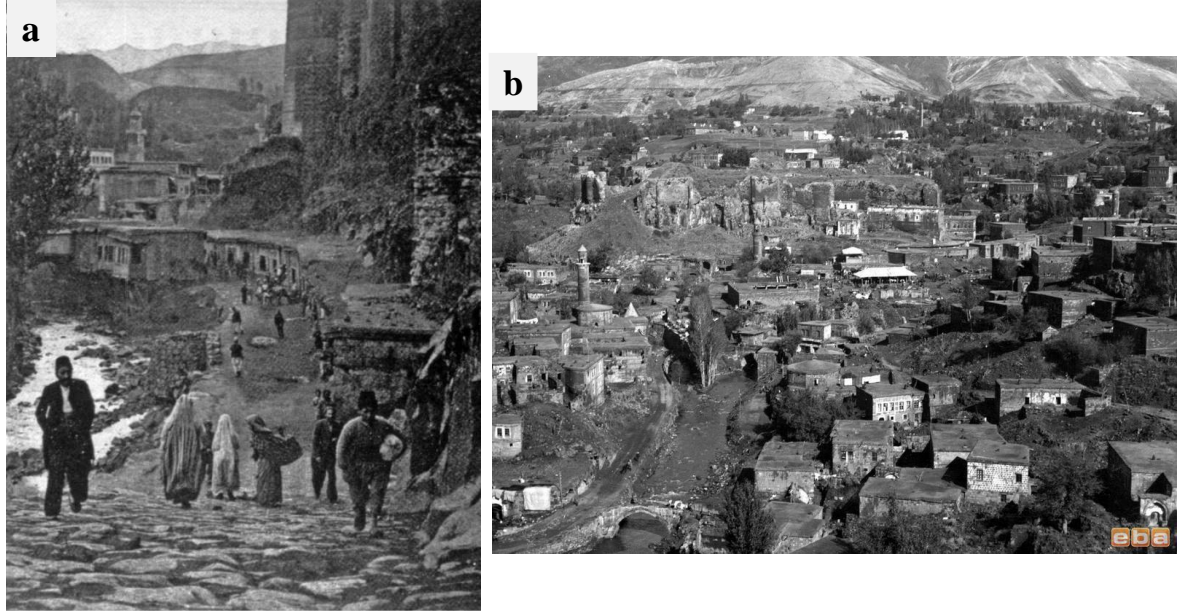
Tarihsel süreçte kent ticaret yollarının kesişim noktasında yer almıştır. Geçmişte hem İpekyolu'nun Bitlis'ten geçmesi hem de Mezopotamya medeniyetleri ile Doğu Anadolu arasındaki hammadde ulaşımının kentten geçmesi kentin eski çağlardan günümüze siyasi, ekonomik ve idari yönlerden önemli merkezlerden biri olmasını sağlamıştır.

Kentsel dokunun tarihsel süreçte gelişimi incelendiğinde yazılı ve görsel kaynakların kısıtlı olduğu görülmektedir. Bölgeyi ziyaret eden gezginlerin gezi notlarından, gravürlerden ve eski haritalardan kent dokusuna ilişkin çıkarımlar yapılabilmektedir (Şekil 2). 16. yüzyılda Matrakçı Nasuh'un çizdiği Bitlis Kalesi minyatüründe kale surları içinde ve dışında cami, han, hamam ve konutlardan oluşan yoğun bir doku dikkat çekmektedir. 17. yüzyılda bölgeye gelen Evliya Çelebi kent merkezinde, 17'si Müslüman mahallesi olmak üzere toplam 28 mahalle, 5 cami (Şerefeddin Camii, Bedlis Camii, Saraçhane Camii, Debbağlar Camii, Şeref Han Camii), 26 mescit, 3 imaret, 3 medrese, 70 mektep, 70 çeşme, 41 sebilhane, 20 tekke, 8 saray, 9 han, 11 köprü, 5 şehir hamamı, tümü toprak örtülü 5000 hane, 2100 dükkândan oluşan pazar yerinden bahsetmiştir. Kentin içinden geçen derelerinin sağında ve solunda bağlı ve bahçeli kâgir evler yer almaktadır. Aşağı kalede çarşı, pazar, bedesten ve birkaç yüz ev bulunmaktadır (Kahraman & Dağlı, 2011).



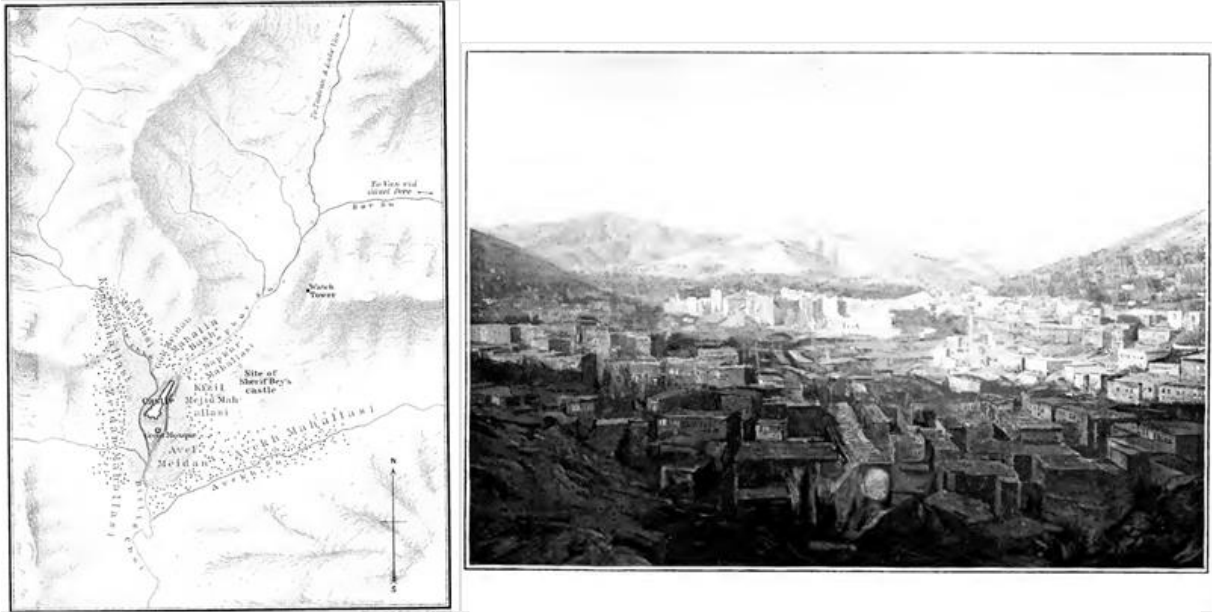
Şekil 2. a) Kentin 1650 yılındaki görünümü (Arınç, 1995), b) Bitlis minyatürü (Tuncel, 2010).

17.-19.yüzyıllar arasında bölgeyi ziyaret eden Avrupalı gezginler Bitlis'in mimari dokusunun zenginliğinden sıkça söz etmektedir (Kayaoğlu, 2014; Yiğitler, 2018). Kentin hemen her kesiminde çeşitli atölyeler ve ticari işyerlerinin faaliyet gösterdiği ve önemli bir işgücünü de istihdam ettiği belirtilmektedir (Şekil 3). 1892-1893 resmî devlet yıllığına göre Bitlis kent merkezinde; 1334 dükkân ve mağaza, 2 tüccar hanı, 1 gazino, 1 eczane, 133 değirmen, 3 yağhane, 6 tabakhane, 50 deri boyama atölyesi, 14 fırın, 15 kahvehane, 4 lokanta, 24 medrese, 53 iptidaî ve sıbyan mektebi, 5 tekke, 4 zaviye, 107 cami ve mescit, 15 yolcu hanı, 1 hükümet konağı, 3 hamam, 26 köprü, 13 atik kümbet, 3 künhane, 2 mezbaha, 1 matbaa, 1 mekteb-i rüşti, 1 millet bahçesi ve 5 otel bulunmaktadır (Arınç, 1995).



Şekil 3. a) Bitlis kent merkezinden bir manzara (İslam Ansiklopedisi, 2010), b) Bitlis KUDEB arşivi.

19. yüzyılda kenti ziyaret eden İngiliz seyyah Lynch kentte yer alan önemli yapılara, sokak, mahalle, meydan gibi alanlara ilişkin bilgi vermekle birlikte bir kent ve çevresini içeren topoğrafya haritası çizmiştir (Şekil 4). Lynch'e göre kentin merkezinde, vadinin içinde ortaçağdan kalma bir kale, minareler ve pazar yeri bulunmaktadır. Düz çatılı evler nehrin her iki tarafında kayalıklar üzerinde yer almaktadır. Nehir yatağı 9-12 metreden daha geniş değildir ve kenarlarında söğüt ve kavak ağaçları bulunmaktadır (Lynch, 1901).



Şekil 4. 19. yüzyılda Bitlis ve çevresi (Lynch, 1901).

20. yüzyılın başlarında, I. Dünya Savaşı esnasında Rus işgaline uğrayan kentte büyük yıkım olmuştur. 1916 yılından sonra nüfusu oldukça azalan Bitlis sadece 4 mahalleden oluşan (Taş, Zeydan, İnönü ve Hersan) bir yerleşim haline gelmiştir. Cumhuriyetin ilk yılları ile birlikte kent yeniden gelişmeye başlamıştır. Bitlis'in makroform gelişiminde sosyal, kültürel ve ekonomik sebeplerin yanı sıra coğrafi yapı sınırlayıcı ve yönlendirici olmuştur. Kentin gelişimine etki eden planlama süreci 1950'li yıllarda başlamıştır. Kentin ilk imar planı 1952 yılında yapılmıştır. Bu planda kentin ticaret merkezinin, yönetim merkezinin, eğitim alanlarının ve konut alanlarının yer seçimine ilişkin kararlar

üretmiştir. Plan kararlarının uygulanmaması ve yeni gelişme alanlarının yetersiz olması nedenleriyle plan uygulanmamış, 1962 yılında yeni bir plan yapılması gündeme gelmiş ve kentin ikinci planı 1966 yılında tamamlanmıştır (İlbank Arşivi). Planda kentin kuzeyinde, Tatvan yolu üzerinde yeni bir idari merkezle bir ticari alt merkez önerilmiş, yeni yerleşim yerleri kuzeybatı aksı başta olmak üzere kent çevresinde önerilmiştir. 1960'larda kentten yeni bir karayolunun geçmesi, plana aykırı uygulamaların olması, mevzi imar planı değişikliklerinin yapılması ve plan kararlarının uygulanmaması nedenleriyle yeni bir imar planı hazırlanması gündeme gelmiştir.

1976 yılında hazırlanan imar planında ise kentin kuzeybatı- güneydoğu aksında gelişeceği öngörülmüştür. Kentin güneyinde terminal, küçük sanatlar, şehir parkı, spor tesisleri, hal-pazar gibi ticari fonksiyonlar; kuzeyinde ise eğitim alanları ve askeri alan önerilmiştir (1998 yılı KAİP Plan Açıklama Raporu). 1966 planı da dâhil olmak üzere ilk iki planda kent kompakt bir yapıda gelişirken 1976 planından itibaren kuzeydoğu-güneybatı doğrultusunda doğrusal gelişim göstermiştir.

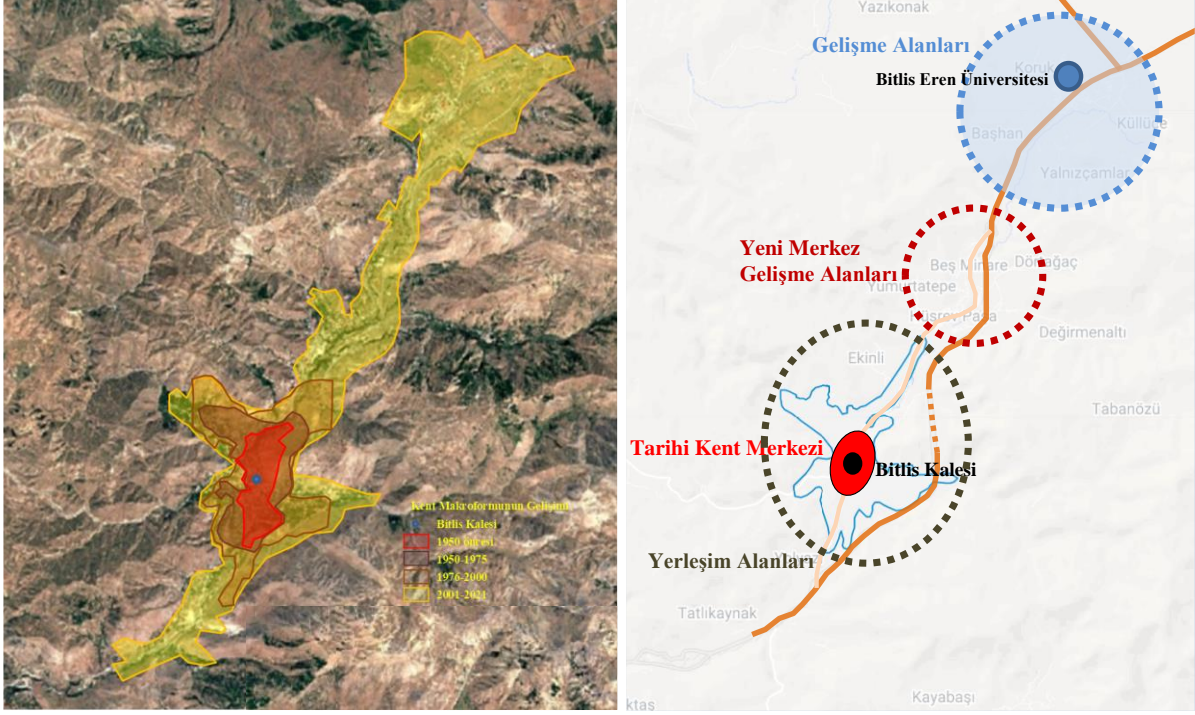
1998 yılında kent merkezine ilişkin imar planı ve sit alanları için koruma amaçlı imar planı yapılmıştır (1998 yılı KAİP Plan Araştırma Raporu). Daha sonra 2007 Bitlis Revizyon ve İlave İmar Planı hazırlanmıştır (Şekil 5). Süreç içerisinde 2007 planında resmi kurum alanı, eğitim kurumları tesis alanı, cezaevi, Bitlis Kalesi çevresi gibi özel konular kapsamında plan tadilatı yapılmıştır (Bitlis Belediyesi Arşivi).



Şekil 5. Geçmişten günümüze kent gelişimini etkileyen imar planı kararları.

Bitlis Deresi'nin her iki tarafında yamaçlarda gelişen kent içinden Bitlis Deresi paralelinde geçen karayolu kent içi ana akstır. Kentin doğusundan geçen Bitlis-Siirt karayolu ise bölgedeki diğer yerleşimlerle bağlantı sağlamaktadır. Hastane, üniversite gibi önemli kamu yatırımlarının kent kuzeydoğusunda yer seçmesiyle kent Tatvan yönünde gelişmiştir (Şekil 6). Kent makroformunda 3 bölge dikkat çekmektedir. Birincisi geleneksel dokunun izlerinin barındıran tarihi kent merkezidir. İkinci bölge tarihi kent merkezinin kuzey kuzeydoğusunda Hüsrevpaşa Mahallesi'nde yeni gelişen alanlardır. Bu alanda Bitlis Devlet Hastanesi, kamu kurumları ve yeni konut alanları yer almaktadır. Üçüncüsü ise Beş Minare Mahallesi'nde gelişen alanlardır (Şekil 6). Bu bölgede ise Bitlis Eren Üniversitesi ile yeni konut alanları bulunmaktadır. Bitlis Kalesi etrafında geçmişten günümüze kompakt biçimde gelişerek gelen kent kuzeydoğusundaki yeni merkez ve gelişme alanları ile Bitlis Eren Üniversitesi'ne kadar yayılan gelişme alanları birbirlerinden kopuk gelişmiştir. Kentsel fonksiyonların

mekânsal dağılımına bakıldığında, kale etrafındaki düz alanlarda ticari ve kamusal yapılar yer almaktayken konutlar yamaçlara yayılmıştır. Genellikle yüksek bir duvarla sokaktan ayrılan Bitlis evleri, düzgün kesme taştan ve üstü düz toprak damlı, özgün bir mimari anlayışa sahip yapılardır. Kentin dokusu topografik yapının da etkisiyle organik gelişmiştir. Topoğrafyaya oturan evler birbirlerinin manzarasını kapatmayacak biçimde yapılmışlardır.



Şekil 6. Kent makroformunun gelişimi ve kent gelişimini yönlendiren önemli bölgeler.

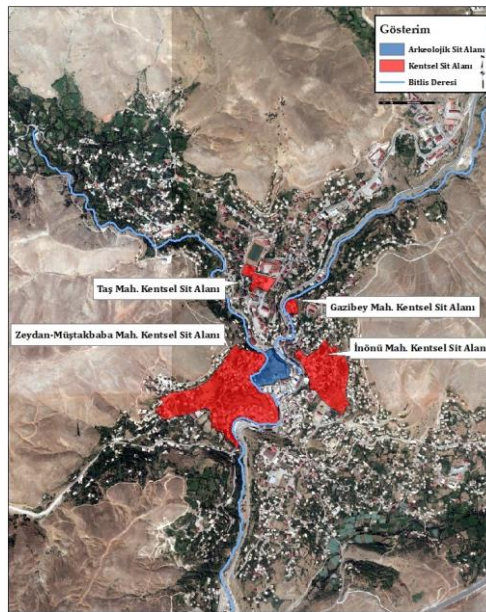
Kent genelinde kültür varlıklarının korunmasına yönelik ilk karar 1976 yılında Gayrimenkul Eski Eserler ve Anıtlar Yüksek Kurulunca (GEEAYK) alınmıştır (09.07.1976 tarih ve A-79 sayılı karar). Söz konusu kararla Şerefiye Külliyesi Camii korunması gerekli eski eser olarak tescil edilmiştir (VKVKBKM arşivi). Koruma kararlarının alınmaya başlandığı 1976 yılından günümüze kadar koruma bölge kurulu kararları incelendiğinde, ağırlıklı olarak sivil mimarlık örneği yapılar olmak üzere çok sayıda yapının korunması gerekli eski eser olarak tescil edildiği görülmektedir (VKVKBKM arşivi).

Sit alanlarının biçimlenmesine yönelik ilk karar, Diyarbakır Kültür ve Tabiat Varlıklarını Koruma Kurulunun (DKTVKK) 01.12.1989 tarih ve 317 sayılı kararıdır. Söz konusu kararla I. derece arkeolojik sit alanı ve kentsel sit alanlarının sınırları belirlenmiştir. Aynı kararla ayrıca konut, köprü, türbe, han, çeşme, medrese, arasta, cami, imaret, minare vb. yapılar olmak üzere muhtelif sivil ve anıtsal taşınmaz kültür varlığı toplu halde tescil edilerek koruma altına alınmıştır (Çizelge 2). Aynı Kurulun 06.01.1990 tarih ve 349 sayılı kararı ile kentsel ve arkeolojik sit alanları için geçiş dönemi koruma esasları ve kullanma şartları belirlenmiştir. VKVKBK'nun 29.03.2021 tarih ve 2790 sayılı kararıyla I. derece arkeolojik sit alanının sınırları güncellenmiş, alanın doğusunda ve güneyinde kalan bir kısmı III. derece arkeolojik sit alanı olarak belirlenmiştir. Aynı kararla kentsel sit alanlarının sınırları da revize edilmiştir (VKVKBKM arşivi). Günümüzde de yürürlükte olan Bitlis Koruma Amaçlı İmar Planı (KAİP), DKTVKK 05.12.1998 tarih ve 2179 sayılı karar ile uygun bulunmuştur. Planda karakter özelliklerine göre alt bölgeler belirlenmiş, alt bölgelere ilişkin koruma kararları detaylandırılmıştır.

Çizelge 2. Yıllara göre tescilli eser dağılımı (VKVKBKM arşivi).

Anıt-Sit Türü	Tescil Tarihi																						
	1976	1978	1980	1985	1989	1990	1991	1993	1996	2002	2003	2004	2005	2011	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Antik Yol																							1
Cami	1				14												1						
Çarşı					2																		
Çeşme					17			2				1											
Duvar cadde								1															
Hamam	1	1						1							1								
Han					5																		1
Hazire								2															
İmaret					1																		
Kale					1																		
Kilise					1		2	1	1		1						1	2					
Köprü			8		3			2		1	2						3		2			1	3
Kümbet					1																		
Medrese					4																		
Mescit								3															
Mezarlık								5												1			1
Minare					2																		
Sivil Mimari					262		1	20				1	2	2	3	4	2	2		1			23
Sur																							1
Şapel																				1			
Şehitlik						1																	
Türbe				1	16																		
Toplam	2	1	8	1	329	1	1	2	37	1	1	3	2	2	3	3	8	3	6	2	1	2	29

Bitlis Kalesi'nin içinde bulunduğu alan I. derece arkeolojik sit alanı, Kale'nin doğu eteklerinden güney eteklerine kadar uzanan alan III. derece arkeolojik sit alanı, vadinin iki tarafında gelişen konut alanlarının bir kısmını içeren dört farklı bölge kentsel sit alanıdır (Şekil 7). Bu bölgelerde çok sayıda sivil mimarlık örneği ve anıtsal yapı bulunmaktadır. Sit alanlarının bulunduğu bölge kentin ticaret merkezidir.

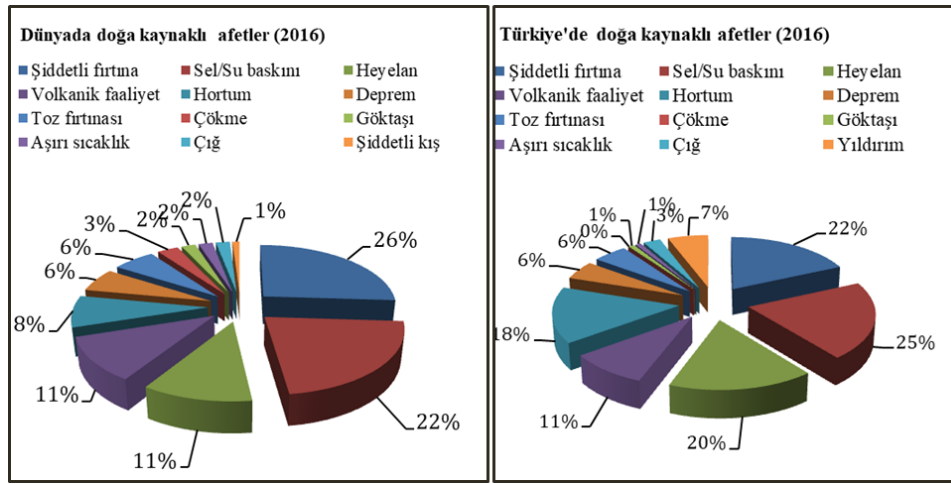


Şekil 7. Bitlis kent merkezi sit alanları.

3.2. Bitlis'te kültür varlıklarını etkileyen tehlikeler

Afet terimleri sözlüğüne göre tehlike, “Belirli bir zaman veya coğrafyada ortaya çıkarak yaşamı tehdit eden, toplumun sosyoekonomik düzen ve etkinliklerine, doğal çevreye, doğal, tarihi ve kültürel kaynaklara zarar verme potansiyeli olan doğa, teknoloji ya da insandan kaynaklanan fiziki olay ve olgu” olarak tanımlanmıştır. Afet ise, “Toplumun tamamı veya belli kesimleri için fiziksel, ekonomik ve sosyal kayıplar doğuran, normal hayatı ve insan faaliyetlerini durduran veya kesintiye uğratan, etkilenen toplumun baş etme kapasitesinin yeterli olmadığı doğa, teknoloji veya insan kaynaklı olay” olarak tanımlanmıştır. Afetlere neden olan doğa, insan ve teknoloji kaynaklı olaylar yaşamı tehdit etmekle birlikte doğal çevreye, tarihi ve kültürel değerlere zarar vermektedir. Doğa kaynaklı afetler, deprem, sel, heyelan, çığ, kuraklık, fırtına, dolu, hortum, göktaşı düşmesi gibi oluşumu engellenemeyen tehlikelerden kaynaklanan doğa olaylarının sonuçlarıdır (AFAD, 2014). Doğa kaynaklı afetler kültür varlıklarında büyük hasara sebep olmaktadır (Ahunbay, 2019).

Türkiye'nin jeolojik-jeomorfolojik yapısı ve iklim özellikleri nedeniyle, kentlerin birçoğunda farklı afetler sıklıkla yaşanmaktadır. 2016 yılı verilerine göre dünyada doğa kaynaklı afetler değerlendirildiğinde ilk sırada %26 oranla şiddetli fırtına gelmektedir. İkinci sırada ise %22 oranla sel gelmektedir (Şekil 8). Yine aynı yıla ait verilere göre Türkiye'de %25 oranla sel ilk sıradayken %22 oranla şiddetli fırtına ikinci sırada yer almaktadır (JMO, 2016).



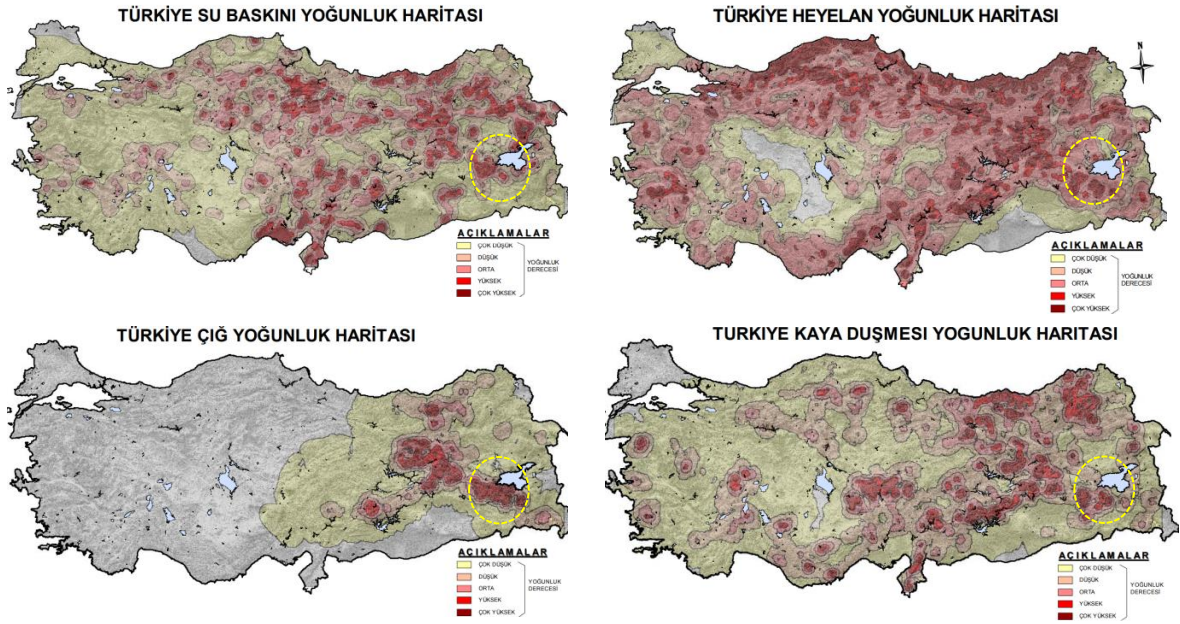
Şekil 8. Dünyada ve Türkiye'de doğa kaynaklı afetlerin dağılımı (JMO, 2014).

Kentsel ve kırsal alanlarda önemli risk yaratan tehlikelerden biri su baskınıdır. Su baskınlarının oluşmasında meteorolojik, topografik, jeolojik-jeomorfolojik özelliklerin yanısıra arazi kullanım özellikleri ve fiziki müdahalelerin etkileri vardır. Yanlış arazi kullanımı; dere yataklarına yapı yapılması, hafriyat veya çöp dökülmesi ve dere yataklarının daraltılması riskleri arttırmaktadır. Bitlis ili su baskını olaylarının en fazla yaşandığı ilk on il arasında yer almaktadır (Çizelge 3). Bitlis'te gerçekleşen 174 su baskını olayından toplam 1047 afetzede etkilenmiştir.

Çizelge 3. Su baskınlarından en fazla etkilenen on il (Gökçe ve ark., 2008).

Sıra No	İl	Afet Olayı	Afetzede
1	Erzurum	349	2012
2	Sivas	299	1523
3	Kahramanmaraş	187	1480
4	Kayseri	187	1172
5	Adana	185	1047
6	Bitlis	174	1005
7	Van	166	914
8	Ağrı	155	846
9	Bingöl	150	810
10	Erzincan	146	761

Ülke genelinde su baskını dışında çığ, heyelan ve kaya düşmesi olayları değerlendirildiğinde 1958-2008 yılları arasında en fazla çığ olayı Bitlis ilinde gözlenmiştir (Şekil 9). Bitlis ilinde gerçekleşen toplam 203 çığ olayının 53'ü merkezde, 66'sı Mutki ilçesinde, 41'i Hizan ilçesinde yaşanmıştır (Gökçe ve ark., 2008). Heyelan olayları Türkiye iklim sınıflandırması, jeoloji haritaları ve aktif fay haritaları ile ilişkili olarak gözlemlenmektedir (Gökçe ve ark., 2008). Buna göre heyelan olaylarının yaşandığı yerleşim birimlerinin mekânsal dağılımı incelendiğinde yoğunluk olarak fay kuşaklarında kaldığı görülmektedir (Şekil 9). Kaya düşmesi olayları ise ülkenin tamamında görülen bir olaydır. Gece ve gündüz sıcaklık farkının yüksek olduğu karasal iklim özelliğine bağlı olarak gözlemlenen fiziksel aşınmalar kaya düşmesi olaylarının yaşanmasına neden olmaktadır. Şekil 9'da görüldüğü gibi Karadeniz'in kuzeydoğusunda, Güneydoğu Anadolu'da ve Kayseri, Niğde ve Nevşehir civarında yoğunlaşmaktadır (Gökçe ve ark., 2008).

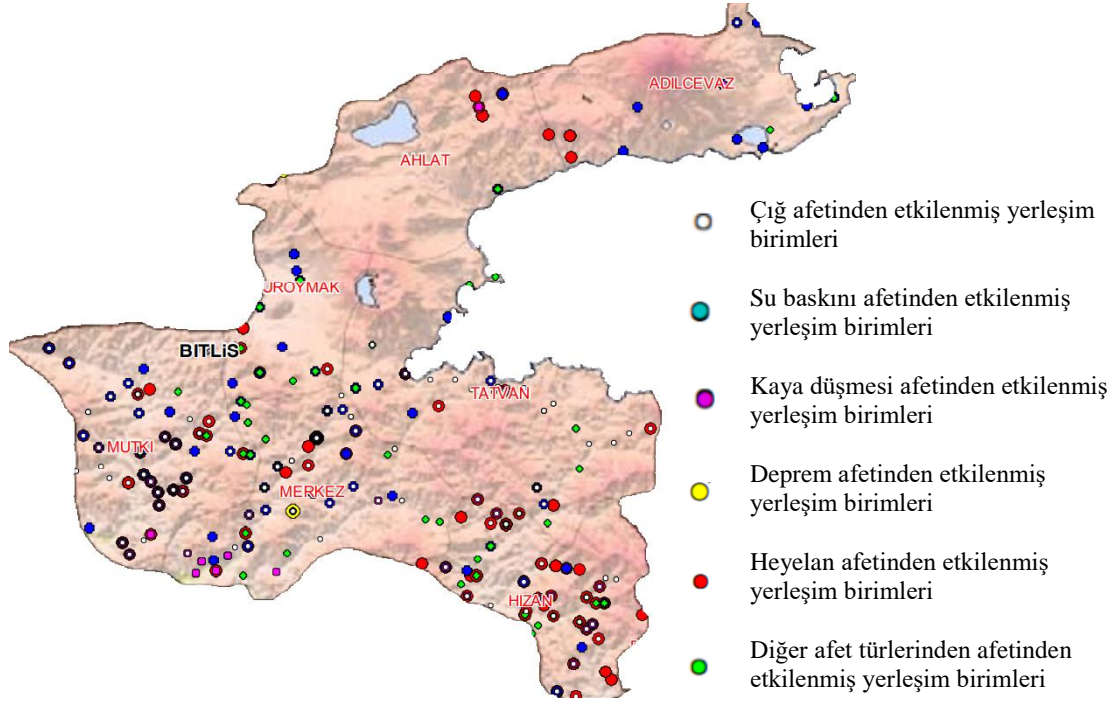


Şekil 9. Türkiye'de su baskını, heyelan, çığ, kaya düşmesi yoğunluk haritaları (Gökçe ve ark., 2008).

Deprem, su baskını, heyelan, kaya düşmesi gibi afetler dışında kalan yangın, hortum, şiddetli yağış gibi olaylar diğer afetler arasında en çok yaşanan, yangın olaylarıdır. 2008 yılı verilerine göre ülke genelinde diğer afet kapsamında toplam 1175 olay yaşanmıştır. En fazla olay yaşanan Kastamonu'daki olayların tamamına yakını yangın olayıdır. İkinci olarak 903 olayla Bitlis gelmektedir (Gökçe ve ark., 2008).

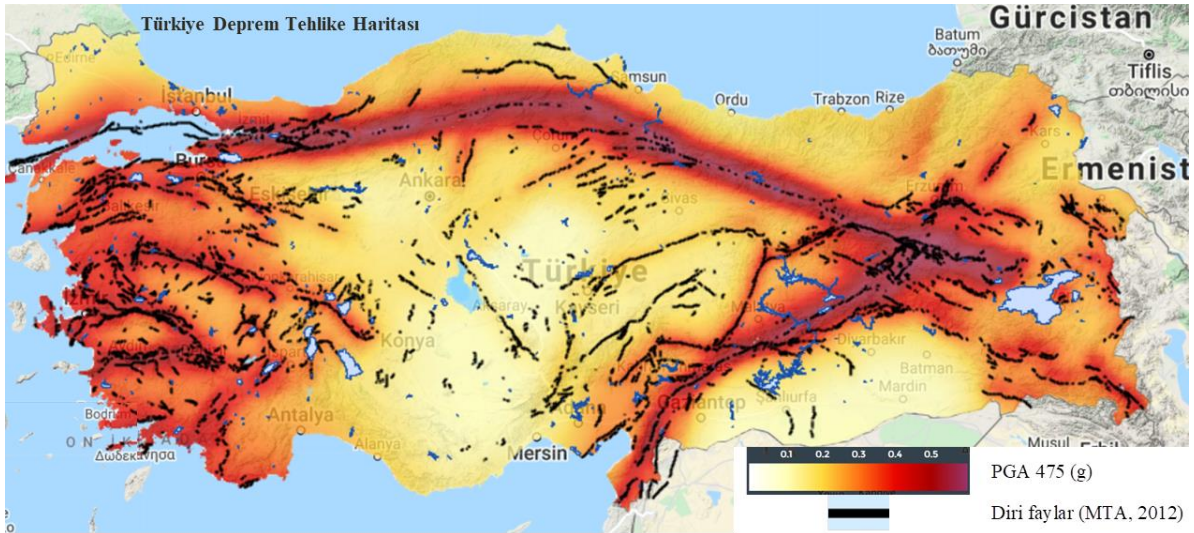
3.3. Bitlis'te doğa kaynaklı tehlikeler

Bitlis ilinin coğrafi özellikleri, sel ve taşkın, çığ, heyelan gibi doğal afetlere maruz kalmasına neden olmaktadır. Geçmiş yıllarda meydana gelen afetler, Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (AFAD) kayıtlarına göre incelendiğinde Bitlis il genelinde deprem, çığ, kaya düşmesi, heyelan ve su baskını olayları gözlemlenmiştir (Şekil 10). Bitlis il genelinde en fazla su baskını olayı yaşanmaktadır.



Şekil 10. Bitlis ili afet olaylarının dağılımı (Gökçe ve ark., 2008).

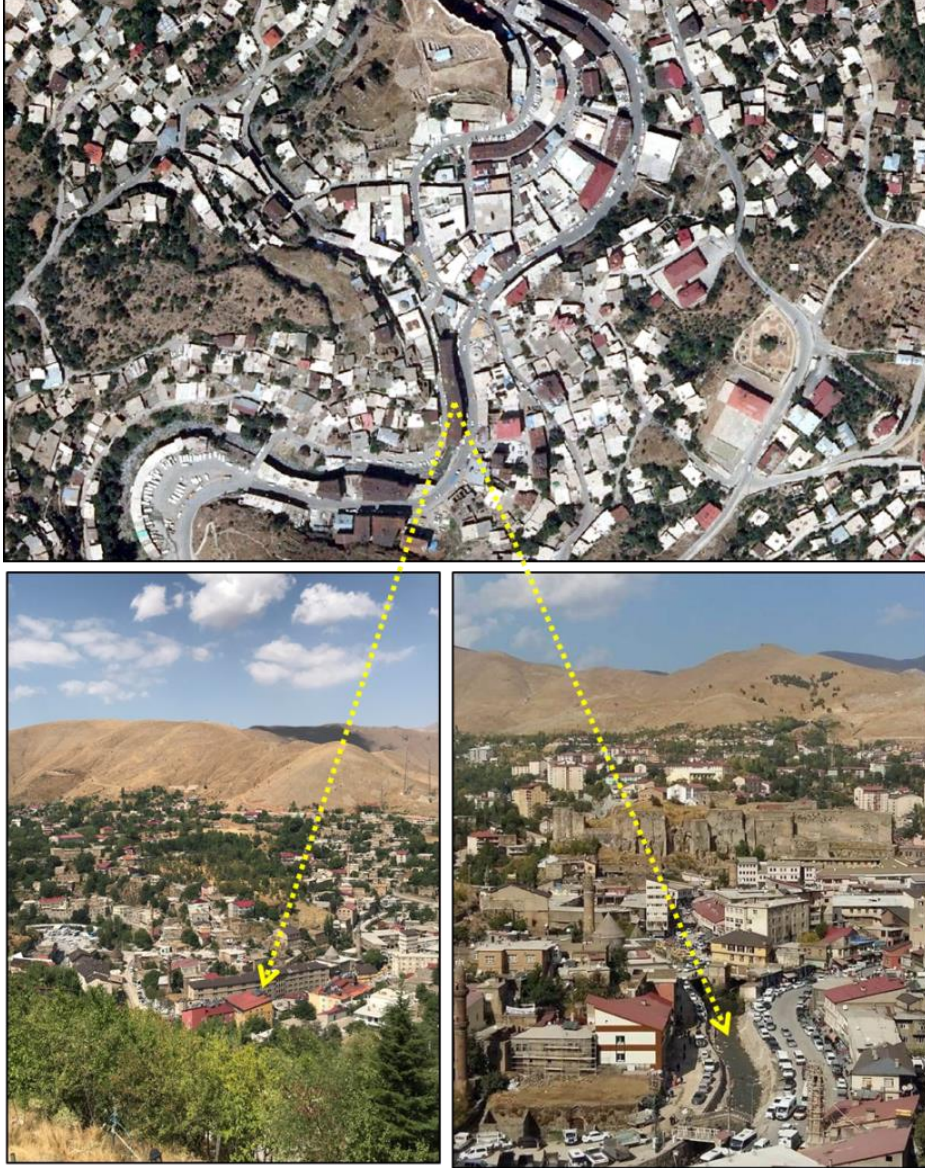
Kentte yaşanan doğa kaynaklı afetlerden deprem olayları değerlendirildiğinde, 18 Mart 2018 tarih ve 30364 sayılı (mükerrer) Resmi Gazete’de yayımlanan ve 1 Ocak 2019 tarihinde yürürlüğe giren, Türkiye Deprem Durumu Haritasına göre ise büyük oranda deprem tehlikesi, orta-düşük olan bölgede yer aldığı görülmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. Türkiye deprem tehlike haritası (AFAD).

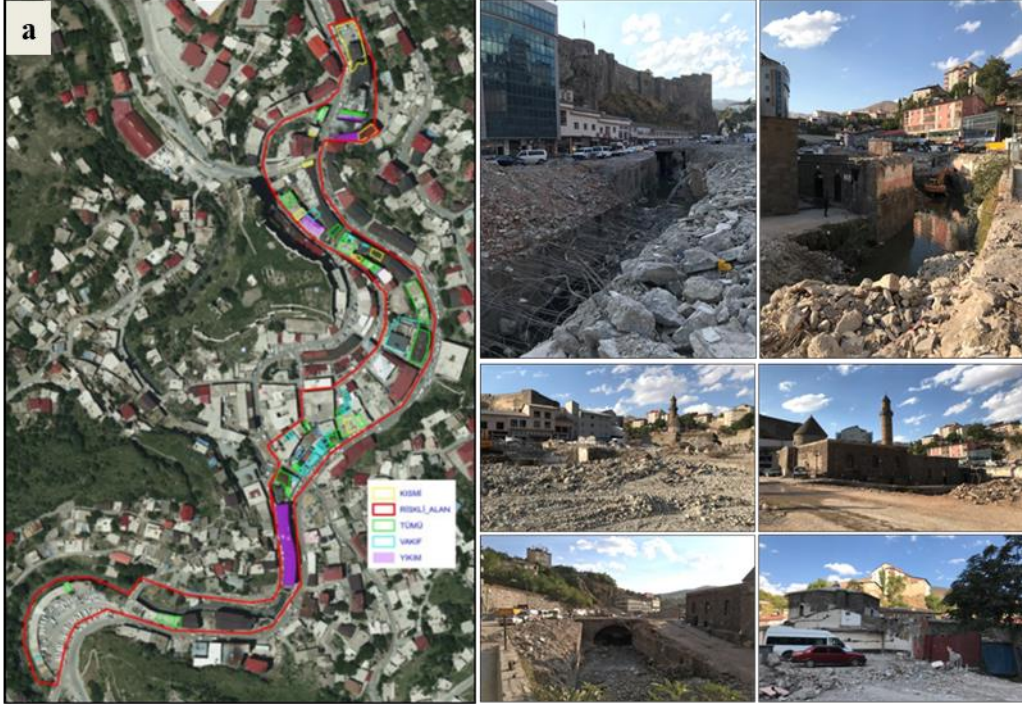
Heyelan, kaya düşmesi gibi kütle hareketleri yönünden incelendiğinde ise kent merkezinin güneyinde bir bölge için afete maruz bölge kararlarının alındığı görülmektedir (Şekil 12). Bu doğrultuda risk analizleri çerçevesinde kültür varlıklarına yönelik güçlendirilme projeleri hazırlanmalı ve uygulanmalıdır.

Süreç içerisinde kent merkezinde Bitlis Deresi üzerinde ve çevresinde plansız gelişen yapılaşma nedeniyle çeşitli yıllarda sel ve taşkın gibi olayların yaşanması sonucunda yapılan ilk müdahale, dere üstünde 1990'lı yıllarda yapılan yapılardan birinin 2019 yılında yıkılmasıdır (Şekil 14).



Şekil 14. Bitlis Deresi üstünde bulunan ve yıkımı gerçekleştirilmiş olan yapı (üstte uydu görüntüsü-Google Earth Pro).

İkinci müdahale ise kent merkezinde Atatürk, Devrim, Gazi Bey, Hersan ve Muştakbaba Mahalleleri sınırları içerisinde bulunan alanda gerçekleştirilmiştir. Bu alan, 6306 sayılı Afet Riski Altındaki Alanların Dönüştürülmesi Hakkında Kanun gereğince riskli alan ilan edilmiştir (Şekil 15). Söz konusu alanda, “Dere Üstü Kentsel Dönüşüm Riskli Alan Projesi” kapsamında yapı yıkımları gerçekleştirilmiştir (Bitlis Valiliği, 2021). Yıkım gerçekleştirilen alanda tespit edilen 3 adet köprü, bir sur duvarı kalıntısı ve han VKVKBK Kararıyla tescillenerek koruma altına alınmıştır (Şekil 16).



Şekil 15. Bitlis dere üstü kentsel dönüşüm projesi alanı (a-Bitlis Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğü arşivi).



Şekil 16. Bitlis kent merkezinde dere üstü yıkım çalışmalarında açığa çıkan kültür varlıkları.

3.4. Bitlis'te insan kaynaklı tehlikeler

Bitlis kent merkezinde, geleneksel konut dokusu başta olmak üzere tüm kültür varlıklarının bozulmasına neden olan insan kaynaklı tehlikeler; bakımsızlık, terk edilme ve hatalı müdahalelerdir. Geleneksel konutlar düzenli aralıklarla bakım ve onarıma ihtiyaç duymaktadır. Toprak malzemeyle yapılan üst örtüleri (dam) kış aylarında biriken kar nedeniyle tahrip olmakta ya da çökmektedir (Şekil 17). Soğuk ve kar yağışının yoğun geçtiği kış aylarından sonra damların bakımlarının düzenli yapılması gerekmektedir. Düz toprak damlar, bitkilerin filizlenmemesi için ilkbahar ayının başlarında üzerlerine tuz serpilerek "loğ" adı verilen silindirik taşla sıkıştırılmaktadır. Yağmur sularının sızıntı yapmasını önlemek amacıyla sonbahar aylarında da aynı işlem yapılmaktadır. Bakım yapılmadığı takdirde yapı su alarak eskimeye başlamaktadır (VKVKBKM arşivi). Tescilli yapı sahiplerinin çoğunlukla düşük gelirli olması, özgün damların sürekli bakımının yapılmaması ve bilinçsizlik gibi nedenlerle yapılar tahrip olmaktadır. Bu durum yöre halkının dokuya aykırı olan sac veya beton malzemeyle çatıya kaplama yapmak gibi aykırı uygulamalar yapmasına neden olmaktadır.



Şekil 17. Bitlis kent merkezindeki kültür varlıklarında insan kaynaklı bozulmalar (<https://www.facebook.com/kudeb.bitlis/photos>).

Bakımsızlık kaynaklı sorunlar dışında, yapıların kütlelerinde, cephesinde, malzeme ve yapım tekniğinde değişiklik yapılması; yapılara monte edilen aydınlatma elemanları, antenler, reklam panoları, tanıtım levhaları gibi dokuya aykırı uygulamalar nedenleriyle yapılar ya tahrip olmuş ya da algılanabilirliği azalmıştır. Geleneksel yapıların günümüz konfor koşullarını sağlayamaması nedeniyle eklentilerin yapılması, kat ilaveleri, malzeme veya yapım sisteminde değişiklikler, dokuya uyumsuz onarımlar gibi uygulamalar yapılarda fiziksel bozulma ve yıpranmalara neden olmuştur. Ayrıca günümüzde geleneksel mimarinin yapı ustaları sayıca azalmıştır. Yapılan işin zor olmasına karşın ekonomik katkısının düşük oluşu bu alanda usta yetişmemesine neden olmuştur. Yapılan bütün bu yanlış müdahaleler sadece kültür varlıklarının bozulmasıyla sınırlı kalmayıp çevresel ve görsel kalitenin bozulmasına neden olmuştur.

4. Sonuç

Çalışmaya konu olan Bitlis kenti doğu ile batıyı birbirine bağlayan eski ticaret yolları üzerinde yer alması nedeniyle geçmişte ticaret ve konaklama merkezi işlevine sahip olmuştur. Kent, doğal eşikler nedeniyle vadi ve ulaşım aksları boyunca doğrusal gelişim göstermiştir. Sivil mimarlık örneği evler başta olmak üzere cami, medrese, han, hamam ve köprü gibi yapılar geleneksel kent dokusunu oluşturmaktadır. Süreç içinde kentte sel, heyelan, çığ, kaya düşmesi gibi doğa kaynaklı afetlerin yanı sıra bakımsızlık, terk edilme ve hatalı müdahale gibi insan kaynaklı tehlikeler nedenleriyle kültür varlıkları zarar görmekte ve her geçen gün özgün niteliklerini kaybetmeye devam etmektedirler (Çizelge 6).

Çizelge 6. Bitlis kent merkezinde tehlike altındaki kültür varlıkları ve koruma önerileri

	Tehlike Türü	Yapı Sayısı	Koruma Önerisi
Doğa Kaynaklı Tehlike Altındaki Kültür Varlıkları	Taşkın Riski (Şekil 13)	4	<ul style="list-style-type: none">• Rölöve, restitüsyon ve restorasyon projeleri hazırlanmalı ve uygulanmalı• Dere yatağı ıslah çalışması yapılmalı
	Heyelan, kaya düşmesi-Afete Maruz Bölge (Şekil 12)	-	
İnsan Kaynaklı Tehlike Altındaki Kültür Varlıkları	<ul style="list-style-type: none">• Bakımsızlık• Terk edilme• Hatalı müdahale	Sivil mimarlık örneği yapılar	<ul style="list-style-type: none">• Damların düzenli temizliğinin ve bakımının yapılması• Hasarlı yapılar için rölöve, restitüsyon ve restorasyon projeleri hazırlanmalı ve uygulanmalı

Bitlis merkezden geçen Bitlis Deresi üzerinde ve çevresinde düzensiz yapılaşma gerçekleşmiştir. Süreç içinde bölgede taşkınlar yaşanmış, dere kenarındaki caddeler, dere üzerindeki ticaret alanları su altında kalmıştır. Günümüze kadar 1952, 1962, 1966 ve 1998 yıllarında imar planları yapılmış olmasına rağmen kentte yapılaşma planlara aykırı gerçekleşmiştir. 1960'lı yıllardan sonra dere üstü kapatılarak tek katlı yapılaşmaya yönelik inşaat izni verilmesiyle dere üstünde çok sayıda yapı yapılmıştır. Bu durum korunması gereken kültür varlığı niteliği taşıyan tarihi köprülerin kapanmasına veya zarar görmesine neden olmuştur. Kent merkezinde 4 adet kültür varlığı taşkın riski altındadır (Şekil 13). Taşkına neden olabilecek unsurları belirleyerek gereken önlemlerin alınması kültür varlıklarının taşkın anında zarar görmesini engelleyecektir.

Doğa ve insan kaynaklı tehlikelerin azaltılmasında etkili araçlar arasında yasal ve kurumsal düzenlemelerin yapılması, güvenli ve sürdürülebilir kentsel gelişmeyi sağlama, kurum ve kuruluşlar arasında işbirliği ve koordinasyon gelmektedir. Tarihi yapıların deprem, su baskını ve benzeri risklere karşı düzenli olarak bakımının yapılması, sürekli izlenerek gerektiğinde sağlamlaştırmanın yapılması, hasarlar büyümeden giderilmesi gerekmektedir. Tarihi yapılarda oluşan bozulmalara müdahale edecek uzmanların öncelikle geleneksel malzemeyi tanımaları ve farklı dönemlerdeki yapım tekniklerine hâkim olmaları gerekmektedir. Ayrıca taşıyıcı sistemin mevcut durumu ve sorunlarının tespiti için laboratuvar çalışmaları yapılmalıdır.

Sel olması muhtemel ve geçmiş yıllarda sel olaylarının yaşandığı dere yatağı boyunca ıslah ve yatak genişletme çalışmaları yapılmalı, dere yatağının normal genişliğine ulaştırılması sağlanmalıdır. Ayrıca ani sel baskınlarını önlemek amacıyla uygun yerlerde suyun akış hızını azaltacak faaliyetlerin yapılması gerekmektedir. Kent merkezinde afet riski olan alanda kalan kültür varlıklarının daha önce yaşanan sel ve taşkın olaylarından ne kadar etkilendiği tespit edilerek rölöve-restitüsyon-restorasyon projeleri ivedilikle hazırlanarak uygulanmalıdır. Ayrıca yıkım çalışması sonucunda açığa çıkan kültür varlıkları için de mimari projeler hazırlanarak uygulanmalıdır.

Kültür varlıklarının korunmasına yönelik öncelikli olarak kış koşullarında damların düzenli temizliğinin yapılmasının sağlanması gerekmektedir. Damların düzenli bakım ve onarımının yapıp yapılmadığı ilgili idarece denetlenmeli, çeşitli nedenlerle bakım yapamayan mülk sahipleri için ilgili idare tarafından dönemsel destek hizmetleri verilmelidir. Daha sonra ilgili idareler bünyesinde geleneksel mimaride deneyimli usta yetiştirmek üzere kurslar açılmalıdır. Taş mimari ve toprak damlar konusunda uzman ekibin yer alacağı proje ofisi oluşturulmalı ve yıpranan yapıların onarımına yönelik mimari projelerin zamanında çizilmesi ve uygulanması sağlanmalıdır.

Kaynakça

- AFAD. (2014). Açıklamalı Afet Yönetimi Terimleri Sözlüğü. T.C. Başbakanlık Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı. <https://www.afad.gov.tr/aciklamali-afet-yonetimi-terimleri-sozlugu> Erişim tarihi: 10.09.2021.
- AFAD. (2018). Türkiye Deprem Durumu Haritası. T.C. Başbakanlık Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı. <https://tdth.afad.gov.tr/> Erişim tarihi: 10.09.2021.
- Ahunbay, (2019). *Kültür Mirasını Koruma İlke ve Teknikleri*. İstanbul: YEM

- Arınç, K. (1995). Geçmişteki önemi azalmış kent yerleşmelerine bir örnek: BİTLİS. *Atatürk Üniversitesi Doğu Coğrafya Dergisi*, 1, 67-95.
- Arınç, K. (1997). Bitlis'te Nüfus Hareketleri. *Türk Kültürü Araştırmaları*, Prof. Dr. Talip Yücel'e Armağan. Ankara: Türk Kültürü Araştırma Enstitüsü.
- Arınç, K. (1999). Bitlis'te taşkın ve sel felaketi (01-02 Mayıs 1995), *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 25.
- Bitlis Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü. (2018). *Bitlis İli 2017 Yılı Çevre Durum Raporu*. Bitlis KUDEB. Bitlis fotoğrafları. <https://www.facebook.com/kudeb.bitlis/photos>.
- Dinçer, İ. (2012). Koruma yaşatma: kültür mirasının korunmasında “risklere hazırlık” kavramının gelişimi. *Mimarlık*, 364. Mart-Nisan 2012. <http://www.mimarlikdergisi.com/index.cfm?sayfa=mimarlik&DergiSayi=378&RecID=2906> Erişim tarihi: 27.08.2021.
- Gökçe O., Özden, Ş., & Demir, A. (2008). *Türkiye’de Afetlerin Mekânsal ve İstatistiksel Dağılımı Afet Bilgileri Envanteri*. T.C Bayındırlık ve İskân Bakanlığı Afet İşleri Genel Müdürlüğü Afet Etüt ve Hasar Tespit Daire Başkanlığı.
- İLBANK. (2019). *Bitlis İli İmar Planı Plan Araştırma Raporları*. İLBANK arşivi.
- JMO. (2016). *2016 Yılında Dünyada ve Türkiye’de Meydana Gelen Doğa Kaynaklı Afet Kayıplarının İstatistiksel Değerlendirmesi*. Ankara: Jeoloji Mühendisleri Odası. https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/7bd1d529dd41d9e_ek.pdf Erişim tarihi: 30.11.2021.
- Keleş Eriçok A., Güler E., & Özdemir Ö. F. (2020). Geleneksel Kent Dokularının Korunmasında, Koruma Amaçlı İmar Planlarının Öneminin Bitlis Örneğinde İrdelenmesi. *İdealkent Dergisi*, 12.
- Kayaoğlu, İ. (2014). *Batılı Gezginlerin Bitlis İzlenimleri*. Bitlis Eğitim ve Tanıtma Vakfı - BETAV, 52-62.
- Kuş, A. (2019). H.F.B. Lynch'te 19.Yüzyılın Sonunda Bitlis. *Tarih Araştırmaları Dergisi*, 38(66), 300-325.
- Lahey Sözleşmesi. (1954). <https://ihl-databases.icrc.org/applic/ihl/ihl.nsf/INTRO/400> Erişim tarihi: 05.07.2021.
- Lynch, H. F. B. (1901). *Armenia Travels and Studies Vol. II, The Turkish Provinces*. London: Longmans, Green and Co.
- Resmi Gazete. (2005). Yıpranan Tarihi ve Kültürel Taşınmaz Varlıkların Yenilenerek Korunması ve Yaşatılarak Kullanılması Hakkında Kanun. Tarih: 5/7/2005 Sayı: 25866.
- Stovel, H. (1998). *Risk Preparedness: A Management Manual for World Cultural Heritage*. Rome: ICCROM.
- Şimşek, E. (2020). *Bitlis Evleri Geleneksel Konut Mimarlığının Dünü Bugünü Yarını*. İstanbul: BETAV T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü. (2020). Dicle Alt Havzası Taşkın Yönetim Planı (<https://www.tarimorman.gov.tr/SYGM/Belgeler/>) Erişim tarihi: 12.08.2021.
- Tuncel, M. (2010). Şeref Han. *TDV İslam Ansiklopedisi*. (Cilt 38, ss. 548-550).
- VKVKBKM. (2017). *Bitlis Kentsel Sit Alanı İçinde Yer Alan Kültür Varlığı Niteliği Taşıyan Geleneksel Sivil Mimarlık Örneklerinin Korunması, Restorasyon ve Yapım Teknikleri ile Kullanılan Geleneksel Malzemelerin Islahı: Anadolu’da Geleneksel Toprak Damlarda Yalıtım, Bakım Sorunları ve Bitlis Örneğinde Koruma Önerileri Çalıştay Raporu*. Van Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu Müdürlüğü Arşivi.
- VKVKBKM. (2022). *Kültür Varlıklarının Envanter Bilgileri, Koruma Amaçlı İmar Planı ve Plan araştırma Raporu*. Van Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu Müdürlüğü Arşivi.
- Yiğitler, Ş. Ş. (2018). *19. ve 20. Yüzyıllarda Seyyahların Gözüyle Bitlis ve Çevresi*. Uluslararası Bitlis Tarihi ve İdris-i Bitlisi Sempozyumu, Bitlis.
- Yurt Ansiklopedisi. (1982). Bitlis. *Yurt Ansiklopedisi* (Cilt 2, ss. 1378-1444). İstanbul: Anadolu Yayıncılık A.Ş.



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

CT Görüntülü Femur – Tibia Kemiklerinin Katı Modelinden Diz İmplantı Analizi

İsmet Emircan TUNÇ

Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25050, Erzurum, Türkiye

İsmet Emircan TUNÇ, ORCID No: 0000-0001-6212-4381

*Sorumlu yazar e-posta: ismet.tunc15@erzurum.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 13.12.2021

Kabul: 05.04.2022

Online Nisan 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1036092

Anahtar Kelimeler

Biyomekanik,

Femur – tibia implant,

Yürüme hareketi,

Sonlu elemanlar analizi

Öz: Protezler ve ortezlerin kullanımları çok eskilere dayanır. Temelde protez ve ortezler, fonksiyonunun belli bir kısmını ve/veya tamamını yitirmiş eklem ya da ampüte edilmiş uzuvların fonksiyonlarının bir kısmını veya tamamını geri kazandırmak amacıyla canlılara uygulanır. 2000’li yıllara kadar belli kalıp modellerde kullanılıyorken son yıllarda artık hastaların kemik ve eklem yapılarına uygun olacak şekilde kişiye özel olarak üretilmektedir. Bu deneysel çalışmada sonlu elemanlar metodunun biyomekanikte kullanılmasıyla, modelin hazırlanmasının temel aşamalarının ve elde edilen modelin statik analizinin gerçekleştirilmesi amaçlanmış olup, özellikle diz ekleminde hastanın günlük yaşamındaki yürüme kabiliyetini azaltacak her türlü sorunun iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Buna bağlı olarak bu sorunları yaşayan hastaların yürüme fonksiyonuna yardımcı olacak protezlerin vücuda uygulayacak etkilerinin simüle edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bir makine mühendisinin tek başına genel anatomideki teorik bilgiler ile başa çıkabileceğini gösterebilmek ve elde ettiği sonuçları da yorumlayabileceğini gösterebilmek adına yapılmıştır. Başlangıçta 76 yaşındaki bir kadının femur ve tibiasının bilgisayarlı tomografisi (BT) alınmış, elde edilen görüntüler bilgisayar ortamına aktarılmış ve femur ve tibianın üç boyutlu sonlu elemanlar modeli hazırlanmıştır. Çalışmada modelin hazırlanmasında izlenen adımlar detaylı olarak verilmiştir. Model hazırlandıktan sonra ANSYS programına aktarılıp sonlu elemanlar analizi gerçekleştirilmiştir. Yürüme hareketinin simüle edilmeye çalışılan analizinde gerekli sınır şartları, malzeme özellikleri ve mafsal grupları tanımlanarak en yakın sonuçlar hedeflenmiştir. Böylece ortopedide uygulanan tedavilerin etkileri daha gerçekçi bir şekilde elde edilebileceği bir sonlu elemanlar modeli elde edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda protezde ve kemikte oluşan yüklenme değerleri 375 – 550 MPa arasındadır. Burada kortikal ve trabeküler kemik ve protezin çoklu parçalarında oluşan yüklenme değerleri de dahil edilerek genel bir değer aralığı verilmiştir. Sonuçlar detaylıca irdelenmiştir.

Knee Implant Analysis from Solid Model of Femur-Tibia Bones with CT Images

Article Info

Received: 13.12.2022

Accepted: 05.04.2022

Online April 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1036092

Abstract: The use of prostheses and orthoses dates back to ancient times. Basically, prostheses and orthoses are applied to living things in order to restore some or all of the functions of joints or amputated limbs that have lost some and/or all of their function. While it was used in certain mold models until the 2000s, it is now produced specifically for the patient's bone and joint structures in recent years. In this experimental study, using the finite element method in biomechanics, it was aimed to perform the basic stages of the preparation of the model and the static analysis of the obtained model, and it was aimed to improve all kinds of problems

Keywords

Biomechanics,
Femur – tibia implant,
Walking movement,
Finite element analysis

that would reduce the walking ability of the patient in daily life, especially in the knee joint. Accordingly, it is aimed to simulate the effects of prostheses that will help the walking function of patients who have these problems. In addition, it was done to show that a mechanical engineer can cope with the theoretical knowledge in general anatomy alone and to show that he can interpret the results he obtained. At the beginning, computed tomography (CT) of the femur and tibia of a 76-year-old woman was taken, the obtained images were transferred to the computer environment, and a three-dimensional finite element model of the femur and tibia was prepared. In the study, the steps followed in the preparation of the model are given in detail. After the model was prepared, it was transferred to the ANSYS program and finite element analysis was performed. In the analysis of walking motion, which is tried to be simulated, the necessary boundary conditions, material properties and joint groups are defined and the closest results are aimed. Thus, a finite element model was obtained in which the effects of treatments applied in orthopedics can be obtained more realistically. As a result of the analysis, the loading values in the prosthesis and bone are between 375 and 550 MPa. Here, a general range of values is given, including the loading values of cortical and trabecular bone and multiple parts of the prosthesis. The results were analyzed in detail.

1. Giriş

Bu çalışmada sonlu elemanlar metodu baz alınarak ilk önce CT görüntüleri ile 76 yaşındaki bir kadının femur ve tibia kemiklerinin bilgisayarlı tomografisi alınmıştır. Kemik görüntüsü elde edilip yüzeyindeki pürüzlü bölgeler iyileştirilerek katı modeli elde edilmiştir ve analiz programına aktarılmıştır. Bu aşamalarda 3D Slicer, Autodesk Meshmixer, Solidworks ve ANSYS Workbench gibi mühendislik programları kullanılmış, kemiklerin ve implantların malzeme özellikleri belirlenmiştir. Et ve kıkırdak dokusu analiz işleminin daha çabuk yapılabilmesi için çözüm aşamasına dahil edilmemiştir. Bu çalışmada kullanılan bilgisayar özellikleri ve çalışmanın arzu edilen süre içerisinde tamamlanabilmesi adına Solidworks ortamında 3 boyutlu modelleme ile montaj yapılmış olup ANSYS Workbench ortamına aktarılan analiz dosyasının da 2 boyutlu yürüme hareketinin belirli bir anında yani statik durum için sonlu elemanlar analizi ile yapılmıştır. Yapılan ihmallerin temel nedenleri bunlardır. Kabuller; ortalama bir insanın 80 kg olduğu ve yer çekimi ivmesinin $\cong 10 \text{ m/s}^2$ alınması ile $(80 \text{ kg} * 10 \text{ m/s}^2)$ 800 N hesaplanan teorik insan kuvveti. Protez için uygun malzemenin seçilmesi ve maliyetinin uygunluğu tamamen makine mühendisliğinin temel 3E kuralına (emniyet, ekonomi, estetik) uyulacak şekilde yapılmıştır. Yani, bu çalışmada kısaca bir makine mühendisinin tek başına, hastaya takılacak uygun implant ve/veya protez parçalarının analizlerini yaparak vücuda uygunluğunu hesaplayabilmesi ve yorumlayabilmesi için yapılmıştır.

Anatomide temel olarak sagittal, koronal ve aksiyal isimli 3 eksen vardır ve bu eksenlerin de kendi etrafında 3 adet hareket açısı, sırasına bağlı kalmadan (α , β ve γ olarak) tanımlanabilir. Her eksen için 3 hareket açısından toplamda 9 adet hareket açısı oluşmaktadır. Bunun neticesinde her açının doğrusal konumu, hızı ve ivmesi, aynı şekilde açısal konumu, hızı ve ivmesi için ayrıca hesaplamalar yapılmasına işaret etmektedir. Bu hesap karmaşıklığını azaltmak ve yapılan araştırmalara kolaylık sağlaması açısından sagittal, koronal ve aksiyal eksenlerde tek yönlü hareket ile sınırlandırma yapılarak çalışılmıştır. Ayrıca, literatürde bu tip çalışmalar daha çok klinik çalışmalar olduğundan elde edilen sonuçların paylaşılması tamamen, verileri kullanılan hastaların verecekleri onaya bağlıdır (Jia ve ark., 2003; Öncen, 2016; Anonim, 2018a).

Bilgisayarlı tomografi görüntüleri elde edildikten sonra 400 kesik/katman görüntüye tomografi programında renk atanır. Her katman boyunca kemik ile et dokusu arasındaki fazla birleşimler piksel

piksel silme işlemine tabi tutulur. Bu işlemler sagittal, koronal ve aksiyal eksenlerde de tekrarlanır. Daha sonra ise katı modeli elde edilen femur ve tibia kemikleri mesh düzeltme programına aktarılır. Mesh düzeltme işlemi, tomografide tam olarak elde edilemeyen görüntü kalitesinden kaynaklanır. Yüksek kalitede tomografi görüntüsü için de hastanın daha fazla radyasyona maruz kalması demektir. Bu da ileriye yönelik olası rahatsızlıklara sebep olabileceği anlamına gelir. Yüksek kaliteli görüntüler, kitle ve/veya tümör durumlarının dışında çoğu zaman önerilmez. Mesh düzeltme işlemleri yapılan kemik ile diz protezi parçaları küçük ve üçgenimsi yapıdadır. Bu parçaların montaj ilişkileri için yüzey seçme işlemi yapılır. Ancak, parça yüzeyleri çok küçük ve seçilebilmeleri zor olduğundan Solidworks programında kemik modellerinin montajı yaklaştırma ile yapılır. Yani, parçalar gerçek bir kemik – protez görüntüsüne ve uyumuna uygun olacak şekilde hizalanarak montaj edilir. Bu montajdan sonra parçalar arasında birbiri içine geçen parçalar hala var ise, tıraşlama yöntemi ile bu sorunlar giderilir. Analiz programında kontaklar kısmında ve meshleme konusunda fazla sorun çıkarabilirler. Tüm gözle görülebilir işlemler yapıldıktan sonra montaj dosyası hazır hale gelir. Bu noktada ise doğru parçaya doğru malzeme ataması yapılır. Daha sonra meshleme ile meshin eleman kalitesi ve çarpıklık değerlerine bakılır. Eleman kalitesi > 0.5 ve çarpıklık < 0.5 teorik şartları ile de bir sonraki işlem olan tanımlanması gereken kuvvetler, momentler, sabit ve varsa hareketli mesnetler tanımlanır. Bu noktadan sonra ise elde edilen sonuçlar, teorik değerler ve (yapılmış ise) elle hesaplama değerleri ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırmaların sonucunda bu protezin hastaya uygulanabileceği kanısına varılmıştır. Bu işlemin doğruluğu açısından hasta ve doktor ile uygulanabilirliğine ortak karar vermek de mümkündür (Anonim, 2017).

Sonlu elemanlar yöntemi parçadan bütüne gitme genel prensibine dayanmaktadır. Sonlu eleman; iki veya üç boyutlu yapıların bir parçası veya bir bölgesidir. Sonlu elemanlar gerilme analizinde gerçek geometrik cismin, tam olarak formüle edilmesinin güçlüğü nedeniyle, bilgisayarda hesaplanması kolay olan elemanlardan oluşturulmaktadır. Daha sonra bilinen bütün fizik kuralları daha basit geometriye sahip olan bu küçük elemanların her birine uygulanmaktadır. Bütün cismin elemanlara bölünebilmesi için bir ağ yapısına ihtiyaç duyulmaktadır. Cismin boyutuna ve geometrisine uygun olarak seçilmiş elemanlara bölünmüş haline *sayısal model* denilmektedir. Sayısal modeli oluşturan elemanların birbirlerine temas ettiği yüzeylerde düğüm noktaları oluşturulmaktadır. Mümkün olduğunca çok sayıda eleman kullanmak, kuvvet dağılımının daha duyarlı ölçülebilmesi açısından önemlidir (Rony ve ark., 2020).

Belirli bir başlangıç noktasına göre tüm düğümlerin x, y, z eksenleri üstündeki koordinatları saptanarak bilgisayara aktarılmaktadır. Ayrıca, geometrik şekli oluşturan tüm elemanların malzeme özelliklerini belirleyen, Poisson oranı (ν) ve Elastisite modülü (E) değerleri bilgisayar programına tanımlanmaktadır. Oluşturulan matematik modelde, düğüm noktalarına dışarıdan en basit dış etken ve sınır şartlarının uygulanmasıyla meydana gelen değişiklik durumları için matrisler oluşmakta ve bu matrisler bilgisayar yardımıyla çözülmektedir. Bu yolla her bir elemandaki ve dolayısıyla elemanların oluşturdukları cismin tamamındaki gerilme ve şekil değiştirmeler elde edilmektedir.

Sonlu elemanlar gerilme analizi ile problemlerin çözülmesi için bilgisayara tanımlanması gerekli olan bilgiler;

- Cismin geometrik modeli
- Elemanların Poisson oranı ve Elastisite modülü değerleri
- Başlangıç, sınır ve yükleme koşulları
- Yapılacak olan analizin tipi

Femur kemiği, memelilerin vücutlarında yer alan en uzun, en hacimli ve en güçlü olan kemiktir. Kalçanın ve dizin bir kısmını meydana getirir. Femur sözcüğü, uyluk sözcüğünün latinesidir. Femur kemiğinin baş kısmı, pelvis (leğen) kemiğine tam uyacak yapıdadır. Alt kısım olarak da geçen patellar yüzey ise tibia (kaval) kemiğinin üst/kafa kısmına uyumlu yapıdadır. Femur kemiklerinde genellikle kalça kireçlenmesi (*Osteoartrit*) ve diz kireçlenmesi (*Osteoliz*) görülür. Bu kireçlenme durumları ciddiye alınmadığı takdirde bölgesine göre kalça ya da diz protezi ameliyatına kadar gidebilir (Morrey ve ark., 2011; Alkan, 2014).

Dış yan bağlar; femur ve tibia ile bağlantıda olup eklem kıkırdağı ile dış menisküsün hareket uyumunu sağlamaktadır.

İç yan bağlar; dış ve iç menisküs gibi tibia ile bağlantıdadır ve eklem kıkırdağı ile iç menisküsün hareket uyumunu sağlamaktadır (Anonim, 2013; 2016a).



Şekil 1. Femur – tibia eklem bağları.

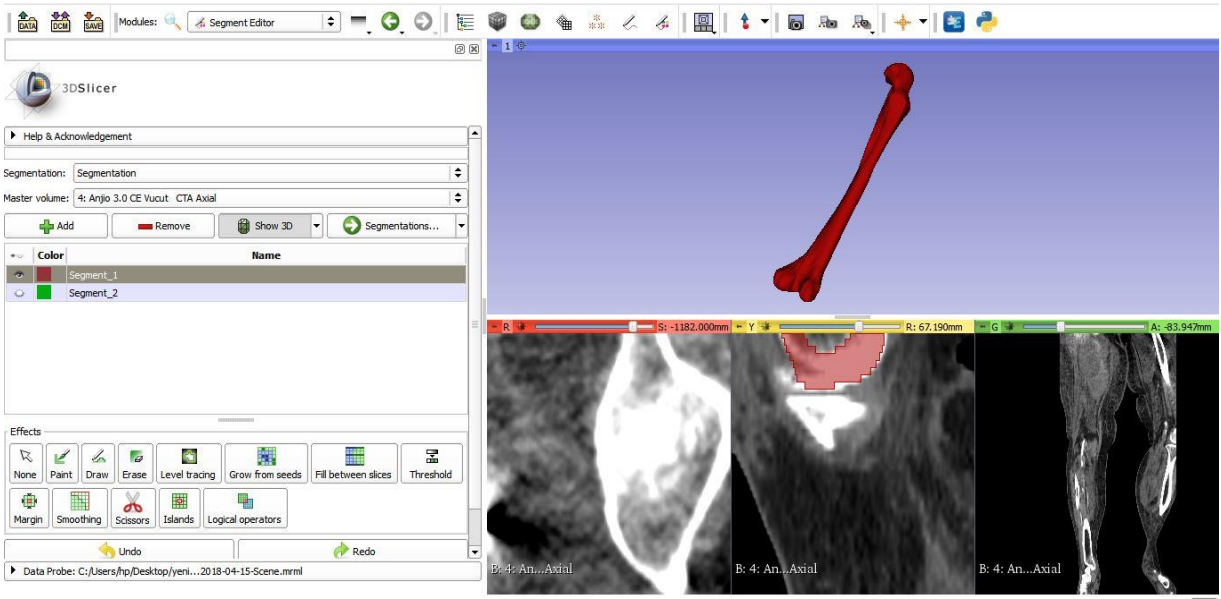
Bu kaslardan en az birinin (Şekil 1.) zarar görmesi, yorulması ve/veya kopması gibi durumlarda hastaya önce normal tedaviler denenir. Sonuç alınmadığı takdirde ise diz implantı uygulamasına geçilir (Anonim, 2016b; 2016c; McCarthy ve ark., 2017; Anonim, 2018b).

2. Materyal ve Yöntem

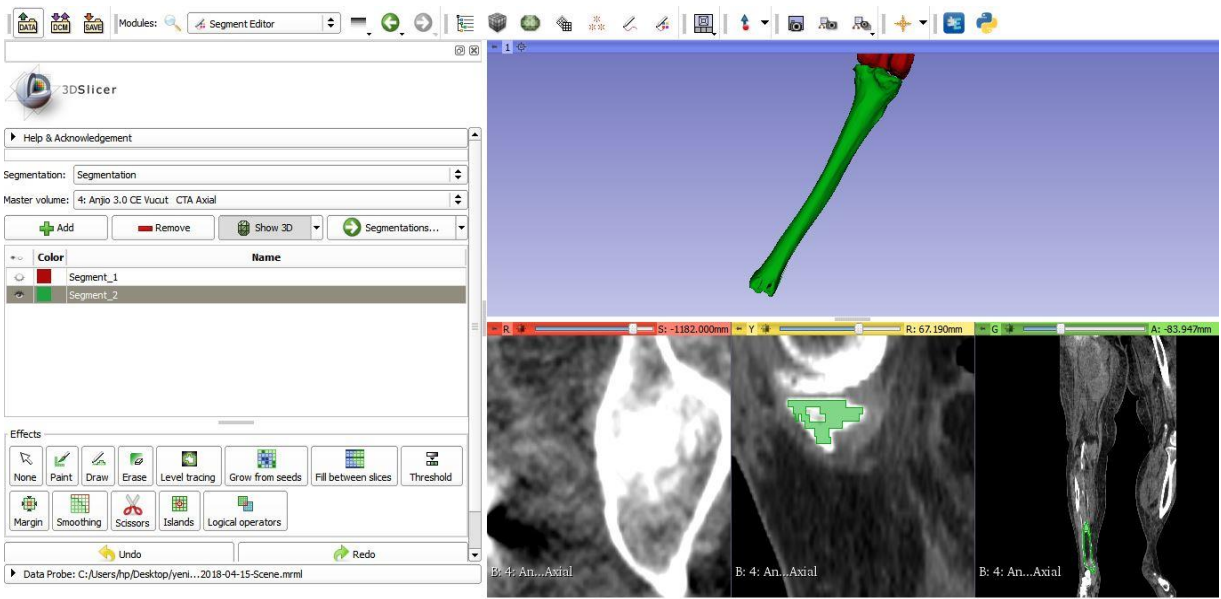
Bu çalışmanın B.30.2.ATA.0.01.00/120 numaralı ve 25.07.2014 tarihli etik kurul kararı ile uygulanmasına izin verilmiştir. Projede kullanılan görüntüler Atatürk Üniversitesi Araştırma Hastanesi Radyografi Bölümü'nden, hastanın izni dahilinde alınmış olup, 76 yaşında kadın bir hastaya aittir. Bilgisayarlı tomografi görüntüleri DICOM formatında, 10 dakika sürede ve toplamda 400 adet sagittal, koronal ve aksiyal düzlemlerde peş peşe çekilmiş DICOM (.dcm) uzantılı görüntü dizisinden oluşmaktadır. Görüntüler 3D Slicer programına aktarılıp, birebir oluşturulması gereken kemik katı modelleri yapılmaya çalışılmıştır. Bu işlemler; görüntülerde elde edilmek istenen bölge (sert kemik, yumuşak kemik, doku, organ) HU (Hounsfield Ünitesi) değeriyle belirlenir. Belirlenen bölge için üç görünüşü (sagittal, koronal, aksiyal) ve 3D model ekranıyla birlikte dört bölmeye ayrılmış arayüzde ön izleme ile tabakalar halinde görüntülenir. Ardından model oluşturulur. Oluşturulan modelin yüzey özellikleri ve yapısı, görüntülerin kalitesine bağlı olarak başlangıçta kaba ve kusurludur. Modele femur

kemiği için 0-500 ve tibia kemiği için 501 – 1000 eşik değeri verildikten sonra hangi kemik ve/veya doku işlenecekse ona uygun aletler kullanılır. Modelin oluşturulması tamamlandıktan sonra ise 3D olarak parça elde edilir ve ardından yüzey kusurları giderilmeye çalışılır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta ise; tomografi görüntüleri ne kadar kaliteli/detaylı olursa olsun, katı model oluşturulduğunda mutlaka bir pürüz ile karşılaşılır. Buna kullanılan X-RAY ışınlarının miktarı neden olur (Anonim, 2018c).

Bu programlarda oluşturulan ilk modellerde kusurlu yüzeyler düzeltilmiş, boyutu azaltılmış ve çıkış uzantısı (.dcm'den .stl'ye) ve (.stl'den de .x_t'ye) değiştirilmiş sonlu elemanlar modeli olarak kullanılır. Görüntü işleme programında düzeltilemeyen hatalar ise Meshmixer programı kullanılarak yapılmıştır (Grosel ve ark., 2009).

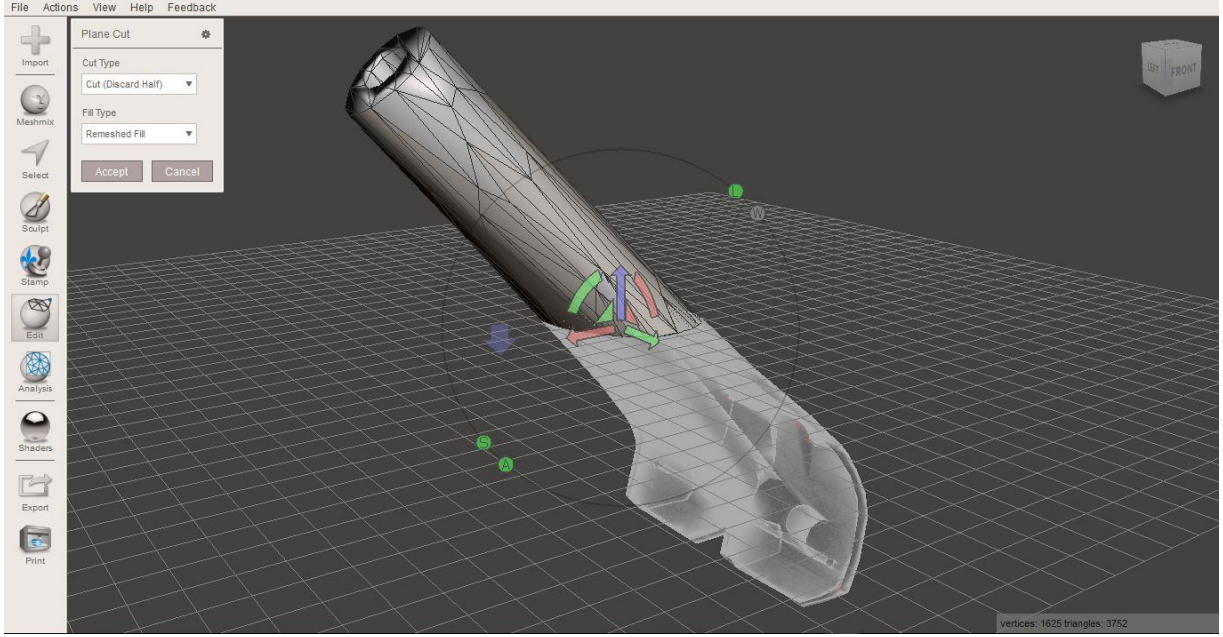


Şekil 2. 3D Slicer'da CT görüntülerinden elde edilen femur kemiği.

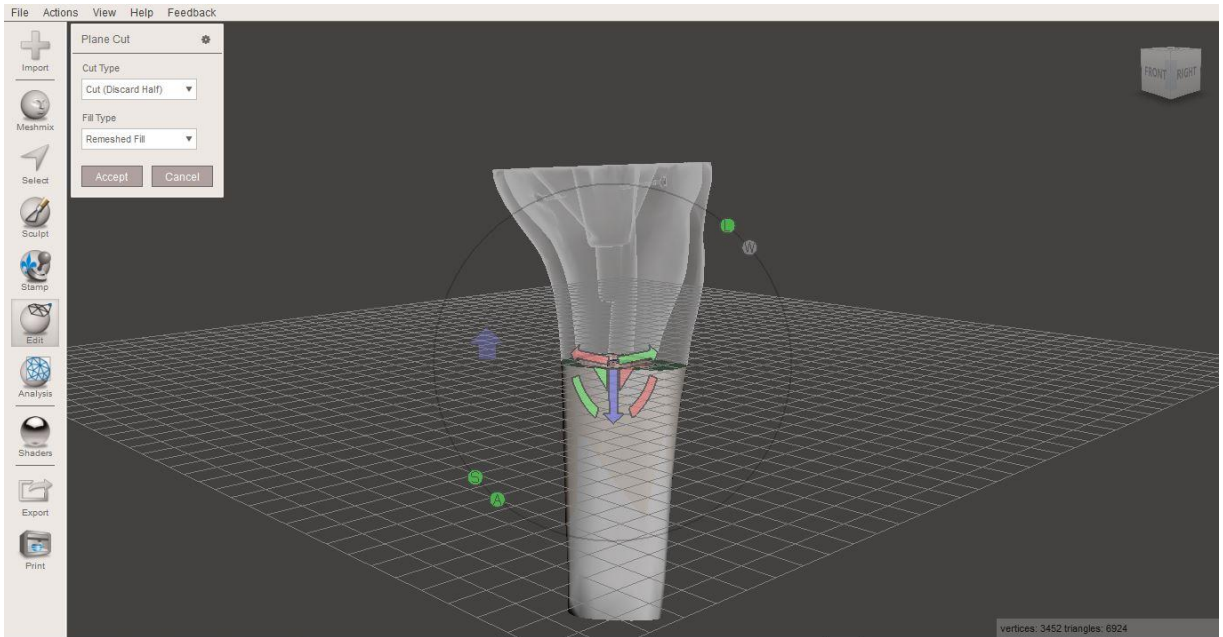


Şekil 3. 3D Slicer'da CT görüntülerinden elde edilen tibia kemiği.

Bahsedildiği üzere, işlenen tomografinin kaliteli olması, katı modele bağlı olarak uygun implant parçasının seçilmesinde önemli rol oynar. Ancak, bunun yapılabilmesi için görüntünün alınacağı kişinin olması gerekenden çok fazla radyasyona maruz kalmamasına dikkat etmek gerekir. 3D Slicer programında elde edilen (.stl) uzantılı dosyaları Autodesk Meshmixer programı yardımıyla, sorunlu olan yerlerin onarılması, fazla mesh yapılı parçanın düzenlenmesi ile ilgili adımların görselleri Şekil 4. ve Şekil 5. ile gösterilmiştir (Anonim, 2016d; 2018d).

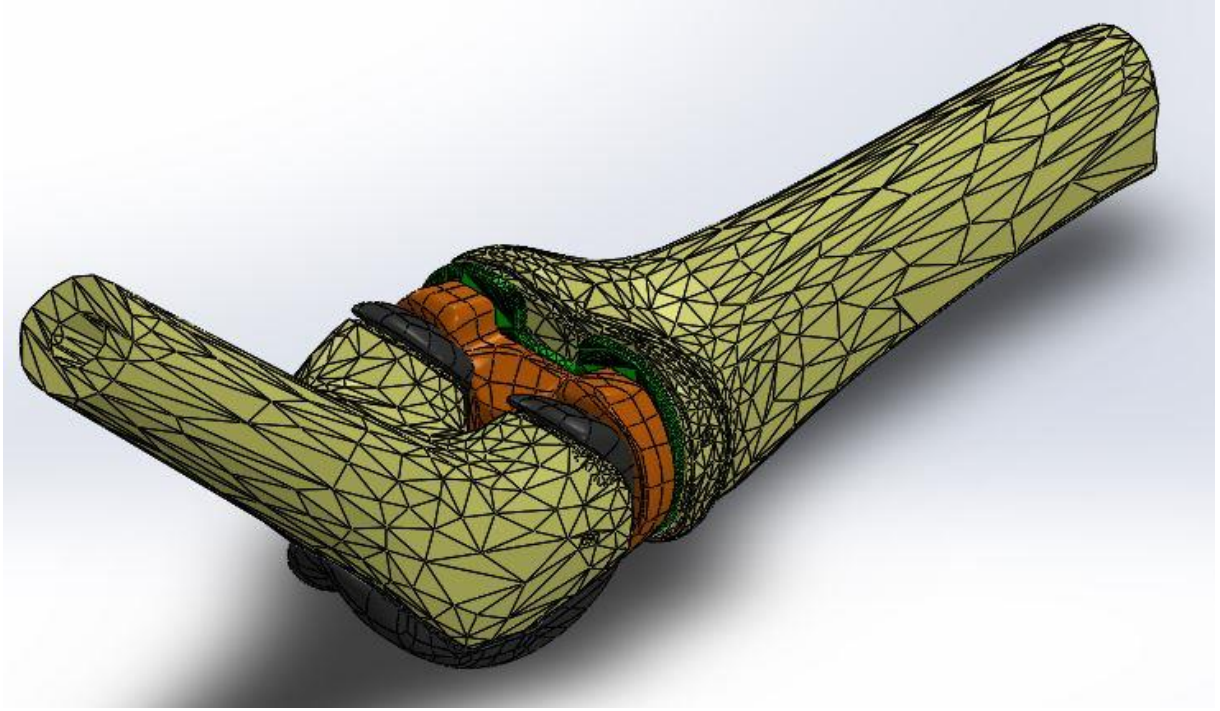


Şekil 4. Meshmixer’ da yüzeyi iyileştirilmiş femur modeli.



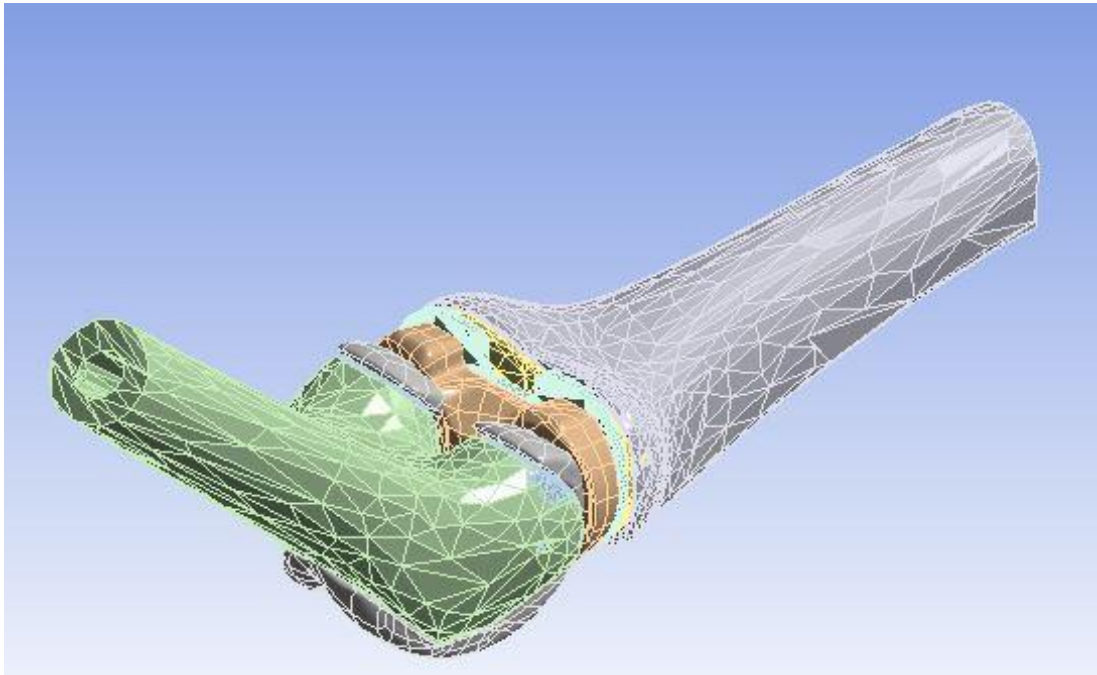
Şekil 5. Meshmixer’ da yüzeyi iyileştirilmiş tibia modeli.

Meshmixer programında STL (.stl) formatında katı model oluşturularak, modelin Solidworks programında katı gövdeler halinde montaj oluşturulmuş hali, parasolid (.x_t) formatına dönüştürülmüş ve analiz programına aktarılmaya hazır görüntüsü Şekil 6. ile verilmiştir.

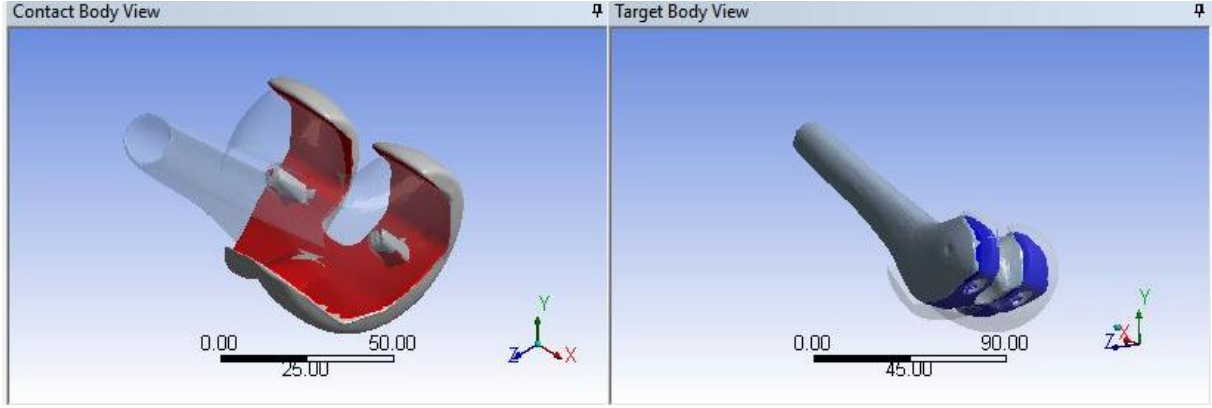


Şekil 6. Montajı yaklaştırma metodu ile yapılmış ve analize hazır parça.

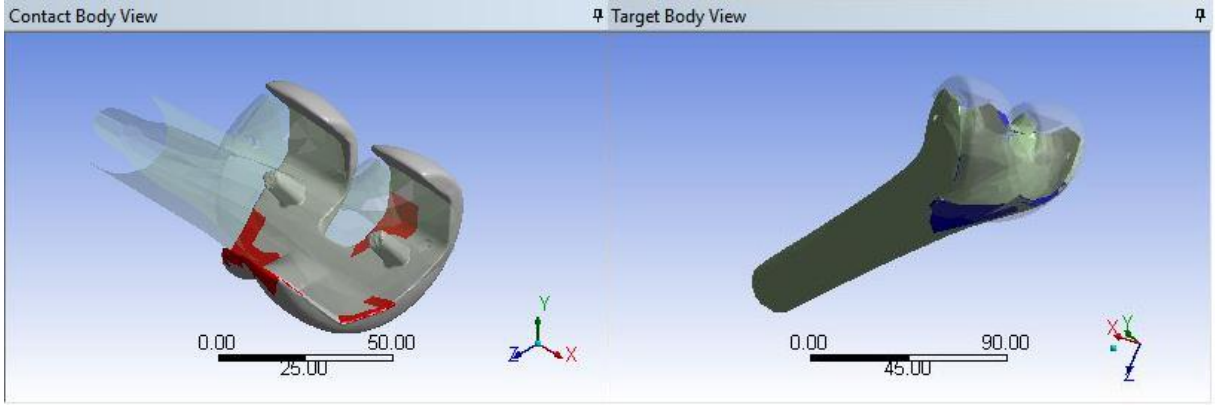
ANSYS 17.2 'ye aktarılmış parça, sonlu elemanlar statik yapısal analizine hazır model ve programda tanımlanmış kontaklar Şekil 7. – 16. arasında verilmiştir.



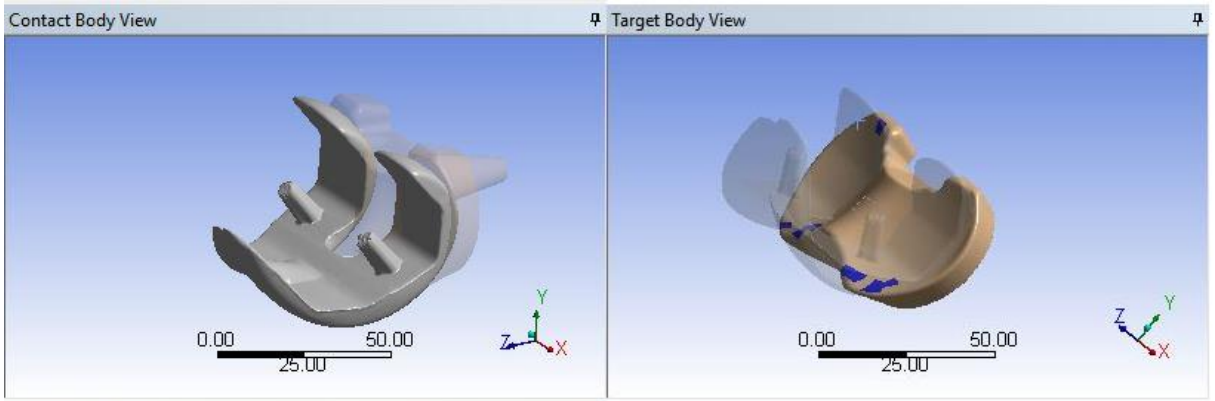
Şekil 7. ANSYS Workbench parça modeli.



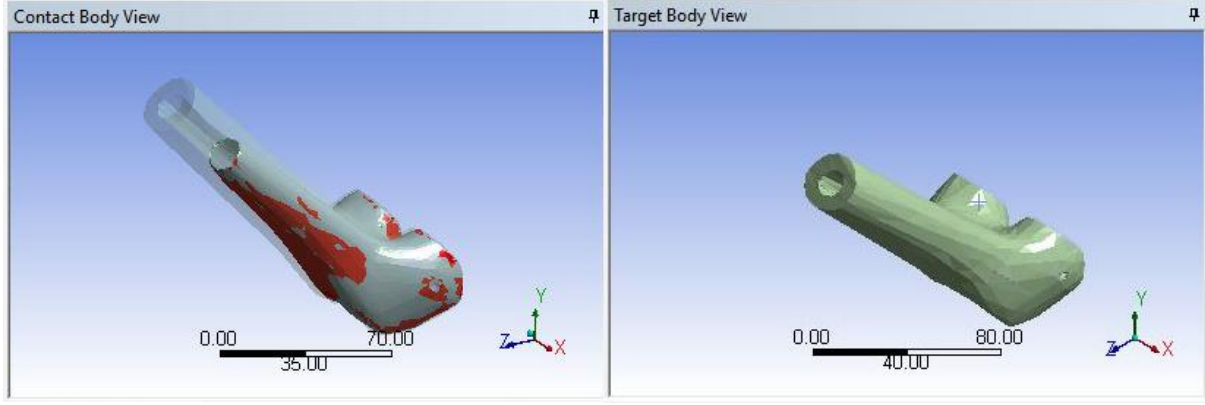
Şekil 8. Femur implant ve trabeküler arası kontak



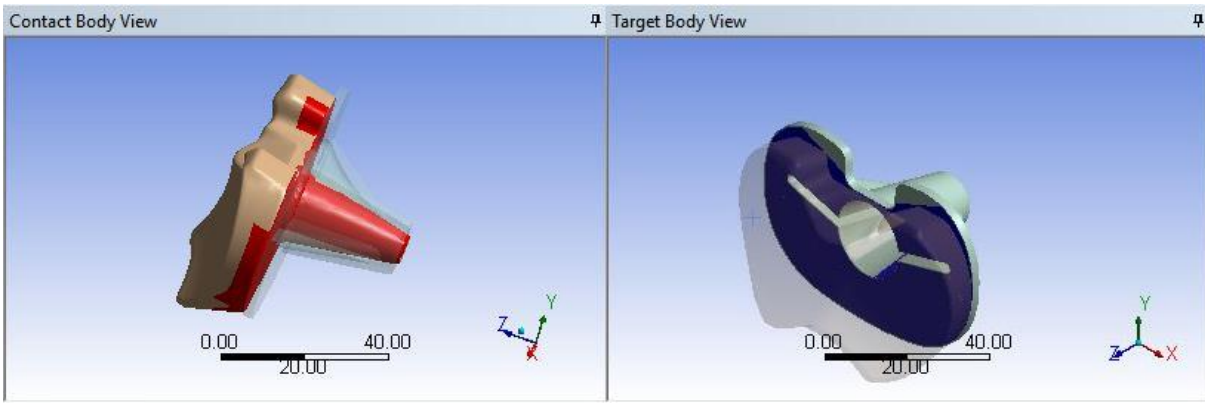
Şekil 9. Femur implant ve kortikal arası kontak.



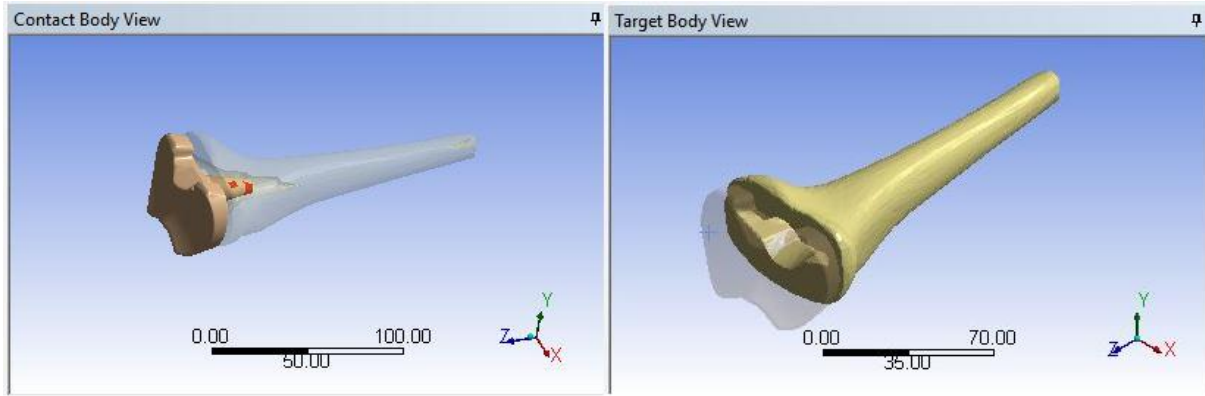
Şekil 10. Femur implant ve insert arası kontak.



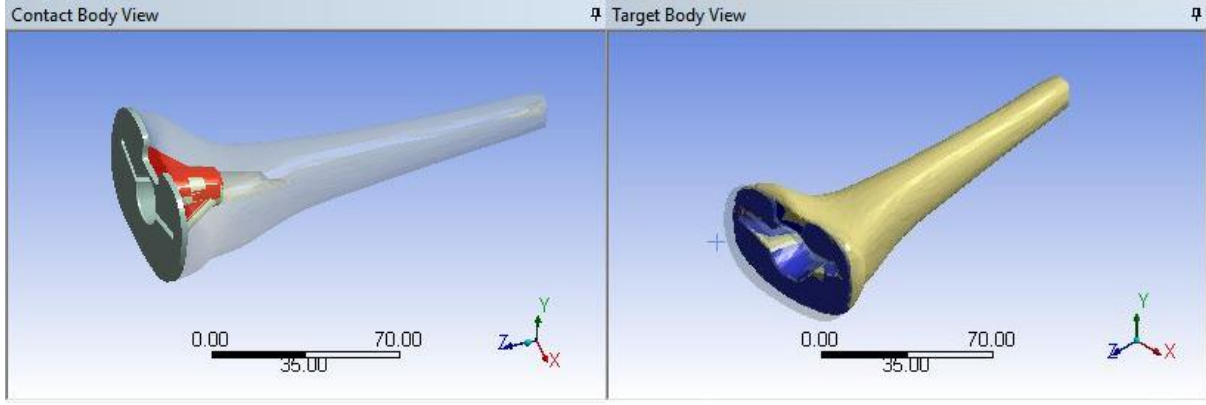
Şekil 11. Femur trabeküler ve kortikal arası kontak.



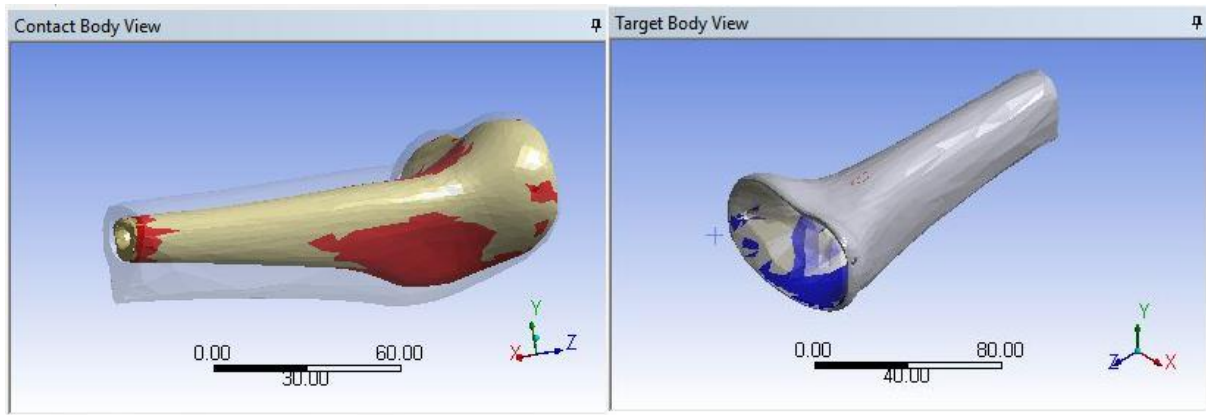
Şekil 12. Tibia implant ve insert arası kontak.



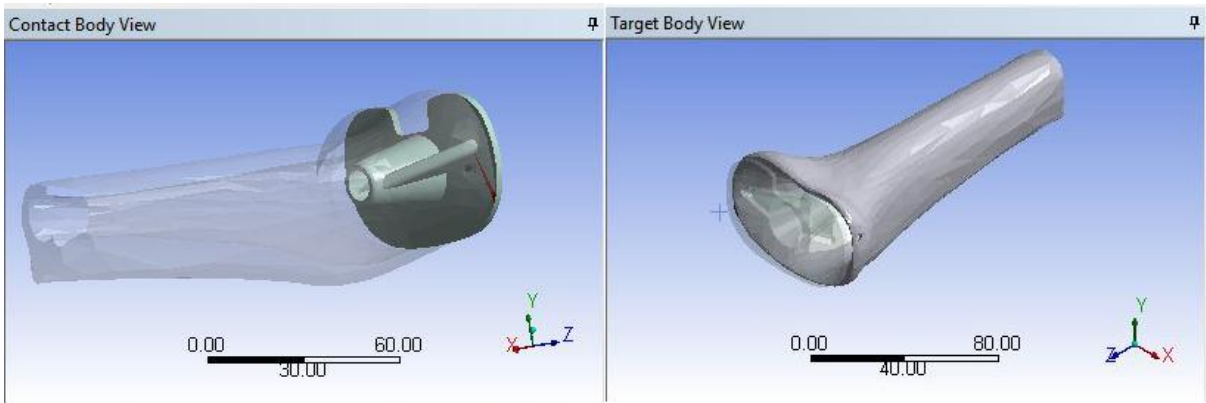
Şekil 13. Tibia trabeküler ve insert arası kontak.



Şekil 14. Tibia trabeküler ve implant arası kontak.



Şekil 15. Tibia kortikal ve trabeküler arası kontak.



Şekil 16. Tibia kortikal ve implant arası kontak.

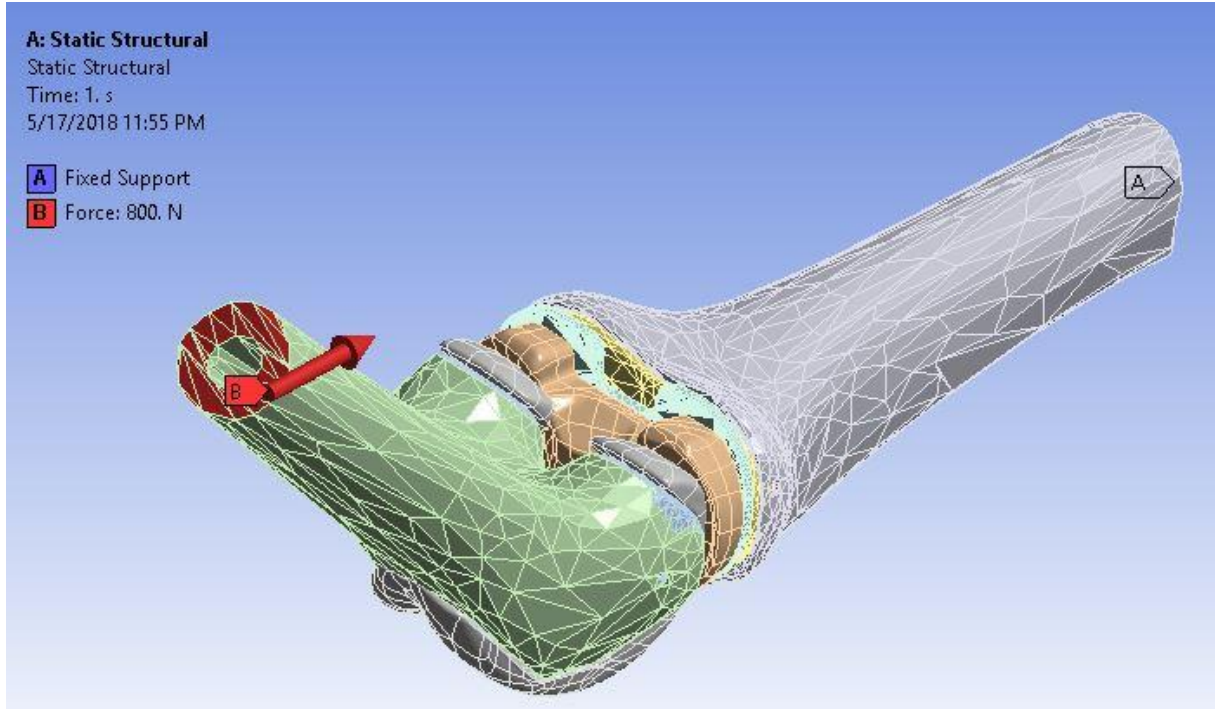
Bu analizde gereken malzeme atamasının yapılabilmesi için malzemenin doğru özelliklerinin seçilmesi ve doğru girilmesi gerekmektedir. Kullanılan malzeme özellikleri Çizelge 1. ile verilmiştir (Anonim, 2015a).

Çizelge 1. Malzeme özellikleri

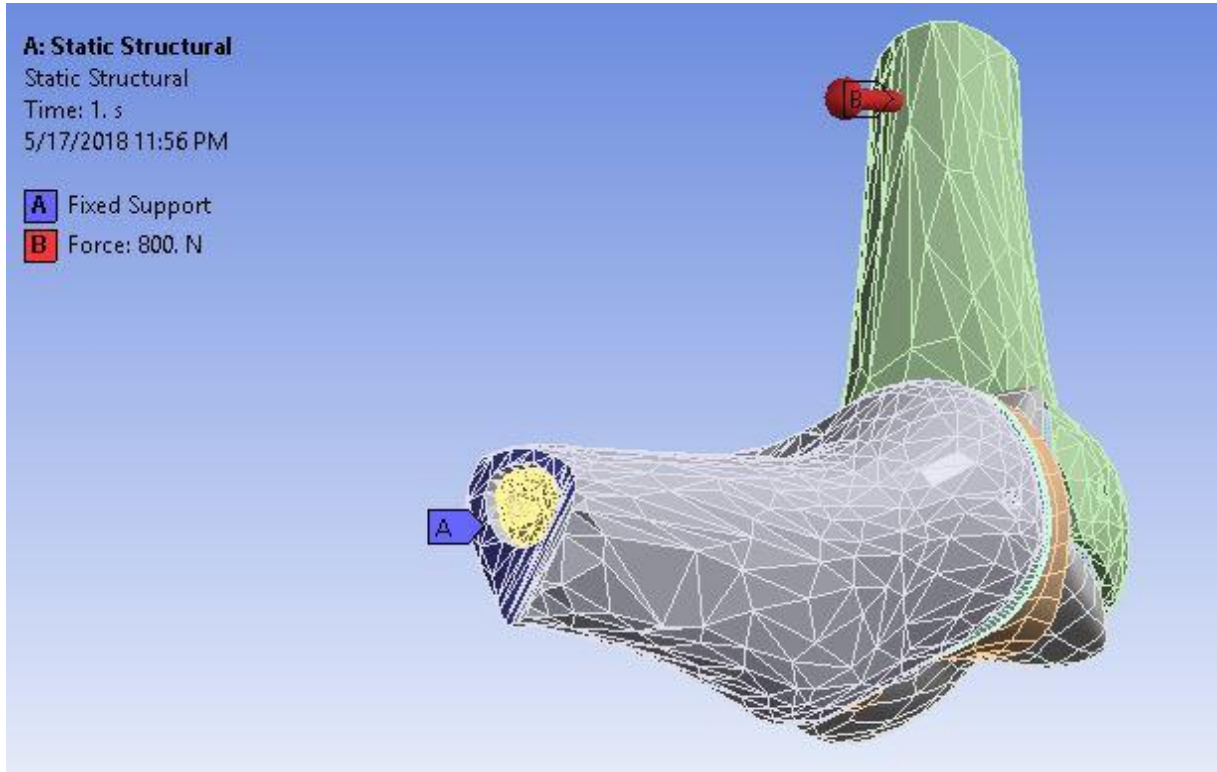
	Elastisite (MPa)	Modülü	Poisson oranı (ν)	Yoğunluk (kg/m ³)
Kortikal Kemik	17200		0.3	185
Trabeküler Kemik	90		0.3	232
Ti-6Al-4V	96000		0.36	4620

Femur ve tibia kemiğinde bulunan kortikal ve trabeküler tabakaların malzeme atamaları ve bağlantı bölgeleri gerçeğe en yakın sonuçları verecek şekilde oluşturulmuştur (Lei ve ark., 2014).

Yürüme sırasında femurdan tibiaya doğru vücudun bütün ağırlığı dikkate alınarak 800 N'luk insan vücudundan zemine (Z yönünde) kuvvet etki ettirilmiştir. Tibia ise sabit kabul edilerek sabit mesnet seçilmiştir (Zhang ve Roberts, 2000).



Şekil 17. Femurdan etkiyen kuvvet.



Şekil 18. Tibiadaki sabit mesnet.

3. Bulgular

Mesh ataması ve ayarları, Workbench' in içinde yapılmıştır ve değerler program içinde okunduğu gibi aşağıda Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Montaj modelinde oluşturulan mesh istatistiği

	Eleman Sayısı	Düğüm Sayısı
Kortikal femur	13703	25323
Trabeküler femur	86499	146130
Femur implant	4219	8112
İnsert	4169	7429
Kortikal tibia	21136	37058
Trabeküler tibia	34682	59028
Tibia implant	96982	157060

Aynı zamanda Çizelge 3'de verilen çarpıklık değerleri de program içinde okunan değerlerdir. Ortalama çarpıklığın < 0.5 olması, mesh yapısının ve buna bağlı çarpıklığın uygun olduğunu ve yapılacak/yapılmış analizin hata oranının en az olacağını ifade eder. Yapılan dosya dönüşümlerine, meshleme işlemlerine, ihmellere ve kabullere göre çarpıklık değerinin olması gerekenden az çıkması ($0.42 < 0.5$) yapılan işlemlerin karmaşık olmasına rağmen ne kadar doğru adımlar atıldığını göstermektedir (Anonim, 2015b).

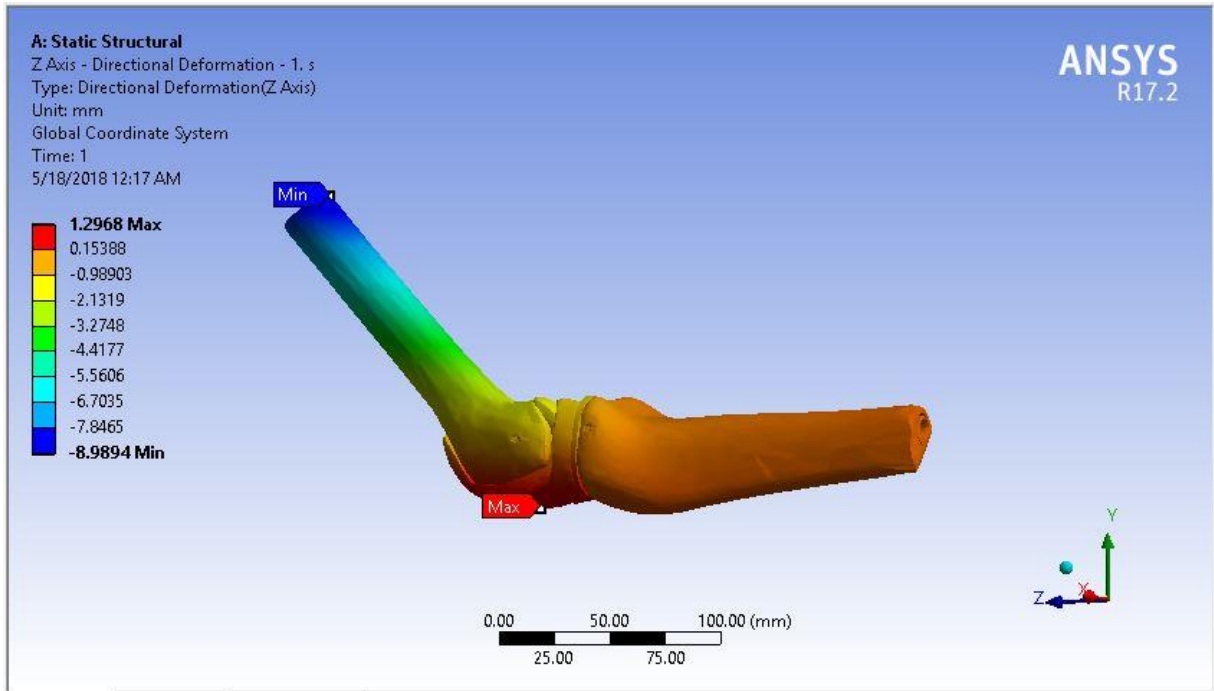
Çizelge 3. Tanımlı mesh için çarpıklık ve eleman kalitesi

	Minimum	Standart Sapma	Ortalama	Maksimum
Çarpıklık	0.0029074	0.26153	0.42	1
Eleman Kalitesi	0.00027485	0.24511	0.68	1

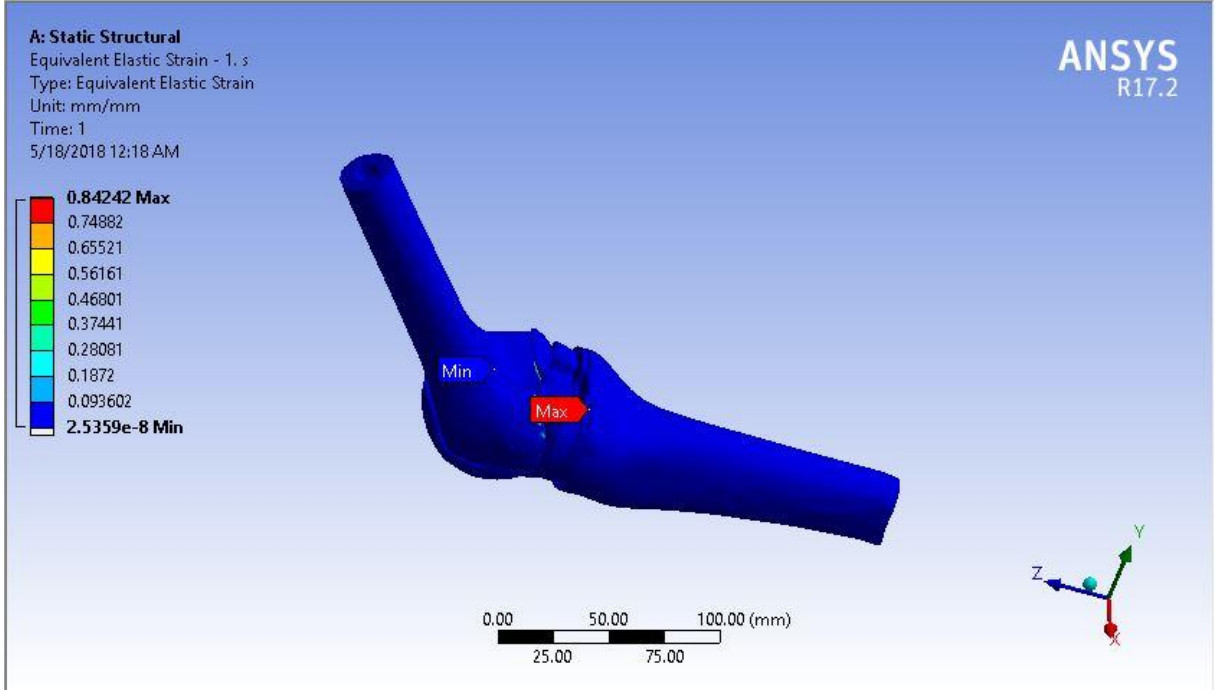
Projede model oluşturma işlemi için sırasıyla 3D Slicer, Autodesk Meshmixer, Solidworks ve ANSYS Workbench programları kullanılmış dolayısıyla oluşan sonlu elemanlar modelinde gerçek modelden biraz uzaklaşmıştır. Bu işlemlerin sonucu olarak model, tamamen bedava ve açık kaynaklı programlar ile üretilmiş ve aynı zamanda alışılmadık standart yöntemlere bir alternatif sunulmuştur.

Bu bilgilere ek olarak eleman kalitesinin ortalamasının üzerinde olması ($0.68 > 0.5$) yapılan mesh iyileştirme ve mesh ataması işlemlerinin doğru olduğunu ifade eder. Elde edilen sonuçların doğru değerlere yakınlığını gösterir. Eleman kalitesini maksimum değer olan 1'e yaklaştırarak detaylıca analizler yapılabilmesi ve gerçeğe daha da yakın sonuçlar elde edebilmesi mümkündür. Bunun için daha iyi mesh kalitesi adına mesh ayarlarında değişiklikler yapılması gerekeceğinden analiz sonucunun süresi artacaktır. Analiz sonuçlarına kısa sürede ulaşılmak istenildiği durumlar için genellikle istenmeyen bir durumdur (Zachariah ve Sanders, 2000).

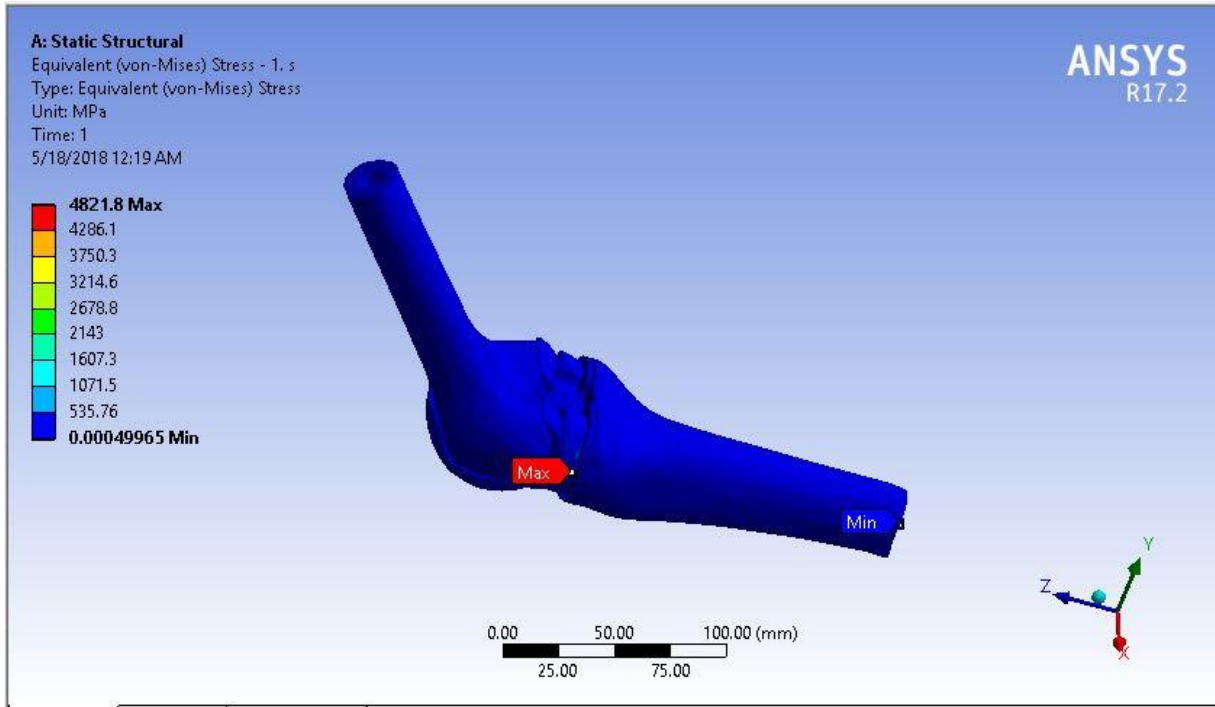
Analiz sonunda modelin ve her bir parçanın toplam deformasyonu, elastik gerilmeleri ve Von - Mises gerilmeleri hesaplatılmış ve Şekil 19-21 serisinde gösterilmiştir.



Şekil 19. Statik analiz sonucu toplam deformasyon.



Şekil 20. Statik analiz sonucu toplam elastik gerilme.



Şekil 21. Statik analiz sonucu toplam Von – Mises gerilmeleri.

Şekil 21’de elde edilen değerlerin fazla olmasının başlıca sebebi; kemiklerin katı modeli oluşturulurken tomografi görüntüsünün 400 adet ile sınırlandırılmış olmasıdır. Görüntü sayısının artırılması ile elde edilecek kemiğin katı modeli gerçeğe çok daha yakın olacaktır ancak daha fazla görüntü işlenmesi, vücudun daha fazla radyasyona maruz kalmasına ve bu radyasyona bağlı hastalık oluşumuna karşılık gelmektedir. Kemiklerin katı model montajı sırasında yaklaştırma modelinin uygulanması, 45 derecelik montajla analiz yaptırılmasında normal ve kayma gerilmelerinin beraber ve

maksimum olduğu durum söz konusu olduğundan, sonuç olarak ortaya çıkan 0 – 4820 MPa değerleri yerine 100 – 500 MPa değerlerine yoğunlaşmak gerekmektedir. Bir insan kemiği en fazla 500 MPa gerilmeye karşı koyabilir, 500 MPa gerilmeden fazla durumlarda kemikte kırılmalar gerçekleşir (Anonim, 2015b).

Burada hem analizin çözümünde hem de montajın % 100 olarak tam benzetilememesinden ötürü kaynaklanan problemlerden dolayı ihmal edilecektir. Özel bir durum olan ‘İğne Ucu Etkisi’, yani alanın minimum ancak kuvvetin maksimum olduğu duruma benzer durum yaşanmıştır. Buradaki çözümlerde karşılaşılan durum, montajda yaklaştırma metodu ile yapıldığından sadece bahsedilmesi yeterli olacaktır. Aynı zamanda mesh yapısında ve/veya Solidworks katı modellerinde düzeltme yapıldığında, ANSYS Workbench programı hata verecek, meshleme yapılması ve bu analizin çözülmesi bir saatten fazla sürecektir. Bu da hata oranının artmasına sebep olmaktadır. Bu tip nedenlerden ötürü çözümler bu şekilde yorumlanmıştır.

Şekil 21’de görüldüğü üzere, analiz sonucunda toplamda ortalama 100 - 500 MPa arasında gerilme sonucuna ulaşılması gerekirken 4820 MPa değerlerine çıktığı görülmüştür.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada tomografi görüntülerinden oluşturulan diz implant modeli, yürüme hareketinin belirli bir anında yani statik durum için sonlu elemanlar analizi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4. ile sonlu elemanlar analizi için gerilme sonuçları verilmiştir. Model için öncesinde Meshmixer programında tahmin edilen senaryo, sonlu elemanlar analizinde doğrulanmış olup femur ile tibia arasında kalan bölgede gerilme değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4. Analiz sonucunda oluşan maksimum gerilme ve deformasyon değerleri

	Kortikal femur	Trabeküler femur	Femur implant	İnsert	Kortikal tibia	Trabeküler tibia	Tibia implant
Gerilme (MPa)	66.5	60	607*	1556*	66.5	60.7	4821*
Deformasyon (mm)	60	0.88	1.3	1.08	0.26	0.38	0.97

Çizelge 4’te bulunan * işaretli sonuçların yüksek çıkmasının sebepleri Şekil 21.’in altında detaylıca açıklanmıştır. Diz implant modeli ve diğer biyomekanik çalışmalarda oluşturulan model üzerinde son olarak yüzey oluşturma işlemi yapıldığında model üzerinde bulunan kusurlar ve bozukluklar giderilmiştir. Aynı zamanda bu işlem sayesinde model boyutları da düşürülerek işlem hızı arttırılmıştır. Bu yönteme alternatif oluşturması açısından yüzey oluşturulmamış, analizi gerçekleştirilen modelin boyut azaltma ve yüzey düzenleme işlemleri manuel olarak aynı anda gerçekleştirilmiştir. Programlar arası uygun dosya uzantısına geçişlerde ve yapılan hem teorik hem de pratik kabullerle elde edilen sonuçlara göre bu diz protezinin hastaya uygulanabilirliği konusunda bir sorun çıkmadığı görülmektedir (Anonim, 2015b).

Bu çalışmada;

- tomografi görüntülerinin işlenmesi,

- diz için hastaya uygun protez parçasının oluşturulması,
- homojen kabul edilen kemik yapısının, aslında kortikal ve trabeküler dokulu olması yani kemiğin yerine göre homojen yerine göre heterojen olması göz önünde bulundurularak,
- proteze; vücudun kıkırdak ve et dokusu dahil tepkime vermeyeceği şekilde uygun malzeme seçilmesi,
- diz kapağı bağlarının ve et dokusunun tepkime değerlerinin de ihmal edilmesi düşünüldüğünde,

makine mühendisinin her ne kadar ortopedi doktoru ile ortak çalışması mecburi olsa da, her hangi bir ortopedi doktoruna danışmasına ihtiyaç duymadan da diz protezinin hastaya olan uygunluğunu yorumlayabilmesi ve gösterebilmesi ayrı bir başarıdır. Ancak genel olarak klinik çalışmalarda hastaların hayatını etkileyecek durumlarda mutlaka bir ortopedi doktoru ile makine mühendisinin ortak çalışması mecburidir.

Bu çalışmada kullanılan 3D Slicer ve Autodesk Meshmixer programları tamamen açık kaynaklı olmakla birlikte bedelsizdir. Solidworks ve ANSYS Workbench programları ise öğrenci sürümü olup dosya boyutu, mesh elemanı ve düğüm sayısı sınırları olması sebebiyle yapılan montaj ve analiz işlemlerini sınırlamaktadır. Açık kaynaklı programlara göre daha profesyonel ve paralı programlar da mevcuttur. Hatta öyle ki, Anybody Modeling isimli lisanslı program ile Solidworks ve ANSYS Workbench programlarındaki montaj ve analiz işlemlerine gerek duymadan, hatta ve hatta et dokusunun ve bağ dokularının ihmal edilmesine gerek kalmadan daha detaylı sonuçları elde etmek mümkündür. Ancak, kullanılan bilgisayarın işlem hızı, ekran kartı kapasitesi vb. özellikleri yapılan ve yapılmak istenen montaj ve analiz işlemlerine etki etmektedir. Ortalama özelliklerdeki bir bilgisayar ile bu çalışmanın sonuçları yaklaşık 1 - 2 saat içerisinde elde edilebilirken, yüksek performanslı bir bilgisayar ile yaklaşık 10 - 15 dakika içerisinde bunu yapabilmek mümkün olacaktır.

Yaklaşık son 20 yıldır belki de biraz daha fazla süredir protez ve ortez çalışmaları geleneksel kalıp modellerden farklı olarak, tamamen hastaya özgü veriler elde edildikten sonra hastaya uygun şekilde kullanılacak protez/ortez yapılmaktadır. Verileri kullanılan hastanın bilgileri tamamen kişisel olduğundan karşılaştırma yapılacak güncel veri bulunması halinde bile doğru değildir. Ancak aynı hastanın birkaç yıl sonraki kendi kişisel verileri ile karşılaştırmak mümkün ve doğru olacaktır. En temel düzeyde, bu çalışmada hastaya uygulanması muhtemel protezin takılmasının uygunluğu kontrol edilmiştir. Sonuç itibari ile hastaya protez takılması doğrultusunda şahsımca yorumlanmıştır. Tam onay için doktor ve hasta ile birlikte tekrar yorumlanmalıdır. Bu bilgilere ek olarak, kişiye özgü protez ve ortez parçalarının üretimi ve uygulanmasının geleneksel kalıp modellere oranla avantajları vardır (Fukaya ve ark., 2018).

Femur ve tibia kemiklerinin iç kısımda, dış kabuğa oranla daha yumuşak bir yapı olduğu bilinmektedir. Modelleme yapılırken trabeküler kısmın eşik değerlerine göre femur ve tibia kemik modelleri iki ayrı kısım olarak modellenirse, analiz sonucunda alınan değerler daha gerçekçi ve doğru olacaktır.

Sonlu elemanlar analizinde analiz sonuçlarının gerçekliği, kullanılan eleman sayısı ile doğru orantılıdır. Ancak eleman sayısı arttırılırsa problem boyutları artar, dolayısıyla çözüm süresi uzamış olur. Bu yüzden optimum eleman sayısı için önceden araştırma yapılmalıdır. Sonlu elemanlar analizinde elde edilen değerleri azaltan bir diğer etmen ise malzeme özellikleridir.

Teşekkür

Gerek bu çalışmalarında gerek hayata bakış açımda bana büyük katkısı olan ve karşılaştığım sorunlarda beni destekleyen değerli hocam Prof. Dr. İrfan KAYMAZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca gerek duyduğumuz zamanlarda bizden yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Fahri MURAT ve ekip arkadaşlarımdan Bekir Özkan ve Ahmet Faruk Fırat' a teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

- Alkan, H. (2014). Sonlu elemanlar metodu ve mühendislik uygulamaları. <https://alkanhulya.wordpress.com/2014/03/07/sonlu-elemanlar-metodu-ve-muhendislik-uygulamaları/> Erişim tarihi: 01.04.2018
- Anonim. (2013). Biomechanics for everybody. <https://biomechanicsforeverybody.wordpress.com/tag/knee/>. Erişim tarihi: 02.04.2018
- Anonim. (2015a). Explanation of Jacobian Ratio in ANSYS. <https://mechanicalbase.com/explanation-of-jacobian-ratio-in-ansys-meshing/>. Erişim tarihi: 05.04.2018
- Anonim. (2015b). Looking to Element Quality in ANSYS. <https://mechanicalbase.com/looking-to-element-quality-in-ansys-meshingillustrated-expression/>. Erişim tarihi: 07.04.2018
- Anonim. (2016a). Ön çapraz bağ yaralanması. <http://bezmialemdragoshastanesi.com/tr/Sayfalar/ortopedi/on-capraz-bag-yaralanmasi.aspx>. Erişim tarihi: 08.04.2018
- Anonim. (2016b). 3B Model Oluşturma Teknikleri. <https://forums.autodesk.com/t5/3ds-max-maya-turkce/3b-model-olusturma-teknikleri/td-p/6264360>. Erişim tarihi: 09.04.2018
- Anonim. (2016c). ACL rehab – thinking beyond typical protocols. <https://postcompetitiveinsight.com/2016/02/acl-rehab-thinking-beyond-typical-protocols.html>. Erişim tarihi: 10.04.2018
- Anonim. (2016d). Femur anatomy and attachments. <https://boneandspine.com/femur-anatomy-and-attachments/>. Erişim tarihi: 15.04.2018
- Anonim. (2017). Kalça kireçlenmesi. <https://www.drmcevdetavkan.com/kalca-kirecrlenmesi>. Erişim tarihi: 20.04.2018
- Anonim. (2018a). Anatomical Planes. <https://teachmeanatomy.info/the-basics/anatomical-terminology/planes/> Erişim tarihi: 21.04.2018
- Anonim. (2018b). Anatomide hareket terimleri. https://tr.wikipedia.org/wiki/Anatomide_hareket_terimleri Erişim tarihi: 23.04.2018
- Anonim. (2018c). Femur bone structure. <https://www.vectorstock.com/royalty-free-vector/femur-bone-structure-vector-19944594>, Erişim tarihi: 24.04.2018
- Anonim. (2018d). Kinematics. <https://en.wikipedia.org/wiki/Kinematics>. Erişim tarihi: 26.04.2018
- Morrey, B., & Berry, D. (2011). *Joint Replacement Arthroplasty Basic Science, Hip, Knee and Ankle*
- McCarthy, J. C., Noble, P. C., & Richard, N. V. (2017). *Hip Joint Restoration*.
- Grosel, M., Gfoehler, M., Peham, C. (2009). Alternative solution of virtual biomodeling based on CT-scans, *Journal of Mibomechanics*. *Journal of Biomechanics*, doi:10.1016/j.biomech.2009.05.007
- Öncen, H. (2016). Ossa Crucis (Tibia - fibula). <https://aduvetfak.wordpress.com/2016/12/26/ossa-cruris-tibia-fibula/>. Erişim tarihi: 02.05.2018
- Rony I., Kingma, I., de Boode, V., Faber, G. S., & van Dieën, J. H. (2020). Angular velocity, moment, and power analysis of the ankle, knee, and hip joints in the goalkeeper's diving save in football. *Frontiers in Sports and Active Living*, 2(13), 1-9. doi:10.3389/fspor.2020.00013
- Lei, S., Anderson, D. D., Brown, T. D., & Frank, M. (2014). A method to represent heterogenous materials for rapid prototyping: The Matroyshka Approach. *Rapid Prototyping Journal*, 20(5), 390-402. doi:10.1108/RPJ-10-2012-0095

- Takashi Fukaya, Wataru Nakano, Hirotaka Mutsuzaki, & Koichi Mori (2018). Smoothness of the knee joint movement during the stance phase in patients with severe knee osteoarthritis. *Asia-Pacific Journal of Sports Medicine*, doi:10.1016/j.asmart.2018.08.002
- Xiahong Jia, Ming Zhang, & Winson C. C. Lee (2003). Load transfer mechanics between trans-tibial prosthetic socket and residual limb – Dynamic effects. *Journal of Biomechanics*, 31(9):1371-1377. doi:10.1016/j.biomech.2003.12.024
- Zachariah, S.G., & Sanders, J.E., (2000). Finite element estimates of interface stress in the trans-tibial prosthesis using gap elements are different from those using automated contact. *Journal of Biomechanics*, 33, 895-899. doi:10.1016/S0021-9290(00)00022-1
- Zhang, M., & Roberts, V.C., (2000). Comparison of computational analysis with clinical measurement of stresses on below-knee residual limb in a prosthetic socket. *Medical Engineering and Physics*, 22, 607-612. doi:10.1016/s1350-4533(00)00079-5



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Ti/ p-Si Schottky Diyot Parametrelerinin Belirlenmesi için I – V Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Hatice ASIL UĞURLU*¹

¹ Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Isparta OSB MYO, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 32200, Isparta, Türkiye

Hatice ASIL UĞURLU, ORCID No: 0000-0002-1114-3627

*Sorumlu yazar e-posta: haticeasil@isparta.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 16.01.2022
Kabul: 15.04.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1058643

Anahtar Kelimeler

Schottky diyot,
Engel yüksekliği,
Norde fonksiyonu,
Cheung- Cheung
fonksiyonları,
I-V yöntem,
Sıcaklık bağımlılık

Öz: Ti/p-Si Schottky diyotun elektriksel özellikleri 80 K- 300 K sıcaklık aralığında ve 20 K'lik adımlarla sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. İdealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_b) ve seri direnç (R_s) gibi temel diyot parametreleri akım-gerilim (I-V) karakteristiği özelliklerinden faydalanarak geleneksel I-V yöntemi, Norde yöntemi ve Cheung fonksiyonlarından hesaplanmıştır. 300 K sıcaklığında engel yüksekliği değerleri I-V, Cheung ve Norde yöntemlerinden sırasıyla 0.738 eV, 0.658 eV ve 0.782 eV olarak bulunmuştur. İdealite faktörü ise I-V yöntemde 1.43 (300 K) ve Cheung yönteminde 3.33 (300 K) olarak hesaplanmıştır. 80 K- 300 K sıcaklık aralığında farklı yöntemlerden hesaplanan parametrelerin değerleri birbiriyle kıyaslanmıştır. Artan sıcaklık ile idealite faktörünün azalması ve engel yüksekliğinin artması, diyot parametrelerinin sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir.

Comparison of I – V Methods for Determination of Ti/ p-Si Schottky Diode Parameters

Article Info

Received: 16.01.2022
Accepted: 15.04.2022
Online April 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1058643

Keywords

Schottky diode,
Barrier height,
Norde function,
Cheung-Cheung functions,
I-V method,
Temperature dependence

Abstract: The electrical properties of the Ti/p-Si Schottky diode were investigated as a function of temperature within the temperature interval of 80 K-300 K and in 20 K steps. Fundamental diode parameters such as ideality factor (n), barrier height (Φ_b) and series resistance (R_s) were calculated making use of the conventional I-V method, the Norde method and Cheung functions by utilizing the current-voltage (I-V) characteristics. The barrier height values at 300 K temperature were found to be 0.738 eV, 0.658 eV and 0.782 eV from I-V, Cheung and Norde methods, respectively. The ideality factor was calculated as 1.43 (300 K) in the I-V method and 3.33 (300 K) in the Cheung method. The values of the parameters calculated from different methods in the temperature range of 80 K- 300 K were compared with each other. The decrease in ideality factor and increase in barrier height with increasing temperature show that diode parameters are strongly dependent on temperature.

1. Giriş

Metal-yarıiletken (MS) Schottky diyotlar entegre cihaz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Schottky diyotlar elektronik ve optoelektronik uygulamalarda (foto dedektör, güneş pilleri, transistör, gaz sensörü, anahtarlama devreleri) yaygın olarak kullanılırlar (Rhoderick & Williams, 1988; Aydın ve ark., 2008). Schottky diyotları içeren elektronik devrelerin analizi ve tasarımı için diyot parametreleri hakkında bilgi sahibi olmak çok önemlidir. Bu yüzden MS Schottky diyotlar üzerinde sürekli olarak deneysel ve teorik çalışmalar yapılmaktadır. Schottky diyotun elektriksel davranışı idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_b), seri direnç (R_s) ve doyma akımı (I_o) gibi parametreler yardımıyla incelenmektedir. Sadece oda sıcaklığında Schottky diyotların akım-gerilim ($I - V$) özelliklerinin analizi, MS arayüzündeki engel oluşumunun doğası veya iletim süreçleri hakkında ayrıntılı bilgi vermez. Bu nedenle engel ve iletim mekanizmasının doğasını anlamak için MS kontakların geniş bir sıcaklık aralığında diyot parametrelerinin belirlenmesi gereklidir. Bu parametreleri belirlemek için ileri beslem akım-gerilim ($I - V$) verileri kullanılarak termoionik emisyon teorisine dayalı birçok yöntem geliştirilmiştir (Norde, 1979; Cheung & Cheung, 1986; Rhoderick & Williams, 1988). Bu yöntemlerden en yaygın olanı geleneksel I-V yöntemidir (Rhoderick & Williams, 1988) ve bu yöntemde $\ln I$ 'ya karşılık V eğrisinin lineer bölgesinin eğimi kullanılarak diyot parametreleri bulunur. Yüksek seri direnç nedeniyle $\ln I - V$ grafiği dar bir lineer bölgeye sahip olur ve bu durum yöntemi güvenilir hale getirir (Norde, 1979). Norde'nin geliştirdiği yöntemle engel yüksekliği ve seri direncin güvenilir değerleri belirlenebilir. Norde yöntemi (Norde, 1979) $\ln I - V$ eğrisindeki tüm verilere uygulanır ve eğriden bulunan minimum değerler dikkate alınarak diyot parametreleri hesaplanır. Ancak bu yöntem, ideal Schottky diyot parametrelerini belirlemek için uygundur, ideal olmayan Schottky diyotları için, Norde'nin yöntemi Bohlin tarafından genelleştirilmiştir (Aldemir ve ark., 2017). Diğer bir yöntem olan Cheung yöntemi ise, ileri beslem $\ln I - V$ eğrisinin aşağı doğru eğrilik bölgesindeki verilere veya lineer bölgeye uygulanır ve Cheung fonksiyonları ile diyot parametreleri bulunabilir. (Cheung & Cheung, 1986).

Çetin ve ark. (2004) Ti/p-Si Schottky diyotları üretip bu diyotların Gaussian dağılımıyla engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç değerlerini araştırmışlardır. MS Ti/p-Si ve MIS Ti/p-Si Schottky diyotların elektriksel parametreleri karşılaştırılmalı olarak da başka bir çalışmada incelenmiştir (Çetin ve ark., 2005). Literatürde Ti /p-Si Schottky diyotlarına tavlamanın etkisini ele alan çalışmalarda mevcuttur (Liauh ve ark., 1993; Asıl ve ark., 2021). Chattopadhyay ve ark. (1997) Si üzerine Ti metali buharlaştırarak Schottky diyot üretmişler ve bu diyotun 200 K-300 K aralığında idealite faktörü ve engel yüksekliği değerlerini incelemişlerdir.

Bu çalışmada, Ti / p-Si Schottky diyotlarının ileri beslem $I - V$ ölçümleri, 80–300 K gibi geniş bir sıcaklık aralığında alınmıştır. Alınan $I - V$ ölçüm sonuçları kullanılarak diyotlar için önemli olan idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç parametreleri farklı yöntemler yardımıyla hesaplanmıştır. Farklı yöntemlerle elde edilen parametrelerin sıcaklığa bağımlılığı hakkında bilgiler sunulmakta ve yöntemler arasındaki uyumluluk ve tutarsızlıklar açıklanmaya çalışılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Ti / p-Si Schottky diyotu, (100) yönelimine ve 5-10 Ω cm öz dirence sahip p-tipi Si yarıiletken malzeme kullanılarak üretilmiştir. Diyot yapılmadan önce yarıiletken malzeme yüzeyindeki organik ve inorganik kirliliklerden temizlemek için; $NH_4 + H_2O_2 + 6H_2O$ çözeltisinde 10 dakika kaynatma ve ardından $HCl + H_2O_2 + 6H_2O$ çözeltisinde 10 dakika kaynatma işlemleri yapılmıştır. Yüzeyde oluşan oksit tabakasını yok etmek için de $HF : H_2O (1:10)$ çözeltisine ve son olarak da deiyonize suya 30 saniye boyunca daldırılmıştır. Daha sonra azot gazı ile kurutma işlemi yapılmıştır. p-Si yarıiletkeni yüzeyine omik kontak oluşturmak için Al metali buharlaştırılmıştır. Yarı iletken üzerinde oluşan omik kontak kalınlığı yaklaşık 1500 Å'dir. Buharlaştırma işleminden sonra 570 °C'de 3 dakika süresince ve N_2 gazı ortamında tavlama işlemi uygulanmıştır. Schottky kontak oluşturmak için Si yarıiletkeni yüzeyine Ti metali buharlaştırılmıştır ve oluşturulan diyotlar 1.0 mm çapında ve yaklaşık 1500 Å kalınlığındadır. Bütün buharlaştırma işlemleri yaklaşık 10^{-6} Torr basınç altında vakum kaplama ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Akım-Gerilim karakteristiği, karanlık ortamda 20 K' lik adımlarla 80-300 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Sıcaklığa bağlı I-V ölçümleri sıcaklık kontrollü Leybold Heraeus kapalı-devre helyum kriyostat ve Keithley 487 Picoammeter/Voltage kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.1. I-V Yöntem

Schottky kontaklarda akım iletimi çoğunluk taşıyıcılardan kaynaklanmaktadır ve arayüzey engeli üzerindeki termoiyonik emisyon ile tanımlanabilir. Doğru beslemede termoiyonik emisyon akımı ve doyma akımı ifadeleri Eşitlik (1) ve Eşitlik (2)'deki gibi yazılabilir (Rhoderick & Williams, 1988).

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad (1)$$

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{b0}}{kT}\right) \quad (2)$$

Burada; q elektronun yükü, k Boltzmann sabiti, T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık, A diyot alanı, A^* Richardson sabiti ve p-Si için $32 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ 'dir Φ_{b0} engel yüksekliği, n idealite faktörüdür. Schottky diyotun engel yüksekliğini belirlemek için I_0 değeri kullanılır ve I_0 değeri ln I-V grafiğinin doğru beslem kısmında $V=0$ da eksenini kestiği noktadan belirlenir. Eşitlik (2) tekrar yazılırsa,

$$\Phi_{b0} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (3)$$

engel yüksekliği ifadesi için Eşitlik (3) elde edilir. İdealite faktörü (n), ln I-V grafiğinin doğru beslem bölgesindeki lineer kısmının eğiminden bulunur ve Eşitlik (4) ifadesi ile verilir.

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d(\ln I)}\right) \quad (4)$$

2.2. Cheung yöntem (Cheung fonksiyonları)

Literatürdeki diyot parametrelerinin hesaplamak için kullanılan yöntemlerden bir diğeri ve en yaygın olanı Cheung yöntemidir (Cheung & Cheung, 1986). Cheung fonksiyonları şu şekilde açıklanabilir:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \quad (5)$$

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) \quad (6)$$

$$H(I) = IR_s + n\Phi_b \quad (7)$$

Eşitlik (5), yarı logaritmik doğru beslem I-V karakteristiğinin doğrusal olmayan kısmının verileri için düz bir çizgi verir. Bu nedenle, y eksenini kestiği noktadan idealite faktörü (n) ve grafiğin eğiminden de seri direnci (R_s) değerleri bulunur. $H(I)$ ve I grafiklerinin y eksenini kestiği noktadan engel yüksekliği ve eğiminden R_s değerleri belirlenir.

2.3. Norde yöntem

Norde (Norde, 1979) seri direnç ve engel yüksekliğini değerlerini belirlemek için alternatif bir yöntem önermiştir. Bu yöntemde Eşitlik (1)'i ve diyot üzerindeki voltajın $3kT/q$ 'dan büyük olduğu durumları dikkate alarak Norde fonksiyonları tanımlamıştır. Norde fonksiyonları (Norde, 1979; Bohlin, 1986) Eşitlik (8)'de verilmiştir.

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I(V)}{AA^*T^2}\right) \quad (8)$$

Burada $I(V)$, I - V eğrisinden elde edilen akım değerleridir, γ ideallik faktörü n 'den büyük olan ilk tam sayıdır. $F(V)$ ile V arasındaki grafikten, Schottky diyotunun Φ_b değeri Eşitlik (9)'daki ifadeden belirlenebilir.

$$\Phi_b = F(V_{min}) + \frac{V_{min}}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (9)$$

Burada $F(V_{min})$ değeri, $F(V)$ 'nin minimum değeridir ve bu değere karşılık gelen voltaj da V_{min} 'dir. Ayrıca, bir Schottky diyotunun R_s (seri direnci) ise Eşitlik (10) ifadesi kullanılarak belirlenir.

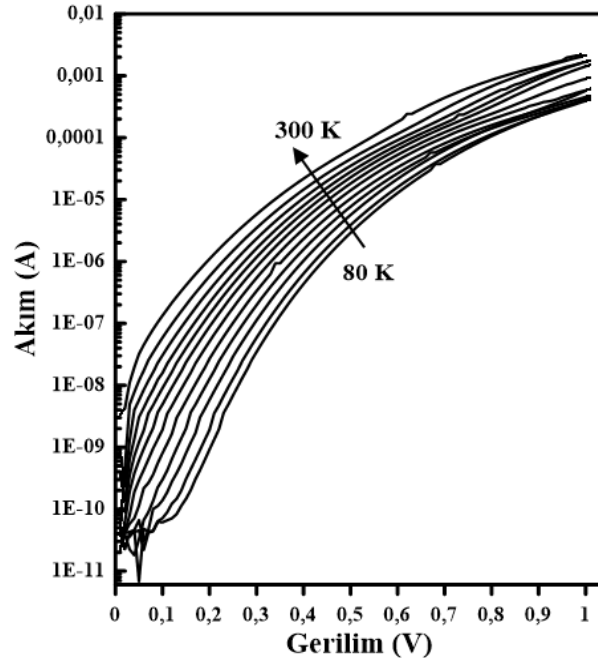
$$R_s = \frac{(\gamma-n)kT}{qI_{min}} \quad (10)$$

I_{min} ve V_{min} değerleri, $F(V)$ grafiğinin minimum noktasındaki ($F(V_{min})$) akım ve gerilim değerleridir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. I-V Yöntem

Ti/p-Si Schottky diyotun 20 K'lık adımlar ile 80-300 K sıcaklık aralığındaki doğru ve ters beslem akım-gerilim karakteristiği Şekil 1'de gösterilmiştir. Engel yüksekliğinin ve idealite faktörünün deneysel değerleri Eşitlik (2) ve (3) kullanılarak belirlenmiştir ve Çizelge 1'de hesaplanan değerler verilmiştir. İdealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri 300 K için 1.43 ve 0.738 eV, 80 K için ise 3.77 ve 0.267 eV olarak bulundu. İdealite faktörünün 1'den büyük olma sebepleri, arayüzey durumları, seri direnç, metal ve yarı iletken arasındaki ince arayüzey doğal oksit tabakasının varlığı ve metal-yarı iletken arayüzeyindeki engelin homojensizliği olarak ifade edilebilir (Aydoğan ve ark., 2009; Dere ve ark., 2020). Sıcaklığın artması ile idealite faktörü azalmış ve engel yüksekliği ise artmıştır. Bu hem idealite faktörünün hem de engel yüksekliğinin sıcaklığa kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. 80 K- 300 K sıcaklık aralığında Ti/p-Si Schottky diyotun yarı-logaritmik I-V karakteristiği.

Metal ve yarı iletken arayüzeyi boyunca akım iletimi, sıcaklıkla aktive olan bir süreç olduğundan, düşük sıcaklıklardaki taşıyıcılar, daha düşük engelleri aşabilir. Bu sebeple engel yüksekliği azaldıkça idealite faktörü artar. Eğer sıcaklık artarsa taşıyıcılar yeterli enerjiye sahip olur ve engeli aşan

taşıyıcı sayısı artar. Taşıyıcı sayısının artması engel yüksekliğinin artmasına neden olur ve böylece idealite faktörü de azalır (Gümüş ve ark., 2002; Çetin & Ayyıldız, 2005; Janardhanam ve ark., 2009; Asıl ve ark., 2013; Kumar ve ark., 2019). Düşük sıcaklıklarda engel yüksekliğinin azalmasının ve idealite faktörünün artmasının bir başka nedeni de arayüzey tabaka kalınlığının homojen olmaması ve düzensiz yük dağılımı olarak gösterilebilir (Aydoğan ve ark. 2005; Demircioğlu ve ark., 2011).

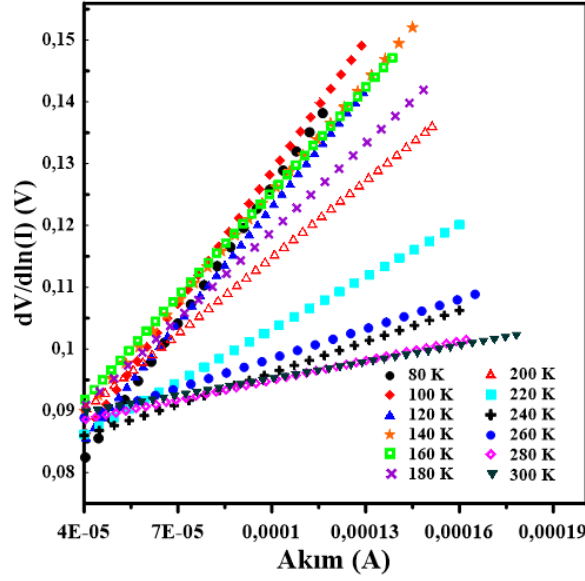
3.2. Cheung yöntem (Cheung fonksiyonları)

Şekil 1’deki yarı logaritmik I-V karakteristiğinin doğru beslem bölgesinde doğrusallıktan saptığı kısım, artan seri direnç etkisine bağlanabilir. Yarı iletkenler için akım iletimi önemlidir ve bunu etkileyen parametrelerden biri de seri dirençtir. Literatürde yarı iletkenlerin seri direncini hesaplamak için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı Cheung yöntemidir (Cheung & Cheung, 1986). Aynı zamanda Cheung yöntemi ile engel yüksekliği ve idealite faktörü de belirlenebilir.

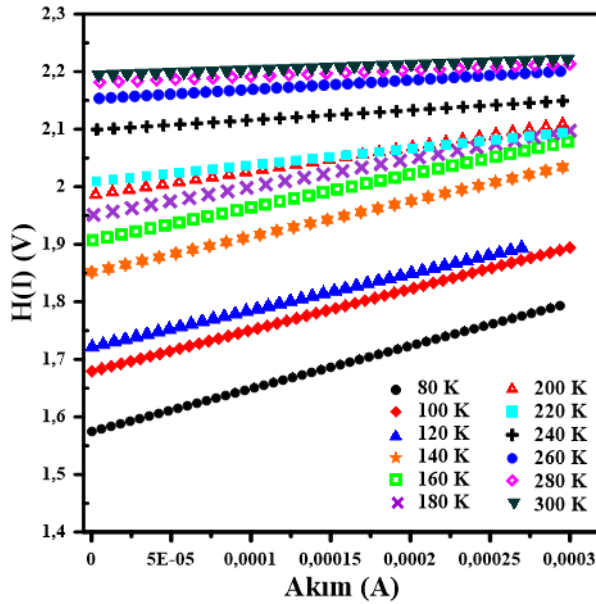
Çizelge 1. I-V karakteristiği kullanılarak farklı yöntemlerden elde edilen Ti/p-Si diyotun elektriksel parametreleri

Sıcaklık (K)	I-V Yöntem			Norde Yöntem		Cheung Yöntem			
	I_0 (A)	n	Φ_b (eV)	Φ_b (eV)	R_s (kohm)	dV/dlnI-I		H(I)-I	
						n	R_s (ohm)	Φ_b (eV)	R_s (ohm)
300	8.89E-09	1.43	0.738	0.782	16.17	3.33	89.83	0.658	93.22
280	4.16E-09	1.57	0.704	0.729	19.38	3.49	105.96	0.624	108.21
260	1.79E-09	1.59	0.669	0.699	23.5	3.68	160.12	0.585	162.92
240	7.14E-10	1.55	0.633	0.669	32.7	3.83	168.81	0.548	170.55
220	3.94E-10	1.69	0.588	0.623	43.54	3.95	282.99	0.508	289.03
200	1.45E-10	1.68	0.549	0.587	59.41	4.28	412.68	0.464	416.3
180	9.92E-11	2.04	0.497	0.532	68.3	4.62	472.6	0.421	490.07
160	2.43E-11	2.07	0.459	0.495	105.19	5.01	562.64	0.38	575.52
140	6.80E-12	2.19	0.412	0.459	127.08	5.48	592.22	0.337	617.74
120	3.43E-12	2.66	0.357	0.398	154.56	5.81	630.14	0.297	638.87
100	1.18E-12	3.15	0.304	0.344	193.91	6.68	711.14	0.251	716.92
80	4.49E-13	3.77	0.267	0.286	266.13	7.66	734.12	0.205	744.48

80 K- 300 K sıcaklık aralığında Ti / p-Si Schottky diyotu için Eşitlik (5) ve Eşitlik (7) ifadeleri kullanılarak yapılan hesaplamalara göre $dV/d(\ln I) - I$ ve $H(I) - I$ deneysel grafikleri Şekil 2 ve Şekil 3’te verilmiştir. Eşitlik (5), yarı logaritmik doğru beslem I-V karakteristiğinin doğrusal olmayan kısmının verileri için düz bir çizgi verir. Bu nedenle, y eksenini kestiği noktadan idealite faktörü (n) ve grafiğin eğiminden de seri direnci (R_s) değerleri bulunur. $H(I)$ ve I grafiklerinin y eksenini kestiği noktadan engel yüksekliği ve eğiminden R_s değerleri belirlenir. Cheung fonksiyonlarından hesaplanan parametrelerin değerleri Çizelge 1’de verilmiştir. $dV/d(\ln I)$ grafiğine göre seri direnç, 80 K’de 734.12 Ω olarak hesaplanırken, bu değer 300 K’da 89.83 Ω ’a düşmüştür. $H(I) - I$ grafiğine göre ise seri direnç 80 K sıcaklıkta 744.48 Ω ve 300 K sıcaklıkta 93.22 Ω olarak hesaplanmıştır. Cheung fonksiyonları kullanılarak bulunan n ve Φ_b değerleri 300 K sıcaklığında 3.33 ve 0.658 eV, 80 K için 7.66 ve 0.205 eV’tur.



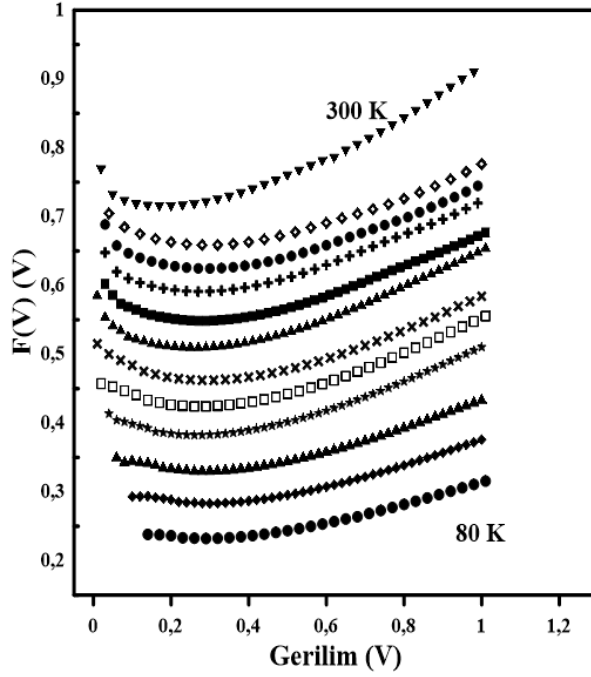
Şekil 2. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Ti/ p-Si Schottky diyotunun deneysel $dV/d(\ln I) - I$ grafikleri.



Şekil 3. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Ti/ p-Si Schottky diyotunun deneysel $H(I) - I$ grafikleri.

3.3. Norde yöntemi

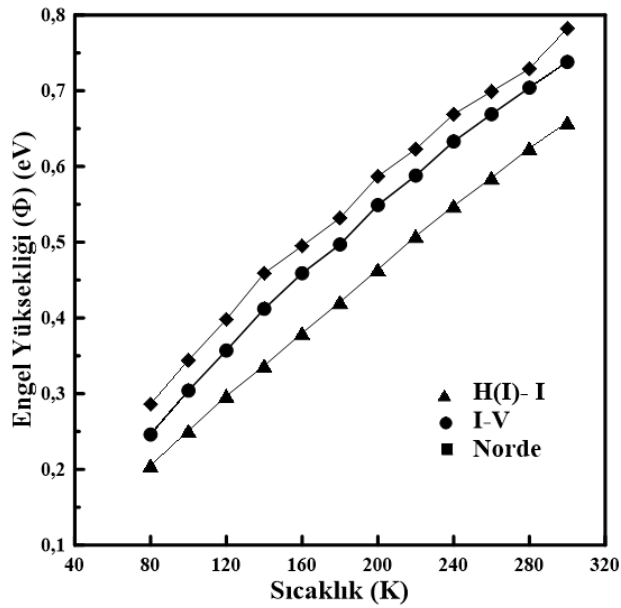
Farklı sıcaklıklardaki Ti / p-Si Schottky diyotu için $F(V)$ ile V 'nin grafiği Şekil 4'te gösterilmektedir. R_s ve Φ_b parametreleri belirlenirken I-V yöntemden elde edilen idealite faktörü değerleri kullanılmıştır. Norde yöntemine göre hesaplanan seri direnç değerleri Çizelge 1'de gösterilmektedir. Norde fonksiyonlarından elde edilen engel yüksekliği ve seri direnç değerleri, artan sıcaklıkla değişmiştir. $F(V) - V$ grafiklerinden engel yüksekliği ve seri direnç değerleri 300 K sıcaklığı için 0.738 eV ve 16.17 k Ω ve 80 K için ise 0.286 eV ve 266.13 k Ω olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 80 K- 300 K sıcaklık aralığında Ti/p-Si Schottky diyotunun $F(V)$ -V grafiği.

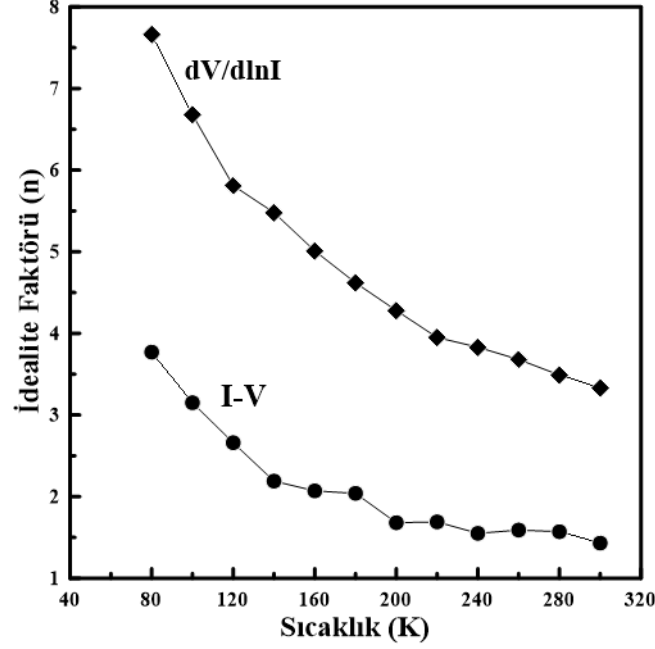
3.4. Yöntemlerin karşılaştırılması

Şekil 5'te farklı yöntemlerle elde edilen engel yüksekliklerinin sıcaklığa bağımlılığı gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, 3 yöntem kullanılarak hesaplanan engel yükseklikleri aynı sıcaklık bağımlılığını göstermektedir ve birbiriyle iyi uyum içindedir. Bununla birlikte, Cheung fonksiyonlarından hesaplanan Φ_b değerleri, I-V ve Norde yöntemleri kullanılarak elde edilenlerden daha küçüktür. I-V yönteminde, I-V eğrisinin doğrusal bölgesindeki verileri kullanılarak parametreler hesaplanır. Oysaki Norde yönteminde I-V karakteristik eğrisinin tümündeki veriler kullanılır. Cheung yönteminde Φ_b değerleri, I-V karakteristiğinin doğrusal olmayan bölgesinden alınan veriler kullanılarak elde edilir.

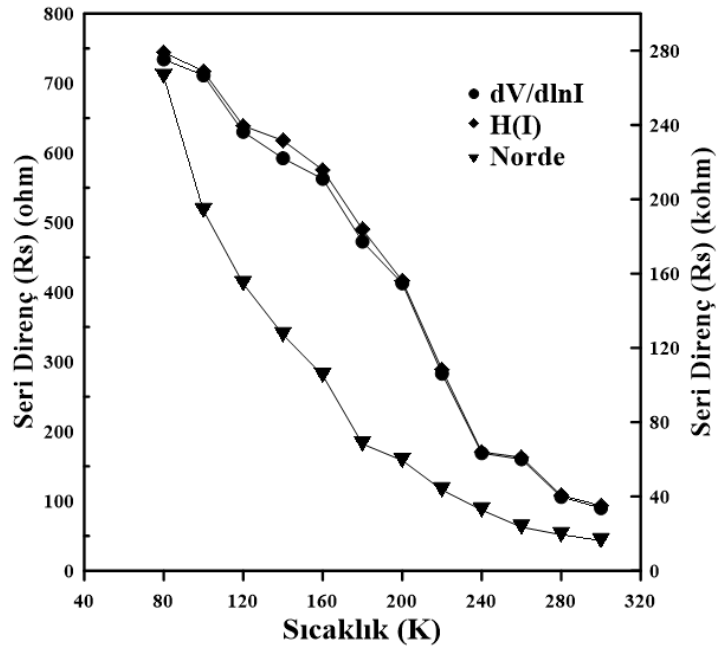


Şekil 5. 80 K- 300 K sıcaklık aralığında Ti/p-Si Schottky diyotunun hesaplanan engel yüksekliği değerleri.

Şekil 6’da $dV/d\ln I$ ve $\ln I-V$ grafiklerinden hesaplanan idealite faktörünün sıcaklıkla değişim grafiği verilmiştir. $dV/d\ln I$ grafiğinde hesaplanan idealite faktörü değeri ile daha önce $\ln I-V$ grafiğinden elde edilen değerler arasında çok fazla uyum yoktur. Bu, hesaplama tekniğindeki farklılıktan kaynaklanıyor olabilir. Her yöntem, $\ln I-V$ karakteristiğinin farklı bölgelerini kullandığından, Φ_b değerleri ve idealite faktörü değerleri arasında tutarsızlık oluşabilir.



Şekil 6. *p*-Si diyotunun *I-V* ve $dV/d(\ln I) - I$ yöntemleri ile hesaplanan idealite faktörünün sıcaklığa bağlı grafiği.



Şekil 7. *p*-Si diyotu için farklı yöntemlerden hesaplanan seri direncin sıcaklığa karşı grafikleri.

Çizelge 1’den açıkça görüldüğü gibi $dV/d\ln I - I$ ve $H(I) - I$ doğrularından elde edilen R_s değerleri hemen hemen birbirine yakın bulunmuştur. Bu durum Cheung fonksiyonlarının uyumluluğunu gösterir. Norde ve Cheung fonksiyonlarından elde edilen seri direnç değerleri birbirinden farklı bulunmuştur (Şekil 7). Çoğu durumda, Cheung ve Norde fonksiyonlarından elde edilen parametreler birbiriyle

uyumlu değildir. Genel olarak, Cheung fonksiyonlarından elde edilen değerler Norde yönteminden elde edilenlerden daha düşüktür. Çünkü Cheung fonksiyonları, yarı-logaritmik doğru beslem $I-V$ grafiğinin yalnızca doğrusal olmayan bölgesine (yüksek voltaj bölgesi) uygulanır, halbuki Norde fonksiyonları, eklemnin doğru beslem $I-V$ grafiğinin tümüne uygulanır (Asıl ve ark., 2021; Aydoğan ve ark., 2008; Demircioğlu ve ark., 2011).

Çizelge 1'den görülebileceği gibi, tüm yöntemlerde seri direnç değerleri artan sıcaklıkla azalmaktadır. Seri dirençteki düşüş, sıcaklık artışı ile idealite faktörünün azalmasına ve ayrıca daha yüksek sıcaklıklarda serbest taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına bağlanabilir (Chand & Kumar, 1996; Doğan & Elagoz, 2014; Oruç & Altındal, 2018). Düşük sıcaklıklardaki seri direncin yüksek değerleri, taşıyıcıların düşük sıcaklıklarda donmasına bağlanabilir (Göksu ve ark., 2010; Durmuş ve ark., 2018; Sehkar ve ark., 2020).

4. Sonuç

Ti/ p-Si diyotu 80-300 K sıcaklık aralığında $I-V$ ölçümleri kullanılarak karakterize edildi. Diyotun $I-V$ karakteristiği incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda doğrultma davranışı göstermektedir. İdealite faktörü (n), bariyer yüksekliği (Φ_b) ve seri direnç (R_s) değerleri gibi temel parametreler üç farklı yöntem (geleneksel $I-V$), Norde ve Cheung yöntemleri) kullanılarak belirlendi. Tüm yöntemler için, sıcaklıktaki artış ile engel yüksekliklerinin arttığı, idealite faktörünün ve seri direncin azaldığı hesaplanan sonuçlardan görülmektedir. Schottky engel yükseklikleri değerleri tüm yöntemlerde aynı sıcaklık bağımlılığına sahiptir. Cheung ve Norde fonksiyonlarından belirlenen R_s değerleri tutarsızlık sergilemektedir çünkü yöntemler $I-V$ karakteristiğinin farklı bölgelerine uygulanmaktadır. Ayrıca Norde yöntemi seçilen γ değerine bağlıdır ve SBD parametrelerinin değerlerinin büyük ölçüde kullanılan yöntemle bağlı olduğu görülmüştür.

Kaynakça

- Aldemir, D. A., Kökçe, A., & Özdemir, A. F. (2017). The comparison of the methods used for determining of Schottky diode parameters in a wide temperature range. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(6), 1286-1292. doi: 10.16984/saufenbilder.279996
- Asıl, H., Çınar, K., Gür, E., Coşkun, C., & Tüzemen, S. (2013). Temperature dependent current-voltage characteristics of electrodeposited p-ZnO/n-Si heterojunction. *International Journal of Physical Sciences*, 8(10), 371-379. doi: 10.5897/IJPS2013.3851
- Asıl Uğurlu, H., Çınar Demir, K., & Coşkun, C. (2021). The effect of thermal annealing on Ti/p-Si Schottky diodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 15343–15351. doi: 10.1007/s10854-021-06084-1
- Aydın, M. E., Güllü, Ö., & Yıldırım, N. (2008). Temperature dependence of current–voltage characteristics of Sn/p-Si Schottky contacts. *Physica B*, 403, 131–138. doi: 10.1016/j.physb.2007.08.089
- Aydoğan, Ş., Sağlam, M., & Türüt, A. (2005). On the barrier inhomogeneities of polyaniline/p-Si/Al structure at low temperature. *Applied Surface Science*, 250, 43–49. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.12.020
- Aydoğan, Ş., Sağlam, M., & Türüt, A. (2008). Some electrical properties of polyaniline/p-Si/Al structure at 300 K and 77 K temperatures. *Microelectronic Engineering*, 85, 278-283. doi: 10.1016/j.mee.2007.06.004
- Aydoğan, Ş., Çınar, K., Asıl, H., Coşkun, C., & Türüt, A. (2009). Electrical characterization of Au/n-ZnO Schottky contacts on n-Si. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 913-918. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.09.131
- Bohlin, K. E. (1986). Generalized Norde plot including determination of the ideality factor. *Journal of Applied Physics*, 60(3), 1223-1224. doi: 10.1063/1.337372
- Chand, S., & Kumar, J. (1996). Current transport in Pd₂Si/n-Si(100) Schottky barrier diodes at low temperatures. *Applied Physics A*, 63, 171-178. doi: 10.1007/BF01567646
- Chattopadhyay, S., Bera, L. K., Maharatna, K., Chakrabarti, S., Dhar, S., Ray, S. K., & Maiti, C. K. (1997). Schottky diode characteristics of Ti on strained-Si. *Solid-State Electronics*, 41 (12), 1891-1893. doi:10.1016/S0038-1101(97)00143-3

- Cheung, S. K., & Cheung, N. W. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49, 85-87. doi: 10.1063/1.97359
- Çetin, H., Şahin, B., Ayyıldız, E., & Türüt, A. (2004). The barrier-height inhomogeneity in identically prepared H-terminated Ti/p-Si Schottky barrier diodes. *Semiconductor Science and Technology*, 19, 1113-1116. doi:10.1088/0268-1242/19/9/007
- Çetin, H., Şahin, B., Ayyıldız, E., & Türüt, A. (2005). Ti/p-Si Schottky barrier diodes with interfacial layer prepared by thermal oxidation. *Physica B: Condensed Matter*, 364, 133-141. doi: 10.1016/j.physb.2005.04.001
- Çetin, H., & Ayyıldız, E. (2005). Temperature dependence of electrical parameters of the Au/n-InP Schottky barrier diodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20, 625–631. doi: 10.1088/0268-1242/20/6/025
- Dere, A., Tataroğlu, A., Abdullah, G. Al-Sehemi, Eren, H., Soylu, M., Ahmed, A. Al-Ghamdi., & Yakuphanoglu, F. (2020). A temperature sensor based on Al/p-Si/ CuCdO₂/Al diode for low temperature applications. *Journal of Electronic Materials*, 49, 2317–2325. doi: 10.1007/s11664-020-07989-z
- Demircioğlu, Ö., Karataş, Ş., Yıldırım, N., Bakkaloğlu, Ö. F., & Türüt, A. (2011). Temperature dependent current–voltage and capacitance–voltage characteristics of chromium Schottky contacts formed by electrodeposition technique on n-type Si. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6433–6439. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.082
- Demircioğlu, Ö., Karataş, Ş., Yıldırım, N., & Bakkaloğlu, Ö. F. (2011). Effects of temperature on series resistance determination of electrodeposited Cr/n-Si/Au–Sb Schottky structures. *Microelectronic Engineering*, 88, 2997–3002. doi: 10.1016/j.mee.2011.04.060
- Doğan, H., & Elagoz, S. (2014). Temperature-dependent electrical transport properties of (Au/Ni)/n-GaN Schottky barrier diodes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 63, 186-192. doi: 10.1016/j.physe.2014.04.019
- Durmuş, H., Kılıç, H. Ş., Gezgin, S. Y., & Karataş, Ş. (2018). Analysis of current-voltage-temperature and capacitance-voltage-temperature characteristics of Re/n-Si Schottky Contacts. *Silicon*, 10, 361–369. doi: 10.1007/s12633-016-9456-2
- Göksu, T., Yıldırım, N., Korkut, H., Özdemir, A. F., Türüt, A., & Kökçe, A. (2010). Barrier height temperature coefficient in ideal Ti/n-GaAs Schottky contacts. *Microelectronic Engineering*, 87, 1781–1784. doi: 10.1016/j.mee.2009.10.012
- Gümüş, A., Türüt, A., & Yalçın, N. (2002). Temperature dependent barrier characteristics of CrNiCo alloy Schottky contacts on n-type molecular-beam epitaxy GaAs. *Journal of Applied Physics*, 9 (1), 245-250. doi: 10.1063/1.1424054
- 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, 467-472. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.05.141
- Kumar, A., Kumar, A., Sharma, K. K., & Chand, S. (2019). Analysis of anomalous transport mechanism across the interface of Ag/p-Si Schottky diode in wide temperature range. *Superlattices and Microstructures*, 128, 373-381. doi: 10.1016/j.spmi.2019.02.014
- Liauh, H. R., Chen, M. C., Chen, J. F., Chen, L. J. (1993). Electrical and microstructural characteristics of Ti contacts on (001)Si. *Journal of Applied Physics*, 74, 2590, doi:10.1063/1.354672.
- Norde, H. (1979). A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of Applied Physics*, 50(7), 5052-5053. doi: 10.1063/1.325607
- Oruç, Ç., & Altındal, A. (2018). Comparative study of I–V methods to extract Au/FePc/p-Si Schottky barrier diode parameters. *Applied Physics A*, 124, 81. doi: 10.1007/s00339-017-1461-9
- Rhoderick, E. H., & Williams, R. H. (1988). *Metal-Semiconductor Contacts*. Second Edition, Clarendon Press, Oxford.
- Sehkar Reddy, P. R., Janardhanam, V., Shim, K. H., Reddy, V. R., Lee, S. N., Park, S. J., & Choi, C. J. (2020). Temperature-dependent Schottky barrier parameters of Ni/Au on n-type (001) -Ga₂O₃ Schottky barrier diode. *Vacuum*, 171, 109012. doi: 10.1016/j.vacuum.2019.109012



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

SO₂ Buharına Maruz Bırakılmış Bazı Doğal Taşların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Zehra Funda AKBULUT*¹

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye
Zehra Funda AKBULUT, ORCID No:0000-0002-7621-7607

*Sorumlu yazar e-posta: fundaakbulut@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 10.03.2022
Kabul: 15.04.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1085965

Anahtar Kelimeler

SO₂ gazı,
Doğal taşlar,
Parlaklık,
Pürüzlülük,
Renk

Öz: Doğal taşların dayanım ve estetik özellikleri piyasada tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden birisidir. Kaplama olarak kullanılan doğal taşlar zaman içerisinde çeşitli atmosferik etkilere maruz kalmakta ve bozulmaya uğramaktadır. Özellikle hava kirliliğinin fazla olduğu yerlerin havasında bulunan SO₂ ve NO₂ gibi gazlar doğal taş yüzeyinde önemli oranda hasara sebep olmaktadır. Bu çalışmada, asit yağmurlarının kaplama taşı olarak kullanılan bazı mermer, kireçtaşı, granit ve siyenitlerin yüzey özellikleri üzerinde meydana getirdiği değişiklikler araştırılmıştır. Bu amaçla iki farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmıştır. A çözeltisinin hazırlanmasında, 500 ml %5'lik H₂SO₄ ve 150 ml de iyonize su kullanılırken B çözeltisinin hazırlanmasında ise 150 ml %5'lik H₂SO₄ ve 500 ml deiyonize su kullanılmıştır. Doğal taşlar, hazırlanan asit çözelti buharında 21 gün boyunca bekletildikten sonra renk, parlaklık ve pürüzlülük özelliklerinde meydana gelen değişiklikler belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, asit buharı maruziyeti karşısında parlaklık ve renk değişiminden en fazla etkilenen numunenin MW olduğu ve en az etkilenen numunenin ise DB olduğu tespit edilmiştir. MW'nin diğer karbonatlı doğal taşlara kıyasla asit buharından daha fazla oranda etkilenmesinde; kristal tane boyutunun, içerisinde bulunan safsızlıkların ve renginin etkili olduğu belirlenmiştir. Buna ilave olarak, doğal taş çeşidi ve sülfürik asit konsantrasyon oranının da doğal taş yüzey özellikleri üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür.

Investigation of Surface Properties of Some Natural Stones Exposed to SO₂ Vapor

Article Info

Received: 10.03.2022
Accepted: 15.04.2022
Online April 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1085965

Keywords

SO₂ gas,
Natural stones,
Gloss,
Roughness,
Colour

Abstract: The strength and aesthetic properties of natural stones are among the most important reasons they are preferred in the market. Natural stones used as coatings are exposed to various atmospheric effects and deteriorate over time. Especially gases such as SO₂ and NO₂ in the air of places with high air pollution cause significant damage to the natural stone surface. This study investigated the changes caused by exposure to SO₂ vapor on the surface properties of some marble, limestone, granite, and syenite used as facing stones. For this purpose, two different concentration solutions were prepared. In the preparation of solution A, 500 ml of 5% H₂SO₄ and 150 ml of ionized water were used, while in solution B, 150 ml of 5% H₂SO₄ and 500 ml of deionized water were used. After the natural stones were kept in the prepared acid solution vapor for 21 days, the changes in the color, brightness, and roughness properties were determined. As a result of the study, it was determined that the sample that was most affected by the brightness and color change in the face of acid vapor exposure was MW. The least affected sample was DB. In the fact that MW is more affected by acid vapor than other carbonated natural stones, the crystal grain size, impurities, and color were adequate. In addition, it has been observed that the natural stone type and the sulfuric acid concentration ratio play an essential role in the natural stone surface properties.

1. Giriş

Doğal taşlar bina ve yapılarda yapısal ve dekoratif amaçlar için iç ve dış cephe kaplama malzemesi olarak antik çağlardan beri yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Doğal taşların dayanıklılık ve estetik görünüm özelliklerini kullanım ömürleri boyunca korumaları istenmektedir. Ancak yapılarda dış cephede kaplama malzemesi olarak kullanılan doğal taşlar zaman içinde su, nem, rüzgâr, sıcaklık, güneş ışınları ve hava kirliliği gibi atmosferden kaynaklı çeşitli etkilere maruz kalır ve bozulmaya uğrarlar (Emidio ve ark., 2014; Xu & Li, 2015; Sassoni ve ark., 2018; Murru ve ark., 2018; Paneiro ve ark., 2021;). Özellikle sanayinin ve trafiğin yoğun olduğu yerlerin havasında CO₂, SO₂, SO₃, NO₂ ve NH₃ gibi kirletici gazlar yüksek seviyede bulunmaktadır. Bu kirleticiler ıslak ve kuru biriktirme şeklinde doğal taş yüzeyinde çökerek taşın bozunmasına neden olurlar. Islak çökme, gazların yağmur bulutları içerisinde çözünerek yağış şeklinde yeryüzüne inmesi ve doğal taş yüzeyinde birikmesini içerirken kuru çökme ise gaz halindeki kirleticilerin veya partiküllerin rüzgâr ve yerçekimi ile kuru olarak doğal taş yüzeyinde birikmesi ile gerçekleşir. Islak çökme sürecinde, asidik özelliği artmış olan yağmur suları doğal taşların gözenek kanallarına nüfuz ederek doğal taşın yüzeyinin zaman içerisinde bozulmasına neden olur. Özellikle, mermerlerin ana bileşeni olan kalsit mineralleri yüksek çözünürlük özelliği nedeniyle bu bozunmadan çok daha fazla etkilenebilmektedir Mermerlerde çözünme kaynaklı hasarlar oluşabilmektedir. Mermerlerin atmosfer kaynaklı çözünmesine neden olan üç etken vardır. Birincisi saf yağmur kaynaklı çözünme, ikincisi; SO₂ gibi atmosferik kirleticilerin varlığından dolayı yağmur suyu pH'ın asidikleşmesinden kaynaklı çözünme ve sonuncusu ise SO₂ gibi gaz halindeki atmosferik kirleticilerin mermer yüzeyinde kuru birikimi sonucu çözünmedir. Havada bulunan SO₂ su ile birleşerek zayıf bir asit olan H₂SO₃'ü, SO₃ de H₂SO₄'ü meydana getirir. Meydana gelen bu asitler mermerlerdeki kalsit (CaCO₃) mineralleri ile kimyasal tepkimeye girerek suda çözünebilir CaSO₄ ve CaSO₄.2H₂O oluşumuna neden olur (Eyssautier-Chuine ve ark., 2016; Graziani ve ark., 2017; Aslanidou ve ark., 2018; Comite & Fermo 2018; Chiu ve ark., 2020; Huang ve ark., 2021; Sitzia ve ark., 2021;). Temiz yağmur suyunun pH değeri CO₂ 'in suda çözünmesi sebebiyle 5,7 dir. Asit yağmurlarının pH'ı ise endüstriyel hava emisyonlarından kaynaklanan sülfürik asit nitrik asit ve hidroklorik asit sebebiyle 2'nin altına kadar düşebilmektedir. Sonuç olarak mermerlerin maruz kaldığı suların asidikleşmesi ve pH'ın düşmesi kalsit minerallerinin çözünmesinin artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda ise doğal taşın yapısında bulunan doğal bağlayıcı çimento yok olarak taşın yüzeyinde pullanma, kabuk oluşumu ve dökülme gibi hasarlara neden olmaktadır (Rosso ve ark., 2016; Chiu ve ark., 2020).

Doğal taş yüzeyinde görülen kimyasal bozulmalar yüzey parlaklık, yüzey renk değişimi ve pürüzlülük özelliklerini etkileyerek taşın estetik açıdan ömrünün kısılmasına neden olabilir. Bu nedenle doğal taşlarda SO₂ maruziyetinin ne oranda gerçekleşeceğinin önceden bilinmesi amacıyla doğal taşlara laboratuvar ortamında yapay yaşlandırma testleri yapılır ve doğal taşların bozulmaları araştırılır. Bu konuda yapılan çalışmalar sayesinde asit yağmurlarının doğal taş özelliklerine olan etkileri önceden belirlenir ve doğal taş kullanım ömrü ve kullanım yeri seçiminde hem kullanıcılar hem de üreticiler için önemli katkılar sağlar.

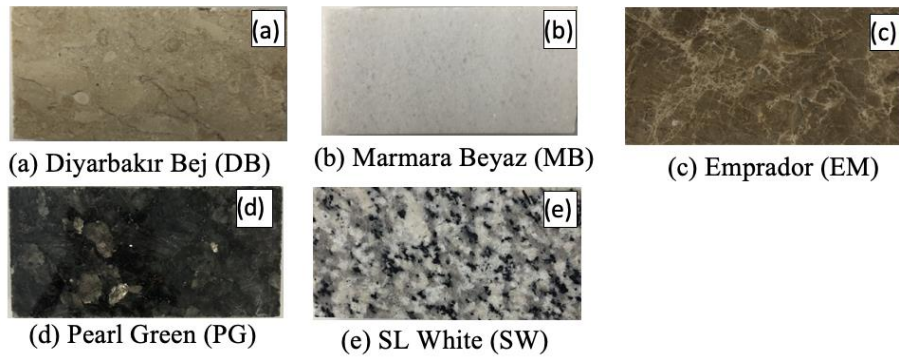
Literatürde birçok araştırmacı doğal taşların SO₂ buharına maruziyeti sonrası mekanik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri araştırmıştır (Böke ve ark., 1992; Tecer, 2005; Sarıcı & Özdemir, 2017). Ancak literatür çalışmaları incelendiğinde doğal taşların SO₂ maruziyeti sonrası parlaklık, pürüzlülük ve renk değişim özellikleri ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanılmıştır (Rosso ve ark., 2016; Gomes ve ark., 2018; Çetintaş, 2020). Rosso ve ark. (2016)' de yapmış oldukları çalışmada mermerlerin hızlandırılmış asidik ortamlara maruz bırakılmışlardır. Maruziyet sonrasında mermerlerin pürüzlülük, parlaklık, renk değişikliği ve güneş ışınları gibi optik özelliklerinde meydana gelen değişimleri belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda, özellikle mermer ve traverten gibi karbonat içeriği yüksek doğal taşlarda hava kirliliği etkisinin fazla olduğunu buna karşın granit gibi silis içeriği yüksek doğal taşlarda ise bu etkinin sınırlı düzeyde olduğunu belirtmişlerdir. Gomes ve ark. (2018)'de yaptıkları çalışmalarında, doğal taş kaplamada yaygın olarak kullanılan Roza porino isimli granitin SO₂ maruziyeti sonrası bozulma etkisini araştırmışlardır. Granitin SO₂ ile maruziyeti sonrasında yaptıkları Sem analizleri neticesinde granit örneklerinin mikro yapısında kalsiyum sülfat oluşumunu tespit etmişlerdir. Çetintaş & Akboğa (2020)'de bazı doğal taşların SO₂ maruziyeti sonrası pürüzlülük ve renk değişimlerini incelemiştir. Mermerlerin granitlere oranla daha fazla pürüzlülük değişimlerinin olduğunu tespit etmiştir. Frasca & Yamamoto (2006)'da yapmış oldukları çalışmada granitlere termal şok ve asit saldırısı gibi hızlandırılmış bozunma deneyleri uygulamışlar ve deney sonrası görsel özelliklerindeki

değişiklikleri araştırmışlardır. Çalışmalarında pH'ı 1.5-2 olan bir H₂SO₄ çözeltisine granitleri kısmi olarak daldırmışlardır. Deneyler sonunda, granit numunelerinin aside bağlı olarak renk değişimine uğradıklarını ve renk değişimine granitlerin içindeki koyu renkli minerallerin sebep olduğunu belirtmişlerdir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada, dünyada ve ülkemizde kaplama amacıyla yaygın olarak kullanılan 5 farklı renk ve dokuya sahip doğal taşın (fosilli kireçtaşı, mermer, dolomitik kireçtaşı, siyenit ve granit) SO₂ buharına maruziyeti sonrası yüzey özelliklerinde meydana gelen değişiklikler araştırılmıştır. Deneylerde 120x60x20 mm boyutlarında prizma numuneler kullanılmıştır. Doğal taş numunelerinin ticari isimleri ve görünüşleri Şekil 1(a-e)'de verilmiştir.

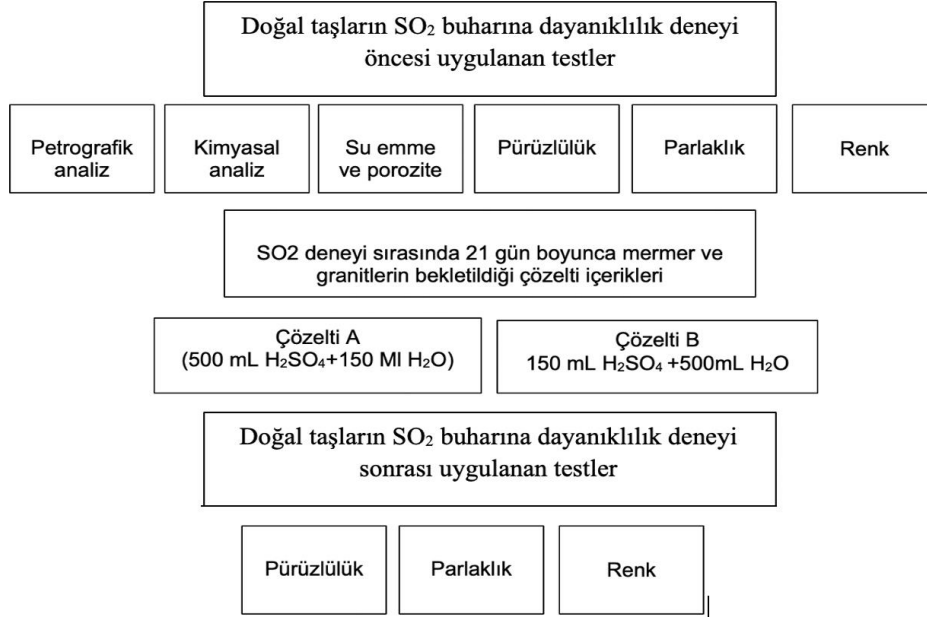


Şekil 1. Doğal taş numunelerinin ticari isimleri ve görünüşü.

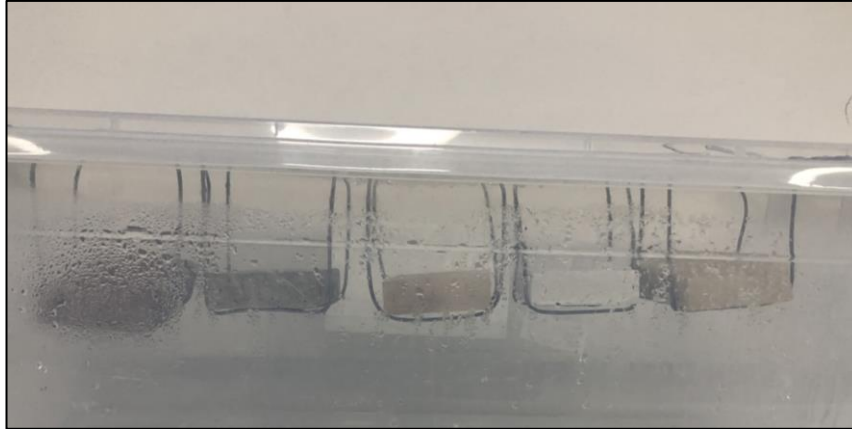
2.2. Yöntem

2.2.1. SO₂ buharına dayanıklılık analizi

Doğal taşların, SO₂ buharına dayanıklılık özelliklerini belirlemek amacıyla TS EN 13919 standardından yararlanılmıştır. (TS EN 13919,2004). SO₂ buharına dayanıklılık testlerinden önce tüm numunelerin kimyasal bileşimleri, petrografik analizleri, yoğunluk, su emme, porozite, pürüzlülük parlaklık ve renk değişim özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada, doğal taş numunelerin SO₂ buharına dayanıklılığını özelliğini belirlemek amacıyla iki farklı H₂SO₄ çözeltisi hazırlanmıştır. A çözeltisinin hazırlanmasında, 500 ml %5'lik H₂SO₄ çözeltisi ve 150 ml de iyonize su kullanılırken B çözeltisinin hazırlanmasında ise 150 ml %5'lik H₂SO₄ ve 500 ml deiyonize su çözeltisi kullanılmıştır. Numunelerin bir bölümü A asit çözeltisinin bulunduğu kaba ve diğer bölümü ise B asit çözeltisinin bulunduğu kaptaki mesnetler üzerine parlak yüzeyleri çözeltiliye bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Tüm numuneler kapağı kapalı şekilde 21 gün boyunca SO₂ buharına maruz bırakılmıştır. Deney sonunda, tüm numuneler deiyonize su ile yıkanmış ve sabit kütleye gelinceye kadar etüv içerisinde kurutulmuştur. Etüv kurusu numunelerin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Doğal taş numunelerinin sülfürik asit çözeltileri öncesi ve sonrasında uygulanan testler Şekil 2'de gösterilmiştir. Ayrıca, sülfürik asit deney düzeneği Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2. Sülfürik asit çözeltileri öncesi ve sonrasında uygulanan testler.



Şekil 3. Sülfürik asit test deney düzeneği.

2.2.2. Mineralojik analiz ve petrografik inceleme

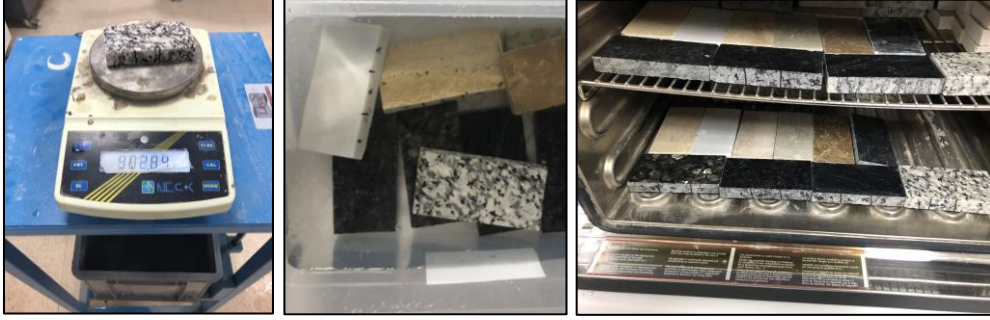
Çalışma kapsamında kullanılan doğal taşların mineralojik bileşimleri ve dokusal özelliklerini belirleyebilmek amacıyla numuneler üzerinde X-ışını kırınımı (XRD) analizi ve petrografik analiz gerçekleştirilmiştir. Doğal taş numunelerinin petrografik analizini yapmak üzere ilk olarak ince kesitler hazırlanmış ve ardından mermer ve granit numuneleri üzerinde polarizan mikroskop yardımıyla petrografik inceleme gerçekleştirilmiştir. Petrografik incelemeler sadece işlem görmemiş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiş olup, her bir doğal taşın ait mineral bileşimleri Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilmiştir.

2.2.3. Kimyasal analizler

Çalışmada kullanılan doğal taş numunelerinin kimyasal bileşimleri Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü laboratuvarındaki XRF cihazı (X-ışını floresans) yardımı ile belirlenmiştir.

2.2.4. Su emme ve gözeneklilik

Doğal taş numunelerinin kuru birim hacim ağırlık, su emme ve görünür porozite gibi özelliklerinin belirlenmesinde TS EN 1936 standardı kullanılmıştır (TS EN 1936, 2006). Bu ölçümlerin her biri için 3'er adet numune test edilmiş ve ortalama değerleri alınmıştır. Numunelerinin su emme ve gözeneklilik deneylerine ait görünüşler Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Su emme ve gözeneklilik deneylerine ait görünüşler.

2.2.5. Pürüzlülük ölçümleri

Doğal taş optik özelliklerini belirleme yöntemlerinden birisi de pürüzlülük ölçümüdür. Numunelerin pürüzlülük ölçümleri için her bir numune üzerinde 6 okuma yapılmıştır. Pürüzlülük parametre ölçümlerinde en sıklıkla kullanılan parametre Ra (ortalama pürüzlülük)'dir. Bu çalışma kapsamında da numunelerin ortalama pürüzlülük (Ra) ölçümü belirlenmiştir. Numunelerin pürüzlülük ölçümlerine ait görünüm Şekil 5a'te verilmiştir.

2.2.6. Parlaklık ölçümleri

Parlaklık ölçümleri için PCE marka bir dijital parlaklık ölçer kullanılmıştır (Şekil.5b). "1 Parlaklık Birimi (1 Gloss Unit)" değeri üzerinden ölçümler yapılmıştır. Ölçümler her numunenin dört köşe noktası üzerinde gerçekleştirilmiş ve çalışmada 60° ölçüm açısı kullanılmıştır.

2.2.7. Renk ölçümleri

Doğal taşların ticari olarak satış koşullarını etkileyen parametrelerden birisi de renk ölçümüdür. Doğal taşlar renk ve desen özelliklerine göre ticari olarak adlandırılarak doğal taş pazarına sunulmaktadır. Doğal taşlar çeşitli minerallerin birleşmesinden meydana gelmişlerdir ve bünyelerinde çeşitli safsızlıklar bulunmaktadır. Bu safsızlıklar nedeniyle mermer ve granitlerde farklı renkler ölçülmektedir. Numunelerin renk ölçümleri PCE marka bir kalorimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil. 5c). Her numune üzerinde üç okuma yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Kalorimetre renk ölçüm cihazı ile numunelerin L, a ve b değerleri belirlenmiştir. CIELAB renk sistemine göre; L, parlaklığı (L:0 siyah; L:100 beyaz), a ve b parametreleri ise kromatik koordinatları ifade etmektedir. (a: yeşilden kırmızıya ve b: sarıdan maviye). Numunelerin toplam renk değişimleri (ΔE) bu parametreler kullanılarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin asit buharı maruziyeti öncesi ve sonrasında renk parametre ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

$$\Delta L=(L_1-L_0), \Delta a=(a_1-a_0), \Delta b=(b_1-b_0) \quad (1)$$

L_1 , a_1 ve b_1 : asit buharına maruziyet sonrası ölçülen renk parametreleri ve L_0 , a_0 ve b_0 : asit buharına maruziyet öncesi ölçülen renk parametreleridir. Bazı araştırmacılar, toplam renk farkı değeri (ΔE) <5 ise farkın insan gözüyle ayırt edilmediği kabul ederken bazı araştırmacılar ise 2'nin üzerinde bu farkın ayırt edilebileceğini kabul etmişlerdir. Bu çalışma 5'in üzerindeki toplam renk değişimleri göz ile ayırt edilebildiğinden sınır değer olarak kabul edilmiştir. Numunelerin pürüzlülük, parlaklık ve

renk ölçümleri sırasında kullanılan cihazlar ve numune ölçümlerine ait görünüşler ise Şekil 5 (a-c)'de verilmiştir.

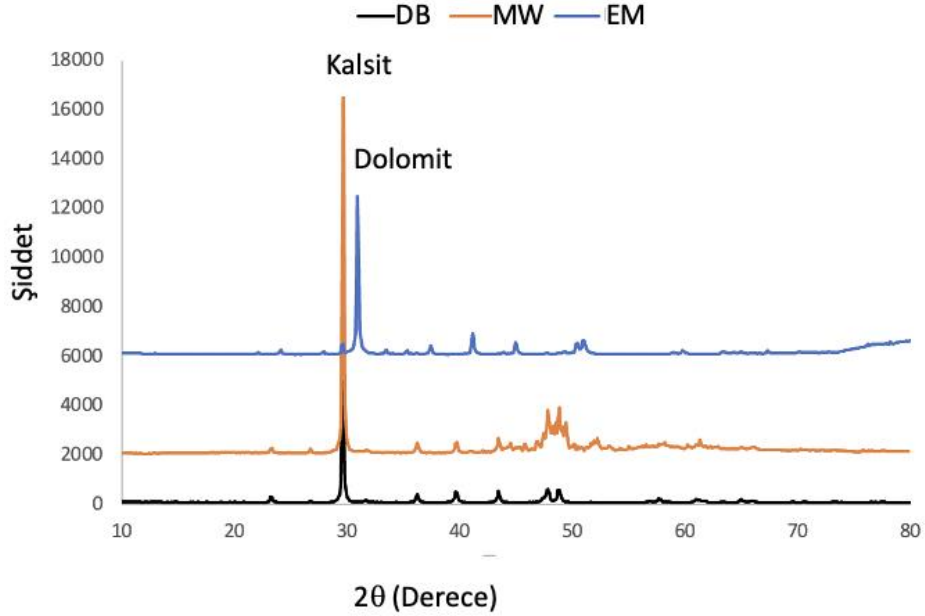


Şekil 5. Çalışmada kullanılan cihazlar (a) pürüzlülük, (b) parlaklık (c) renk ölçüm cihazlarının görünümü.

3. Bulgular

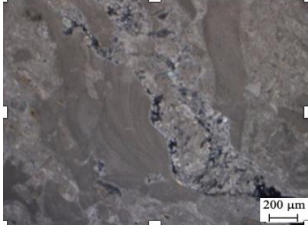

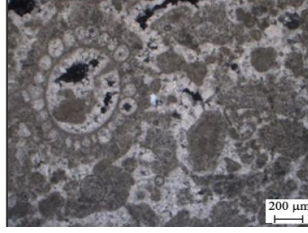
3.1. Mineralojik ve petrografik analiz sonuçları

Doğal taş numunelerinin asit buharı maruziyeti öncesi kristal yapıları ve petrografik özellikleri yapılan X-ışını kırınımı analizi ve petrografik analizler ile belirlenmiştir. DB, MW ve EM doğal taş numunelerine ait XRD paternleri Şekil 6'da ve petrografik tanımlama ve görünüşleri ise Çizelge 1'de verilmiştir.

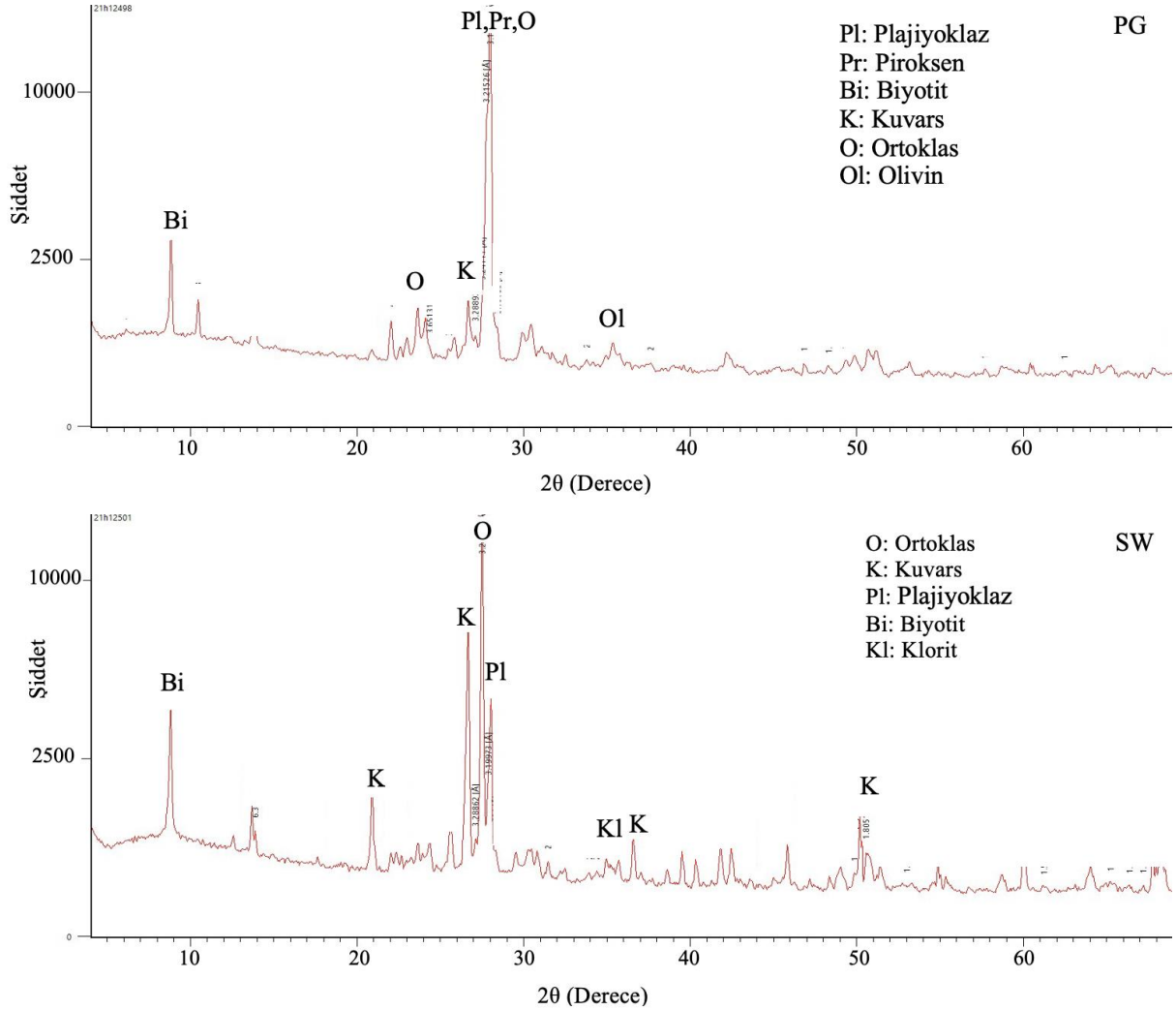


Şekil 6. DB, MW ve EM doğal taş numunelerinin XRD paternleri.

Çizelge 1. DB, MW ve EM doğal taş numunelerinin petrografik tanımlama ve görünümü


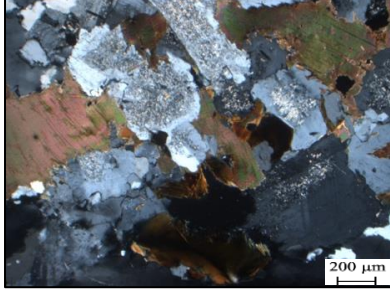
Numune Kodu	DB	MW	EM
Petrografik görünüm			
Petrografik Tanımlama	Sınıflama: Fosilli kireçtaşı, Doku: Mikrokristalin, Kristal boyutu: Orta ve iri, Ana mineral: Kalsit	Sınıflama: Mermer, Doku: Granoblastik, Kristal boyutu: iri, Ana mineral: Kalsit	Sınıflama: Dolomitik kireçtaşı, Doku: Mikrokristalin, Kristal boyutu: ince, Ana mineral: Kalsit Tali mineral: Dolomit

PG ve SW doğal taş numunelerine ait XRD paternleri Şekil 7’de ve petrografik tanımlama ve görünümü ise Çizelge 2’de verilmiştir.



Şekil 7. PG ve SW doğal taş numunelerinin XRD paternleri.

Çizelge 2. Doğal taş numunelerinin petrografik tanımlaması ve görünüşleri

Numune Kodu	PG	SW
Petrografik görünüm		
Petrografik Tanımlama	Sınıflama: Alkali Felspat siyenit, Doku: Granular holokristalin, Kristal boyutu: iri, Ana mineral: Ortoklas, Olivin, Piroksen, Biyotit, Kuvars, Plajioklad, Olivinlerde iddingişitleşme	Sınıflama: Granit, Doku: Granular holokristalin, Kristal boyutu: iri, Ana mineral: Kuvars, Plajioklad, Ortoklas, Biyotit, Tali mineral: Klorit, Biyotitlerde killeşme

3.2. Kimyasal analiz sonuçları

Deneylerde kullanılan doğal taşların kimyasal bileşimleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Deneylerde kullanılan doğal taşların kimyasal bileşimleri

Kod	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Kızdırma kaybı (%)
DB	1.4	1.1	0.3	0.4	0.1	53.7	44.18
MW	0.6	1.0	0.5	0.9	0.1	53.5	42.86
EM	1.2	0.5	0.1	17.2	0.2	33.2	47.80
PG	60.4	17.3	5.0	1.3	0.7	4.2	4.03
SW	66.1	16.1	3.8	0.8	5.8	2.7	3.81

3.3. Yoğunluk, su emme ve gözeneklilik deney sonuçları

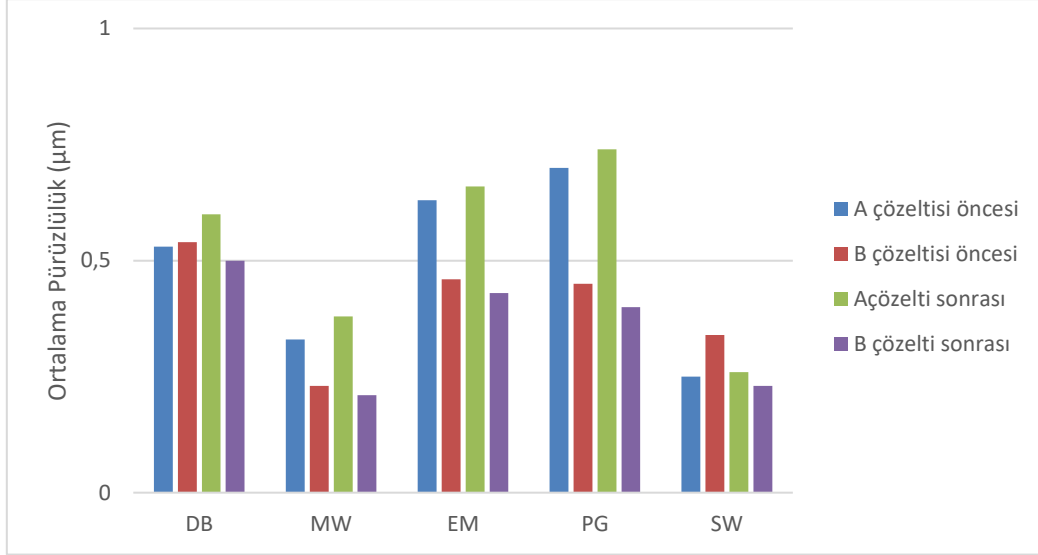
Doğal taş numunelerinin yoğunluk, su emme ve görünür gözeneklilik değerleri Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Doğal taşların su emme ve görünür gözeneklilik değerleri

	DB	MW	EM	PG	SW
Yoğunluk (kg/m ³)	2.38	2.50	2.49	2.35	2.88
Görünür gözeneklilik (%)	1.16	0.16	0.88	0.2	0.47
Su emme (%)	0.74	0.14	0.61	0.21	0.27

3.4. Pürüzlülük deney sonuçları

Doğal taş numunelerinin yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçlarına ait grafik Şekil 8'de verilmiştir.

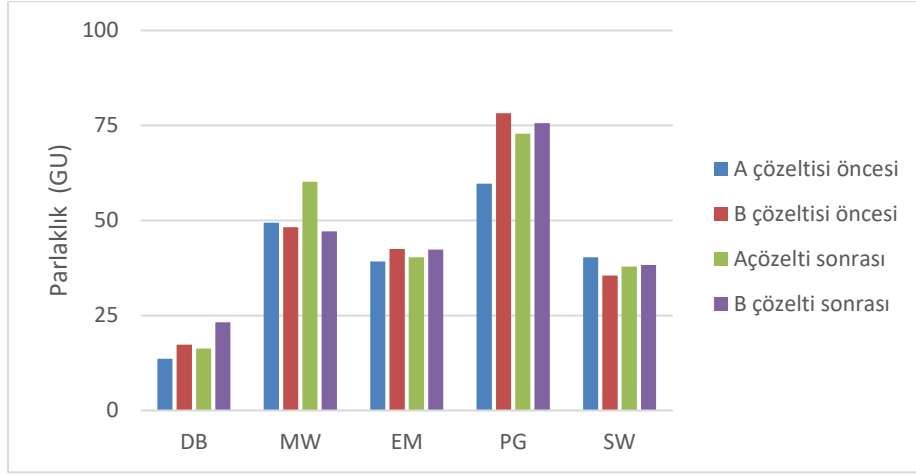


Şekil 8. Doğal taş numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.

A çözeltisi sonrası tüm numunelerinin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) 0.26µm ile 0.74 µm arasında iken, B çözeltisinde 21 gün boyunca bekletilen numunelerinin (Ra) değerleri 0.21µm ile 0.50 µm arasındadır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, A çözeltisi sonrası numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinde çok küçük oranlarda bir artış olduğu gözlenmiştir. B çözeltisi sonrasında ise tüm numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri arasında anlamlı bir artış veya azalış olmamıştır. Genel olarak, her iki çözeltinin de numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Bunun nedeni asit buharının numune yüzey pürüzlülüğünü artıracak oranda hasara neden olmamasıdır. Asit buharına maruziyet sonrası hiçbir numune yüzeyinde parça kopması veya mineral bozunması gibi hasarlar tespit edilmemiştir. Benzer şekilde Vazquez ve ark. (2016) yılında SO₂ ile muamele edilen kireçtaşı numunelerinin yüzey pürüzlülük değerlerinde belirgin bir oranda değişikliğin olmadığı belirtilmiştir.

3.5. Parlaklık deney sonuçları

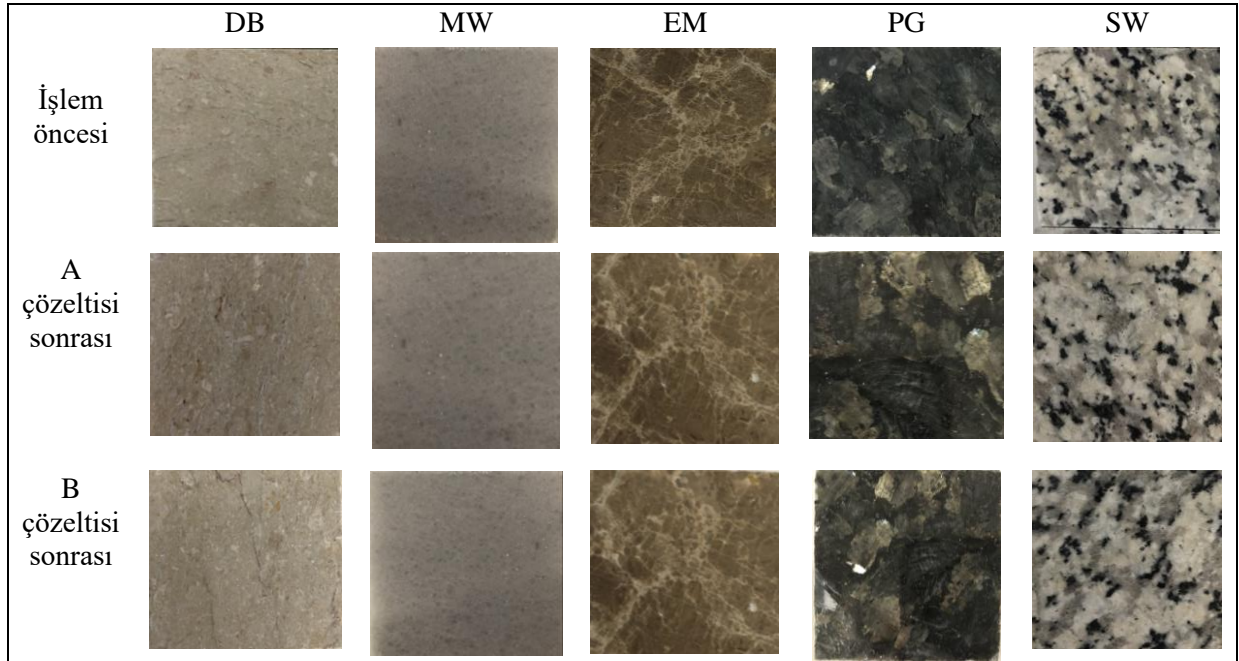
Doğal taş numunelerinin yüzey parlaklık ölçüm sonuçlarına ait grafik Şekil 9'da verilmiştir. Çalışma sonunda, A çözeltisi sonrası tüm numunelerinin ortalama yüzey parlaklık değerleri (GU) 16.3 ile 72.8 GU arasında ölçülürken, B çözeltisinde 21 gün boyunca bekletilen numunelerinin (Ra) değerleri 23.2 ile 75.6 GU arasında ölçülmüştür. Deneyler sonunda, A çözeltisi buharına maruz bırakılan mermer numuneleri arasında en yüksek parlaklık değişimi MW numunesinde görülürken en düşük parlaklık değişimi PG numunesinde görülmüştür. Çalışma sonucunda MW mermer numunesinin A asit çözeltisinden en fazla oranda etkilendiği belirlenmiştir. Parlaklık değerinin değişmesinde numunenin rengi, tane boyutu, gözenekliliği, damarlı bir yapısının olması ve kimyasal bileşim gibi birçok faktör etkili olabilmektedir. MW numunesin diğer karbonatlı doğal taşlara kıyasla daha küçük kristal tane boyutuna sahip olması ve yapısında bulunan safsızlıkların çözünmesi asit korozyonundan daha fazla oranda etkilenmesinde yol açmıştır. Benzer şekilde, PG numunesinin kimyasal bileşimi ve mineralojik yapısı SW numunesi ile kıyaslandığında asitler karşısında daha kolay çözülebilir bileşenlerinin fazla olduğu bu nedenle bozulmanın daha fazla oranda olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Eyssautier-Chuine ve ark., 2016; Vazquez ve ark., 2016).



Şekil 9. Doğal taş numunelerinin parlaklık değişimleri.

3.5. Toplam renk değişimi analizi

Doğal taş numunelerinin asit buharına maruziyet öncesi ve A ve B asit çözeltilerine maruziyet sonrası görünümleri Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Doğal taş numunelerinin asit buharına maruziyet öncesi ve sonrasına ait görünümler.

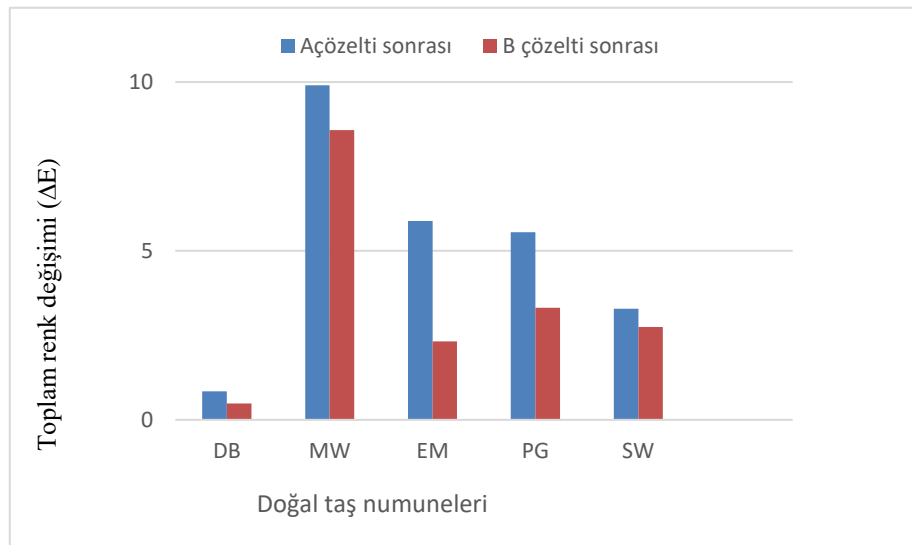
Asit yağmurlarının temel bozunma etkilerinden birisi de doğal taş renk değişimidir. Bu çalışmada, A ve B çözeltilerine maruziyet sonrası DB, MW ve EM numuneleri arasında toplam renk değişiminin en az görüldüğü numune DB ve toplam renk değişiminin en fazla görüldüğü numune ise MW olarak belirlenmiştir. Bunun iki sebebinin olduğu düşünülmektedir. Birincisi, mermer gibi karbonatlı kayaların sülfürik asitle reaksiyonu sonucunda yüzeyinde sülfat içeren kristaller oluşabilmektedir. Bu kristaller ise şeffaf bir görünümde olup, gerçek doğal taş renginin değişmesine neden olmaktadır. Bu nedenle de yeni oluşan kristaller ışığın yansımalarını bozabilmekte ve renk değişimine neden olabilmektedir. MW numunesinde renk değişiminin diğerlerine kıyasla çok fazla olmasının bir diğer nedeni de numunenin yapısında bulunan demirin asit buharı maruziyeti ile oksidasyona uğraması olabilir. Ayrıca, kayaların renk değişiminde renk, doku, tane boyutu, gözeneklilik, yapı (damarlı veya

damarsız bir yapısının olması) ve kayacın damar ve çatlaklarında bulunan safsızlıkların etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerden dolayı DB numunesinin asit buharından daha az oranda etkilendiği düşünülmektedir. PG (siyenit) numunesinde görülen renk değişikliği sebebinin ise numunenin kimyasal bileşiminde bulunan metal oksitlerin asit ile tepkimeye girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Doğal taş numunelerin renk değişim değerleri Çizelge 5’te ve toplam renk değişim grafiği ise Şekil 11’de verilmiştir.

Çizelge 5. Doğal taş numunelerinin renk değişim değerleri

	Kod	ΔL	Δa	Δb	ΔE
A Çözeltisi	DB	0.83	-0.09	-0.10	0.84
	MW	-9.90	0.07	0.16	9.90
	EM	-5.72	-0.83	-1.14	5.89
	PG	-5.50	0.47	-0.59	5.55
	SW	-1.67	0.04	-2.83	3.29
B Çözeltisi	DB	0.39	-0.28	-0.02	0.48
	MW	-8.58	0.10	0.22	8.58
	EM	-2.30	-0.11	-0.24	2.32
	PG	-3.27	0.55	-0.11	3.32
	SW	1.24	0.20	2.45	2.75

A çözeltisi sonrası DB, MW, EM, PG ve SW numunelerinin toplam renk değişimleri (ΔE) sırasıyla 0.84, 9.9 ve 5.89, 5.55 ve 3.29 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, B çözeltisinde 21 gün boyunca bekletilen DB, MW, EM, PG ve SW numunelerinin toplam renk değişimleri (ΔE) ise sırasıyla 0.48, 8.58 ve 2.32, 3.32 ve 2.75 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, toplam renk değişimi 5’in altında olan numunelerde görsel olarak bir fark belirlenemediği için sınır değer kabul edilmiştir. Kireçtaşlarının SO₂ maruziyeti sonrası toplam renk değişimlerinin araştırıldığı bir çalışmada, dolomitik kireçtaşının ΔE değeri yaklaşık 5 ve fosilli kireçtaşının ΔE değeri ise yaklaşık 20 olarak hesaplanmıştır (Vazquez, 2016). PG numunesinin SW numunesine göre daha fazla toplam renk değişimi olmasının nedeni ise PG’nin daha az oranda SiO₂ içeriğine sahip olması ve daha fazla oranda MgO ve CaO bileşimine sahip olması ile açıklanabilir. Bu nedenle PG numunesinin yüzeyinde bozulma tespit edilmiştir. Simão ve ark. (2006)’da yapmış oldukları çalışmada granit ve siyenit numunelerini SO₂’ye maruz bırakmışlar ve siyenitlerde daha fazla bozunma olduğunu belirtmişlerdir. Numunelere ait toplam renk değişim grafiği Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 9. Numunelerin toplam renk değişimleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada, doğal taş sektöründe yaygın olarak kullanılan 5 farklı doğal taşın SO₂ buharına maruziyet sonrası yüzey özelliklerindeki değişiklikler araştırılmıştır. Doğal taş numuneleri hazırlanan iki farklı sülfürik asit çözelti buharında 21 gün boyunca bekletilmiş ve daha sonra numunelerin yüzey parlaklık, pürüzlülük ve renk değişim özellikleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde, A çözeltisi buharına maruz kalan numunelerin B çözeltisi buharına maruz kalan numunelere kıyasla, parlaklık ve renk değişimden çok daha fazla oranda etkilendikleri ve bunun sülfürik asit çözeltisi konsantrasyon artışına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Karbonatlı doğal taşlar arasında asit buharı maruziyeti karşısında parlaklık ve renk değişiminden en fazla etkilenen numunenin MW olduğu ve en az etkilenen numunenin ise DB olduğu tespit edilmiştir. MW'nin diğer karbonatlı doğal taşlara kıyasla asit buharından daha fazla oranda etkilenmesinde; kristal tane boyutunun, içerisinde bulunan safsızlıkların ve renginin etkili olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, magmatik kayaç grubu içerisindeki numuneler arasında en fazla parlaklık ve renk değişiminden etkilenen numunenin PG olduğu ve en az oranda etkilenen numunenin ise SW olduğu görülmüştür. Doğal taşların, asit yağmuru etkilerine karşı dayanıklılık özelliklerinin önceden bilinmesi hem üreticiler hem de kullanıcılar açısından son derece önemlidir. Bu sayede kaplama olarak kullanılacak taşın doğru yerde kullanılması ile kullanım ömrü uzar. Ayrıca, doğal bakım-onarım gibi ortaya çıkabilecek ek maliyetlerin oluşması engellenmiş olur.

Teşekkür

Bu çalışma, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2021-FHD-9842No'lu proje ile desteklenmiş olup, desteklerinden dolayı YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

- Aslanidou, D., Karapanagiotis, I., & Lampakis, D. (2018). Waterborne superhydrophobic and superoleophobic coatings for the protection of marble and sandstone, *Materials*, 11, 585. doi: 10.3390/ma11040585
- Böke, H., Caner, S. E., & Göktürk, H. (1992, Haziran). *Gypsum formation on travertines in polluted atmosphere*, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. V. 1, 237-243. Lisbon.
- Chiu, Y. C., Chen, P. H., & Liao, W. C. (2020). Impact of subtropical island climate on the appearance and aesthetics of white marble buildings. *Journal of Building Engineering*, 31, 101334. doi: 10.1016/j.jobbe.2020.101334
- Comite, V., & Fermo, P. (2018). The effects of air pollution on cultural heritage: the case study of Santa Maria delle Grazie al Naviglio Grande (Milan). *E.P.J. Plus* 556(12), 1–10. doi: 10.1140/epjp/i2018-12365-6
- Çetintaş, S., & Akboğa, Z. (2020). Investigation of resistance to ageing by SO₂ on some building stone. *Construction and Building Materials*, 262, 120341. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120341
- Emídio, F., de Brito, J., Gaspar, P. L., & Silva, A. (2014). Application of the factor method to the estimation of the service life of natural stone cladding. *Construction and Building Materials*, 66, 484-493. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.073
- Eyssautier-Chuine, S., Marin, B., Thomachot-Schneider, C., Fronteau, G., Schneider, A., Gibeaux, S., & Vazquez, P. (2016). Simulation of acid rain weathering effect on natural and artificial carbonate stones. *Environmental Earth Sciences*, 75(9), 1-19.
- Gomes, V., Dionísio, A., & Pozo-Antonio, J. S. (2018). The influence of the SO₂ ageing on the graffiti cleaning effectiveness with chemical procedures on a granite substrate. *Science of the Total Environment*, 625, 233-245. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.291
- Graziani, G., Sassoni, E., Scherer, G. W., & Franzoni, E. (2017). Resistance to simulated rain of hydroxyapatite-and calcium oxalate-based coatings for protection of marble against corrosion. *Corrosion Science*, 127, 168-174.

- Huang, Z., Zeng, W., Gu, Q., Wu, Y., Zhong, W., & Zhao, K. (2021). Investigations of variations in physical and mechanical properties of granite, sandstone, and marble after temperature and acid solution treatments. *Construction and Building Materials*, 307, 124943. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.020
- Murru, A., Freire-Lista, D. M., Fort, R., Varas-Muriel, M. J., & Meloni, P. (2018). Evaluation of post-thermal shock effects in Carrara marble and Santa Caterina di Pittinuri limestone. *Construction and Building Materials*, 186, 1200-1211.
- Paneiro, G., Dionísio, A., & Luis, A. (2021). Felicity ratio as a fingerprint of the thermal-induced decay on a Portuguese granite. *Journal of Building Engineering*, 43, 103158. doi: 10.1016/j.jobeb.2021.103158
- Rosso, F., Jin, W., Pisello, A. L., Ferrero, M., & Ghandehari, M. (2016). Translucent marbles for building envelope applications: Weathering effects on surface lightness and finishing when exposed to simulated acid rain. *Construction and Building Materials*, 108, 146-153. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.01.041
- Sarıcı, D. E., & Özdemir, E. (2017). Termal değişikliklerin mermerlerde renk ve yüzey pürüzlülüğüne etkilerinin belirlenmesi. *Yer Bilimleri*, 38, 57-70.
- Sassoni, E., Graziani, G., Franzoni, E., & Scherer, G. W. (2018). New method for controllable accelerated aging of marble: Use for testing of consolidants. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(9), 4146-4157. doi: 10.1111/jace.15522
- Simão, J., Ruiz-Agudo, E., & Rodriguez-Navarro, C. (2006). Effects of particulate matter from gasoline and diesel vehicle exhaust emissions on silicate stones sulfation. *Atmospheric Environment*, 40 (36), 6905-6917. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.016
- Sitzia, F., Lisci, C., & Mirão, J. (2021). Accelerate ageing on building stone materials by simulating daily, seasonal thermo-hygrometric conditions and solar radiation of CSA Mediterranean climate. *Construction and Building Materials*, 206. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121009
- Tecer, L. K. (2005). Hava kirleticilerin karbonatlı yapı malzemeleri üzerine etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 11, 231-237.
- TS EN 13919. (2004). Doğal taşlar – Deney metotları – Nemli ortamda SO₂ yıpratmasına karşı direncin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 1936 (2006). Doğal Taşlar-Deney Yöntemleri-Gerçek Yoğunluk, Görünür Yoğunluk, Toplam ve Açık Gözeneklilik Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12407 (2019). Doğal taşlar-Deney yöntemleri-Petrografik inceleme, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Vazquez, P., Carrizo, L., Thomachot-Schneider, C., Gibeaux, S., & Alonso, F. J. (2016). Influence of surface finish and composition on the deterioration of building stones exposed to acid atmospheres. *Construction and Building Materials*, 106, 392-403. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.125
- Xu, F., & Li, D. (2015). Effect of different type of acid rain on carbonate stone. *Fresen. Environ. Bull.*, 8, 2637-2642.



Research Article

New Integral Inequalities for n -polynomial Exponential Type GA-Convex Functions

Ayşe Kübra DEMİREL*¹

¹Ordu University, Central Research Laboratory, 52200, Ordu, Turkey

Ayşe Kübra DEMİREL, ORCID No: 0000-0002-2389-8699

* Corresponding author e-mail: aysekuBrademirel@gmail.com

Article Info

Received: 28.01.2022

Accepted: 07.04.2022

Online April 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1064363

Abstract: In this paper, a new type of convex function called n -polynomial exponential type GA-convex functions is introduced. Some algebraic properties of these introduced functions are determined and the new Hermite-Hadamard type inequalities are proved for n -polynomial exponential type convex functions.

Keywords

GA-convexity,
 n -polynomial convexity,
Integral inequality

n -polinomal Üstel Tip GA-Konveks Fonksiyonlar için Yeni İntegral Eşitsizlikleri

Makale Bilgileri

Geliş: 28.01.2022

Kabul: 07.04.2022

Online Nisan 2022

DOI:10.53433/yyufbed.1064363

Öz: Bu çalışmada, n -polinomial üstel tip GA-konveks fonksiyonlar adı verilen yeni bir konveks fonksiyon tipi tanımlanmıştır. Tanıtılan bu fonksiyonların bazı cebirsel özellikleri belirlenmiştir ve n -polinomial tip konveks fonksiyonlar için bazı yeni Hermite-Hadamard tipi integral eşitsizlikleri kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler

GA-konvekslik,
 n -polinomial konvekslik,
İntegral eşitsizliği

1. Introduction

It is known that the theory of convexity has many practices in pure and applied mathematics and plays an significant and principal role in the progress of various fields of engineering, financial mathematics, economics and optimization. New classes of convex functions are still being defined by researchers in recent years Gao et al. (2020). Integral inequalities are marvelous appliance for improving many of properties of convexity. Practices of inequalities for convex functions still continue to increase today, see Rashid et al. (2020). A significant class of convex functions, called GA-convex was introduced by Niculescu (2000). Zhang et. al. (2013) obtained some Hermite-Hadamard type integral inequalities for GA-convex functions. İşcan and Turhan (2016) have gotten Hermite-Hadamard-Fejer type inequalities for GA-convex functions using fractional integrals. Khurshid et. al. (2020) also obtained new Hermite-Hadamard type integral inequalities for GA-convex functions using the conformable fractional integrals. İşcan (2020) proved the Jensen–Mercer inequality for GA-convex

functions. For some other papers in the literature on this topic, see (Awan et al., 2020a; Awan et al., 2020b; Budak & Ozcelik, 2020; Butt et al., 2020a; Butt et al., 2020b; Chen et al., 2020; El-Marouf, 2018; Noor & Noor, 2020; Noor et al., 2020; Kadakal & Iscan, 2020; Toplu et al., 2020; Rashid et al, 2019).

2. Material and Methods

Niculescu (2000 and 2003), gave the new definition as follow:

Definition 1 A function $\varpi: \Omega \subseteq \mathfrak{R}_+ = (0, \infty) \rightarrow \mathfrak{R}$ is said to be GA-convex function on Ω if

$$\varpi(\gamma^\tau \delta^{1-\tau}) \leq \tau \varpi(\gamma) + (1 - \tau) \varpi(\delta) \tag{1}$$

holds for all $\gamma, \delta \in \Omega$ and $\tau \in [0,1]$, where $\gamma^\tau \delta^{1-\tau}$ and $\tau \varpi(\gamma) + (1 - \tau) \varpi(\delta)$ are respectively the weighted geometric mean of two positive numbers γ and δ and the weighted arithmetic mean of $\varpi(\gamma)$ and $\varpi(\delta)$.

Definition 2 A non-negative function $\varpi: \Omega \rightarrow \mathfrak{R}$ is called n -polynomial convex, if

$$\varpi(\tau\gamma + (1 - \tau)\delta) \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n [1 - (1 - \tau)^j] \varpi(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n [1 - \tau^j] \varpi(\delta) \tag{2}$$

holds for all $\gamma, \delta \in \Omega$, $n \in \mathbb{N}$ and $\tau \in [0,1]$, see Gao et al. (2020).

Definition 3 A function $\varpi: \Omega \subset \mathfrak{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathfrak{R}$ is said to be exponentially GA-convex function, if

$$e^{\varpi(\gamma^{1-\tau} \delta^\tau)} \leq (1 - \tau)e^{\varpi(\gamma)} + \tau e^{\varpi(\delta)}, \tag{3}$$

for all $\gamma, \delta \in \Omega$ and $\tau \in [0,1]$, Rashid et al. (2020).

Also note that for $\tau = \frac{1}{2}$ in this definition, Jensen type exponentially GA-convex functions are obtained.

$$e^{\varpi(\sqrt{\gamma\delta})} \leq \frac{1}{2} (e^{\varpi(\gamma)} + e^{\varpi(\delta)}), \tag{4}$$

for all $\gamma, \delta \in \Omega$.

Gao et. al. (2020) obtained a new type of Hermite-Hadamard inequality via n -polynomial harmonically exponential type convexity.

Theorem 1 Let $\varpi: [\eta, \varsigma] \rightarrow [0, \infty)$ be an n -polynomial harmonically exponential type convex function. If $\varpi \in L_1[\eta, \varsigma]$, then

$$\frac{n}{2 \sum_{j=1}^n (\sqrt{e} - 1)^j} \varpi\left(\frac{2\eta\varsigma}{\eta + \varsigma}\right) \leq \frac{\eta\varsigma}{\varsigma - \eta} \int_{\eta}^{\varsigma} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma^2} d\gamma \leq \left[\frac{\varpi(\eta) + \varpi(\varsigma)}{n}\right] \sum_{j=1}^n (e - 2)^j. \tag{5}$$

3. Results

Definition 4 Let $n \in \mathbb{N}$. A function $\varpi: \Omega \subset \mathbb{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathbb{R}$ is said to be n-polynomial exponential type convex function, if

$$\varpi(\tau\gamma + (1 - \tau)\delta) \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j \varpi(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi(\delta), \tag{6}$$

for all $\gamma, \delta \in \Omega$ and $\tau \in [0,1]$.

Definition 5 Let $n \in \mathbb{N}$. A function $\varpi: \Omega \subset \mathbb{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathbb{R}$ is called n-polynomial exponential type GA-convex function, if

$$\varpi(\gamma^{1-\tau} \delta^\tau) \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j \varpi(\delta), \tag{7}$$

for all $\gamma, \delta \in \Omega$ and $\tau \in [0,1]$.

Theorem 2 Let $\varpi_1, \varpi_2: \Omega \subset \mathbb{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathbb{R}$ and ϖ_1, ϖ_2 are n- polynomial exponential type GA-convex functions, then $\varpi_1 + \varpi_2$ is n-polynomial exponential type GA-convex function.

Proof Let ϖ_1 and ϖ_2 are n-polynomial exponential type GA-convex function, then

$$\begin{aligned} (\varpi_1 + \varpi_2)(\gamma^{1-\tau} \delta^\tau) &= \varpi_1(\gamma^{1-\tau} \delta^\tau) + \varpi_2(\gamma^{1-\tau} \delta^\tau) \\ &\leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi_1(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j \varpi_1(\delta) \\ &\quad + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi_2(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j \varpi_2(\delta) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j [\varpi_1(\gamma) + \varpi_2(\gamma)] + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j [\varpi_1(\delta) + \varpi_2(\delta)] \\ &= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j (\varpi_1 + \varpi_2)(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j (\varpi_1 + \varpi_2)(\delta). \end{aligned}$$

Theorem 3 Let $\varpi: \Omega \subset \mathbb{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathbb{R}$. For non-negative real number k , $k\varpi$ is n-polynomial exponential type GA-convex function.

Proof Let ϖ is n-polynomial exponential type GA-convex function, then

$$\begin{aligned} f(k\varpi)(\gamma^{1-\tau} \delta^\tau) &\leq k \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi_1(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j \varpi_1(\delta) \right] \\ &= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j k\varpi(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j k\varpi(\delta) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j (k\varpi)(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\tau} - 1)^j (k\varpi)(\delta).$$

Theorem 4 Let $\varpi_1: \Omega \subset \mathfrak{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathfrak{R}$ be GA-convex function and $\varpi_2: \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$ is n-polynomial exponential type convex function, then $\varpi_2 \circ \varpi_1: \Omega \subset \mathfrak{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathfrak{R}$ is n-polynomial exponential type GA-convex function.

Proof

$$\begin{aligned} (\varpi_2 \circ \varpi_1)(\gamma^{1-\tau} \delta^{\tau}) &= \varpi_2(\varpi_1(\gamma^{1-\tau} \delta^{\tau})) \\ &\leq \varpi_2((1 - \tau)\varpi_1(\gamma) + \tau\varpi_1(\delta)) \\ &\leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi_2(\varpi_1(\gamma)) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\tau} - 1)^j \varpi_2(\varpi_1(\delta)) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j (\varpi_2 \circ \varpi_1)(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\tau} - 1)^j (\varpi_2 \circ \varpi_1)(\delta). \end{aligned}$$

In this part of the paper, the aim is to obtain a new version of the Hermite-Hadamard type inequality via n-polynomial exponential type GA convexity.

Theorem 5 Let $\varpi: [\eta, \varsigma] \rightarrow \mathfrak{R}$ be a n-polynomial exponential type GA-convex function. If $\varpi \in L[\eta, \varsigma]$, then

$$\frac{n\varpi(\sqrt{\eta\varsigma})}{2 \sum_{j=1}^n (\sqrt{e} - 1)^j} \leq \frac{1}{\ln\varsigma - \ln\eta} \int_{\eta}^{\varsigma} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \leq \left[\frac{\varpi(\eta) + \varpi(\varsigma)}{n} \right] \sum_{j=1}^n (e - 2)^j. \tag{8}$$

Proof Since ϖ is n-polynomial exponential type GA-convex function, we have

$$\varpi(\gamma^{1-\tau} \delta^{\tau}) \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\tau} - 1)^j \varpi(\delta),$$

which lead to,

$$\varpi(\sqrt{\gamma\delta}) \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\sqrt{e} - 1)^j \varpi(\gamma) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\sqrt{e} - 1)^j \varpi(\delta).$$

Setting $\gamma = \eta^{1-\tau} \delta^{\tau}$ and $\delta = \eta^{\tau} \delta^{1-\tau}$ in above inequality, we obtain

$$\varpi(\sqrt{\eta\delta}) \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n [(\sqrt{e} - 1)^j][\varpi(\eta^{1-\tau} \delta^{\tau}) + \varpi(\eta^{\tau} \delta^{1-\tau})].$$

Integrating with respect to τ on $[0,1]$, we get

$$\int_0^1 \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) d\tau \leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\sqrt{e} - 1)^j \left[\int_0^1 \varpi(\eta^{1-\tau} \zeta^\tau) d\tau + \int_0^1 \varpi(\eta^\tau \zeta^{1-\tau}) d\tau \right].$$

Setting $\eta^{1-\tau} \zeta^\tau = \gamma$ and $\eta^\tau \zeta^{1-\tau} = \delta$ in the right side of the above inequality, we get

$$\begin{aligned} \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) &\leq \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (\sqrt{e} - 1)^j \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \left[\int_\eta^\zeta \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma + \int_\eta^\zeta \frac{\varpi(\delta)}{\delta} d\delta \right], \\ \frac{n\varpi(\sqrt{\eta\zeta})}{2 \sum_{j=1}^n (\sqrt{e} - 1)^j} &\leq \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_\eta^\zeta \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma, \end{aligned}$$

which finishes the left side inequality. For the right side, replacement the variable of integration as $\gamma = \eta^{1-\tau} \zeta^\tau$ and using definition of n -polynomial exponential type GA-convexity, we obtain

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_\eta^\zeta \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma = \int_0^1 \varpi(\eta^{1-\tau} \zeta^\tau) d\tau \\ &\leq \int_0^1 \left[\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{1-\tau} - 1)^j \varpi(\eta) + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^\tau - 1)^j \varpi(\zeta) \right] d\tau \\ &= \frac{\varpi(\eta)}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 (e^{1-\tau} - 1)^j d\tau + \frac{\varpi(\zeta)}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 (e^\tau - 1)^j d\tau \\ &= \left[\frac{\varpi(\eta) + \varpi(\zeta)}{n} \right] \sum_{j=1}^n (e - 2)^j, \end{aligned}$$

which finishes the proof.

Corollary 1 Setting $n = 1$ in Theorem-5 implies

$$\frac{\varpi(\sqrt{\eta\zeta})}{2(\sqrt{e} - 1)} \leq \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_\eta^\zeta \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \leq [\varpi(\eta) + \varpi(\zeta)](e - 2). \tag{9}$$

Lemma 1 Let $\varpi: \Omega \subset \mathfrak{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathfrak{R}$ be a differentiable function. If $\varpi' \in L[\eta, \zeta]$, then the equality

$$\begin{aligned} &\frac{\omega\varpi(\eta) + \nu\varpi(\zeta)}{2} + \frac{2 - \nu - \omega}{2} \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_\eta^\zeta \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma = \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} \\ &\times \int_0^1 [(1 - \nu - \tau)\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}} \varpi'(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}}) + (\omega - \tau)\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}} \varpi'(\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}})] d\tau, \end{aligned} \tag{10}$$

holds for $\nu, \omega \in [0, 1]$.

Proof Integrating by parts, we have

$$\int_0^1 (1 - \nu - \tau)\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}} \varpi'(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}}) d\tau$$

$$= \frac{2}{\ln\eta - \ln\zeta} \left[(1 - \nu - \tau) \varpi \left(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}} \right) \Big|_0^1 + \int_0^1 \varpi \left(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}} \right) d\tau \right].$$

Setting $\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}} = \gamma$ in above integral, we get

$$= \frac{2}{\ln\eta - \ln\zeta} [-\nu\varpi(\zeta) - (1 - \nu)\varpi(\sqrt{\eta\zeta})] + \frac{4}{(\ln\eta - \ln\zeta)^2} \int_{\sqrt{\eta\zeta}}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma.$$

Similarly,

$$\int_0^1 (\omega - \tau) \eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}} \varpi' \left(\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}} \right) d\tau$$

$$= \frac{2}{\ln\eta - \ln\zeta} \left[(\omega - \tau) \varpi \left(\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}} \right) \Big|_0^1 + \int_0^1 \varpi \left(\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}} \right) d\tau \right].$$

Setting $\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}} = \gamma$ in above integral, we get

$$= \frac{2}{\ln\eta - \ln\zeta} [-\omega\varpi(\eta) - (1 - \omega)\varpi(\sqrt{\eta\zeta})] + \frac{4}{(\ln\eta - \ln\zeta)^2} \int_{\eta}^{\sqrt{\eta\zeta}} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma.$$

Adding both sides of the equalities and multiplying by $\frac{-(\ln\eta - \ln\zeta)}{4}$, we obtain the requested result.

Theorem 6 Let $\varpi: \Omega \subset \mathfrak{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathfrak{R}$ be a differentiable function such that $\varpi' \in L[\eta, \zeta]$ and $\nu, \omega \in [0, 1]$. If the function $|\varpi'|^q$ is an n -polynomial exponential type GA-convex, then for $p, q > 1$ with $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$, we have

$$\left| \frac{\omega\varpi(\eta) + \nu\varpi(\zeta)}{2} + \frac{2 - \nu - \omega}{2} \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right|$$

$$\leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} [H_1^p (T_1 |\varpi'(\eta)|^q + T_2 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + H_2^p (T_3 |\varpi'(\eta)|^q + T_4 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}], \quad (11)$$

where

$$H_1 = \int_0^1 |1 - \nu - \tau|^p d\tau = \frac{(1 - \nu)^{p+1} + \nu^{p+1}}{p + 1}, \quad (12)$$

$$H_2 = \int_0^1 |\omega - \tau|^p d\tau = \frac{(1 - \omega)^{p+1} + \omega^{p+1}}{p + 1}, \quad (13)$$

$$T_1 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 \left(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}} \right)^q \left(e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1 \right)^j d\tau, \quad (14)$$

$$T_2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 \left(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}} \right)^q \left(e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1 \right)^j d\tau, \quad (15)$$

$$T_3 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 (\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}})^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \tag{16}$$

$$T_4 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 (\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}})^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j d\tau. \tag{17}$$

Proof From Lemma 1, Hölder's inequality and n -polynomial exponential type GA-convexity of $|\varpi'|^q$, we have

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\omega\varpi(\eta) + v\varpi(\zeta)}{2} + \frac{2-v-\omega}{2} \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} \left[\int_0^1 |(1-v-\tau)\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}}| \times |\varpi'(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}})| d\tau \right. \\ & \quad \left. + \int_0^1 |(\omega-\tau)\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}}| |\varpi'(\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}})| d\tau \right] \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} \left\{ \left(\int_0^1 |1-v-\tau|^p d\tau \right)^{\frac{1}{p}} \left[\int_0^1 (\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}})^q \right. \right. \\ & \quad \left. \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\eta)|^q + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\zeta)|^q \right) d\tau \right]^{\frac{1}{q}} \\ & \quad \left. + \left(\int_0^1 |(\omega-\tau)|^p d\tau \right)^{\frac{1}{p}} \left[\int_0^1 (\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}})^q \times \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\eta)|^q \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \left. + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\zeta)|^q \right) d\tau \right]^{\frac{1}{q}} \right\} \\ & = \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} [H_1^{\frac{1}{p}} (T_1 |\varpi'(\eta)|^q + T_2 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + H_2^{\frac{1}{p}} (T_3 |\varpi'(\eta)|^q + T_4 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}], \end{aligned}$$

which finishes the proof.

Corollary 2 Setting $n = 1$ in Theorem-6 implies

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\omega\varpi(\eta) + v\varpi(\zeta)}{2} + \frac{2-v-\omega}{2} \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} [H_1^{\frac{1}{p}} (B_1 |\varpi'(\eta)|^q + B_2 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + H_2^{\frac{1}{p}} (B_3 |\varpi'(\eta)|^q + B_4 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}], \tag{18} \end{aligned}$$

where

$$B_1 = \int_0^1 (\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}})^q (e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1) d\tau, \tag{19}$$

$$B_2 = \int_0^1 (\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \zeta^{\frac{1+\tau}{2}})^q (e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1) d\tau, \tag{20}$$

$$B_3 = \int_0^1 (\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}})^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1) d\tau, \tag{21}$$

$$B_4 = \int_0^1 (\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \zeta^{\frac{\tau}{2}})^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1) d\tau. \tag{22}$$

Corollary 3 Choosing $\nu = \omega$ in Theorem-6 implies

$$\begin{aligned} & \left| \nu \frac{\varpi(\eta) + \varpi(\zeta)}{2} + (1 - \nu)\varpi(\sqrt{\eta\zeta}) - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} H^{\frac{1}{p}} [(T_1 |\varpi'(\eta)|^q + T_2 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + (T_3 |\varpi'(\eta)|^q + T_4 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}], \end{aligned} \tag{23}$$

where $H_1 = H_2 = H$.

Corollary 4 Choosing $\nu = \omega = 0$ in Theorem-6 implies

$$\begin{aligned} & \left| \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4(p+1)^{\frac{1}{p}}} [(T_1 |\varpi'(\eta)|^q + T_2 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + (T_3 |\varpi'(\eta)|^q + T_4 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}]. \end{aligned} \tag{24}$$

Corollary 5 Setting $\nu = \omega = \frac{1}{2}$ in Theorem-6 implies

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\varpi(\eta) + \varpi(\zeta)}{4} + \frac{\varpi(\sqrt{\eta\zeta})}{2} - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{8(p+1)^{\frac{1}{p}}} [(T_1 |\varpi'(\eta)|^q + T_2 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + (T_3 |\varpi'(\eta)|^q + T_4 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}]. \end{aligned} \tag{25}$$

Corollary 6 Setting $\nu = \omega = 1$ in Theorem-6 implies

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\varpi(\eta) + \varpi(\zeta)}{2} - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4(p+1)^{\frac{1}{p}}} [(T_1 |\varpi'(\eta)|^q + T_2 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + (T_3 |\varpi'(\eta)|^q + T_4 |\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}]. \end{aligned} \tag{26}$$

Theorem 7 Let $\varpi: \Omega \subset \mathfrak{R} \setminus \{0\} \rightarrow \mathfrak{R}$ be a differentiable function such that $\varpi' \in L[\eta, \varsigma]$ and $\nu, \omega \in [0, 1]$. If the function $|\varpi'|^q$ is an n -polynomial exponential type GA-convex, then for $p, q > 1$ with $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1$, we have

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\omega\varpi(\eta) + \nu\varpi(\varsigma)}{2} + \frac{2 - \nu - \omega}{2} \varpi(\sqrt{\eta\varsigma}) - \frac{1}{\ln\varsigma - \ln\eta} \int_{\eta}^{\varsigma} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\varsigma}{4} [D_1^{\frac{1}{p}} (T_5 |\varpi'(\eta)|^q + T_6 |\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}} + D_2^{\frac{1}{p}} (T_7 |\varpi'(\eta)|^q + T_8 |\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}}], \end{aligned} \quad (27)$$

where

$$D_1 = \int_0^1 (\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{1+\tau}{2}})^p d\tau = \frac{2}{p(\ln\varsigma - \ln\eta)} (\varsigma^p - (\sqrt{\eta\varsigma})^p), \quad (28)$$

$$D_2 = \int_0^1 (\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{\tau}{2}})^p d\tau = \frac{2}{p(\ln\varsigma - \ln\eta)} ((\sqrt{\eta\varsigma})^p - \eta^p), \quad (29)$$

$$T_5 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - \nu - \tau|^q (e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (30)$$

$$T_6 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - \nu - \tau|^q (e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (31)$$

$$T_7 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |\omega - \tau|^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (32)$$

$$T_8 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |\omega - \tau|^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j d\tau. \quad (33)$$

Proof.

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\omega\varpi(\eta) + \nu\varpi(\varsigma)}{2} + \frac{2 - \nu - \omega}{2} \varpi(\sqrt{\eta\varsigma}) - \frac{1}{\ln\varsigma - \ln\eta} \int_{\eta}^{\varsigma} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\varsigma}{4} \left[\int_0^1 |(1 - \nu - \tau) \eta^{\frac{1-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{1+\tau}{2}}| |\varpi'(\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{1+\tau}{2}})| d\tau \right. \\ & \quad \left. + \int_0^1 |(\omega - \tau) \eta^{\frac{2-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{\tau}{2}}| |\varpi'(\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{\tau}{2}})| d\tau \right] \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\varsigma}{4} \left\{ \left(\int_0^1 (\eta^{\frac{1-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{1+\tau}{2}})^p d\tau \right)^{\frac{1}{p}} \left[\int_0^1 |1 - \nu - \tau|^q \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \times \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\eta)|^q + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\varsigma)|^q \right) d\tau \right]^{\frac{1}{q}} \right. \\ & \quad \left. + \left(\int_0^1 (\eta^{\frac{2-\tau}{2}} \varsigma^{\frac{\tau}{2}})^p d\tau \right)^{\frac{1}{p}} \left[\int_0^1 |\omega - \tau|^q \times \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\eta)|^q \right) \right]^{\frac{1}{q}} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j |\varpi'(\varsigma)|^q d\tau]^{\frac{1}{q}} \} \\
 & = \frac{\ln\eta - \ln\varsigma}{4} [D_1^{\frac{1}{p}}(T_5|\varpi'(\eta)|^q + T_6|\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}} + D_2^{\frac{1}{p}}(T_7|\varpi'(\eta)|^q + T_8|\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}}],
 \end{aligned}$$

which completes the proof.

Corollary 7 Setting $n = 1$ in Theorem-7 implies

$$\begin{aligned}
 & \left| \frac{\omega\varpi(\eta) + \nu\varpi(\varsigma)}{2} + \frac{2 - \nu - \omega}{2} \varpi(\sqrt{\eta\varsigma}) - \frac{1}{\ln\varsigma - \ln\eta} \int_{\eta}^{\varsigma} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\
 & \leq \frac{\ln\eta - \ln\varsigma}{4} [D_1^{\frac{1}{p}}(B_5|\varpi'(\eta)|^q + B_6|\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}} + D_2^{\frac{1}{p}}(B_7|\varpi'(\eta)|^q + B_8|\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}}], \tag{34}
 \end{aligned}$$

where

$$B_5 = \int_0^1 |1 - \nu - \tau|^q (e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \tag{35}$$

$$B_6 = \int_0^1 |1 - \nu - \tau|^q (e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \tag{36}$$

$$B_7 = \int_0^1 |\omega - \tau|^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \tag{37}$$

$$B_8 = \int_0^1 |\omega - \tau|^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j d\tau. \tag{38}$$

Corollary 8 Choosing $\nu = \omega$ in Theorem-7 implies

$$\begin{aligned}
 & \left| \nu \frac{\varpi(\eta) + \varpi(\varsigma)}{2} + (1 - \nu)\varpi(\sqrt{\eta\varsigma}) - \frac{1}{\ln\varsigma - \ln\eta} \int_{\eta}^{\varsigma} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\
 & \leq \frac{\ln\eta - \ln\varsigma}{4} [D_1^{\frac{1}{p}}(C_1|\varpi'(\eta)|^q + C_2|\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}} \\
 & \quad + D_2^{\frac{1}{p}}(C_3|\varpi'(\eta)|^q + C_4|\varpi'(\varsigma)|^q)^{\frac{1}{q}}], \tag{39}
 \end{aligned}$$

where

$$C_1 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - 2\nu|^q (e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \tag{40}$$

$$C_2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - 2\nu|^q (e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \tag{41}$$

$$C_3 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |v - \tau|^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (42)$$

$$C_4 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |v - \tau|^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j d\tau. \quad (43)$$

Corollary 9 Choosing $v = \omega = 0$ in Theorem-7 implies

$$\begin{aligned} & \left| \varpi(\sqrt{\eta\zeta}) - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} [D_1^{\frac{1}{p}}(C_5|\varpi'(\eta)|^q + C_6|\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + D_2^{\frac{1}{p}}(C_7|\varpi'(\eta)|^q + C_8|\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}], \end{aligned} \quad (44)$$

where

$$C_5 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 (e^{\frac{1-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (45)$$

$$C_6 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 (e^{\frac{1+\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (46)$$

$$C_7 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 \tau^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (47)$$

$$C_8 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 \tau^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j d\tau. \quad (48)$$

Corollary 10 Choosing $v = \omega = \frac{1}{2}$ in Theorem-7 implies

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\varpi(\eta) + \varpi(\zeta)}{4} + \frac{\varpi(\sqrt{\eta\zeta})}{2} - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \\ & \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} [D_2^{\frac{1}{p}}(C_9|\varpi'(\eta)|^q + C_{10}|\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}], \end{aligned} \quad (49)$$

where

$$C_9 = \frac{1}{2^q n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - 2\tau|^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (50)$$

$$C_{10} = \frac{1}{2^q n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - 2\tau|^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j d\tau. \quad (51)$$

Corollary 11 Choosing $v = \omega = 1$ in Theorem-7 implies

$$\left| \frac{\varpi(\eta) + \varpi(\zeta)}{2} - \frac{1}{\ln\zeta - \ln\eta} \int_{\eta}^{\zeta} \frac{\varpi(\gamma)}{\gamma} d\gamma \right| \leq \frac{\ln\eta - \ln\zeta}{4} [D_1^p(C_5|\varpi'(\eta)|^q + C_6|\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}} + D_2^p(C_{11}|\varpi'(\eta)|^q + C_{12}|\varpi'(\zeta)|^q)^{\frac{1}{q}}], \quad (52)$$

where

$$C_{11} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - \tau|^q (e^{\frac{2-\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (53)$$

$$C_{12} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \int_0^1 |1 - \tau|^q (e^{\frac{\tau}{2}} - 1)^j d\tau, \quad (54)$$

and C_5, C_6 is defined in Corollary 9.

4. Discussion and Conclusion

A new kind of convex function called the n -polynomial exponential type GA-convex function is introduced and studied. It has been shown that the new type of n -polynomial exponential type GA-convex function is more comprehensive than the known type of functions such as n -polynomial convex. A new version of the Hermite-Hadamard type integral inequality is obtained for these functions. It is aimed that these studies will continue in this way in the future.

References

- Awan, M. U., Akhtar, N., Iftikhar, S., Noor, M. A., & Chu, Y. M. (2020a). New Hermite-Hadamard type inequalities for n -polynomial harmonically convex functions. *In Journal of Inequalities and Applications*, 125. doi: 10.1186/s13660-020-02393-x
- Awan, M. U., Noor, M. A., Safdar, F., Islam, A., Mihai, M. V., & Noor, K. I. (2020b). Hermite-Hadamard type inequalities with applications. *Miskolc Mathematical Notes*, 21(2), 593-614.
- Budak, H., & Özçelik, K. (2020). On Hermite-Hadamard type inequalities for multiplicative fractional integrals. *Miskolc Mathematical Notes*, 21(1), 91-99.
- Butt, S. I., Kashuri, A., Tariq, M., Nasir, J., Aslam, A., & Gao, W. (2020a). Hermite-Hadamard type inequalities n -polynomial exponential type convexity and their applications. *Advances in Difference Equations*, 508.
- Butt, S. I., Kashuri, A., Tariq, M., Nasir, J., Aslam, A., & Gao, W. (2020b). n -polynomial exponential type p -convex function with some related inequalities and their applications. *Heliyon*, 6(11).
- Chen, S. B., Rashid, S., Noor, M. A., Hammouch, Z., & Chu, Y. M. (2020). New fractional approaches for n -polynomial p -convexity with applications in special function theory. *Advances in Difference Equations*, 543.
- El-Marouf, S. A. A. (2018). Generalization of Hilbert-Hardy integral inequalities. *Kuwait Journal of Science*, 45(1), 7-19.
- Gao, W., Kashuri, A., Butt, S. I., Tariq, M., Aslam, A., & Nadeem, M. (2020). New inequalities via n -polynomial harmonically exponential type p -convex functions. *AIMS Mathematics*, 5(6), 6856-6873.
- İşcan, İ., & Turhan, S. (2016). Generalized Hermite-Hadamard-Fejer type inequalities for GA-convex functions via fractional integral. *Moroccan Journal of Pure and Applied Analysis*, 2(1), 34-46.
- İşcan, İ. (2020). Jensen–Mercer inequality for GA-convex functions and some related inequalities. *Journal of Inequalities and Applications*, 212(1).
- Kadakal, M., & İşcan, İ. (2020). Exponential type convexity and some related inequalities. *Moroccan Journal of Inequalities and Applications*, 82.
- Khurshid, Y., Khan, M. A., & Chu, Y. M. (2020). Conformable fractional integral inequalities for GG and GA-convex functions. *AIMS Mathematics*, 5(5), 5012-5030.

- Niculescu, P. C. (2000). Convexity according to the geometric mean. *Mathematical Inequalities and Applications*, 2(3), 155-167.
- Niculescu, P. C. (2003). Convexity according to the mean. *Mathematical Inequalities and Applications*, 4(6), 571-579.
- Noor, M. A., & Noor, K. I. (2020). New classes of exponentially general convex functions. *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series A: Applied Mathematics and Physics*, 82(3).
- Noor, M. A., Noor, K. I., & Awan, M. U. (2020). Generalized fractional Hermite-Hadamard inequalities. *Miskolc Mathematical Notes*, 21(2), 1001-1011.
- Toplu, T., Kadakal, M., & İşcan, İ. (2020). On n -polynomial convexity and some related inequalities. *AIMS Mathematics*, 5, 1304-1318.
- Rashid, S., Noor, M. A., Noor, K. I., & Akdemir, A. O. (2019). Some new generalizations for exponentially s -convex functions and inequalities via fractional operators. *Fractal and Fractional*, 3(24), 2-16.
- Rashid, S., Noor, M. A., Noor, K. I., & Safdar, F. (2020). New Hermite-Hadamard type inequalities for exponentially GA and GG-convex functions. *Punjab University Journal of Mathematics*, 52(2), 15-28.
- Zhang, T. Y., Ji, A. P., & Qi, F. (2013). Some inequalities of Hermite-Hadamard type for GA-convex functions with applications to means. *Le Matematiche*, 8, 229-239.

