

**Journal of Advanced Research in Natural
and Applied Sciences**

e-ISSN: 2757-5195

**Volume 8 / Issue 2
Sayı 8 / Cilt 2**

2022 Haziran/June

Yayıncı/Publisher: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Rektör /Rector: Prof. Dr. Sedat MURAT

Dergi Editör Kurulu/Editorial Board

Doç.Dr. Filiz UĞUR NİGİZ (Editor-in-Chief)

Dr. Öğretim Üyesi Ayça AYDOĞDU

Dr. Tuğba GÜNGÖR

Doç.Dr. Deniz ŞANLIYÜKSEL YÜCEL

Doç.Dr. Necati KAYA

Dr. Öğretim Üyesi Gülçin ÖZCAN ATEŞ

Dr. Öğretim Üyesi Şebnem ÖNDER

Dr. Öğretim Üyesi Doğukan TAŞER

Sekreteryası/Secretary

Arş. Gör. Sinem ALTINIŞIK

Önsöz:

Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Dergisi Fen, Mühendislik, Doğa ve Temel bilimler alanlarında daha önce yayımlanmamış orijinal araştırma makalesi, derleme yazılar, teknik not türünde araştırmaları yayınlayan ulusal ve uluslararası indekslerde taranan, hakemli ve bilimsel bir dergidir. Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Dergisi Mart, Haziran, Eylül, Aralık olmak üzere yılda dört sayı yayınlanacaktır. Tr-Dizin’de taranan Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Dergisi’nin 8.cilt 2.sayısında 15 adet araştırma makalesi yayına kabul edilmiştir.

	<ul style="list-style-type: none">• TÜBİTAK TR DİZİN tarafından taranmaktadır• Indexed by TR-DİZİN Database.
	<ul style="list-style-type: none">• TÜBİTAK-ULAKBİM DergiPark Akademik tarafından yayımlanmaktadır.• Published by TÜBİTAK-ULAKBİM Turkish Journal Park Academic Database.
	<ul style="list-style-type: none">• CROSSREF® Veri Tabanı Tarafından Taranmakta ve Makaleler DOI numarası ile yayımlanmaktadır.• Indexed by CROSSREF® Database and Articles are published with DOI number.
	<ul style="list-style-type: none">• Google Scholar'da ve SOBIAD'da taranmaktadır• Indexed by Google Scholar and SOBIAD Database.

İletişim Adresi / Publisher Address: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Terzioğlu Yerleşkesi Çanakkale (Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Binası)

Tel: 0286 218 05 23, Belgegeçer / Fax: 0286 218 05 24

E-posta / E-mail: jarnas.journal@gmail.com

Dergi Web Sayfası / Journal Home Page:

<http://jarna.dergi.comu.edu.tr/>

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

Printing and Graphics Department

PUNTO
AJANS

Adres / Address: Seyrantepe Mah. İbrahim Karaoğlanoğlu Cd. İspar İş Merkezi,

D:No:105 D:124, 34418 Kâğıthane/İstanbul

Web: www.puntoajans.com



Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences

Haziran (June) 2022 / Cilt (Volume) 8 / Sayı (Issue) 2 / e-ISSN 2757-5195

Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences

CONTENTS / İÇİNDEKİLER
(2022, 8:2)

No	Articles & Authors / Makaleler & Yazarlar	Pages / Sayfa No
1	Pil Benzeri Isıl Koşullara Sahip bir Silindirin Faz Değiştiren Malzeme ile Soğutulmasının Deneysel İncelenmesi Satılmış Tekin, Göker Türkakar* Research/Araştırma	132-148
2	Rüzgâr Yapısı Gösteren Kuazarların Fotometrik İncelenmesi – I: Parlaklık Değişim Genliği ve Fiziksel Parametreler Arasındaki İlişkiler Nurten Filiz Ak*, Ömür Sayılı Research/Araştırma	149-162
3	Marmara Bölgesi Kabak Üretim Alanlarında Tobacco Mosaic Virus İzolatlarının Yaygınlığı ve Moleküler Karakterizasyonu Ali Karanfil* Research/Araştırma	163-170
4	Process Improvement for Error Records in a Financial Institution with the Analysis of Simulation on Using Value Stream Mapping İbrahim Yel*, Orhan Engin Research/Araştırma	171-187
5	First Report on Bio-accessibility, Anti-oxidant Activity and Total Phenolic Compounds From <i>Stachys thirkei</i> C. Koch Using A Simulated In Vitro Digestion System Emine Aydin, Pinar Goc Rasgele*, Gorkem Dulger Research/Araştırma	188-200
6	Makine Öğrenme Algoritmaları ile PM10 Konsantrasyon Tahmini Kahraman Oğuz*, Muhammet Ali Pekin Research/Araştırma	201-213
7	Approximate Solutions of the Fourth-Order Eigenvalue Problem Derya Arslan* Research/Araştırma	214-221



8	Learning From High-Cardinality Categorical Features in Deep Neural Networks Mustafa Murat Arat*	222-236
	Research/Araştırma	
9	Orbital Period Changes of Selected Two Semi-Detached Binaries Muhammed Faruk Yıldırım*	237-245
	Research/Araştırma	
10	Balıkesir Şehir Merkezinde Hava Kirliliği Seviyelerinin Zamansal ve Mekansal Analizleri İhsan Çıldır*, Atilla Mutlu	246-266
	Research/Araştırma	
11	The Anatomical Properties of Salvia Section (Lamiaceae) in Central District of Mardin (Turkey) and Their Taxonomic Implications Murat Kılıç*, Fatma Mungan Kılıç	267-280
	Research/Araştırma	
12	Analyzing The Encountered Problems and Possible Solutions of Converting Relational Databases to Graph Databases Ramazan Altın*, Ahmet Cumhuri Kınacı	281-292
	Research/Araştırma	
13	Beklemez Akış Tipi Çizelgeleme Problemlerinin Analizi ve Hibrit Dağılık Arama Yöntemi ile Çözümü Ramazan Başar*, Orhan Engin	293-308
	Research/Araştırma	
14	Sensory Precipitation Forecast Using Artificial Neural Networks and Decision Trees Hakkı Fırat Altınbilek, Hakan Nar, Sefa Aksu, Ünal Kızıl*	309-321
	Research/Araştırma	
15	Sulu Çözeltilerden Nikel(II) İyonlarının Uzaklaştırılmasında Portakal Kabuğu Atığının Kullanılması: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar Mutlu Canpolat, Yalçın Altunkaynak*	322-339
	Research/Araştırma	



Pil Benzeri Isıl Koşullara Sahip bir Silindirin Faz Değiştiren Malzeme ile Soğutulmasının Deneysel İncelenmesi

Satılmış Tekin¹, Göker Türkakar^{1*}

¹ Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye

Makale Tarihi

Gönderim: 09.08.2021

Kabul: 31.10.2021

Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışmada, lityum iyon pillerin pasif termal yönetim sistemlerinden faz değişim malzemesi (FDM) kullanımı ile soğutulması deneysel olarak incelenmiştir. FDM ısı iletim katsayısının artırılması amacıyla içerisine bakır tel örgü konarak FDM/bakır tel örgü kompoziti oluşturuldu. Isıtıcı etrafına FDM/bakır tel örgü koyulduğu, yalnız FDM koyulduğu ve FDM konulmadığı durumlarda ısıtıcı yüzey sıcaklığının durağan hava ortamında değişimi incelenmiştir. Deneylerde silindirik lityum iyon pillerin 2C (1.30W) ve 3C (2.75W) deşarj durumlarında attığı ısıyı simüle etmek için 26650 pili ile aynı boyutlarda ısıtıcı kullanılmıştır. Deneylerde farklı ergime sıcaklığına sahip iki adet FDM kullanılmıştır. Sürekli rejimde yürütülen deneylerde ısıtıcı etrafına FDM(CrodaTherm37)/bakır tel konulması durumunda FDM katı halde iken FDM+cam ısı direncini %52 düşürmüştür. FDM sıvı fazda olduğu durumda ise FDM/tel+cam ısı direncini %30 artırmıştır. Tel kullanımı ısı performansı katı ve iki fazlı bölgede olumlu etkilerken sıvı fazda olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. FDM/bakır tel kullanılması sayesinde FDM kütlesi ve maliyeti, %15 düşürülmüştür. FDM kullanılmadığında (durağan hava ortamı) 2C/1.30W ve 3C/2.75W deşarj/ısı üretimi durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığı 40°C'ye sırasıyla 755 s ve 400 s'de gelmiştir. 2C deşarj oranı için bu süre CrodaTherm37/Tel örgü kullanılarak FDM kullanılmayan duruma göre %703 artırılabilmiştir. FDM'lerin ergime sıcaklıkları göz önüne alındığında, kısa süreli deşarj 2C/1.30W ısı üretimi durumunda CrodaTherm29, uzun süreli çevrim şeklinde şarj/deşarj 2C/1.30W ısı üretimi durumunda ise CrodaTherm37 FDM kullanımı tercih edilebilir.

Anahtar Kelimeler – Ergime, faz değişim malzemesi, fişek ısıtıcı, hibrit elektrikli araç, pillerin pasif soğutulması

Experimental Investigation of Cooling a Cylinder with Battery-like Thermal Conditions with Phase Change Material

¹ Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Zonguldak Bülent Ecevit University, Zonguldak, Türkiye

Article History

Received: 09.08.2021

Accepted: 31.10.2021

Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – In this study, the cooling of lithium-ion batteries using phase change material (PCM), a passive thermal management system, has been experimentally investigated. A composite with copper wire mesh has been formed to increase the thermal conductivity of PCM. Transient variation of heater surface temperature under the stagnant air environment has been examined for the cases bare heater, heater surrounded by the PCM, and enclosed by PCM/copper wire mesh composite. In experiments, a heater with the same dimensions of the 26650 cylindrical lithium-ion battery is used to simulate the heat generation for this battery for the 2C (1.30W) and 3C (2.75W) discharge rates. Two kinds of PCMs having different melting temperatures are employed in the experiments. As a result of the tests carried out for steady-state conditions, by using solid-phase PCM(CrodaTherm37)/copper wire composite, the thermal resistance of PCM/copper+glass is decreased by 52% compared to the heater surrounded by only PCM configuration. If the same experiment is held for liquid phase PCM/copper wire composite, PCM/copper+glass thermal resistance is 30% higher than the only PCM case. While the use of copper wire promotes the thermal performance for the solid and solid-liquid phases, it is observed that it negatively affects it for the liquid phase. The PCM mass and the cost are reduced by 15% thanks to the use of copper wire. In the absence of the PCM (stagnant air environment), heater surface temperature has reached 40°C at 755 s and 400 s for the heat generation of 2C/1.30 W and 3C/2.75 W, respectively. This process has been extended by 703% compared to absence of the PCM using CrodaTherm37/Copper wire mesh for a 2C discharge rate. When considering the melting temperatures of the PCMs, CrodaTherm29 for short term discharge 2C/1.30W, CrodaTherm37 can be preferred for long term cyclic 2C/1.30W charge/discharge conditions.

Keywords – Cartridge heater, hybrid electric vehicle, melting, passive cooling of batteries, phase change material

¹ satilmistekin18@gmail.com

² turkakar@beun.edu.tr

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

20. yüzyılın sonlarından itibaren artan çevre kirliliği ve enerji ihtiyacı gibi sorunlardan dolayı elektrikli (EA) ve hibrit elektrikli araçların (HEA) kullanımı artmakta ve önümüzdeki on yıl içinde kullanılan araçların yarısından fazlasının elektrikli araç olması beklenmektedir (Tuncay ve Üstün, 2012; Al-Alawi ve Bradley, 2013; Zhang vd., 2015). Elektrikli araçlar içten yanmalı motorlu araçlara göre daha az hareketli parçasının olması nedeniyle daha basit yapıya sahiptir ve enerji verimleri oldukça yüksektir (Gürbüz ve Kulaksız, 2016). Fakat pil fiyatı, şarj süresi, pil ömrü, sızıntı riski, güvenilirliği gibi sorunlar EA ve HEA'ların kullanımını kısıtlanmaktadır. Lityum-iyon pillerin gelişimi ile otomobil sektöründe EA ve HEA'lara olan ilgi giderek artmıştır (Speirs, Contestabile, Houari ve Gross, 2014).

Lityum-iyon piller yüksek enerji ve güç yoğunluğu nedeniyle EA ve HEA araçlar için iyi bir çözüm kaynağı olmuştur. Ancak yüksek akımda şarj ve özellikle deşarj durumlarında çok fazla ısı üretirler (Jeon ve Baek, 2011). Sıcaklık artışı ile pilde performans düşüşü meydana gelir ve sızıntı, patlama, bozulma riskleri ortaya çıkar. Lityum-iyon piller için optimum çalışma aralığının 20°C ile 50°C aralığında olduğu ve pil paketindeki sıcaklık farkının 5°C'yi geçmemesi gerektiği sonucuna varılmıştır (Väyrynen ve Salminen, 2012). Pil sıcaklığını belirtilen optimum aralıkta tutmak için iyi bir pil termal yönetim sistemine ihtiyaç vardır.

Pil termal yönetim sistemlerin aktif soğutma sistemleri (fan, pompa vb. bileşenler ile soğutma) ve pasif soğutma sistemleri (FDM kullanımı) olarak iki başlık altında incelenebilir. Aktif soğutma sistemleri pil içerisinde eşit olmayan sıcaklık dağılımlarına neden olur (Sabbah, Kizilel, Selmann ve Al-Hallaj, 2008). Aynı zamanda aktif soğutma sistemleri fan, pompa gibi bileşenlerin kullanılmasından dolayı karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu bileşenler enerji kullanımını ve maliyeti artırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı pasif soğutma sistemlerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Faz değişim malzemeleri ile sağlanan pasif pil termal yönetim sistemleri, maliyet, çevrim ömrü, bakım masrafları bakımından iyi bir pil termal yönetim sistemini sunmaktadır.

Faz değişim malzemeleri (FDM) küçük bir sıcaklık aralığında faz değiştirir ve faz değişimi sırasında yüksek miktarda gizli ısı depolama kapasitesine sahiptir (Khan ve Ghafoor 2016). Silindirik pil etrafına koyulan FDM pilden kaynaklanan ısıyı depolayarak uzaklaştırır ve faz değişimi sırasında pil sıcaklığının daha kararlı kalmasını sağlar. Aynı zamanda pil içerisindeki sıcaklık dağılımının düzgün olmasını ve soğuk hava koşullarında pil performansının artmasını sağlar (Rao, Wang ve Zhang 2014). FDM'lerin bu avantajlarına karşılık ısı iletim katsayısının düşük olması dezavantajlarındandır. Isı iletim katsayısının düşük olması pilden uzaklaştırılan ısı miktarının düşük olmasına sebep olur ve pil sıcaklığının artmasına neden olur. Literatürdeki çalışmalar ısı iletim katsayısının yeterli miktarda artırılması ile faz değişim malzemelerin pasif pil termal yönetimi konusunda etkili bir yöntem olabileceğini göstermiştir (Qu, Li ve Tao, 2014; Hémerly, Pra, Robin ve Marty, 2014; Wang, Rao, Huo ve Wang, 2016). Ayrıca bazı çalışmalar pasif soğutma ile aktif soğutmaya göre daha homojen sıcaklık dağılımları elde edildiğini ispatlamıştır (Sabbah vd., 2008; Kizilel, Sabbah, Selman ve Al-Hallaj, 2009). Literatürdeki çalışmalar pasif soğutma yönteminin umut vadettiğini göstermektedir.

Literatürdeki ısı iletkenlik artırma çalışmalarında mevcut çalışmanın (bakır tel örgü) aksine bakır köpük kullanımı yaygındır. Li, Qu, He ve Tao, (2014) bakır köpük gözeneklerine FDM doldurarak lityum-iyon piller için pil termal yönetimi üzerine çalışmalar yaptı. Doğal taşınım, saf parafin ve bakır köpük-parafin kompoziti için sonuçlar elde etti. Deneyler 0.5C, 1C ve 3C deşarj durumları için yapıldı. En düşük pil sıcaklığının ve homojen sıcaklık dağılımının bakır köpük-parafin kompoziti ile elde edildiği sonucuna varıldı. Aynı zamanda gözenek yoğunluğunun artması ile sıcaklığın da arttığı sonucuna ulaştı. Benzer şekilde Rao, Huo, Liu ve Zhang, (2015) normal kapasitesi 10 Ah olan 24 adet LiFePO₄ akü hücrelerinin termal yönetimi için parafin/bakır köpük kullanımını deneysel olarak inceledi. FDM ve bakır köpük kompoziti pil etrafına yerleştirildi. Kompozit malzeme faz değişim sıcaklığı 37°C idi. Deney 3C ve 5C deşarj durumları için yapılmıştır. 5C deşarj oranında yürütülen deneylerde ortam sıcaklığı 29°C iken, pilin maksimum sıcaklığı 41°C ve hücreler arası sıcaklık farkı 3°C olarak bulundu. Aynı deşarj oranında ortam sıcaklığı 33°C iken, pilin maksimum sıcaklığı 42°C ve hücreler arası sıcaklık farkı 4°C olarak bulundu. Bu sistemin EA'ya monte edilmesi ile maksimum sıcaklık 39°C ve hücreler arası sıcaklık farkı 2.85°C olarak buldu. Parafin/bakır köpüğü kompozitinin pil termal yönetimi konusunda verimli bir yöntem olduğu sonucuna varıldı.

Jiang, Huang, Fu, Cao ve Liu, (2016) lityum-iyon pil termal yönetimi için FDM (parafin RT44HC) /genişletilmiş grafit içine koyularak kompozit oluşturdu. Kompozitin ergime noktası 41.6°C ile 44.7°C arasında değişmekteydi. Pil 5C'de deşarj edilen LiFePO₄ silindirik pildi. Pil etrafında FDM/genişletilmiş grafit kompoziti kullanımı yalnızca FDM kullanımı duruma kıyasla pilde oluşan maksimum sıcaklığı 10°C azalttığı sonucuna ulaşıldı. Benzer şekilde Galazutdinova, Ushak, Farid, Al-Hallaj ve Grageda, (2021) FDM/genişletilmiş grafit kompoziti oluşturarak 18650 (2.9 Ah) piller için farklı deşarj oranlarında testler gerçekleştirilmiştir. C/2 ve 1C oranları için kompozit kullanılması gerekmeden yeterli soğutma sağlanırken 2C oranında kompozit kullanılmadığında güvenlik limiti olan 65°C aşılmıştır. 2C deşarj oranında kompozit başarılı bir performans sergilemiştir. Mehrali, Latibari, Mehrali, Metselaar ve Silakhori, (2013) FDM ısı iletim katsayısını artırmak için, grafen oksit tabakaları içerisine vakum yardımıyla parafin emdirilmesi ile parafin/grafen oksit kompoziti oluşturdu. Oluşturulan kompozit ağırlıkça %48.3 parafin içermektedir. FDM kompoziti ergime sıcaklığı 53.5°C idi. Kompozit FDM iletkenliği 0.305 W m⁻¹ K⁻¹'den 0.985 W m⁻¹ K⁻¹'e çıkarılmıştır. Sonuç olarak FDM kompoziti oluşturularak kabul edilebilir ısı iletim katsayısı elde edilmiştir.

Metal köpük kullanımının yanı sıra FDM'ye nanoparçacık katmak ve metal kanat yapısı kullanımı ısı iletkenliği artırmak amacıyla pillerin soğutulmasında kullanıldı. Heyhat, Mousavi ve Siavashi, (2020) bu üç yöntemi de kıyaslayan bir çalışma yürüttü. 18650 lityum iyon pillerini 4.6 W ve 9.2 W ısı üretim değerleri için sayısal yöntem ile analiz etti. Bakır kanat kullanımının 4.6 W ısı üretimi için pil sıcaklığını 2 K, 9.2 W ısı üretimi için ise 4 K düşürdüğü tespit edildi. Bakır köpük kullanımı ise sırasıyla 4 ve 6 K düşürebildi. Aynı miktardaki bakır için köpük kullanımının kanat kullanımından daha etkin olduğu gözlemlendi. Bakır nanoparçacıkların ısı yönetiminde önemli bir etkisini gözlemlenemedi. Sun, Fan ve Zheng, (2021) FDM içerisinde kanat kullanılarak pilin çalışma süresinin yalnız FDM kullanılan düzeneğe göre %54-90 uzatılabildiğini belirtti. FDM-kanat sisteminin pilin çalışma süresini 40°C ortam sıcaklığında yalnız FDM kullanılan sisteme göre %238 artırılabilirdiği rapor edilmiştir.

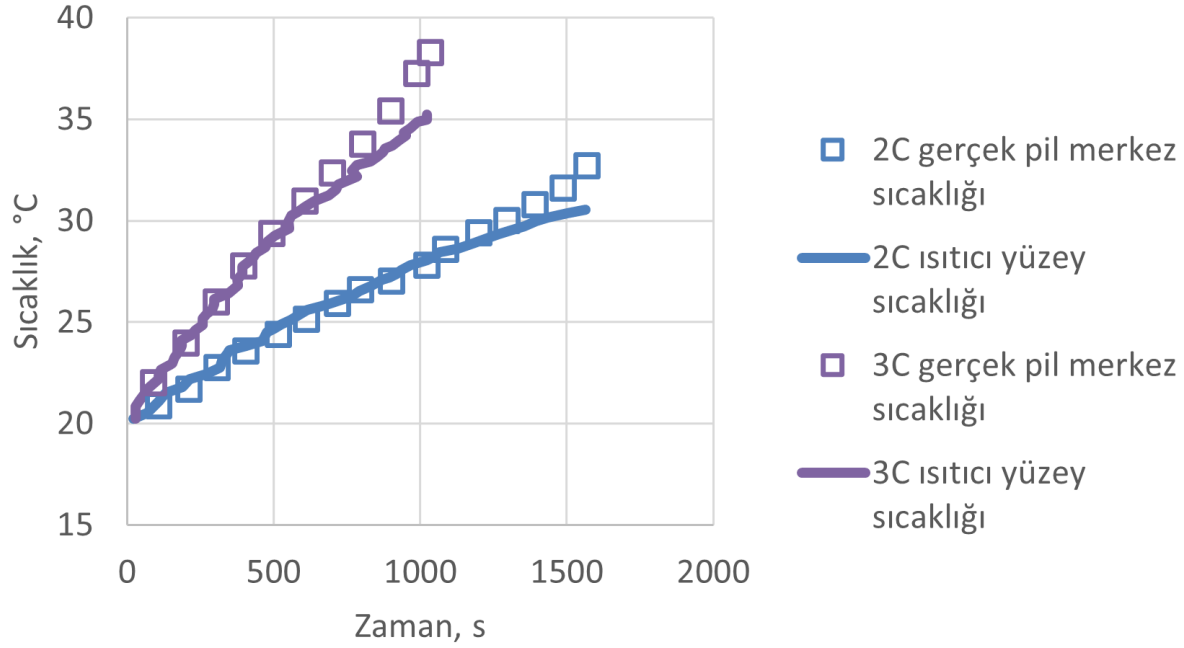
Bu çalışmada, literatürde rastlanmayan yeni bir yöntem olarak, FDM ısı iletim katsayısı bakır tel örgü kullanılarak artırılmıştır. FDM bölgesinde doğal taşınımın etkinliği ve tel örgünün doğal taşınımına etkisi pil sıcaklığından yola çıkılarak tartışıldı. Ayrıca fişek ısıtıcıda 1.30 W ve 2.75 W (lityum iyon pilin 2C ve 3C deşarj değerleri) ısı üretimi durumunda, ısıtıcı etrafında FDM olmadan, yalnız FDM koyulması ve FDM/bakır tel örgü kompoziti koyulması durumlarında fişek ısıtıcı yüzey sıcaklığının zamana bağlı değişiminin karşılaştırılması yapıldı.

2. Deneysel Kurulum

Deneysel çalışmanın amacı, silindirik lityum iyon pillerin etrafına FDM konularak sistemin durağan hava ortamında doğal taşınım yolu ile soğutulmasının incelenmesidir. FDM ısı iletim katsayısının artırılması için FDM/bakır tel örgü kompoziti oluşturularak lityum iyon pillerin pasif soğutulması incelenmiştir. Pillerden deşarj sırasında sabit akım çekebilmek için özel düzenekler piyasada mevcuttur fakat oldukça maliyetlidir. Bu yüzden literatürde bazı çalışmalar hem maliyet hem de güvenlik nedeniyle fişek ısıtıcı kullanmıştır (Hémery vd., 2014; Duan ve Naterer, 2010; Xu vd., 2014). Mevcut çalışmada da bu yöntem tercih edilmiştir. Fişek ısıtıcı etrafına sırası ile yalnız FDM ve FDM/bakır tel örgü kompoziti konularak farklı durumlar için deneyler yapılmıştır. Deneylerde Hémery vd., (2014)'nin yaptığı çalışmada 26650 LiFePO₄/C lityum iyon pilin (pil çapı 26 mm ve pil yüksekliği 65 mm) 2C ve 3C deşarj durumunda üretilen ısıyı ortalama 1.30W ve 2.75W bulmasına istinaden, bu çalışmada pil boyutlarındaki fişek ısıtıcıdan 1.30W ve 2.75W ısı üretilmesi durumu için deneyler yapılmıştır. Bu sayede, pilin 2C ve 3C deşarj durumları incelenmiştir. Şekil 1'de Hémery vd., (2014)'nin gerçek pil ve ısıtıcı ile yaptığı deneylerde elde ettiği sonuçlar verilmiştir.

Deneyde farklı noktalara yerleştirilen K tipi termal çiftler sayesinde beş saniye aralıklarla okuma alınarak, veri kayıt cihazı ile elde edilen veriler bilgisayar ortamına aktarılarak ısıtıcı yüzey sıcaklığının zamanla değişimi incelenmiştir. Deney pil paketi içerisindeki bir adet hücre için yapılmıştır.

Kullanılan ısıtıcı çapı $D_0=26$ mm, ısıtıcı yüksekliği $L_0=65$ mm'dir. Tablo 1'de kullanılan ısıtıcı, bakır tel örgü ve deney tüpü termofiziksel özellikleri verilmiştir. Deney düzeneğinde kullanılan deney tüpü çapı $D_1=34$ mm ve deney tüpü yüksekliği $L_1=70$ mm'dir.



Şekil 1. 2C ve 3C deşarj durumlarında pil sıcaklıkları (Hémery vd., 2014)

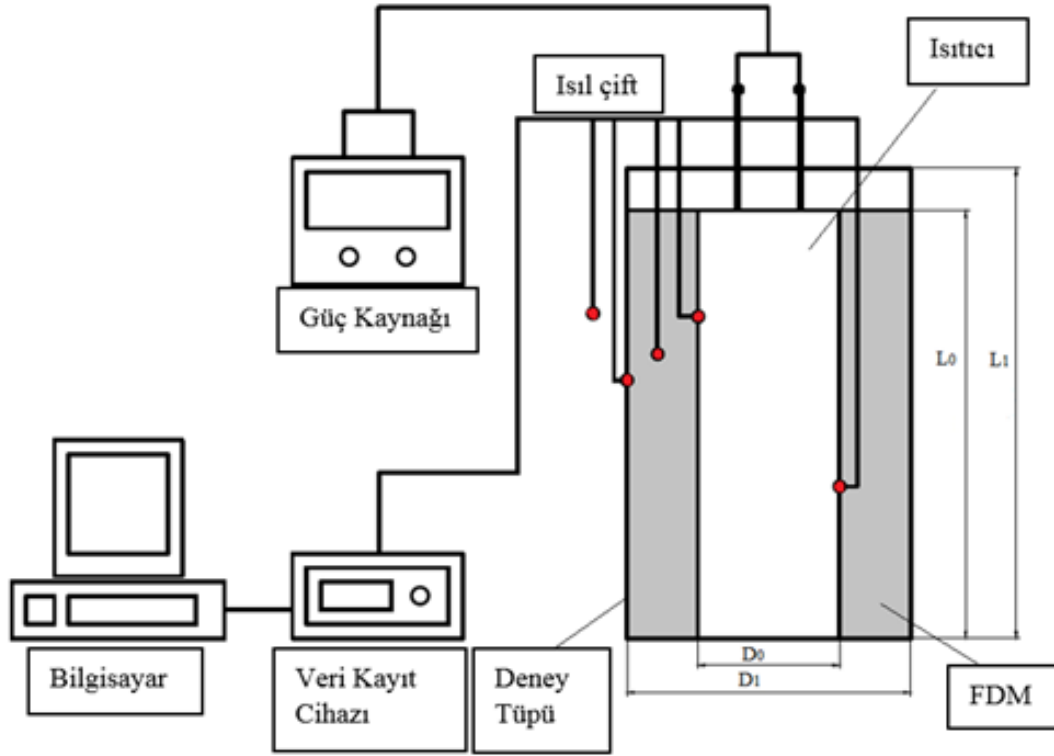
Tablo 1

Malzemelerin termofiziksel özellikleri

Termofiziksel Özellik	Fişek Isıtıcı	Bakır Tel Örgü	Deney Tüpü
ρ , (kg m ⁻³)	3436.8	7185.2	2230
C_p , (kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹)	0.450	-	0.750
t , (mm)	-	-	2
k , (W m ⁻¹ K ⁻¹)	-	401	-

Tablo 1'de belirtilen ρ yoğunluğu, özgül ısı değerini, t et kalınlığını ve k ise ısı iletim katsayısını ifade etmektedir. He, Wang ve Ma, (2015) 26650 lityum iyon pillerin Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) modelini oluşturdu ve deneysel veri ile modelini doğruladı. He vd., (2015) HAD modelinde pil yoğunluğunu 2115.3 kg m⁻³, özgül ısı değerini 837.4 J kg⁻¹ K⁻¹ olarak ele aldı. Pilin zamana bağlı sıcaklık artış veya azalış karakteristiğini belirleyen önemli parametre (ρC_p) mevcut çalışmada 1.546×10^6 J m⁻³ K⁻¹ iken He vd., (2015)'nin çalışmasında 1.771×10^6 J m⁻³ K⁻¹'tür. Mevcut çalışmada bu değer daha düşük olduğundan ısıtıcı ile yapılan deneylerde pil kritik sıcaklığa daha erken gelecektir. Bu durum mevcut çalışmanın güvenli tarafta kalmasını sağlayacaktır. Pil için bir diğer önemli parametre ise ısı iletim katsayısıdır. Isı iletim katsayısı pil içerisindeki radyal yönde sıcaklık gradyanının mertebesini belirler. Literatürde araştırmacılar lityum iyon piller için toplam kütle yaklaşımının uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir (Özdemir, Amini, Ekici ve Köksal 2021; Wang, Tseng, Zhao ve Wei 2014; Türkakar 2021). Mevcut çalışmada ısıtıcılar için yapılan deneylerde toplam kütle yaklaşımının uygulanabilir olduğu anlaşılmıştır. Pili temsil eden fişek ısıtıcı etrafına faz değişim malzemesi konulması ile doğal taşınım ortamında yüzey sıcaklığının zamanla değişiminin incelenmesi amacı ile kurulan deney düzeneği şematik gösterimi Şekil 2'de görülmektedir.

Deney düzeneğinde kullanılan ana cihazlar güç kaynağı, bilgisayar ve veri kayıt cihazıdır. Güç kaynağı (Shenzhen Mastech Dc Power Supply Hy3003-3) ile ısıtıcıda üretilmek istenen ısıya göre ısıtıcıya istenilen güç verilmesi sağlanmaktadır. K tipi ısı çiftleri ($\pm 0.5^\circ\text{C}$ doğruluk) yardımı ile ısıtıcı yüzey sıcaklığı, FDM sıcaklığı, deney tüpü dış yüzey sıcaklığı ve ortam sıcaklığı okunarak değerler veri kayıt cihazı (Hp Benchmarking Data Logger Software 34970a) yardımıyla bilgisayar ortamına kaydedilmesi sağlanmaktadır.



Şekil 2. Deney düzeneği şematik gösterimi

Deney düzeneğinde deney tüpü içerisine fişek ısıtıcı konularak ısıtıcı etrafına Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te görüldüğü gibi yalnız FDM ve FDM/bakır tel örgü kompoziti koyulmuştur. Deney düzeneğinde üst yüzeyden ısı transferini engellemek amacı ile deney düzeneği üst kısmına tahtadan kapak yapılmıştır. Alt yüzeyden ısı transferini engellemek amacı ile deney düzeneği altına köpük konulmuştur. Bu sayede ısıtıcıdan çıkan ısının bir kısmının FDM de depolanması bir kısmının da yan yüzeylerden doğal taşınım ile atılması amaçlanmıştır.

Faz değişim malzemeleri olarak Croda Kimya Tic. Ltd. Şti. firmasının üretmiş olduğu, termofiziksel özellikleri Tablo 2'de verilmiş olan CrodaTherm29 (CT29) ve CrodaTherm37 (CT37) kullanılmıştır. CT29, 26°C - 29°C sıcaklık aralığında ergimekte ve CT37 ise 35-37°C sıcaklık aralığında ergimektedir (Croda Kimya, 2020). FDM ergimesi sırasında yüksek miktarda gizli ısı depolamaktadır.

Tablo 2

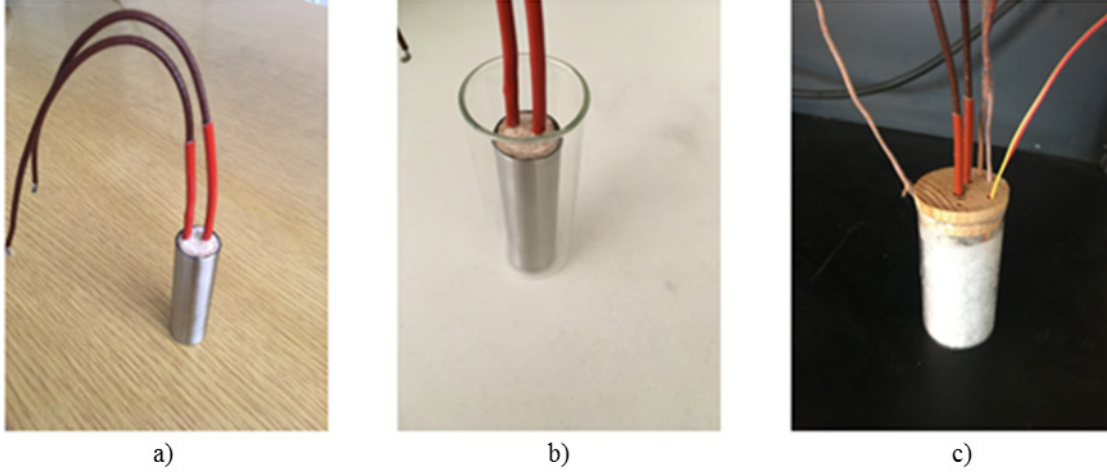
Faz değişim malzemesi termofiziksel özellikleri (Croda Kimya, 2020)

Parametreler	CT29	CT37
T_{ergime} , (°C)	26-29	35-37
ρ , (kg m ⁻³)	917 (katı) - 851 (sıvı)	957 (katı) - 819 (sıvı)
C_p , (kJ kg ⁻¹ °C ⁻¹)	2.3 (katı) -1.4 (sıvı)	2.3 (katı) -1.4 (sıvı)
L_{gizli} (kJ kg ⁻¹)	207	202
k , (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.22 (katı) - 0.15(sıvı)	0.24 (katı) - 0.17(sıvı)

Tablo 2'de T_{ergime} FDM'nin ergime sıcaklık aralığını, L_{gizli} ise FDM ergime gizli ısını göstermektedir.

2.1. Isıtıcı Etrafına Yalnız FDM Konulması ile Kurulan Deney Düzenegi

Fişek ısıtıcı etrafına yalnız FDM konulması ile ısıtıcı yüzey sıcaklığının doğal taşınım ortamında zamanla değişiminin incelenmesi için kurulan deney düzenegi görüntüleri Şekil 3'de görülmektedir.

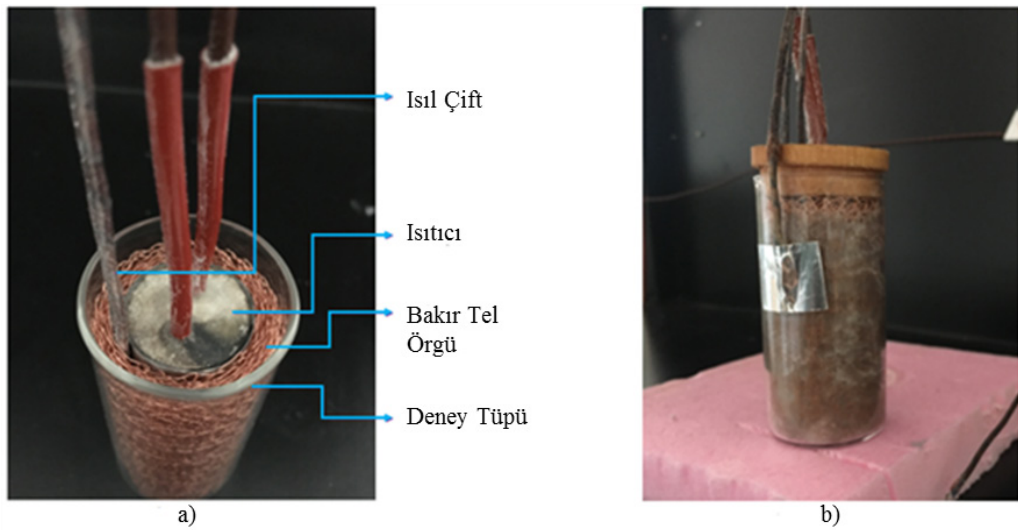


Şekil 3. Deney düzenegi kurulumu görselleri a) fişek ısıtıcı b) fişek ısıtıcının deney tüpüne yerleştirilmiş hali c) Isıtıcı etrafına FDM doldurulmuş deney düzenegi

Şekil 3a'da termofiziksel özellikleri Tablo 1'de verilen fişek ısıtıcı görülmektedir. Şekil 3b'de görüldüğü gibi deney tüpü ortasına yerleştirilen silindirik ısıtıcı etrafına Şekil 3c'de görüldüğü gibi etrafına FDM konularak deney düzenegi hazırlanmıştır. Deney düzeneginde sıcaklıkları ölçmek için beş tane ısı çift kullanılmıştır. İki tane ısı çift ısıtıcı yüzey sıcaklığını ölçmek için ısıtıcı yüzeyine, bir tane ısı çift FDM sıcaklığını ölçmek için FDM içerisine, bir tane ısı çift deney tüpü dış yüzeyine bağlanmıştır. Son olarak bir tane de ortam sıcaklığını ölçmek için ortama bırakılmıştır.

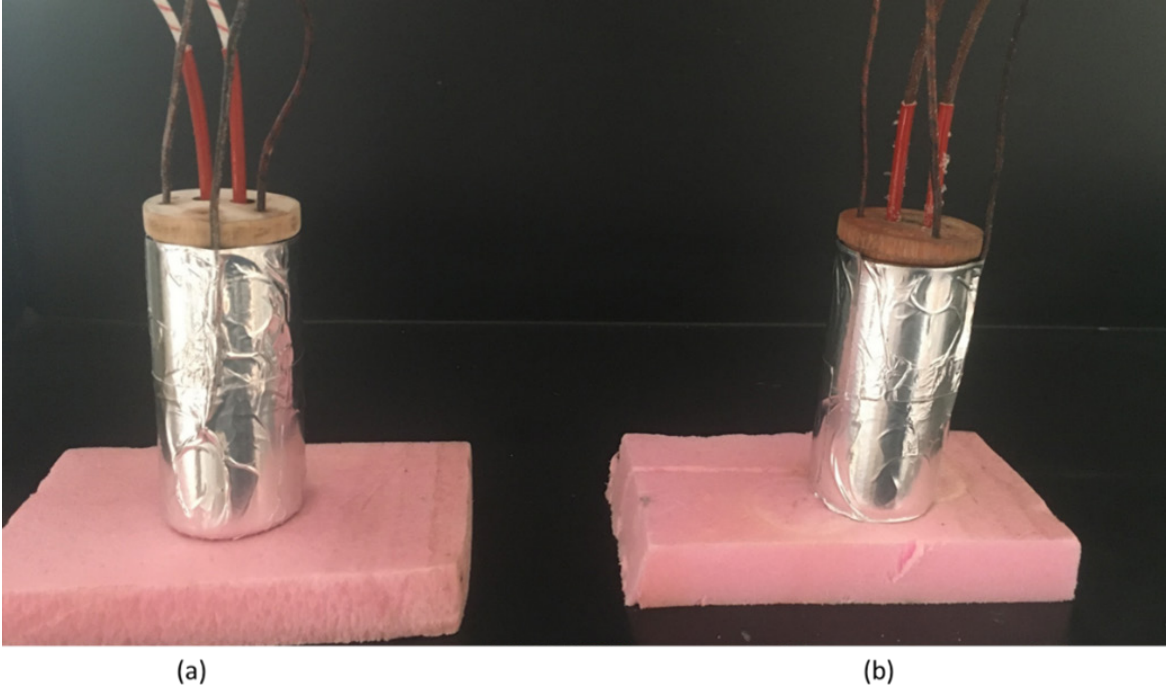
2.2. Isıtıcı Etrafına FDM/Bakır Tel Örgü Kompoziti Konulması ile Kurulan Deney Düzenegi

Isıtıcı etrafına FDM ısı iletim katsayısının artırılması amacı ile FDM/bakır tel örgü kompoziti koyulması ile oluşturulan düzenek görselleri Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Deney düzenegi kurulumu görselleri a) fişek ısıtıcı ve bakır tel örgünün yerleştirilmesi b) FDM/Bakır tel örgü kompoziti görseli

Deney düzeneğinde bakır tel örgü kütlesi $m_{\text{bakır}}=19.148$ g ve FDM kütlesi $m_{\text{FDM}}=17.623$ g'dır. Bakır tel örgü, bakır-FDM kompozitinin kütlece %52'sini hacimce %11.4'ünü oluşturmaktadır. Bakır tel örgü-FDM kompoziti kullanımı sayesinde sistemde FDM kullanımı %11.4 azaltılmıştır. Az FDM kullanımı sayesinde sistem maliyeti yaklaşık %15 düşmüştür. Isıtıcı yüzey sıcaklığının ölçülmesi için iki adet termal çift ısıtıcı yüzeyine bağlandıktan sonra ısıtıcı etrafına bakır tel örgü sarılmıştır. Şekil 4a'da görüldüğü gibi deney tüpü içerisine yerleştirilen ısıtıcı ve etrafına sarılmış bakır tel örgü erimiş FDM ile doldurularak Şekil 4b'de görüldüğü gibi FDM/bakır tel örgü kompoziti oluşturulmuştur. FDM olarak sırası ile CT29 ve CT37 kullanılarak düzenekler hazırlanmıştır. Bir tane ısı çift deney tüpü dış yüzeyine bağlanmıştır ve bir tane de ortam sıcaklığını ölçmek için ortama bırakılmıştır. Oluşturulan deney düzeneklerinin aynı ortam koşullarında incelemesi için Şekil 5'te görüldüğü gibi deney düzenekleri hazırlanmıştır.



Şekil 5. Deney düzenekleri a) yalnız FDM konularak oluşturulan deney düzeneği b) FDM/Bakır tel örgü kompoziti konularak oluşturulan deney düzeneği

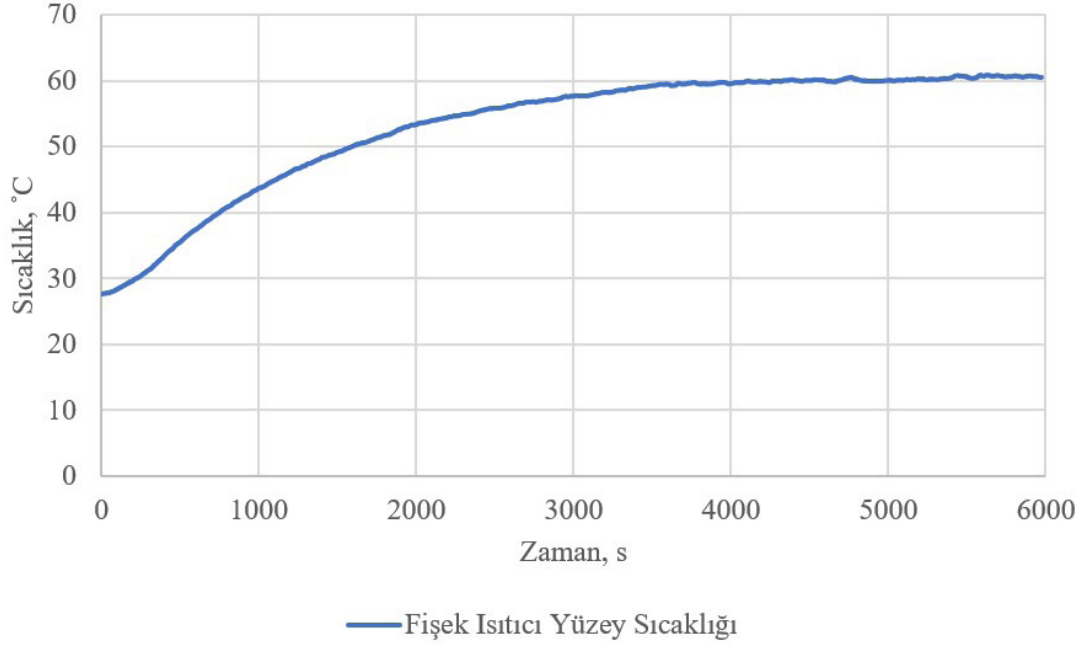
Aynı boyut ve özelliklerde iki adet fişek ısıtıcı ve deney tüpü kullanılarak Şekil 5'te görüldüğü gibi fişek ısıtıcı etrafına yalnız FDM konulması ve FDM/bakır tel örgü kompoziti konulması ile deney düzeneklerinden birer tane oluşturulmuştur. Bu sayede, deneylerin aynı ortam şartlarında yapılarak kıyaslanması sağlanmıştır. Işınım ile ısı transferinin en aza indirilmesi amacı ile deney tüpleri dış yüzeyi alüminyum bant ile kaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Yapılan deneysel çalışmada lityum iyon pili temsil eden fişek ısıtıcının FDM kullanılmadan, yalnız FDM kullanılması ve FDM/bakır tel örgü kompoziti kullanılması ile yüzey sıcaklığının doğal taşınım ortamında zamana bağlı değişimi için elde edilen veriler bu bölümde sunularak tartışılmıştır. İlk durumda ısıtıcıya verilen gücün fişek ısıtıcıdan durağan hava ortamına geçen ısıya eşit olduğunu göstermek için deney yapıldı ve deneysel sonuçlar teorik hesaplamalar ile karşılaştırıldı. Sonra ısıtıcı etrafına yalnız FDM konularak ısıtıcı yüzey sıcaklığının zamana bağlı değişimi incelendi. Daha sonra farklı ergime sıcaklığına sahip FDM'ler ile FDM/bakır tel örgü kompoziti oluşturuldu ve ısıtıcı etrafına konularak deneyler yapıldı. İncelenen bu durumlar birbiriyle kıyaslandı. Son olarak FDM/bakır tel örgü kompozitinin FDM ısı iletim katsayısının artırılmasına katkısı yorumlandı.

3.1. Isıtıcı Yüzeyinde Enerjinin Korunumunun Doğrulanması

Bu deney, doğal taşınım ortamında FDM kullanılmadan ısıtıcıya verilen gücün fişek ısıtıcıdan doğal taşınım ile atılan ısıya eşit olduğu doğrulanmak amacı ile yapılmıştır. Isıtıcı yüzey sıcaklığının doğal taşınım ortamında sürekli rejime gelene kadar zamanla değişimi grafiği çizilerek incelenmiştir. Şekil 6'da ısıtıcıdan 1.30 W ısı üretilmesi durumunda doğal taşınım ortamında yüzey sıcaklığının zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 6. FDM olmadığı durumda ısıtıcı yüzey sıcaklığının zamanla değişimi

Doğal taşınım ortamında ısıtıcıdan 1.30 W ısı üretilmesi durumunda Şekil 6'te görüldüğü üzere yaklaşık 4000. saniyede sistem sürekli rejime girmiştir. Bu saniyeden sonra sisteme verilen güç ile doğal taşınım yolu ile ortama atılan ısının eşit olmasından dolayı ısıtıcı yüzey sıcaklığı sabit kalmıştır. Fişek ısıtıcıdan doğal taşınım ile ortama atılan ısı *Incropera, Dewitt, Bergman, Lavine (2007)* kaynağından uygun korelasyonlar kullanılarak hesaplanarak fişek ısıtıcıya verilen güç ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada ısıtıcı yüzeyi alüminyum bant ile kaplandığından ışınım etkisi ihmal edilmiştir. Rayleigh sayısı,

$$Ra_L = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\nu\alpha} \quad (3.1)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Burada g yerçekimi ivmesi (9.81 m s^{-2}), β hacimsel ısıl genleşme katsayısı ($1/317.4 \text{ K}^{-1}$), T_s yüzey sıcaklığı (333.95 K), T_∞ ortam sıcaklığı (300.8 K), L geometriye ait karakteristik uzunluk ($L=0.065 \text{ m}$), ν kinematik viskozite ($17.39 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), α ısı yayılım katsayısıdır ($24.45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). $Ra_L=661770 \leq 10^9$ olması nedeni ile doğal hava akışı laminardır. Nusselt sayısı,

$$\overline{Nu} = 0.68 + \frac{0.670Ra_L^{1/4}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{4/9}} = 15.32 \quad (3.2)$$

korelasyonu ile hesaplanmıştır. Burada Pr Prandtl sayısını, h doğal taşınım katsayısını, k ısı iletim katsayısını göstermektedir. Hesaplamalarda termofiziksel özellikler $T_{\text{film}} = (T_s + T_\infty)/2$ sıcaklığında alınmıştır. Popiel (2008) silindirik yüzeylerde bu korelasyonların kullanılabilmesi için Denklem 3.3'teki koşulun sağlanması gerektiğini belirtmiştir.

$$\frac{D_0}{L} > \frac{35}{Gr_L^{1/4}} \quad (3.3)$$

Koşul sağlanmadığı için Denklem 3.4 ile silindirik ısıtıcının düz plaka oranının hesaplanması gerektiğini belirtmiştir.

$$\frac{\overline{Nu}_L}{\overline{Nu}_{L-FP}} = 1 + 0.300 \left[32^{0.5} Gr_L^{-0.25} \frac{L}{D_0} \right]^{0.909} \quad (3.4)$$

Burada Gr_L Grashof sayısını (D_0 ısıtıcı çapını göstermektedir. Burada L olarak hesaplanır. Taşınım katsayısı,

$$\bar{h} = \frac{\overline{Nu}_L k}{L} = \frac{17.56 \times 0.027}{0.065} = 7.4 \frac{W}{m^2 K} \quad (3.5)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Sistemden doğal taşınım ile uzaklaştırılan ısı,

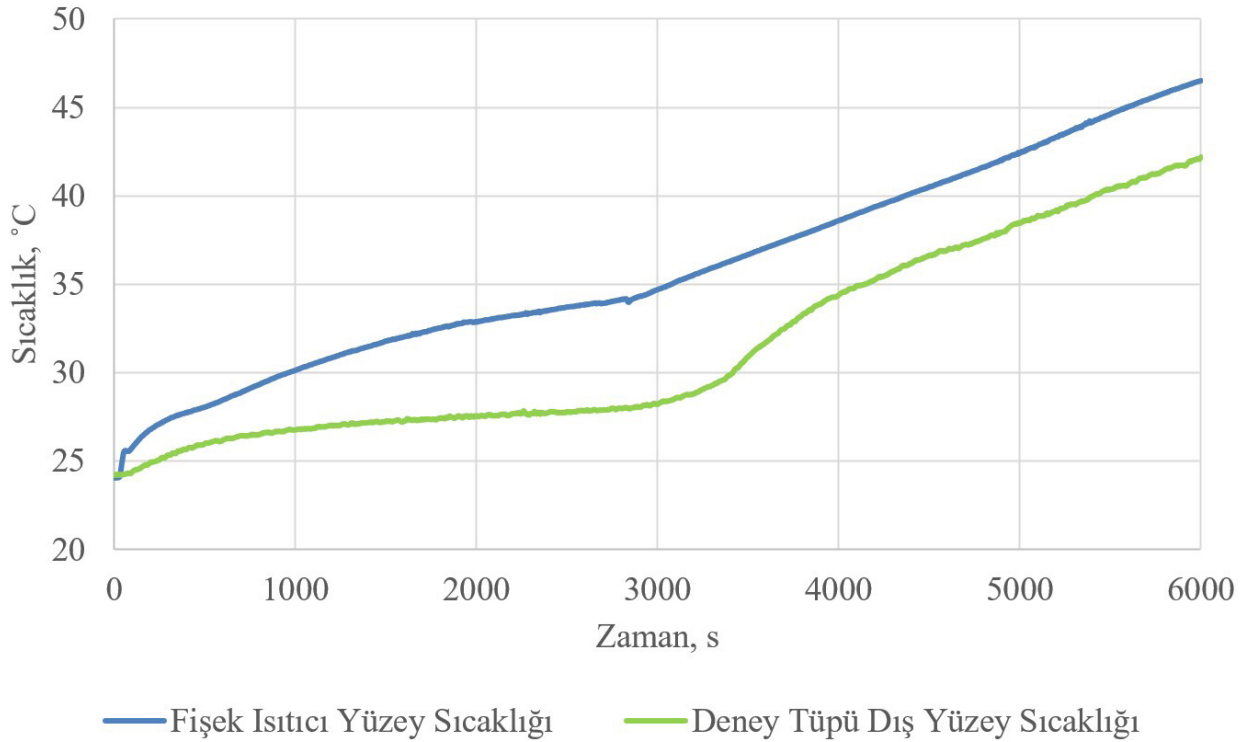
$$Q = \bar{h} A (T_s - T_\infty) = 1.3026 W \quad (3.6)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Burada A (0.005309) ısıtıcı ısı transfer yüzey alanıdır.

Hesaplamalarda ısıtıcı alt ve üst yüzey alanları çok küçük olduğu için buralardan gerçekleşen ısı transferi ihmal edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda ısıtıcıdan 1.30W ısı üretimi değeri için doğal taşınım ile atılan ısının sisteme verilen güç arasındaki farkın %1'den az olduğu hesaplandı.

3.2. Isıtıcı Etrafına Yalnız FDM Konulması Durumunda Isıtıcı Yüzey Sıcaklığının Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 2'de görüldüğü gibi oluşturulan deney düzeneğinde silindirik ısıtıcı etrafına yalnız FDM (CT29) konulması ve ısıtıcıda 1.30W ısı üretilmesi durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığının ve deney tüpü dış yüzey sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 7. Isıtıcı ve deney tüpü dış yüzey sıcaklığının değişimi (CT29)

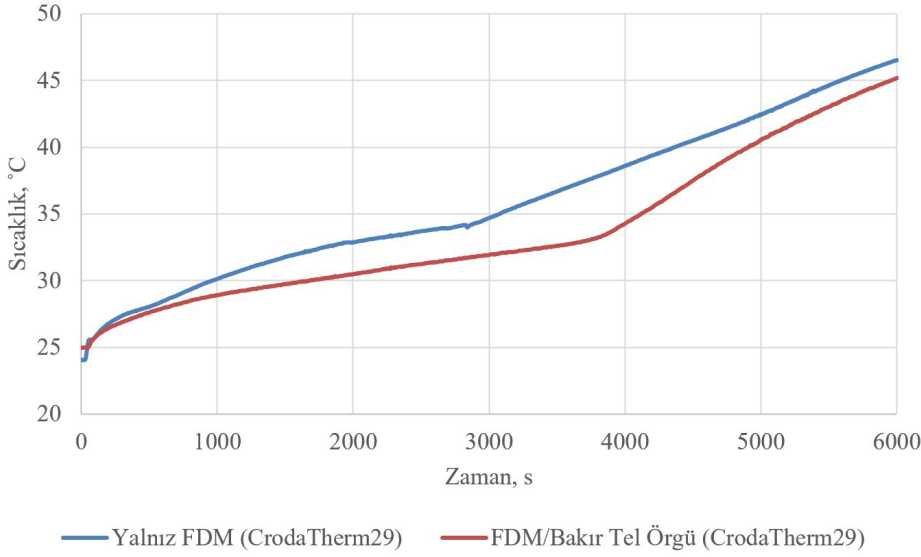
FDM ergime sıcaklığına geldikten sonra ısıtıcıdan çıkan ısı FDM’de gizli ısı olarak depolanmıştır. Bu sayede, ısıtıcı yüzey sıcaklığı daha yavaş artış göstermiştir. FDM sıcaklığı ve deney tüpü dış yüzey sıcaklığı da FDM ergimesi sırasında yavaş bir şekilde artmıştır. Isıtıcıda 1.30W ısı üretilmesi durumunda yaklaşık 3000. saniyede ergime tamamlanmıştır ve FDM ergime bölgesinde FDM ısı depolama özelliğinden dolayı üretilen ısı FDM’de depolanmış ve ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile deney tüpü dış yüzey sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı artmıştır. 3000. saniyeden sonra FDM’nin faz değişimi tamamlanmış ve bu süreden sonra gizli ısı depolayamamasından dolayı deney tüpü dış yüzey sıcaklığı hızlı bir şekilde artarak ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile arasındaki sıcaklık farkı azalmıştır. FDM ergimesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı yüzey sıcaklığı ve deney tüpü dış yüzey sıcaklığındaki artış daha hızlı olmuştur. Bunun nedeni FDM sıvı fazında iken duyulur ısı ile enerji depolamasıdır. Aynı zamanda FDM ısı iletim katsayısının düşük olmasından dolayı FDM ergimesi sırasında ısı FDM içerisinde hızlı iletilmemesinden dolayı ısıtıcı yüzey sıcaklığı yeterince stabil kalmamıştır.

3.3. Isıtıcı Etrafına FDM/Bakır Tel Örgü Kompoziti Konulması Durumunda Isıtıcı Yüzey Sıcaklığının Zamana Bağlı Değişiminin İncelenmesi

Bu kısım doğrudan ısıtıcı yüzey sıcaklığının ve ısıtıcı ile FDM’nin konduğu kabın yüzey sıcaklıkları farkının incelenmesi şeklinde iki alt başlık halinde incelenmiştir.

3.3.1. Isıtıcı Yüzey Sıcaklığı İncelemesi

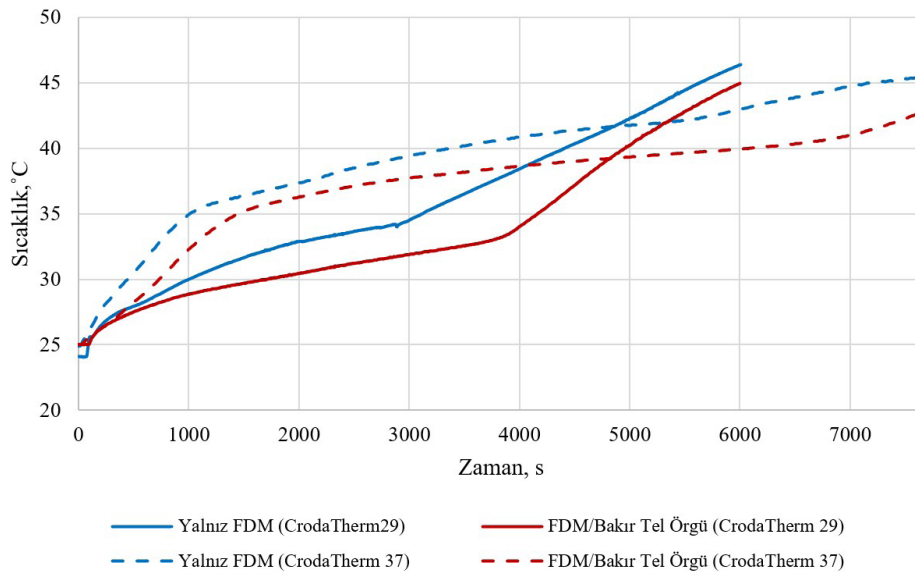
Doğal taşınım ortamında yalnız FDM ve FDM ısı iletim katsayısı bakır tel örgü ile artırılmış FDM/bakır tel örgü kompoziti silindirik ısıtıcı etrafına konulması ve ısıtıcıdan 1.30W ısı üretilmesi durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 8’de görülmektedir.



Şekil 8. Isıtıcı yüzey sıcaklığının değişimi, $Q=1.3$ W

Şekil 8’de görüldüğü gibi ısıtıcı yüzey sıcaklığı her iki durumda da FDM ergime bölgesine kadar hızlı bir şekilde artmıştır. FDM ısı iletim katsayısında iyileştirme yapıp yapılamadığını anlamak için ergime bölgesinde sıcaklığın zaman ile değişimini incelemek gerekir. Lazrak, Fourmigué ve Robin, (2018) lityum iyon pillerin FDM ile pasif soğutulması konusunda sayısal bir çalışma gerçekleştirmiş. Bu çalışmada, ısı iletim katsayısı yüksek olan FDM için pil yüzey sıcaklığının zamana göre artışı (dT_{pil}/dt) daha küçük olmuştur. Şekil 8’de FDM/bakır tel örgü kompozitinin kullanımının FDM katı durumda iken ısı iletim katsayısının iyileştirilmesine katkı sağladığı görülmüştür. Ergime bölgesinde, pil sıcaklıkları arasındaki farkı 3820. saniyede en yüksek değerine ulaşarak 4.6°C ’ye çıkmıştır. Ancak, FDM tamamen sıvı faza geçtikten sonra bakır tel örgü kullanılan ve kullanılmayan durumlarda sıcaklık farkı azalmıştır. Bunun nedeni, bakır tel örgü kullanımının deney tüpü içerisindeki akışkan hareketini engellediği ve dolayısıyla doğal taşınım ısı transferi etkisinin azalmasıdır. Diğer bir nedeni, tel örgü nedeni ile daha az (yaklaşık %11.4 oranında) FDM kullanılmıştır. Böylece FDM/bakır tel örgü kompozitinin duyulur ısı depo etme kapasitesi azalmıştır (FDM’nin sıvı fazda özgül ısı değeri bakırinkinin 3.5 katıdır).

Fişek ısıtıcı etrafına farklı ergime sıcaklıklarına sahip (CT29 ve CT37) yalnız FDM ve FDM/bakır tel örgü kompoziti konulması durumlarında ısıtıcı yüzey sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi Şekil 9’de görülmektedir. Bu durumda ısıtıcıda 1.30W ısı üretilmiştir.

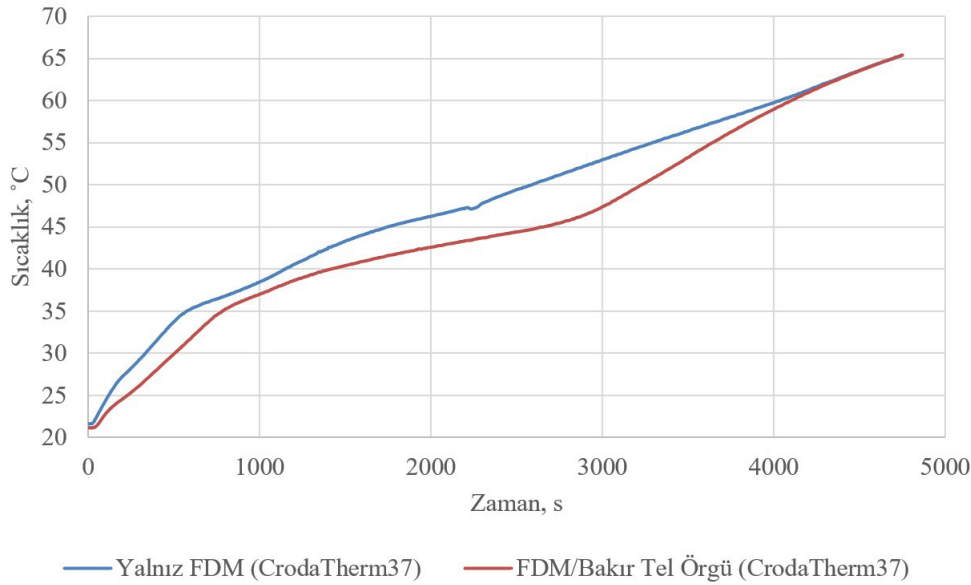


Şekil 9. Isıtıcı yüzey sıcaklığının değişimi, $Q=1.3$ W

CT29'un düşük ergime sıcaklığı sayesinde ısıtıcı yüzey sıcaklığı CT37'ye kıyasla daha düşük tutulmuştur. Ancak iki faz bölgesinde deney tüpü dış yüzey sıcaklığı da daha düşük seviyede seyrettiğinden (ergime sıcaklığı daha düşük) dış ortama transfer edilen ısı düşük seviyede olacaktır. FDM olarak CT37'nin kullanıldığı durumda, ergime bölgesinde ısıtıcı sıcaklığı CT29 kullanılan sisteme göre yüksek olsa da yüksek ergime sıcaklığı sayesinde çevreye geçen ısı daha fazladır. Bu nedenle CT37 için ergime daha uzun sürede gerçekleşerek pil güvenli sıcaklık aralığında daha uzun süre tutulabilmiştir.

CT29'un kullanıldığı düzeneklerde, ergime bitimi sonrası ısıtıcı yüzey sıcaklığı hızlı bir artış göstererek 4820. saniyeden sonra hem yalnız FDM hem de kompozit düzenek için CT37 kullanılan sistemleri geçmiştir. CT37'nin ergime sıcaklığının CT29'tan yüksek olmasından dolayı duyulur ısı kapasitesi de yüksektir. Bu nedenle ergime daha geç başlamaktadır. Ayrıca her iki durumda da FDM ısı iletim katsayısının bakır tel ile artırılması ısıtıcıdan uzaklaştırılan ısının fazla olmasını (ısıtıcıda depolanan ısının daha az olmasını) sağlamıştır. Bu nedenle bakır tel örgü kullanımı her iki FDM ile oluşturulan sistem için de ısıtıcı yüzey sıcaklığını düşürmüştür. FDM/bakır tel örgü kompozitinin CT29 ile oluşturulması durumunda ergime yaklaşık 3900. saniyede tamamlanmıştır. CT37 ile oluşturulması durumunda ergime yaklaşık 7000. saniyede tamamlanmıştır. CT37/bakır tel örgü kompoziti CT29/ bakır tel örgü kompozitine kıyasla ısıtıcı yüzey sıcaklığını 6000. saniyede 5°C sıcaklık daha düşük tutulabilmiştir.

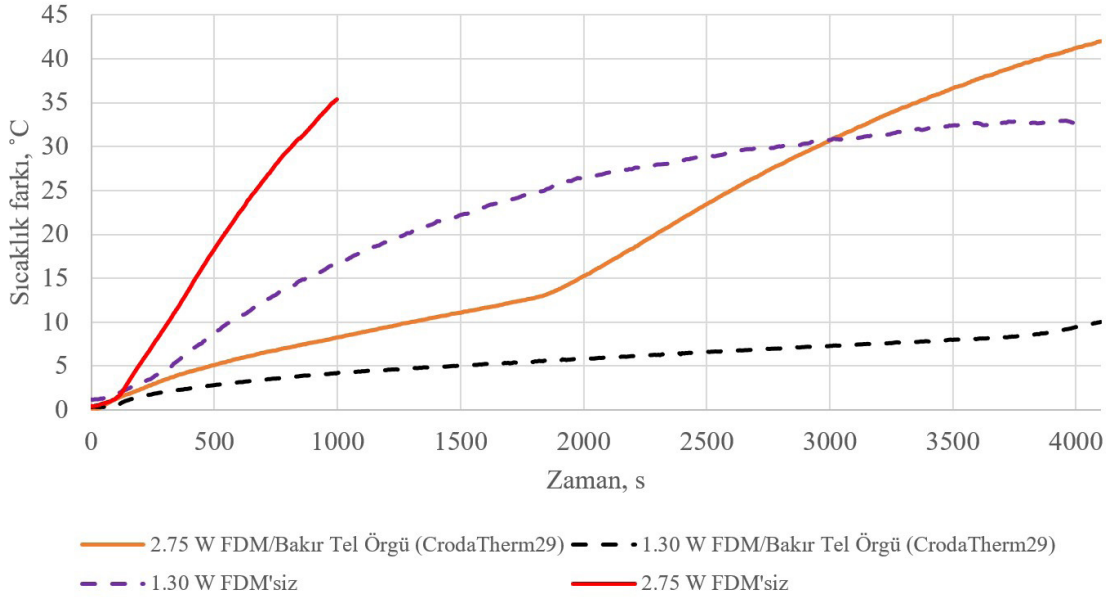
Isıtıcıdan 2.75W ısı üretimi durumunda ısıtıcı etrafına yalnız FDM (CT37) ve FDM/bakır tel örgü kompoziti (CT37) oluşturulması durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığının zamana bağlı değişimi eş zamanlı deneyler sonucu Şekil 10'daki gibi elde edilmiştir.



Şekil 10. Isıtıcı yüzey sıcaklığının değişimi, Q=2.75 W

Isıtıcıda 2.75 W ısı üretimi durumunda FDM ergime sıcaklığına, 1.30 W durumuna kıyasla daha hızlı ulaşmıştır. Yalnız FDM kullanılması durumunda katı ve ergime bölgesinde ısıtıcı yüzey sıcaklığı FDM/bakır tel örgü kompoziti kullanılmasına kıyasla daha yüksek olmuştur. 1.30 W ısı üretilmesi durumunda (Şekil 8) belirtildiği üzere FDM ergimesi tamamlandıktan sonra bakır tel örgünün deney tüpü içerisindeki sıvı halde olan FDM hareketini engellemesinden dolayı taşınım katsayısını düşürmüştür. Bu nedenle FDM tamamen sıvı faza eriştikten sonra FDM/bakır tel kompoziti ısıtıcı yüzey sıcaklığı yalnız FDM koyulduğu duruma kıyasla daha hızlı artış göstermiştir. Yaklaşık 4300. saniyede her iki durumdaki ısıtıcı yüzey sıcaklıkları eşitlenmiştir. Bakır tel örgü kullanılması sayesinde ergime bölgesinde ısıtıcı yüzey sıcaklığının zamana göre artışı yalnız FDM kullanılması durumuna kıyasla daha yavaş olmasını sağlamıştır. Ayrıca bakır tel örgü katı durumda FDM ısı iletim katsayısını artırmasından dolayı doğal taşınım ile ortama atılan ısı artmıştır ve FDM ergimesi daha geç başlamıştır. Ayrıca ısı iletim katsayısının artırıldığı durumda FDM ergime süresi daha uzun olmuştur. FDM/Tel kullanımı sistemin 50°C sıcaklığa ulaşması için geçen zamanı yaklaşık %27 artırmıştır. Aynı zamanda deşarj sırasında pil sıcaklığının daha düşük seviyede kalmasını sağlamıştır.

Isıtıcı etrafına FDM (CT29)/bakır tel örgü konulması ve FDM konulmaması (doğal taşınım) durumunda 2C ve 3C deşarjı için lityum iyon pilin yüzey sıcaklığının zamanla nasıl arttığını göstermek amacı ile ısıtıcıdan 1.30W ve 2.75W ısı üretilmesi için gerekli güç verilmiştir. Şekil 11’de ısıtıcı yüzey sıcaklığından ortam sıcaklığının çıkartılması ile ısıtıcı sıcaklığının zamanla artışı görülmektedir.

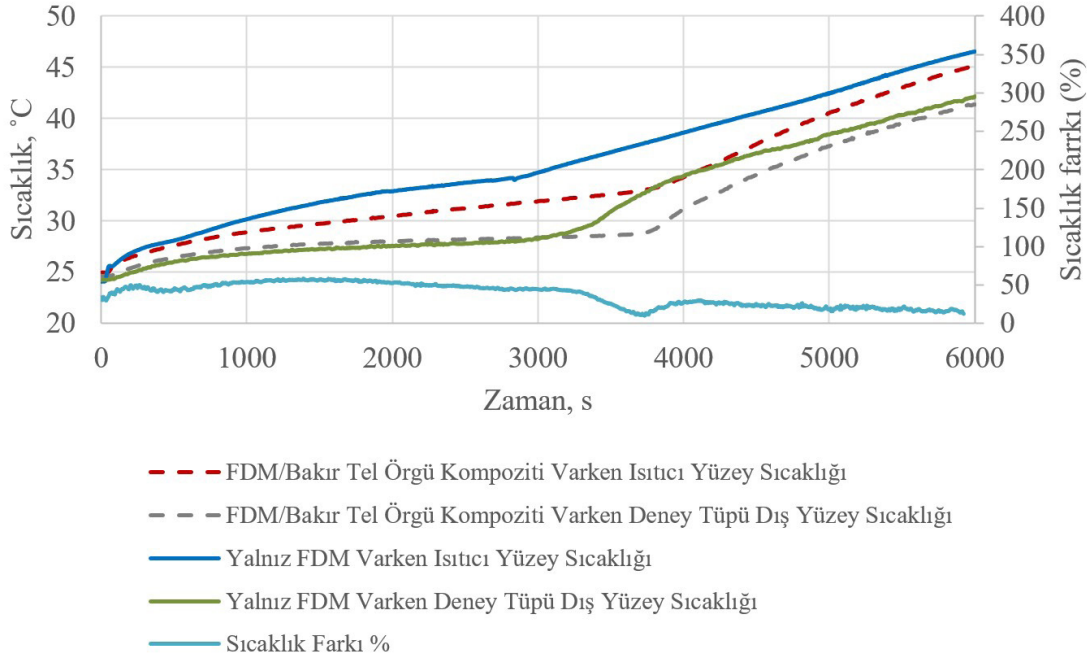


Şekil 11. Isıtıcı yüzey sıcaklığının değişimi

Şekil 11’de doğrudan ısıtıcı sıcaklığı yerine sıcaklık farkı kullanılmasının nedeni yapılan deneylerde ortam sıcaklıklarının birbirinden az da olsa farklı ($24.5^{\circ}\text{C} \leq T_{\infty} \leq 26.4^{\circ}\text{C}$) olmasıdır. Böylece bu etki büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır. Şekil 11’de görüldüğü üzere ısıtıcıda 1.30 W ve 2.75 W ısı üretimi için yapılan deneylerde ısıtıcı etrafına FDM/bakır tel örgü kompoziti konulması ve ısıtıcının çıplak bir şekilde durağan hava ortamına bırakıldığı iki durum arasında ısıtıcı yüzey sıcaklığı arasında önemli ölçüde fark vardır. Isıtıcıda 1.30 W ısı üretimi durumunda doğal taşınım ortamında 4000. saniye sonunda FDM kullanılmadığı durumda ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile ortam sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı 32.73°C iken FDM/bakır tel örgü kompoziti kullanılması durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile ortam sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı 9.4°C ’dir. Isıtıcıda 1.30 W ısı üretimi durumunda 4000. saniye sonunda FDM kullanılmadığı zaman FDM/bakır tel örgü kompozitinin kullanıldığı durum kıyaslandığında sıcaklık farkı 23.33°C olmuştur. Isıtıcıda 2.75 W ısı üretimi için; doğal taşınım ortamında 1000. saniye sonunda FDM kullanılmadığı durumda ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile ortam sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı 35.39°C iken FDM/bakır tel örgü kullanılması durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile ortam sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı 8.27°C ’dir. Bu sayede 1000. saniyede bakır tel örgü kullanımı ile ısıtıcı yüzey sıcaklığı 27.12°C daha düşük tutulabilmiştir. Isıtıcıdan uzaklaştırılan ısının FDM faz değişimi sırasında gizli ısı olarak depolanması sayesinde ısıtıcı yüzey sıcaklığı düşürülmüştür. Kompozit sistem kullanımı sonucu pil/ısıtıcı’nın yaklaşık olarak 50°C ’ye ulaşma zamanı; 2.75 W ısı üretimi durumunda 700s’den 2600s’ye kadar uzatılmıştır. 1.30W’lık ısı üretimi durumunda ise kompozit kullanımı sonucu ısıtıcı/pil sıcaklığı tehlikeli bölgenin çok uzağındadır. Yalnızca doğal taşınım (FDM’siz) ile soğutma yapıldığında pil yalnızca 1840 s 50°C sıcaklığın altında kalabilmektedir.

3.3.2. Isıtıcı Yüzey Sıcaklığı ile Deney Tüpü Dış Yüzey Sıcaklığı Arasındaki Sıcaklık Farkına Etkisi

Isıtıcı etrafına yalnız FDM ve FDM/bakır tel örgü kompoziti koyulması durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile deney tüpü dış yüzey sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 12’de gösterilmiştir. Bu grafikte verilen sonuçlar FDM olarak CT29 kullanılmasına ait sonuçlardır.



Şekil 12. Isıtıcı ve deney tüpü dış yüzey sıcaklığının değişimi, Q=1.3 W (CT29)

Şekil 12'de ikinci eksen yüzde sıcaklık düşüşü olarak tanımlanmıştır. Burada sıcaklık düşüşü ifadesi FDM/Bakır tel örgü kullanılması durumundaki sıcaklık farkının (ısıtıcı - deney tüpü dış yüzey) yalnız FDM konulmasına durumundaki sıcaklık farkına (ısıtıcı – deney tüpü dış yüzey) kıyasla % değişimi olarak gösterilmiş halidir. Her ne kadar zamana bağlı ısı sistemlerinde ısı direnç kavramı kullanılsa da deney tüpü ve ısıtıcı arasındaki sıcaklık farkı FDM+cam için ısı iletim direnci hakkında fikir verecektir. Sürekli rejimdeki ısı sistemlerinde ısı direnç [Denklem 3.7](#)'deki formül kullanılarak hesaplanabilir.

$$R = \frac{\Delta T}{Q} = \frac{T_{\text{ısıtıcı}} - T_{\text{cam,dış}}}{Q} \quad (3.7)$$

Burada ΔT ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile deney tüpü dış yüzey sıcaklığı arasındaki farkı, Q faz değişim malzemesinden radyal yönde geçen ısıyı göstermektedir.

Şekil 12'de görüldüğü üzere FDM/bakır tel örgü konulması durumunda ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile deney tüpü dış yüzey sıcaklığı arasındaki fark, yalnız FDM konulması durumuna kıyasla daha az olmuştur. Sonuçları Şekil 12'de sunulan deneyden bağımsız olarak; sürekli rejimde, FDM'nin katı fazda olduğu durumda bakır tel örgü kullanımının FDM/tel+cam ısı direncini %52 oranında azalttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, kompozit için yüzey ile cam arasındaki sıcaklık farkı diğer duruma göre hep daha azdır. Tamamen sıvı faza geçildikten sonra bu fark giderek azalmıştır. Bunun nedeni ise içerisinde bakır tel olmayan sistemde FDM bölgesinde doğal taşınım etkili olmuştur. Kompozit sistemde ise bakır tel örgü sıvı fazdaki FDM'nin hareketini engellemekte ve doğal taşınım ile ısı transferini olumsuz etkilemektedir. Yine Şekil 12'de sunulan deneyden bağımsız olarak; sürekli rejimde, FDM'nin sıvı fazda olduğu durumda bakır tel örgü kullanımının FDM/tel+cam ısı direncini %30.3 oranında artırdığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bakır tel örgü kullanımı sıvı fazda sistemin ısı performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Yalnız FDM koyulduğu durumda ergime bittiği anda (2900 s) ısıtıcı yüzey sıcaklığı ile deney tüpü dış yüzey sıcaklığı arasındaki maksimum sıcaklık farkı 6.7°C olurken, FDM/ bakır tel örgü konulması durumunda ergime bittiği anda (3900 s) maksimum sıcaklık farkı 4°C olmuştur. Sıcaklık farkının azalması iletim direncinin azaldığını/ısının daha iyi iletildiğini göstermiştir. Isıtıcının farklı düzeneklerle durağan hava ortamında (doğal taşınım) soğutulurken kritik sıcaklığa erişme süreleri [Tablo 3](#)'te özetlenmiştir.

Tablo 3

Pil/ısıtıcı'nın kritik sıcaklığa erişme süreleri

	40°C				45°C				50°C	
	2C / 1.30W		3C / 2.75W		2C / 1.30W		3C / 2.75W		2C/ 1.30W	3C / 2.75W
	Süre, s	% artış	Süre, s	% artış	Süre, s	% artış	Süre, s	% artış	Süre, s	% artış
FDM'siz	755		400		1115		515		1590	635
CT29	4355	477	1600	300	5575	400	2015	290	2475	290
CT37	3355	344	1150	187	7155	541	1745	238	2590	308
CT29/ Tel Örgü	4915	551	2030	407	5960	435	2330	352	2640	316
CT37/ Tel Örgü	6065	703	1425	256			2665	417	3235	409

Tablo 3'te görüldüğü üzere, bakır tel örgü kullanımı sayesinde pilin kritik sıcaklıklara ulaştığı sürenin arttırılması her iki FDM için de başarılıdır. Ergime noktası 37°C civarı olan FDM için daha başarılı sonuçlar elde edilmesinin nedeni, diğer CT29'a kıyasla belirtilen sıcaklıklara erişinceye kadar katı fazda daha uzun süre kalmasıdır.

4. Sonuçlar

Sürekli rejim koşullarında ve FDM katı halde iken yürütülen deneyler sonucu; FDM/bakır tel örgü kompoziti sayesinde yalnız FDM kullanılması durumuna kıyasla FDM/tel+cam ısı direncini %52 oranında azalttığı gözlemlenmiştir. Sürekli rejimde, FDM'nin sıvı fazda olduğu durumda bakır tel örgü kullanımının FDM/tel+cam ısı direncini %30.3 oranında artırdığı gözlemlenmiştir. Isıl dirençteki bu artış FDM hareketinin tel örgü nedeniyle kısıtlanmış olmasındandır. Bu yüzden doğal taşınım ile ısı transferi negatif yönde etkilenmektedir. Gerçekleştirilen deneyler sonucu FDM/tel kompoziti katı ve katı+sıvı bölgelerinde avantaj sağladığı fakat FDM tamamen ergidikten sonra bu avantajı kaybettiği gözlemlendi. Ayrıca FDM-bakır tel örgü kompoziti sayesinde düzenekte kullanılan FDM'nin azalması ile maliyet yaklaşık %15 azalmıştır. 2.75 W ısı üretimi durumunda ise 1000. saniye sonunda FDM(CT29)/bakır tel örgü kompoziti konulması durumunda FDM kullanılmadığı duruma kıyasla sıcaklık 27.12°C düşük olmuştur. Bu sonuç ile FDM/tel örgünün 3C gibi deşarj oranlarında kullanımının kaçınılmaz olduğunu anlıyoruz. 2C ve 3C deşarj oranları için piller doğal taşınım ortamında (FDM kullanılmaksızın 40°C'nin altında sırasıyla 755 s ve 400 s kalabilmektedir. 2C deşarj oranı için bu süre CT37/Tel örgü kullanılarak %703 artırılabilmiştir. FDM/Bakır tel örgü kompozitinin CT29 ile oluşturulması durumunda (1.3 W ısı üretimi) ısıtıcı yüzey sıcaklığı CT37 ile oluşturulmasına kıyasla ergime sırasında ısıtıcı yüzey sıcaklığı daha düşük sıcaklıkta tutulabilmiştir. Ergimenin tamamlanması ile ısıtıcı yüzey sıcaklığı hızlı bir şekilde artış göstermiş ve 4820. saniyede CT37 kullanıldığı durumu geçmiştir. Bu nedenle, kısa süreli deşarj durumunda 29°C'de ergiyen FDM kullanımı, uzun süreli çevrim şeklinde şarj/deşarj (2C şarj esnasında 1.3 W ısı üretimi gerçekleşir, [Türkakar 2021](#)) durumunda 37°C'de ergiyen FDM kullanımı tercih edilebilir.

Teşekkür

Bu çalışmada kullanılmak üzere faz değişim malzemesi temini konusunda yardımcı olan Croda Kimya Tic. Ltd. Şti.'ne teşekkür ederiz.

Yazar Katkıları

Satılmış Tekin: Veri toplamış, temel grafikleri hazırlamış ve çalışmanın ilk taslağını yazmıştır.

Göker Türkakar: Çalışmayı organize etmiş, deneylerin yürütülmesinde zaman zaman katkıda bulunmuş ve taslağın son haline getirilmesini sağlamıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Al-Alawi, B. M., ve Bradley, T. H. (2013). Review of hybrid, plug-in hybrid, and electric vehicle market modeling Studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.048>
- Bergman, T. L., Lavigne, A. S., Incropera, F. P., ve Dewitt, D. P. (2011). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Aerospace Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.03.022>
- Croda Kimya Tic. Ltd. Sti, Phase change material data sheet, retrieved from https://www.crodatherm.com/en-gb/products-and-applications/product-finder/product/981/Crodatherm_1_29.
- Duan, X., ve Naterer, G. F. (2010). Heat transfer in phase change materials for thermal management of electric vehicle battery modules. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(23–24), 5176–5182. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.07.044>
- Galazutdinova, Y., Ushak, S., Farid, M., Al-Hallaj, S., & Grágeda, M. (2021). Development of the inorganic composite phase change materials for passive thermal management of Li-ion batteries: Application. *Journal of Power Sources*, 491(January). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229624>
- Gürbüz, Y., ve Kulaksız, A. A. (2016). Elektrikli Araçlar ile Klasik İçten Yanmalı Motorlu Araçların Çeşitli Yönlerden Karşılaştırılması Comparison of Conventional Internal-Combustion Engine Vehicle and Electric Vehicles in Various Aspects. *Dergipark*, 6(2016), 117–125. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/download/article-file/225549>
- He, F., Wang, H., ve Ma, L. (2015). Experimental demonstration of active thermal control of a battery module consisting of multiple Li-ion cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 91, 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.069>
- Heyhat, M. M., Mousavi, S., ve Siavashi, M. (2020). Battery thermal management with thermal energy storage composites of PCM, metal foam, fin and nanoparticle. *Journal of Energy Storage*, 28(December 2019), 101235. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101235>
- Hémery, C. V., Pra, F., Robin, J. F., ve Marty, P. (2014). Experimental performances of a battery thermal management system using a phase change material. *Journal of Power Sources*, 270, 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.147>
- Heyhat, M. M., Mousavi, S., & Siavashi, M. (2020). Battery thermal management with thermal energy storage composites of PCM, metal foam, fin and nanoparticle. *Journal of Energy Storage*, 28(December 2019), 101235. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101235>
- Jeon, D. H., ve Baek, S. M. (2011). Thermal modeling of cylindrical lithium ion battery during discharge cycle. *Energy Conversion and Management*, 52(8–9), 2973–2981. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.04.013>
- Jiang, G., Huang, J., Fu, Y., Cao, M., ve Liu, M. (2016). Thermal optimization of composite phase change material/expanded graphite for Li-ion battery thermal management. *Applied Thermal Engineering*, 108, 1119–1125. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.197>
- Khan, Z., Khan, Z., ve Ghafoor, A. (2016). A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials, thermal stability and compatibility. *Energy Conversion and Management*, 115, 132–158. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.04>
- Kizilel, R., Sabbah, R., Selman, J. R., ve Al-Hallaj, S. (2009). An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs. *Journal of Power Sources*, 194(2), 1105–1112. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.074>
- Lazrak, A., Fourmigué, J. F., ve Robin, J. F. (2018). An innovative practical battery thermal management system based on phase change materials: Numerical and experimental investigations. *Applied Thermal Engineering*, 128, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.172>
- Li, W. Q., Qu, Z. G., He, Y. L., ve Tao, Y. B. (2014). Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials. *Journal of Power Sources*, 255, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.006>

- Mehrali, M., Latibari, S. T., Mehrali, M., Metselaar, H. S. C., ve Silakhori, M. (2013). Shape-stabilized phase change materials with high thermal conductivity based on paraffin/graphene oxide composite. *Energy Conversion and Management*, 67, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.11.023>
- Popiel, C. O. (2008). Free convection heat transfer from vertical slender cylinders: A review. *Heat Transfer Engineering*, 29(6), 521–536. <https://doi.org/10.1080/01457630801891557>
- Qu, Z. G., Li, W. Q., ve Tao, W. Q. (2014). Numerical model of the passive thermal management system for high-power lithium ion battery by using porous metal foam saturated with phase change material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8), 3904–3913. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.136>
- Rao, Z., Huo, Y., Liu, X., ve Zhang, G. (2015). Experimental investigation of battery thermal management system for electric vehicle based on paraffin/copper foam. *Journal of the Energy Institute*, 88(3), 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.09.006>
- Rao, Z. H., Wang, S. F., ve Zhang, Y. L. (2014). Thermal management with phase change material for a power battery under cold temperatures. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 36(20), 2287–2295. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.576411>
- Sabbah, R., Kizilel, R., Selman, J. R., ve Al-Hallaj, S. (2008). Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs: Limitation of temperature rise and uniformity of temperature distribution. *Journal of Power Sources*, 182(2), 630–638. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.082>
- Speirs, J., Contestabile, M., Houari, Y., ve Gross, R. (2014). The future of lithium availability for electric vehicle batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.018>
- Sun, Z., Fan, R., ve Zheng, N. (2021). Thermal management of a simulated battery with the compound use of phase change material and fins: Experimental and numerical investigations. *International Journal of Thermal Sciences*, 165(February 2020), 106945. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2021.106945>
- Tuncay N., ve Üstün Ö. (2021). Elektrikli araçlarda geçmişten geleceğe bakış, *MÜSİAD Otomotiv Sektör Kurulu Raporu, İstanbul*. Erişim adresi: https://www.musiad.org.tr/uploads/yayinlar/arastirma-raporlari/pdf/otomotiv_sektor_raporu_2012.pdf
- Türkakar G., (2021). Thermal analysis and parametric investigation of PCM-air cooled lithium-ion battery pack. *JOURNAL OF HEAT TRANSFER-TRANSACTIONS OF ASME*. <https://doi.org/10.1115/1.4052154>
- Özdemir, T., Amini, A., Ekici, Ö., ve Köksal, M. (2021). Experimental Assessment of the Lumped Lithium Ion Battery Model at Different Operating Conditions. *Heat Transfer Engineering*, 0(0), 1–16. <https://doi.org/10.1080/01457632.2021.1874666>
- Väyrynen, A., ve Salminen, J. (2012). Lithium ion battery production. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 46, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.005>
- Wang, T., Tseng, K. J., Zhao, J., ve Wei, Z. (2014). Thermal investigation of lithium-ion battery module with different cell arrangement structures and forced air-cooling strategies. *Applied Energy*, 134, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.013>
- Wang, Q., Rao, Z., Huo, Y., ve Wang, S. (2016). Thermal performance of phase change material/oscillating heat pipe-based battery thermal management system. *International Journal of Thermal Sciences*, 102, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.11.005>
- Xu, T., Ling, Z., Zhang, Z., Gao, X., Fang, X., Chen, J., & Wang, S. (2014). Experimental and numerical investigation of the application of phase change materials in a simulative power batteries thermal management system. *Applied Energy*, 121, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.075>
- Zhang, T., Gao, C., Gao, Q., Wang, G., Liu, M. H., Guo, Y., ... Yan, Y. Y. (2015). Status and development of electric vehicle integrated thermal management from BTM to HVAC. *Applied Thermal Engineering*, 88, 398–409. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.001>



Rüzgâr Yapısı Gösteren Kuazarların Fotometrik İncelenmesi – I: Parlaklık Değişim Genliği ve Fiziksel Parametreler Arasındaki İlişkiler

Nurten Filiz Ak^{1,2*}, Ömür Sayılı¹

¹Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümü, Fen Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

²Astronomi ve Astrofizik Gözlemevi Uygulama ve Araştırma Merkezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 16.04.2021
Kabul: 25.10.2021
Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Rüzgâr yapısına sahip olduğu tayfsal gözlemler ile belirlenmiş Geniş Soğurma Çizgili 1886 kuazarın zamana bağlı parlaklık değişimleri, Catalina Sky Survey veri tabanından alınan ışık eğrileri kullanılarak incelenmiştir. Kuazarların fotometrik parlaklık değişim genliğini ölçmeye uygun bir parametre tanımlanmıştır. Parlaklık değişim genliği parametresinin rüzgâr yapısına sahip kuazarlar için dağılımı incelendiğinde, asimetric bir yapıya sahip olduğu ve normal dağılıma uymadığı görülmüştür. Dağılımın simetrisini bozan etkinin ağırlıklı olarak büyük genlikli değişimler gösteren kuazarlardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Rüzgâr yapısına sahip kuazarların parlaklık değişimi ile kuazara ait fiziksel parametreler arasında bir bağıntı olup olmadığını araştırmak için 1886 rüzgarlı kuazar içerisinde büyük değişim genliği gösteren ve küçük değişim genliği gösteren iki alt grup belirlenmiş, iki farklı grup içerisinde yer alan kuazarlara ait kırmızıya kayma, görünür ve mutlak parlaklıklar, ışınım gücü ve merkezi kara delik kütleli dağılımları kıyaslanmıştır. Yapılan analizler, görünür ve mutlak parlaklıklar ve ışınım gücü bakımından ortak bir sonuca işaret etmektedir; büyük değişim genliğine sahip kuazarlar daha sönük olma eğilimindedir. Bu bulgu, ana örneklemin tamamı için uygulanan korelasyon testleri ile de doğrulanmıştır. Bu çalışma, daha önce normal kuazarlar için ortaya koyulan parlaklık ve değişim genliği arasındaki bilinen ilişkinin, rüzgâr yapısına sahip kuazarlar için de geçerli olduğunu ilk kez ortaya koymaktadır. Bu sonuçlara göre, rüzgâr yapısına sahip kuazarların parlaklık değişim mekanizmaları bakımından normal kuazarlarla aynı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, güçlü ışınımına sahip kuazarların az değişim göstermesi, parlaklık değişimlerinin disk kararsızlığından kaynaklandığı yönündeki yaygın görüşü desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler – Astrofizik, Fotometrik Değişim, Galaksiler: Aktif Galaksiler, Kuazar, Kuazar Rüzgarları

Photometric Analysis of Quasars with Outflows -I: The Relations Between Variability Amplitude and Physical Parameters

¹Department of Astronomy and Space Sciences, Faculty of Sciences, Erciyes University, Kayseri, Türkiye

²Astronomy and Astrophysics Observatory and Research Center, Erciyes University, Kayseri, Türkiye

Article History

Received: 16.04.2021
Accepted: 25.10.2021
Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – This study investigates the Catalina Sky Survey photometric light curves of 1886 quasars that show broad absorption lines (BAL) in their spectra as a manifestation of the disk outflows. To describe the brightness variability strength of the quasars, we define a suitable parameter measuring the variation amplitude. The distribution of the variation amplitude parameter for our main sample is asymmetric. The asymmetry of this non-normal distribution is largely due to the contribution of the most variable quasars. To assess the relations between the variability amplitude and quasar physical parameters, we construct two subsets from our main sample, i.e. the most variable and the most stable (the least variable) quasars. We assess relations between the variability amplitude and the quasar parameters such as redshift, apparent and absolute magnitudes, luminosity, and the mass of the central black hole. By comparing the parameter distributions of these two subsets, we show that the most variable quasars tend to be dimmer. The further correlation analysis on the entire main sample confirms the strong relationship between quasar brightness and variability. This study presents the brightness and variability relation of BAL quasars, for the first time. Since this result is consistent with the known relation of the normal quasars, we suggest that BAL quasars have no significant difference from normal quasars in terms of the photometric variability mechanisms. The significant inverse correlation between the quasar variability and brightness supports the common idea that disk instability might be the dominant mechanism behind the photometric light variations.

Keywords – Astrophysics, Galaxies: Active Galaxies, Photometric Variability, Quasar, Quasar Outflows

¹ filizak@erciyes.edu.tr

² omur.sayili@gmail.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Bir süper kütleli kara delik etrafında yer alan yığılma diski ve daha geniş dış bölgeleri sarmış bulunan toz simidinden oluşan Aktif Galaksi Çekirdekleri (AGÇ), gösterdikleri gözlemsel özelliklerine göre çok sayıda alt sınıfa ayrılmıştır. Kuazarlar, AGÇ'lerin en güçlü ışınım gücüne sahip alt gurubu olarak bilinirler. Kuazarlar yaygın olarak, yığılma diskinin gözlemcinin bakış doğrultusu içinde kaldığı Tip 1'ler olarak da isimlendirilirler. Ancak, literatürde yer alan sınıflandırmaların ayırt edici fiziksel özellikleri yeterince karşılamadığını öngören son dönemlerdeki çalışmalar, 'kuazar' isimlendirmesini, çok daha geniş AGÇ grupları için kullanmaktadır (örneğin, [Paris vd. 2018](#)).

Kuazarların en temel karakteristik özelliği, X-ışın bölgesinden, radyo bölgeye kadar tüm dalga boylarında güçlü ışımalara sahip olmasıdır. Bu karakteristiği, normal galaksilerden ayırt edici en belirgin özellik olarak öne çıkmaktadır. Kuazarların diğer bir önemli özelliği ise bütün dalga boylarında parlaklık değişimi göstermeleridir. Kuazarların parlaklık değişimleri düzensizdir ve çok farklı zaman aralıklarına dağılmıştır. Uzun zaman aralıklarında tüm dalga boylarında parlaklık değişimleri gösteren kuazarların %10'luk bir kısmında değişim zaman aralığının birkaç saate kadar indiği gözlenmiştir ([Vanden Berk vd. 2004](#)). . Kuazarlarda görülen bu parlaklık değişiminin nedeni henüz net olarak bilinmemekle birlikte yığılma diskinde meydana gelen kararsızlıklardan kaynaklandığı yaklaşımı en çok kabul gören görüşlerdendir ([Vanden Berk vd. 2004](#), [MacLeod vd. 2010, 2011, 2012](#) ve buradaki referanslar).

Kuazarların ilk keşfinden bu yana, fotometrik değişimler gösterdikleri bilinmektedir ([Matthews ve Sandage 1963](#)). Kuazarların parlaklık değişim özellikleri, yıldızların ve diğer kaynaklarınkinden farklı olduğundan fotometrik verilerin analizi ile kuazarların keşfedilebilmesi için çalışmalar yapılmıştır ([van den Bergh vd. 1973](#)). [MacLeod vd. \(2011\)](#), Sloan Digital Sky Survey (SDSS) tarafından tayfsal verileri elde edilen, kuazar, çeşitli tür yıldız ve galaksilerden oluşan 10000 Stripe 82 kaynağının zamana bağlı parlaklık değişimlerini analiz etmiştir. Fotometrik parlaklık değişimlerini "damped random walk" yaklaşımı ile modelleyen çalışma, kaynakların fotometrik sınıflanması ile tayfsal sınıflamasını kıyaslamıştır. Fotometri ile elde edilen parlaklık değişiminin, kuazarları diğer kaynaklardan yüksek doğruluk oranı ile ayırabildiği bu çalışmada gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kuazar adaylarının belirlenmesinde, fotometrik parlaklık değişim modellemesinin, renk-renk diyagramlarının kullanılmasından daha etkili olduğu ortaya koyulmuştur. [MacLeod vd \(2012\)](#), SDSS ve Palomar Observatory Sky Survey (POSS) verilerini inceleyerek, tayfsal olarak doğrulanmış 80000 kuazarın parlaklık değişimini incelemiştir. İncelenen ışık eğrileri, ortalama 2 yıllık bir zaman aralığını kapsamakta ve ortalama $0^m.26$ değişim genliği göstermektedir. Fotometrik değişimlerin zamana bağlı güç yasası kullanarak modellenmesi ile hem genlik hem de zaman parametresini elde eden bu çalışma, [MacLeod vd. \(2011\)](#) çalışmasının bulgularını doğrulamıştır. Aynı çalışma, ayrıca, kısa ve uzun zaman ölçekli değişimler arasındaki ilişkileri inceleyerek değişim genliği ve değişim zaman ölçeğinin, kuazarların ışınım güçleri ile ters korelasyon, kara delik kütlesi ile zayıf bir doğrusal korelasyon gösterdiğini ortaya koymuştur (ayrıca bkz. [MacLeod vd. 2010](#)).

Kuazar parlaklık değişimlerinin kaynağını araştıran çok sayıda çalışma, zamana bağlı parlaklık değişimleri ile kuazara ait diğer özellikler (örneğin; uzaklık, parlaklık, ışınım gücü, merkezi kara delik kütlesi, vb.) arasında ilişki olup olmadığını incelemiştir. [Vanden Berk vd. \(2004\)](#), çok sayıda kuazarın parlaklık değişimlerini incelemek için her bir kuazarın tayfını belirli aralıklarda integre ederek sentetik fotometrik veri üretmiş ve aynı kuazarın farklı zamanlarda alınan tayflarından elde edilen veriler ile ışık eğrisi oluşturmuştur. Üretilen ışık eğrilerinden parlaklık değişimlerinin zaman aralığı ve genliğini belirleyerek bu iki parametrenin uzaklık ve ışınım gücü ile ilişkilerini incelemiştir. [Vanden Berk vd. \(2004\)](#), kuazarların ışınım gücü ile parlaklık değişimi arasında ters korelasyon olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca kuazar uzayına indirgenmiş dalga boylarını kullanarak parlaklık değişimi ile dalga boyu arasında da ters korelasyon bulmuştur. Buna göre, kuazarlar tüm dalga boylarında güçlü değişimler göstermekle birlikte, kısa dalga boylarındaki değişim genliğinin daha büyük olduğu görülmüştür. Çalışma, parlaklık değişim genliğinin kuazarların uzaklığı ile doğrusal korelasyon gösterdiğini öne sürmüştür. Aynı çalışma, parlaklık değişimlerinin kuazarların radyo ve x-ışın dalga boylarındaki ışınım gücü ile bir ilişkisi olup olmadığını incelemiş ve güçlü x-ışınımı ve güçlü radyo ışınımı gösteren kuazarların daha değişken olduğunu ortaya koymuştur. İlgili çalışmada ayrıca, kuazarların rüzgâr yapısı içerip içermemesine bağlı olarak parlaklık değişiminin şiddetinde bir farklılık olup olmadığı da araştırılmış fakat kesin bir sonuca varılamamıştır.

Bu alandaki güncel bir çalışmada, Zefeng Li vd. (2018), $0 < z < 5$ aralığında 119305 kuazarın uzun dönemli fotometrik gözlemleri incelenmiş ve parlaklık değişimleri, hem zaman ölçeği hem de genlik parametreleri ile tanımlanmıştır. Değişim genlik parametresi ile kırmızıya kayma (z) arasında doğrusal, ışınım gücü (L) arasında ters korelasyon olduğu, ancak kara delik kütlesi ile belirgin bir korelasyon olmadığı bulunmuştur. Çalışmada değişimlerin karakteristiği incelenerek, değişimlere neden olan olası mekanizmalar tartışılmış ve en olası mekanizma olarak kuazarların yığılma diskindeki kararsızlıklar gösterilmiştir.

Kuazarların temel enerji üretimi, yığılma diskinde merkezi kara delik üzerine madde akması ile sağlanır. Akan madde miktarındaki düzensizliklerin, x-ışından radyo bölgeye kadar tüm dalga boylarında düzensiz parlaklık değişimlerine neden olduğu düşünülmektedir (Vanden Berk vd. 2004 ve buradaki referanslar). Ancak, akan madde miktarındaki düzensizlikleri oluşturan mekanizmaların doğasına ilişkin ayrıntılar bilinmemektedir. Kara delik üzerine akan madde, yığılma diskinde gelmektedir. Bu nedenle, parlaklık değişimlerinin ortaya çıkmasına neden olan en olası mekanizmanın yığılma diskindeki kararsızlıklar olduğu yönünde güçlü bulgular literatürde yer almaktadır (Vanden Berk vd. 2004, MacLeod vd. 2010, 2011, 2012 ve buradaki referanslar).

Kuazarların merkezinde bulunan kara delik üzerine madde akışının sürekli olabilmesi için disk maddesinin açısal momentum kaybetmesi gereklidir. Diskin açısal momentum kaybını sağlayan en belirgin faktörlerden bir tanesinin disk rüzgarları olduğu düşünülmektedir (Filiz Ak vd. 2012, 2013, 2014).

Kuazarların yığılma disklerinden dışarıya doğru madde ve enerji taşınmasını sağlayan rüzgarlar, elde edilen mor ötesi ve optik tayflarda geniş soğurma çizgileri olarak gözlemlenmektedir. En kapsamlı kuazar gözlemlerinin yer aldığı SDSS veri tabanında yer alan tayfsal incelemelere dayalı çalışmalarda, kuazarların yaklaşık %10 kadarının geniş soğurma çizgileri gösterdiği ortaya koyulmuştur. Şiddetli rüzgârın belirteci olan soğurma çizgileri, yayıldığı hız alanı nedeniyle geniş ve diskin dışı doğru olması nedeniyle maviye kaymış olarak gözlenmektedir. Bu tür kuazarlar, gösterdikleri geniş soğurma çizgilerine atıfla Geniş Soğurma Çizgili (GSC) Kuazarlar (Broad Absorption Line; BAL) olarak sınıflanmaktadır (Filiz Ak vd. 2012, 2013, 2014).

Kuazarların parlaklık değişimlerinin incelenmesinde, özellikle rüzgâr yapısına sahip olduğu bilinen GSC kuazarların davranışının incelenmesi, olası mekanizmaların tartışılmasına yeni katkılar sağlayabilecek niteliktedir. Yukarıda listelenen çalışmalarda, kuazarlar için zamana bağlı parlaklık değişimlerinin modellenmesi ile elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Ancak değişim genliği ile kuazar parametreleri arasındaki ilişkilerin, GSC kuazarlar için geçerli olup olmadığına dair ayrıntılı incelemeler yapılmamıştır.

Bu çalışmada, SDSS tayf gözlemleri ile GSC olarak sınıflanmış rüzgâr yapısına sahip kuazarların fotometrik parlaklık değişimleri incelenmiştir. Değişim genliği parametresinin tanımlanmasının ardından, kuazarların uzaklık, parlaklık, ışınım gücü gibi parametreleri ile değişim genlikleri arasında bağıntılar incelenmiştir. GSC kuazarlar içinden seçilen güçlü değişim gösteren ve zayıf değişim gösteren kuazar gruplarının parametre dağılımları karşılaştırılmıştır. Ana örneklem içinde yer alan 1886 adet GSC kuazarın parlaklık değişim genliği ve fiziksel parametreleri arasında korelasyonlar aranmıştır. Elde edilen sonuçlar, normal kuazarlar için bilinen ilişkilerle kıyaslanmıştır. Bu bağıntıların doğası incelenerek, parlaklık değişimine neden olduğu düşünülen olası mekanizmalar tartışılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılan fotometrik ışık eğrileri Catalina Sky Survey (CSS) veri tabanından elde edilmiştir. CSS verileri; çapları 1.5, 1.0 ve 0.7 m olan üç farklı teleskoptan elde edilen filtresiz fotometrik ışık ölçümlerini barındırmaktadır. Temel amacı Yer'e yakın gök cisimlerini incelemek olan CSS, tekrar eden gözlemlerin incelenmesi ile çok sayıda çalışmaya kaynak sağlamış ve sağlamaya da devam etmektedir (Drake vd. 2009).

Çalışma kapsamında ele alınan GSC kuazarlar, tayfsal olarak incelenmiş ve rüzgâr yapısı gösterdiği kesinleşmiş kaynaklardır. GSC kuazarların kapsamlı ve sistematik olarak belirlenmesini amaçlayan bir çalışma Gibson vd. (2009) tarafından yayınlanmıştır. SDSS tarafından 2002 ve 2008 yılları arasında elde

edilen kuazar tayflarını inceleyen çalışma, 5039 kuazarın, en az 2000 km/sn genişliğinde C IV soğurma yapıları gösterdiğini belirlemiş ve bunları GSC kuazar olarak sınıflamıştır. Gibson vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada yer alan 5039 GSC kuazar arasından, 19^m'den daha parlak olan (<19^m), kırmızıya kayma değeri 1.3'den büyük olan ($z > 1.3$) ve tayfsal gözlemlerinin görece yüksek kalitede (sinyal gürültü oranı $S/N > 6$) olan 2005 kuazar Filiz Ak vd. (2012) çalışmasında listelenmiştir. Filiz Ak vd. (2012)'nin yaptığı çalışmada hedef seçilen 2005 GSC kuazar, birçok katalog çalışmasında yer alması ve tekrar eden gözlemlerinin bulunması nedeni ile bu çalışmanın örneklem seçiminde başlangıç noktası olarak alınmıştır (Filiz Ak vd. 2012, 2013, 2014).

2.1 Gözlemsel Verilerin Hazırlanması ve Örneklem Seçimi

Filiz Ak vd. (2012) çalışmasında listelenen 2005 hedef kuazara ait ışık ölçüm verileri CSS veri tabanında, koordinat temelli olarak ve 3.96 yay-saniyelik yarıçap içerisinde çapraz eşleştirme ile aranmıştır. Bu sorgulama doğrultusunda 2005 GSC kuazardan, en az 10 gözlem noktasına sahip fotometrik verisi bulunan 1903 tanesi CSS veri tabanında belirlenmiştir. Seçilen kuazarların fotometrik parlaklık ölçümleri, zamana karşı listelenerek ışık eğrileri oluşturulmuştur.

CSS gözlemleri görece yüksek ölçüm hatalarına sahip olduğundan, aynı gece içerisinde alınmış gözlem noktalarının ortalamasının alınması uygun bulunmuştur. Aynı gece içerisinde alınmış veri sayısı 2 ila 4 arasında değişmektedir. Bu çalışmada uzun dönemli parlaklık değişimleri dikkate alındığından, aynı gece içerisindeki küçük genlikli değişimler analizlerde kapsam dışı bırakılmıştır. Aynı gece içerisinde alınmış gözlemlerin tek bir ölçüm olarak ele alınması için ilk olarak gözlem zamanlarının ortalama değeri bulunmuş, daha sonra, fotometrik ölçümlerin ağırlıklı ortalamasını almak için Suberlak vd. (2017) çalışmasındaki yöntem takip edilmiştir. Bu yöntemle göre, her bir gözlem noktasının ağırlığı, w_i , fotometrik hatanın karesinin tersi olarak tanımlanmıştır, $w_i = e_i^{-2}$. Buna göre, aynı gecede n tane verinin olması halinde gecelik ağırlıklı ortalama parlaklık (m_{ort}) değeri şöyle hesaplanmıştır;

$$m_{ort} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i m_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'de, w_i , aynı gece içerisinde alınmış her bir noktanın ağırlığını ve m_i ise kadir biriminde parlaklık değerini göstermektedir. Gecelik ortalama parlaklıkların ölçüm hataları ($\sigma_{m_{ort}}$), hesaplamaya dahil edilen verilerin hata yayılımından elde edilmiştir.

Çalışmanın örneklem seçimi için her bir kuazarın, fotometrik değişimin incelenmesine imkân verecek kadar ölçümüne sahip olması gerektiğinden, veri sayısı 15'in altında kalan 17 kuazar daha örneklem listesinden çıkartılmıştır. Buna göre, bu çalışmada ele alınan ana örneklemdeki GSC kuazar sayısı 1886 olarak belirlenmiştir.

2.2 Fotometrik Değişim Genliğinin Belirlenmesi

Zamana bağlı parlaklık değişiminin sistematik bir şekilde incelenebilmesi için değişim miktarını tanımlayan bir parametrenin oluşturulması gerekmektedir. Bu çalışmada değişim miktarını sayısal biçimde ifade edebilmek için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Yöntemlerin her ikisinde de kuazarın gecelik ortalama parlaklıkları dikkate alınmıştır.

Değişimin tanımlanması için ilk kullanılan parametre parlaklık farkı; her bir kuazarın ışık eğrisinde yer alan parlaklık değerlerinden en yüksek %10'luk parlaklığın ortalaması ile en düşük %10'luk parlaklığın ortalamasının farkı olarak hesaplanmıştır. En yüksek ve en düşük değerler için %10'luk bir aralık belirlenmesi, ışık eğrisi verileri içerisinde yer alabilecek olası uç noktaların hesaplara etkisini azaltmayı hedeflemektedir. Ortalamaların hesaplanmasında, Denklem 2.1'de verilene benzer olarak her bir ölçümün

hatasının ters karesi, ağırlık olarak dikkate alınmıştır. Bu parametre, ölçümlerin hatalarını sınırlı oranda dikkate alırken ölçümlerin kapsadığı zaman aralığından bağımsızdır.

CSS veri tabanında yer alan fotometrik parlaklık değerlerinin oldukça büyük ölçüm hatalarına sahip olması nedeniyle, hatalara karşı daha duyarlı olan Normalize Değişim Parametresi (*NDP*) tanımlanmıştır. Genellikle X-ışın verilerinin analizinde kullanılan parametre (örn, [Yang vd. 2016](#)), bu çalışmada parlaklık değişim parametresi olarak aşağıdaki gibi düzenlenmiştir;

$$NDP = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \mu)^2}{(\sigma_i^2 - \sigma_\mu^2)} \quad (2.2)$$

Denklem 2.2’de verildiği gibi *NDP*; her bir ölçümün ortalamaya göre değişiminin, hataya normalize edilmiş ortalaması şeklinde tanımlanır. Burada N; veri sayısı, μ ; verilerin ağırlıklı ortalama değeri, x_i ; i. ışık ölçüm verisi (parlaklık) ve σ_i ; i. verinin ölçülen hatasıdır. σ_μ ise ortalama standart hatayı göstermektedir. *NDP*, hesaplamada kullanılan veri noktalarının her biri için ortalama kaynağın sapma ve ölçüm hatalarını dikkate almaktadır.

GSC kuazarların CSS veri tabanından elde edilmiş olan ışık eğrilerinin değişim genliğini belirlemek için tanımlanan Δm ve *NDP* parametreleri, ölçümlerin alındığı zamandan bağımsız olarak değişim genliğini ölçmektedir. Değişim genliğini zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlamak için kullanılan Değişim Yapı Fonksiyonu (DYF) gibi yöntemler güncel makalelerde tartışılmaktadır ([Zenfeng Li vd. 2018](#)). Ancak bu çalışma kapsamında ele alınan veriler üzerindeki incelemeler, DYF gibi modellemelerin, ve *NDP* parametrelerine göre bir üstünlüğünün olmadığını göstermiştir. Dahası, CSS’in büyük ölçüm hatalarının etkisi ile DYF ölçümlerinin değişim genliğinin belirlenmesinde dezavantajlı olduğu görülmüştür (bkz. [Sayılı 2019](#)). Kuazarların parlaklık değişimlerinin DYF ile tanımlanması ile ilgili kapsamlı bir çalışma [Palanque-Delabrouille vd. \(2011\)](#) tarafından sunulmuştur Bu etkiler dikkate alındığında, bu çalışma için parlaklık değişim genliği tanımlaması için en ideal parametrenin *NDP* olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmanın sonraki kısımlarında değişim genliği ifadesi doğrudan *NDP* parametresi olarak kullanılacaktır.

2.3 Örneklem Ait Parametreler

Çalışmanın örnekleminde yer alan 1886 GSC kuazarın ışık eğrilerinin oluşturulması için kullanılan gecelik ortalama parlaklık (m_{ort}) değerlerinin sayısı en az 16 ve en çok 203 olmak üzere, kuazar başına ortalama ~79 veri bulunmaktadır.

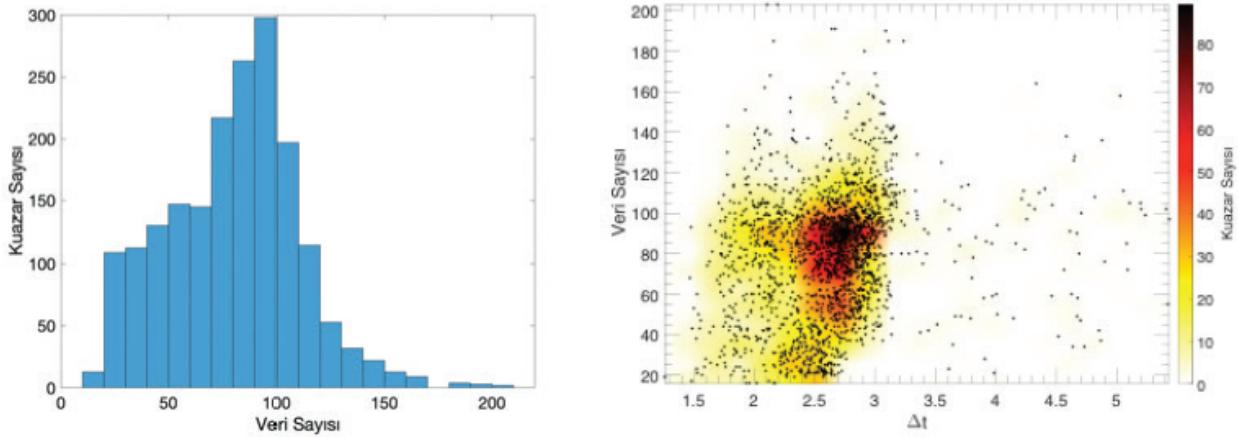
Fotometrik verileri kapsadığı zaman aralığı bakımından incelemek için ilk fotometrik verinin alındığı tarih ile son verinin alındığı tarih arasındaki farka kozmolojik düzeltme uygulanarak kuazar zamanına dönüşüm yapılmıştır. Bunun için ölçülen zaman farkı, kuazarın kırmızıya kayma değeri olan z dikkate alınarak $(1+z)$ oranında küçültülmüştür. Ölçülen değişimlerin kuazar uzayındaki zaman aralığı (Δt), en az 460 gün, en çok 1984 gün arasında ve ortalama 963 gün civarındadır. Verilerin kapsadığı zaman aralığı, uzun zaman ölçeklerindeki değişimlerin incelenmesi için yeterli düzeydedir.

[Şekil 1](#)’de ana örneklem içinde yer alan kuazarların ışık eğrilerinde kullanılan gözlem noktalarının sayısı ve veri sayısının Δt ışık eğrilerinin kapsadığı zaman aralığına (kuazar zamanında) göre dağılımı gösterilmektedir. Şekillerde veri sayısı olarak tanımlanan m_{ort} , gecelik gözlemlerin ortalamasını ifade etmektedir. Tüm örneklem için yıl başına alınan veri sayısı ortalaması 30 civarındadır.

Kuazarların görünür parlaklıkları, gecelik ortalama parlaklık değerlerinin dağılımından elde edilmiştir. Her bir kuazar için elde edilen m_{ort} değerlerinin ortalaması kuazarın görünür parlaklığı olarak tanımlanmıştır. Ölçülen parlaklıkların en düşük değeri $20^m.11$; en yüksek değeri $16^m.14$ olacak şekilde ortalama değeri $18^m.65$ ’tir.

[Shen vd. \(2011\)](#) tarafından yayınlanan “A Catalog of Quasar Properties from SDSS DR7” isimli çalışma, içerdiği kapsamlı hesaplamalar ve ayrıntılı bilgiler bakımından kuazar çalışmalarında sık başvurulan bir

parametreler, Shen vd. (2011) kataloğundan elde edilmiştir. Bu parametreler ve gösterimleri şu şekildedir: kuazarın kırmızıya kayma değerini gösteren z parametresi (birimsiz), kuazarın bolometrik ışınım gücünü veren L_{BOL} parametresi (erg sn^{-1}), SDSS i bant ölçümlerinden (k düzeltmesi $z = 2$ için) hesaplanmış olan mutlak parlaklık parametresi M_i (kadir cinsinden), kuazarın merkezi kara deliğinin kütesini tanımlayan M_{KD} (Güneş kütesi cinsinden). GŞÇ kuazarlara ait bu dört fiziksel parametrenin hangi gözlemsel verilere dayanarak nasıl hesaplandığına ilişkin ayrıntılar Shen vd. (2011) çalışmasında yer almaktadır. Örnekleme yer alan 1886 GŞÇ kuazarın tamamı için z , L_{BOL} , M_i parametreleri elde edilebilmiştir. Kuazarın merkezinde yer alan kara deliğin kütesi veren M_{KD} parametresi, 1886 kuazardan 1831 tanesi için mevcuttur.



Şekil 1. Sol Panel: Kuazarların ışık eğrisinde kullanılan m_{ort} veri sayısının dağılımı. Sağ Panel: Veri sayısının Δt (yıl) ışık eğrilerinin kapsadığı zaman aralığına (kuazar zamanında) göre dağılımı. Dağılımın yoğunluğu, birim alan başına düşen kuazar sayısı olarak renk haritalaması ile temsil edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

GŞÇ kuazarların parlaklık değişimlerini inceleyen bu çalışmanın ana örnekleme, rüzgar yapısına sahip olduğu tayfsal olarak kesinleştirilmiş ve parlaklık değişim genliğinin çalışılması için yeterli düzeyde fotometrik verisi bulunan toplamda 1886 GŞÇ kuazardan oluşmaktadır. Zamana bağlı parlaklık genliğinin göstergesi olan NDP ile kuazarların görünür parlaklık, mutlak parlaklık, bolometrik ışınım gücü ve kara delik kütesi ile ilişkileri incelenmiştir.

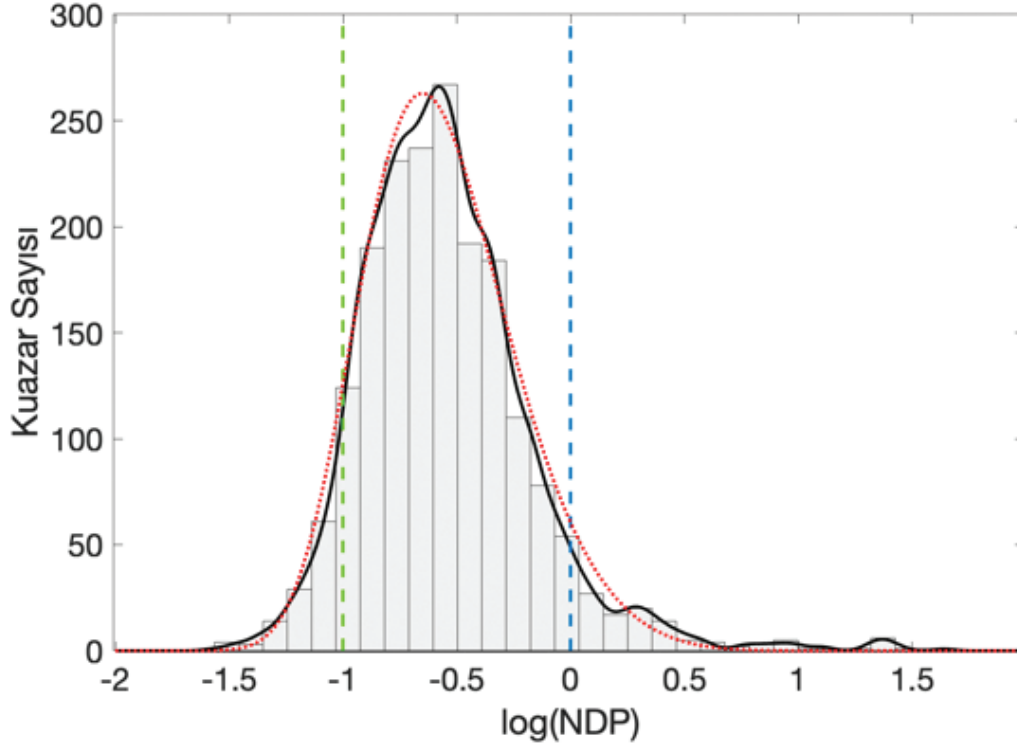
3.1 GŞÇ Kuazarların Parlaklık Değişim Genliği

Çalışmanın ana örnekleminde yer alan 1886 GŞÇ kuazar için elde edilen $\log(NDP)$ değerlerinin dağılımı Şekil 2’de verilmiştir. $\log(NDP)$ dağılımını belirlemek için parametrik olmayan Çekirdek Yoğunluk Tahmini (Kernel Density Estimation; KDE) modeli kullanılmış (Silverman 1986) ve model için sabit bant genişliği ve Gauss dağılımı yaklaşımları dikkate alınmıştır.

Şekil 2’den $\log(NDP)$ dağılımının normal dağılım olmadığı görülmektedir. Kolmogorov-Smirnov testi, dağılımın normal dağılıma uymadığının istatistiğini %99.9’dan daha büyük olarak vermiştir. Normal dağılıma göre en büyük farklılaşma, $\log(NDP) > 0$ bölgesinden gelmektedir. Dağılımın ortalama değeri -0.55 ve standart sapması 0.38 olarak bulunmuştur. Dağılımın asimetric yapısı nedeniyle, olasılık yoğunluk dağılımı modellemesi için Genelleştirilmiş Uç Değer (GUD; Generalized Extreme Value) modeli dikkate alınmış ve model parametreleri -0.7 ortalama, 0.30 standart sapma ve -0.15 şekil parametresi olarak elde edilmiştir.

$\log(NDP)$ dağılımının normal dağılımdan farklılaşmasına neden olan değerler, Şekil 2’de verilen grafiğin sağ kuyruğunu oluşturan değerlerdir. $\log(NDP)$ zamana bağlı parlaklık değişim genliğinin göstergesi olduğundan, grafiğin sağ kuyruğunda güçlü değişimler gösteren kuazarlar, sol kuyruğunda ise çok küçük genlikli değişimler gösteren kuazarlar yer almaktadır. Asimetric dağılımın yapısı, örneklem içerisindeki

büyük genlikli değişimler gösteren kuazar sayısının normal bir dağılımdan beklenenden daha fazla olduğunu işaret etmektedir. Bu durum dikkate alınarak, ana örneklem içerisinde büyük genlikli değişimler gösteren kuazarları içeren bir alt grup oluşturulması uygun görülmüştür. Bu alt gruba ilişkin özellikleri kıyaslamak için bir de küçük genlikli değişimler gösteren kuazarların bulunduğu bir alt grup oluşturulmuştur.



Şekil 2. Ana örneklem içerisinde yer alan 1886 GSC kuazarın fotometrik parlaklık değişim genliklerinin logaritmik dağılımı. Siyah kalın eğri, $\log(NDP)$ için sabit genişlikli ve Gauss formunda Çekirdek Yoğunluk Tahmini modeli kullanılarak hesaplanan normalize olasılık dağılımını göstermektedir. Asimetrik yapı nedeniyle, dağılımın modellenmesi için Genelleştirilmiş Uç Değer Dağılımı tercih edilmiştir (kırmızı noktalı eğri). Kesikli dik çizgiler, soldan sağa doğru, küçük genlikli (yeşil) ve büyük genlikli (mavi) parlaklık değişimi gösteren kuazarlar için belirlenen sınırları işaret etmektedir.

Bu çalışmada ele alınan kuazarlar içerisinde, büyük genlikli değişimler gösteren bir alt grubu tanımlamak için sınır değer $\log(NDP) = 0.0$ olarak alınmıştır. Bu değeri belirlemek için alt grubun $\log(NDP)$ dağılımı ile alt grup dışında kalan kuazarların $\log(NDP)$ dağılımları arasında, iki-örneklemli Kolmogorov-Smirnov (KS2) testleri uygulanmış ve maksimum ayrıklık gösteren değer, sınır değer olarak alınmıştır. Benzer bir yöntemle, küçük genlikli değişimler gösteren alt grup için sınır değer $\log(NDP) = -1.0$ olarak alınmıştır. Buna göre, Büyük Genlikli (BG) değişim gösteren kuazarlar grubu; $\log(NDP) > 0.0$ olan 122 kuazardan ve Küçük Genlikli (KG) değişimler gösteren kuazarlar grubu; $\log(NDP) \leq -1.0$ olan 127 kuazardan oluşmaktadır.

Parlaklık değişim genliğine göre oluşturulan iki alt grubun ve bu çalışmada ele alınan tüm kuazarların sayısal dağılımları; $\log(NDP)$ ortalaması ve standart sapması Tablo 1’de verilmiştir. Seçilen sınır değerler ile oluşturulan gruplar için ortalama genlik değişimleri arasındaki farklar 1σ ’dan büyük olduğundan, gruplar arasında anlamlı kıyaslamalar yapabilmek mümkündür. Tablo 1’de bu alt gruplar için kuazara ait parametrelerin ortalama ve standart sapma değerleri (parantez içinde) de verilmektedir.

3.2 Fotometrik Değişkenlik ve Fiziksel Parametreler Arasındaki İlişkiler

Örneklem içerisinde yer alan GSC kuazarların parlaklık değişim genliği olan $\log(NDP)$ parametresi ile m görünür parlaklığı, z kırmızıya kayma değeri, M_i mutlak parlaklığı, $\log(L_{\text{BOL}})$ bolometrik ışınım

gücü ve $\log(M_{KD})$ kara delik kütlesi arasında ilişkiler aranmıştır. Bu ilişkileri incelemek için zamana göre parlaklık değişim genliği küçük olan KG alt grubu ve büyük olan BG alt grubunun fiziksel parametrelerinin dağılımları benzerlik bakımından kıyaslanmıştır.

Kuazarların fiziksel parametrelerinin belirlenmesinde z baskın bir parametredir. Örneğin, kuazarın mutlak parlaklığı ve buna bağlı olarak bolometrik ışınım gücü, z 'nin bir fonksiyonu olarak belirlenir. Bu nedenle, M_i , $\log(L_{BOL})$ gibi fiziksel parametrelerin dağılımlarının kıyaslanmasında her iki grubun da z dağılımlarının aynı olması, sonuçların z 'ye bağlı etkilerden bağımsız olduğunu gösterir. Şekil 3'ün sol panelinde çalışmada yer alan tüm kuazarların, KG ve BG gruplarının z dağılımları kıyaslanmıştır.

Dağılımların kıyaslanması için iki örneklemler için KS2 testi uygulanmıştır. KS2 testinin sıfır hipotezi, test edilen iki örneklemin tek bir ana kitle dağılımdan geldiği şeklindedir. Test sonuçları, sıfır hipotezinin belirli bir güven aralığı içinde reddedilip edilemeyeceğini ifade etmektedir. Bu çalışma içerisinde, KS2 test sonuçlarının test güvenilirlik değerinin %99.9'dan büyük olması durumunda sıfır hipotezi reddedilmiş kabul edilmektedir.

KG ve BG grupları içerisinde bulunan kuazarların z dağılımları üzerinde uygulanan KS2 test sonuçları sıfır hipotezini güvenilir bir değer aralığında reddedememektedir (<%95). Bu nedenle, KG ve BG gruplarının z dağılımları arasında kayda değer bir farklılık olmadığı sonucuna varılmıştır.

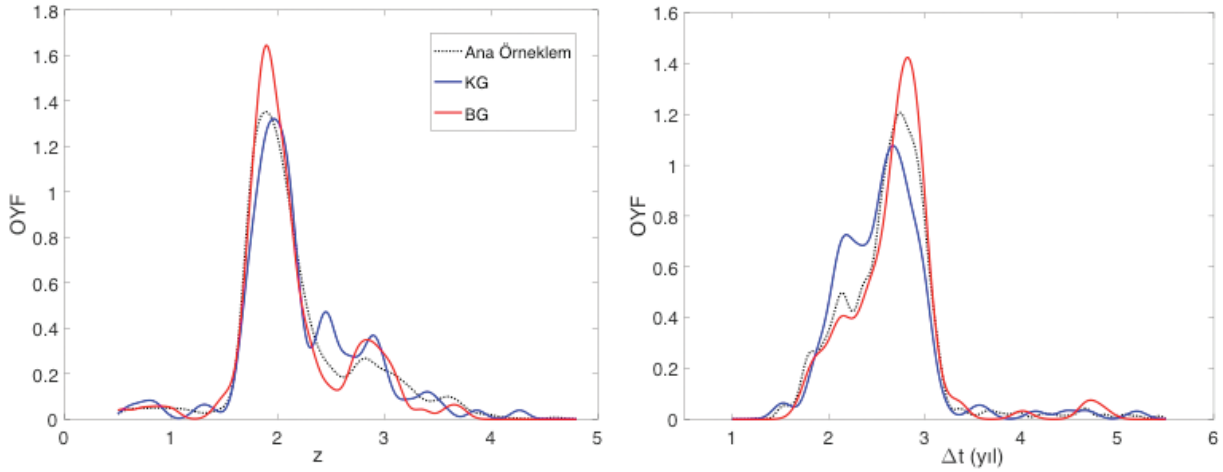
Tablo 1

Zamana bağlı parlaklık değişimi büyük genlikli ve küçük genlikli olan iki alt örneklem ve çalışmadaki tüm kuazarlar için parametrelerin ortalama ve standart sapma değerleri (standart sapma değeri parantez içinde yer almaktadır).

	Büyük Genlikli $\log(NDP) > 0$	Küçük Genlikli $\log(NDP) < -1$	Ana Örneklem
Kuazar Sayısı	122	127	1886
$\log(NDP)$	0.379 (0.388)	-1.136 (0.116)	-0.546 (0.376)
z	2.108 (0.512)	2.188 (0.569)	2.165 (0.571)
Δt (yıl)	2.689 (0.493)	2.586 (0.526)	2.640 (0.513)
m (CSS)	18.641 (0.622)	18.164 (0.633)	18.655 (0.569)
m_i (SDSS)	18.619 (0.530)	18.090 (0.630)	18.561 (0.532)
M_i	-27.211 (0.791)	-27.802 (0.859)	-27.315 (0.780)
$\log(L_{BOL})$	46.725 (0.304)	46.926 (0.352)	46.791 (0.304)

Kuazarların parlaklık değişiminin tamamen düzensiz bir yapıda olduğu bilinmektedir. Tamamen düzensiz parlaklık değişimlerinin modellenmesinde en iyi uyum sağlayan "Random Walk" modeli sıklıkla kullanılmaktadır (örneğin; MacLeod vd. 2010, 2011, 2012). Bu modele göre ardışık iki birim zamandaki değişim, birbirinden tamamen bağımsızdır. Her bir birim zamanda parlaklık değişimi, azalma (eksi yönde) ya da artma (artı yönde) olabilir ve değişimin yönü rastgeledir. Bu modele uygun parlaklık değişimleri gösteren bir kuazarın, değişim genliğinin zamanın bir fonksiyonu olarak artması modelin doğası gereği beklenen bir durumdur. Dahası, Vanden Berk vd. 2004 çalışmasında da açıkça gösterildiği gibi gözlemlerden elde edilen kuazar parlaklık değişim genliği artan zamanla artmaktadır. Bu nedenle, birbirinden bağımsız iki örneklem arasında objektif bir kıyaslama yapılabilmesi için benzer Dt değerlerine sahip verilerin dikkate alınması gereklidir. KS2 test sonuçları, BG ve KG gruplarının Dt dağılımlarının belirgin bir farklılığa sahip olmadıklarını göstermiştir (<%95). Şekil 3'ün sağ panelinde; çalışmada yer alan tüm kuazarların, KG ve BG gruplarının Dt dağılımları kıyaslanmıştır. BG ve KG alt gruplarında yer alan kuazarların gruplarının Dt dağılımlarının arasında belirgin bir farklılık bulunmaması, grupların değişim genliği parametresindeki farklılıkların Dt 'den bağımsız olduğuna işaret etmektedir.

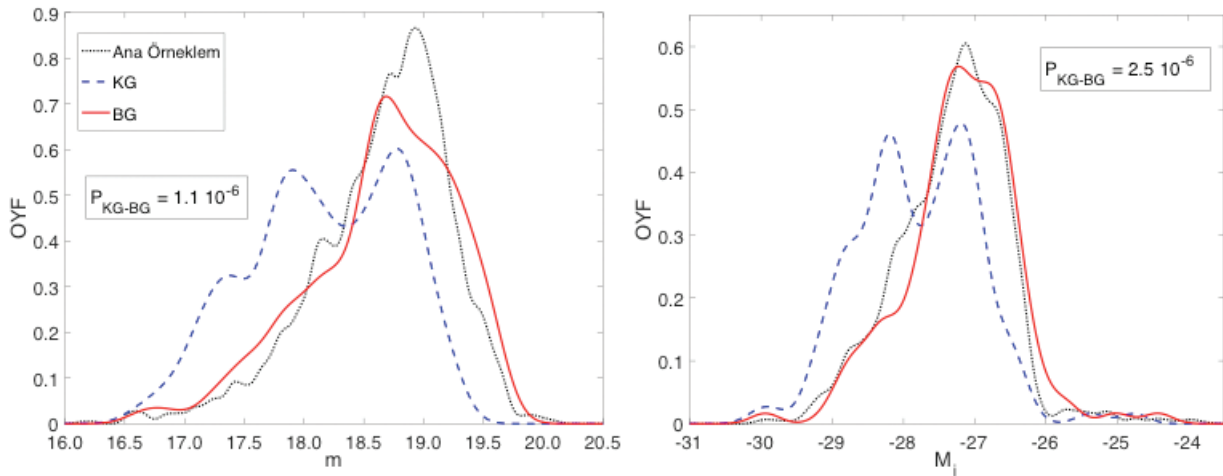
Fiziksel parametrelerin dağılımlarının görsel olarak kıyaslanabilmesi için histogram ile gösterilen sıklık grafikleri yerine Olasılık Yoğunluk Fonksiyonları (OYF) tercih edilmiştir. OYF eğrileri, x ekseninde verilen parametrenin belirli bir değer aralığında olma olasılığının yoğunluğunu vermektedir. Bir başka ifade ile bir parametrenin alacağı en olası değeri yoğunluk fonksiyonu olarak ifade etmektedir. Şekillerde verilen OYF'ler, sabit genişlikli ve Gauss formunda Çekirdek Yoğunluk Tahmini (Kernel Density Estimation; KDE) modeli kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. Tüm örneklem (siyah noktalı eğri), Küçük Genlikli (KG; mavi eğri) ve Büyük Genlikli (BG, kırmızı eğri) içinde yer alan kuazarların z (sol) ve Δt (sağ) dağılımları kıyaslanmıştır. Olasılık Yoğunluk Fonksiyonları, KDE ile belirlenmiştir.

KG ve BG içerisinde yer alan kuazarların benzer z ve Δt dağılımlarına sahip olması, kuazar fiziksel parametrelerinin kıyaslanmasında olası yanlışlıkları ortadan kaldırmaktadır. Şekil 3'e benzer olarak, Şekil 4'te m ; ortalama görünür parlaklık ve M_i ; mutlak parlaklık parametrelerinin dağılımları kıyaslanmıştır. OYF'lerin hesaplanmasında sabit genişlikli Gauss tabanlı KDE yöntemi kullanılmıştır. Parlaklık değişim genliklerine göre oluşturulan grupların KS2 test sonuçlarına ait P istatistik değerleri paneller üzerinde verilmiştir.

Şekil 3'te kıyaslanan dağılımlar ve KS2 test sonuçları, BG grubunda yer alan kuazarların görünür ve mutlak parlaklık dağılımlarının KG grubunda yer alan kuazarların dağılımından farklı olduğunu göstermektedir. Zamana bağlı parlaklık değişim genliği büyük olan kuazarlar, diğerlerine kıyasla daha sönüktür.



Şekil 4. Tüm örneklem (siyah noktalı eğri), Küçük Genlikli (KG; mavi kesikli eğri) ve Büyük Genlikli (BG, kırmızı eğri) içinde yer alan kuazarların ortalama görünür parlaklık; m (sol) ve mutlak parlaklık; M_i (sağ) dağılımları kıyaslanmıştır. Olasılık Yoğunluk Fonksiyonları, KDE ile belirlenmiştir. Panellerde KS2 test sonuçlarına ait P değerleri verilmiştir.

Görünür parlaklık dağılımının incelenmesinde CSS veri tabanından elde edilen ortalama parlaklık değerlerine benzer olarak, SDSS tarafından ölçülen i bandı parlaklıklarına (m_i) da bakılmıştır. SDSS-i bandı parlaklıkları için KS2 test sonucunda $P = 1.2 \cdot 10^{-8}$ bulunmuş ve BG kuazarların daha sönük olduğu görülmüştür. CSS parlaklık ölçümleri ve SDSS parlaklık ölçümleri aynı sonuca işaret etmektedir.

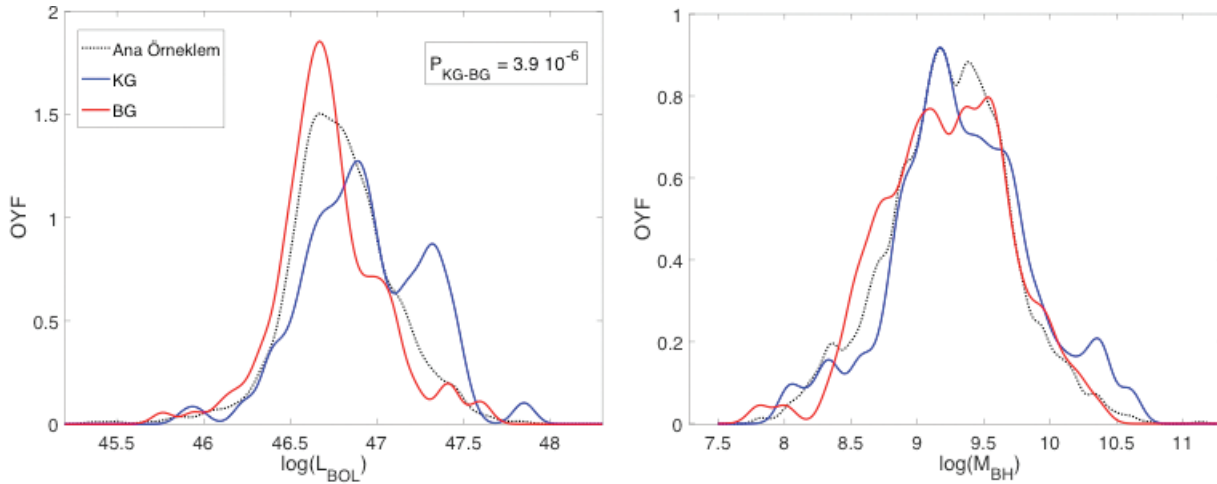
Kuazarların bolometrik ışınım güçleri ve merkezi kara delik kütleleri ile fotometrik değişim genliği arasında ilişkiler aranmıştır. Şekil 5'in sol panelinde $\log(L_{BOL})$ ve sağ panelinde $\log(M_{KD})$ dağılımlarından KDE ile hesaplanan OYF'ler kıyaslanmaktadır. Kıyaslamada Büyük Genlikli ve Küçük Genlikli alt gruplar ile ana örneklemin tamamının grafikleri sunulmuştur. BG ve KG gruplarının $\log(L_{BOL})$ dağılımları arasında yapılan KS2 test sonuçları; iki dağılımın, ortak tek bir dağılımdan geldiğini %99.9'dan büyük bir güvenlilikle reddetmektedir.

GSC kuazarlar, bolometrik ışınım gücü bakımından incelendiğinde, büyük genlikli değişimler gösteren kuazarların ışınım gücünün daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, görünür parlaklık ve mutlak parlaklık için elde edilen sonuçlarla uyumludur.

GSC kuazarlar arasından seçilen büyük değişim genliğine sahip alt grup ile küçük değişim genliğine sahip alt grubun merkezi kara delik kütleleri kıyaslanmıştır. BG ve KG gruplarının $\log(M_{KD})$ dağılımları için uygulanan KS2 test sonuçları, dağılımlar arasında kayda değer bir fark bulunmadığına işaret etmektedir ($P = 0.404$). Ancak bu sonucun $\log(M_{KD})$ 'nin ölçümü ile ilgili ayrıntılar dikkate alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir (bkz Bölüm 3.3).

3.3 Değişim Genliği ve Fiziksel Parametreler Arasındaki Korelasyon

Kuazarların parlaklık değişim genliği ile fiziksel parametreleri arasında olası ilişkilerin belirlenmesi için dağılımlar arası korelasyonlar aranmıştır. Bunun için öncelikle ana örnekleme yer alan 1886 GSC kuazarın $\log(NDP)$ parametresi ile $z, \Delta t$ ve m parametreleri arasında Spearman rank-korelasyon testleri yapılmıştır. Buradan elde edilen bulgular ışığında, kuazar fiziksel parametreleri olan M_p , $\log(M_{BH})$ ve $\log(L_{BOL})$ parametreleri arasında Spearman rank-korelasyon testlerinin sonuçları incelenmiştir. Testler sonucunda elde edilen korelasyon katsayıları ve güvenilirlik değerleri, Tablo 2'de listelenmiştir.



Şekil 5. Tüm örneklem (siyah noktalı eğri), Küçük Genlikli (KG; mavi eğri) ve Büyük Genlikli (BG, kırmızı eğri) içinde yer alan kuazarların ortalama görünür parlaklık; $\log(L_{BOL})$ (sol) ve merkezi kara delik kütlesi; $\log(M_{KD})$ (sağ) dağılımları kıyaslanmıştır. Olasılık Yoğunluk Fonksiyonları, KDE ile belirlenmiştir.

Korelasyon test sonuçları, bu çalışmada seçilen örneklem için $\log(NDP)$ ve z arasında bir korelasyonun bulunmadığına işaret etmektedir. Özellikle vurgulamak gerekir ki kuazarların görünür parlaklıkları, mutlak parlaklıkları ve ışınım güçleri ile z arasında doğal bir bağıntı olduğu bilinmektedir. Seçilen örneklem için parlaklık değişim genliği ile z ile arasında korelasyonun olmaması, parlaklık değişim genliği ve kuazar fiziksel parametreleri arasında bulunan korelasyonların güvenilir sonuçlara işaret ettiğinin bir göstergesidir.

Çünkü, değişim genliğinin z 'den bağımsız olması fiziksel parametrelerdeki olası yanlılığı ortadan kaldırmakta ya da en aza indirmektedir.

Kuazarların geneli için hem gözlemler hem de teorik modellemelerle ortaya koyulduğu üzere fotometrik değişimlerin genliği zamanla artmaktadır (bkz Bölüm 3.2). Bu GŞÇ kuazarlar için de beklenen bir durumdur. Bu çalışmanın GŞÇ kuazar örnekleme için elde edilen korelasyon test sonucu, $\log(NDP)$ ve Δt arasında bir korelasyon olduğunu önermektedir. Elde edilen korelasyon katsayısının pozitif değere sahip olması, parlaklık değişim genliğinin zamanla arttığına işaret etmektedir. Bu bulgu, Bölüm 1'de verilen çalışmaların bulgularını destekleyici yöndedir.

Kuazarların görünür parlaklıkları ve parlaklık değişim genliği arasında görece güçlü bir korelasyon bulunmuştur. Ana örnekleme yer alan tüm kuazarlar için elde edilen bu sonuç, BG ve KG kuazarların dağılımlarının kıyaslanması ile elde edilen sonuçlarla uyumludur.

GŞÇ kuazarların mutlak parlaklıkları ve bolometrik ışınım güçleri ile parlaklık değişim genliği arasındaki korelasyonlar ortak bir sonuca işaret etmektedir; büyük ışınım gücüne sahip GŞÇ kuazarlar, küçük genlikli değişimler göstermektedir. GŞÇ kuazarlar için elde edilen bu bulgu, ağırlıklı olarak rüzgâr yapısına sahip olmayan kuazarların ele alındığı Vanden Berk vd. (2004) ve Zenfeng Li vd. (2018) çalışmalarından elde edilen sonuçları desteklemektedir. Bu çalışma, parlaklık ve parlaklık değişim genliği arasındaki ters bağıntıyı rüzgâr yapısına sahip olan kuazarlar özelinde ilk kez ortaya koymuştur.

Tablo 2

GŞÇ kuazarların parlaklık değişim genliği $\log(NDP)$ ile kuazarların diğer parametreleri arasında uygulanan Separman rank-korelasyon test sonuçları*

$\log(NDP)$	z	Δt	m	M_i	$\log(L_{BOL})$	$\log(M_{BH})$
Korelasyon Katsayısı	-0.021	0.064	0.262	0.197	-0.179	-0.038
Güvenirlilik	%65	%99.5	>%99.9	>%99.9	>%99.9	%89.3

*Test sonuçları, güvenirlilik değerinin %95'den büyük olması durumunda öneri, %99.9'dan büyük olması durumunda geçerli kabul edilmektedir.

Merkezi kara delik kütlesi ile parlaklık değişim genliği arasında belirgin bir korelasyon bulunmamıştır. Bu çalışmada kullanılan ve Shen vd. (2011) tarafından hesaplanan $\log(M_{KD})$ parametresi, kuazar tayflarındaki salma çizgilerinin genişliğinden hesaplanmıştır. Ana örnekleme yer alan GŞÇ kuazarların tayflarında belirgin olarak görülen çizgi C IV salma çizgisi olduğundan, kütle hesabında ağırlıklı olarak bu çizginin genişliği dikkate alınmıştır. Shen vd. (2011), C IV çizgisinin ölçümlerinden hesaplanan $\log(M_{KD})$ değerlerinin hata oranının yüksek olabileceğini not etmiştir. Dahası, GŞÇ kuazarlarda gözlenen soğurma çizgileri, C IV salma çizgisinin bir kısmı ile karışmış olabileceğinden GŞÇ kuazarlar için C IV çizgisinden elde edilen kütle değerleri beklenenden çok daha büyük hatalar içerebilmektedir. Bunlar dikkate alındığında $\log(NDP)$ ile $\log(M_{KD})$ arasında bir korelasyon bulunmaması kesin bir sonuca işaret edebilecek nitelikte değildir. Bu iki parametre arasında korelasyon olma ihtimali göz ardı edilmemelidir.

Zenfeng Li vd. (2018), kuazarların parlaklık değişim genlikleri ile Eddington ışınım gücünün bolometrik ışınım gücüne oranı arasında bir bağıntı olabileceğini tartışmıştır. Eddington ışınım gücü oranı, Shen vd. (2011) çalışmasında; şeklinde verilmiştir. $R_{Edd} = L_{BOL} / L_{EDD}$ şeklinde verilmiştir. Bu çalışmada $\log(R_{Edd})$ ve $\log(NDP)$ arasındaki korelasyon için %99.6 güvenirlilik değeri ile -0.068 katsayısı bulunmuştur. Korelasyon katsayısının çok küçük olması ve güvenirlilik değerinin %99.9'dan küçük bulunması nedeniyle, bu sonucun kesin bir korelasyona işaret ettiği düşünülmemektedir. Bu sonuç ancak öneri niteliğinde ele alınmalıdır. Diğer yandan, L_{EDD} hesaplamasında hem L_{BOL} hem de M_{KD} parametrelerinin katkısı vardır. Dolayısıyla, $\log(R_{Edd})$ ve $\log(NDP)$ arasında bir korelasyon bulunmamasının temelinde $\log(M_{KD})$ ölçümlerini etkileyen faktörlerin etkisi göz ardı edilmemelidir.

3.4 Bulguların Değerlendirilmesi

Rüzgâr yapısına sahip 1886 GŞÇ kuazarın CSS veri tabanından alınan fotometrik ışık eğrilerinin incelenmesi sonucunda, kuazarların zamana bağlı parlaklık değişimlerini ölçmek için Normalize Değişim Parametresi tanımlanmıştır. *NDP*, ışık eğrisinde yer alan her bir veri noktasının ortalamadan sapma miktarını ve ölçüm hatalarını dikkate almaktadır. 1886 kuazarın tamamı için $\log(NDP)$ değerleri hesaplanmış ve bu değerler, parlaklık değişim şiddetinin bir göstergesi olarak alınmıştır. Literatürdeki çalışmalarda parlaklık değişimini tanımlamak için kullanılan hem zaman ölçeğini hem de değişim genliğini belirten yapı fonksiyonu parametrelerinin, CSS gibi büyük ölçüm hatalarına sahip verilerden oluşturulan ışık eğrileri için verimli sonuçlar sağlamadığı *Sayılı (2019)*'da irdelenmiştir.

Ana örneklem içerisinde yer alan kuazarların dağılımlarının, normal bir dağılıma uymadığı görülmüştür. Dağılımın sağa doğru asimetric yapısı nedeniyle, Genelleştirilmiş Uç Değer (GUD; Generalized Extreme Value) modeli dikkate alınmış ve şekil katsayısı -0.15 bulunmuştur. Bu sonuçlar, çalışmanın ana örneklemini içerisinde büyük değişim genliğine sahip bir alt grubun bulunduğuna **işaret etmektedir**.

GŞÇ kuazarların parlaklık değişim genliğinin diğer parametreler ile ilişkisini incelemek için ana örneklem içerisinde, KS2 test sonuçları ile belirlenen sınır değerler dikkate alınarak büyük değişim genliğine sahip 122 kuazarın yer aldığı bir alt grup (BG) tanımlanmıştır. BG alt grubuna ait dağılımları kıyaslamak amacıyla dağılımın diğer ucundan küçük genlikli değişimler **gösteren** 127 kuazarın bulunduğu bir alt grup (KG) oluşturulmuştur. BG ve KG içerisinde yer alan kuazarların fiziksel parametreleri arasında yapılan incelemeler şu sonuçları ortaya koymaktadır:

- (1) Büyük genlikli parlaklık değişimleri gösteren kuazarlar, küçük genlikli değişim gösteren kuazarlardan daha sönüktür. İki bağımsız veri tabanından alınan, farklı teleskopların farklı yöntemlerle ölçtüğü görünür parlaklık değerleri ile yapılan analizler aynı sonuçları göstermektedir.
- (2) Kuazarların mutlak parlaklıkları ve bolometrik **ışınım güçleri** ile yapılan analizler, yüksek **ışınım gücüne sahip** kuazarların büyük değişimler göstermediğini doğrulamaktadır.

BG ve KG dağılımlarının kıyaslanması ile elde edilen bu bulgular, ana örneklemden tüm rüzgârlı kuazarlar için aranmıştır. Ana örneklem içerisinde bulunan tüm kuazarlar için değişim genliği ve fiziksel parametreler arasında Spearman korelasyon testleri uygulanmış, parlaklık ve parlaklık değişim genliği arasındaki ters korelasyon doğrulanmıştır. Buna göre parlaklık değişim genliği ve kuazarın parlaklığı arasındaki ters orantı, yalnızca BG ve KG alt grupları ile sınırlı değildir. Bu çalışmanın örneklemini içerisinde yer alan tüm GŞÇ kuazarlar için parlaklık ve parlaklık değişim genliği arasında ters bağıntı olduğu ortaya koyulmuştur.

4. Sonuçlar

Önceki çalışmaların (*Vanden Berk (2014)*, *Zenfeng Li vd. (2018)*, ve buradaki referanslar), çoğunluğu rüzgâr yapısı göstermeyen kuazarlardan oluşan örneklemeler kullanarak elde ettiği bulgular, bu çalışmada ilk kez yalnızca GŞÇ kuazarlar için test edilmiştir. Normal kuazarlarda görülen parlaklık ve parlaklık değişim genliği arasındaki ters korelasyonun, GŞÇ kuazarlar için de geçerli olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen bulgular; rüzgâr yapısına sahip kuazarların normal kuazarlar gibi büyük ışınım gücüne sahip olduklarında parlaklık değişimlerinin daha küçük olduğuna işaret etmektedir.

Rüzgâr yapısına sahip olup olmadığına bakılmaksızın keşfedilen tüm kuazarları kapsayan çalışmalardan, $z-L_{BOL}$ arasında (ve dolayısıyla z ile parlaklık arasında) kısmen seçim etkisine dayalı bir bağıntı olduğu bilinmektedir. Bu durum, z , L_{BOL} ve parlaklık değişim genliği arasındaki korelasyonu dejenere hale getirmektedir (*Vanden Berk (2014)*, *Zenfeng Li vd. (2018)*, ve buradaki referanslar). Çalışmanın seçilen örneklemini içerisinde değişim genliği ve z arasında bir korelasyon bulunmaması, değişim genliği ve parlaklık arasındaki ilişkinin dejenere durumdan bağımsız olarak ortaya koyulabilmesini sağlamıştır.

GŞÇ kuazarlar için bulunan ilişkilerin matematiksel bağıntılar şeklinde ifade edilmesi, GŞÇ kuazarlar ile normal kuazarlar arasındaki farklılık ve benzerliklerin belirlenmesi için kolaylık sağlayacaktır. Ancak, CSS veri tabanında yer alan fotometrik ölçümlerin çok yüksek gürültüye sahip olması nedeniyle bu bağıntılar bu çalışmanın dışında bırakılmıştır.

Kuazarların düzensiz parlaklık değişimlerinin arkasındaki mekanizmalar tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Ancak kuazarın merkezindeki kara delik üzerine akan madde miktarındaki düzensizliklerin, yığılma

diskindeki kararsızlıklardan kaynaklandığı yönünde güçlü bulgular dikkat çekmektedir (Vanden Berk vd. 2004, MacLeod vd. 2010, 2011, 2012 ve buradaki referanslar). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, yüksek ışınım gücüne sahip olan rüzgârlı kuazarların daha kararlı bir disk yapısına sahip olduğuna işaret etmektedir.

Kuazar rüzgarları, yığılma diskinde yer alan maddenin açısal momentum kaybetmesine ve dolayısıyla kara delik içine madde akışının sürekliliğe sahip olmasına katkı sağlamaktadır. Bu nedenle GŞÇ kuazarların, diğer kuazarlara kıyasla daha az disk kararsızlığına sahip olması beklenir. Bu beklentilerin test edilmesi için rüzgâr parametreleri ve fotometrik değişkenlik arasındaki ilişkilerin incelenmesi, bu konunun ayrıntılarının anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Bu çalışmanın devamı olarak, rüzgâr parametreleri ve parlaklık değişimleri arasında olası bağıntıların inceleneceği bir çalışma hazırlanmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma, Sayılı (2019) tez çalışmasının bir bölümünden üretilmiştir. Çalışmanın ve tezin ortaya koyulmasında finansal desteği için TÜBİTAK 115F037 numaralı projeye teşekkür ederiz.

Yazar Katkıları

Nurten Filiz Ak: Analizi planlamış ve tasarlamıştır. Çalışmanın istatistiksel analizlerini yapmış ve makaleyi yazmıştır.

Ömür Sayılı: Veri toplamış ve analizlerin tasarlanmasına katkı sağlamış ve analizleri yapmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Drake, A. J., Djorgovski, S. G., Mahabal, A., Beshore, E., Larson, S., Graham, M. J., Williams, R., Christensen, E., Catelan, M., Boattini, A., Gibbs, A., Hill, R. ve Kowalski, R. (2009). First Results from the Catalina Real-Time Transient Survey. *The Astrophysical Journal*, 696, 870–884. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/696/1/870>
- Filiz Ak, N., Brandt, W. N., Hall, P. B., Schneider, D. P., Anderson, S. F., Hamann, F., Lundgren, B. F., Myers, A. D., Pâris, I., Petitjean, P., Ross, N. P., Shen, Y. ve York, D. (2013). Broad Absorption Line Variability on Multi-year Timescales in a Large Quasar Sample. *The Astrophysical Journal*, 777, 168–196. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/777/2/168>
- Filiz Ak, N., Brandt, W. N., Hall, P. B., Schneider, D. P., Anderson, S. F., Gibson, R. R., Lundgren, B. F., Myers, A. D., Petitjean, P., Ross, N. P., Shen, Y., York, D. G., Bizyaev, D., Brinkmann, J., Malanushenko, E., Oravetz, D. J., Pan, K., Simmons, A. E. ve Weaver, B. A. (2012). Broad Absorption Line Disappearance on Multi-year Timescales in a Large Quasar Sample. *The Astrophysical Journal*, 757, 114–133. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/757/2/114>
- Filiz Ak, N., Brandt, W. N., Hall, P. B., Schneider, D. P., Trump, J. R., Anderson, S. F., Hamann, F., Myers, A. D., Pâris, I., Petitjean, P., Ross, N. P., Shen, Y. ve York, D. (2014). The Dependence of C IV Broad Absorption Line Properties on Accompanying Si IV and Al III Absorption: Relating Quasar-wind Ionization Levels, Kinematics, and Column Densities. *The Astrophysical Journal*, 791, 88–109. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/791/2/88>
- Gibson, R. R., Jiang, L., Brandt, W. N., Hall, P. B., Shen, Y., Wu, J., Anderson, S. F., Schneider, D. P., Vanden Berk, D., Gallagher, S. C., Fan, X. ve York, D. G. (2009). A Catalog of Broad Absorption Line Quasars in Sloan Digital Sky Survey Data Release 5. *The Astrophysical Journal*, 692, 758–777. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/692/1/758>
- MacLeod, C. L., Brooks, K., Ivezić, Ž., Kochanek, C. S., Gibson, R., Meisner, A., Kozłowski, S., Sesar, B., Becker, A. C. ve de Vries, W. H. (2011). Quasar Selection Based on Photometric Variability. *The Astrophysical Journal*, 728, 26–43. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/728/1/26>

- MacLeod, C. L., Ivezić, Ž., Kochanek, C. S., Kozłowski, S., Kelly, B., Bullock, E., Kimball, A., Sesar, B., Westman, D., Brooks, K., Gibson, R., Becker, A. C. ve de Vries, W. H. (2010). Modeling the Time Variability of SDSS Stripe 82 Quasars as a Damped Random Walk. *The Astrophysical Journal*, 721, 1014–1033. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/721/2/1014>
- MacLeod, C. L., Ivezić, Ž., Sesar, B., de Vries, W., Kochanek, C. S., Kelly, B. C., Becker, A. C., Lupton, R. H., Hall, P. B., Richards, G. T., Anderson, S. F. ve Schneider, D. P. (2012). A Description of Quasar Variability Measured Using Repeated SDSS and POSS Imaging. *The Astrophysical Journal*, 753, 106–127. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/753/2/106>
- Matthews, T. A. ve Sandage, A. R. (1963). Optical Identification of 3C 48, 3C 196, and 3C 286 with Stellar Objects. *The Astrophysical Journal*, 138, 30–56. <https://doi.org/10.1086/147615>
- Palanque-Delabrouille, N., Yeche, C., Myers, A. D., Petitjean, P., Ross, N. P., Sheldon, E., Aubourg, E., Delubac, T., Le Goff, J.-M., Pâris, I., Rich, J., Dawson, K. S., Schneider, D. P. ve Weaver, B. A. (2011). Variability selected high-redshift quasars on SDSS Stripe 82. *Astronomy and Astrophysics*, 530, A122, 1–12. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201016254>
- Pâris, I., Petitjean, P., Aubourg, É., Myers, A. D., Streblyanska, A., Lyke, B. W., Anderson, S. F., Armengaud, É., Bautista, J., Blanton, M. R., Blomqvist, M., Brinkmann, J., Brownstein, J. R., Brandt, W. N., Burtin, É., Dawson, K., de la Torre, S., Georgakakis, A., Gil-Marín, H., Green, P. J., Hall, P. B., Kneib, J.-P., LaMassa, S. M., Le Goff, J.-M., MacLeod, C., Mariappan, V., McGreer, I. D., Merloni, A., Noterdaeme, P., Palanque-Delabrouille, N., Percival, W. J., Ross, A. J., Rossi, G., Schneider, D. P., Seo, H.-J., Tojeiro, R., Weaver, B. A., Weijmans, A.-M., Yéche, C., Zarrouk, P. ve Zhao, G.-B. (2018). The Sloan Digital Sky Survey Quasar Catalog: Fourteenth data release. *Astronomy and Astrophysics*, 613, A51, 1–17. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201732445>
- Sayılı, Ö. (2019). *Geniş Soğurma Çizgili Kuazarların Fotometrik İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Shen, Y., Richards, G. T., Strauss, M. A., Hall, P. B., Schneider, D. P., Snedden, S., Bizyaev, D., Brewington, H., Malanushenko, V., Malanushenko, E., Oravetz, D., Pan, K. ve Simmons, A. (2011). A Catalog of Quasar Properties from Sloan Digital Sky Survey Data Release 7. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 194, 45. <https://doi.org/10.1088/0067-0049/194/2/45>
- Silverman, B. W. (1986). *Density estimation for statistics and data analysis, Monographs on Statistics and Applied Probability*. London: Chapman and Hall. ISBN: 0-412-24620-1. Erişim adresi: <https://ned.ipac.caltech.edu/level5>
- Suberlak, K., Ivezić, Ž., MacLeod, C. L., Graham, M. ve Sesar, B. (2017). Solving the puzzle of discrepant quasar variability on monthly time-scales implied by SDSS and CRTS data sets. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 472(4), 4870–4877. <https://doi.org/10.1093/mnras/stx2310>
- van den Bergh, S., Herbst, E. ve Pritchett, C. (1973). A search for faint variable objects. *The Astronomical Journal*, 78, 375–376. <https://doi.org/10.1086/111426>
- Vanden Berk, D. E., Wilhite, B. C., Kron, R. G., Anderson, S. F., Brunner, R. J., Hall, P. B., Ivezić, Ž., Richards, G. T., Schneider, D. P., York, D. G., Brinkmann, J. V., Lamb, D. Q., Nichol, R. C. ve Schlegel, D. J. (2004). The Ensemble Photometric Variability of 25,000 Quasars in the Sloan Digital Sky Survey. *The Astrophysical Journal*, 601, 692–714. <https://doi.org/10.1086/380563>
- Yang, G., Brandt, W. N., Luo, B., Xue, Y. Q., Bauer, F. E., Sun, M. Y., Kim, S., Schulze, S., Zheng, X. C., Paolillo, M., Shemmer, O., Liu, T., Schneider, D. P., Vignali, C., Vito, F. ve Wang, J.-X. (2016). Long-term X-Ray Variability of Typical Active Galactic Nuclei in the Distant Universe. *The Astrophysical Journal*, 831, 145–165. <https://doi.org/10.3847/0004-637X/831/2/145>
- Zenfeng Li, McGreer, I. D., Wu, X.-B., Fan, X. ve Yang, Q. (2018). The Ensemble Photometric Variability of Over 10^5 Quasars in the Dark Energy Camera Legacy Survey and the Sloan Digital Sky Survey. *The Astrophysical Journal*, 861, 6–18. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aac6ce>



Marmara Bölgesi Kabak Üretim Alanlarında Tobacco Mosaic Virus İzolatlarının Yaygınlığı ve Moleküler Karakterizasyonu

Ali Karanfil^{1*}

¹Bitki Koruma Bölümü, Ziraat Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 11.08.2021
Kabul: 05.12.2021
Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Kültür bitkilerinde önemli üretim kayıplarına neden olan etmenlerden bir tanesi de tobacco mosaic virus (TMV)'dir. TMV bilinen en fazla sayıda konukçu genişliğine sahip bitki virüs hastalığı olarak tanımlanmaktadır. Ülkemizde de farklı konukçularda etmenin varlığı tespit edilmesine rağmen kabak bitkilerinde (*Cucurbita* spp.) TMV enfeksiyon durumu ve izolatlarının genetik çeşitliliğine yönelik gerçekleştirilmiş bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bağlamda Çanakkale, Edirne ve Tekirdağ illeri kabak üretim alanlarında arazi çıkışları gerçekleştirilerek, virüs hastalığı semptomu taşıyan 45 bitkiden yaprak örnekleri alınmıştır. Alınan örnekler RT-PCR ile TMV varlığı açısından testlenmiş ve 5 bitkide enfeksiyon belirlenmiştir. TMV ile enfekteli bulunan izolatlar içerisinde 3 TMV izolatu seçilerek, kılıf protein (Coat Protein: CP) gen bölgesine göre moleküler karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla etmenin CP gen bölgesi RT-PCR ile amplifiye edilerek, çift yönlü olarak sekanslanmıştır. Elde edilen sekans verileri kullanılarak gerçekleştirilen çoklu dizi analizleri sonucunda Marmara bölgesi CMV izolatlarının kendi içlerinde nükleotid ve amino asit düzeyinde %99'un üzerinde benzerlikler gösterdiği belirlenmiştir. Dünya TMV izolatları ile gerçekleştirilen benzerlik analizleri sonucunda ise izolatların birbirleri nükleotid düzeyinde %90-99, amino asit düzeyinde ise %94-99 oranlarında benzerlikler gösterdiği belirlenmiştir. Gerçekleştirilen filogenetik analizler sonucunda ise kabak TMV izolatlarının birbirleri ile oldukça yakın ilişkili olduğu ve gen bankasında bulunan diğer Türk TMV izolatları ile aynı bir alt-grup oluşturduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler – Benzerlik, filogenetik, kabak, RT-PCR, virüs

Prevalence and Genetic Diversity of Tobacco Mosaic Virus Isolates Infecting Squash Plants in Marmara Region of Turkey

¹Department of Plant Protection, Faculty of Agriculture, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 11.08.2021
Accepted: 05.12.2021
Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – One of the most important virus diseases that cause significant production losses in cultivated plants is tobacco mosaic virus (TMV). TMV is defined as the plant virus disease with the largest known host range. Although the presence of TMV in different hosts has been detected in Turkey, there has been no study conducted on its prevalence and genetic diversity of isolates in squash plants (*Cucurbita* spp.). In this context, leaf samples were collected from 45 plants showing virus disease symptoms by surveying in the squash cultivation areas of Çanakkale, Edirne, and Tekirdağ provinces. The samples were tested for the presence of TMV by RT-PCR and infection was determined in 5 plants. The coat protein (CP) gene regions of the three isolates were sequenced for molecular characterization. For this purpose, the CP gene region of the isolates was amplified by RT-PCR and sequenced bidirectionally. Pairwise nucleotide and amino acid sequence identity among the three isolates was 99%. Moreover, the squash isolates showed 90-99% nucleotide and 94-99% amino acid similarities to world TMV isolates. The phylogenetic analysis showed that the squash TMV isolates were very closely related to each other forming a subgroup with the other Turkish TMV isolates retrieved from the GenBank.

Keywords – Phylogenetic, RT-PCR, similarity, squash, virus

¹ ali.karanfil@hotmail.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Kültür bitkilerinde önemli üretim kayıplarına neden olan etmenlerden bir tanesi de *tobacco mosaic virus* (TMV)'dir. TMV pozitif duyarlılıkta tek sarmal RNA (+ssRNA) genomlu Virgaviridae familyasının Tobamovirus cinsine ait bir bitki virüsüdür. Genel olarak TMV genomu 6400 nükleotid içermektedir. TMV genomu 4 gen bölgesine sahiptir. Bunlardan iki tanesi replikasyon ile ilgilidir. Diğerleri ise hareket ve kılıf protein genleridir (King, Lefkowitz, Adams, ve Carstens, 2011). Tanımlanan ilk bitki virüs hastalığı olması sebebiyle virüslerin konukçu patojen etkileşimlerinde model olarak rol oynamıştır (Scholthof, 2004). Ayrıca etmenin partikülleri oldukça uzun yıllar stabil olarak kalabildiği ve mekanik olarak da taşındığı için etmenin kültür bitkilerine taşınması kolaylıkla olabilmektedir. Bu durum etmenin mücadelesini de oldukça zorlaştırmaktadır (Creager, Scholthof, Citovsky, ve Scholthof, 1999; Harrison ve Wilson, 1999).

TMV, bilinen en fazla sayıda konukçu genişliğine sahip bitki virüs hastalığı olarak tanımlanmaktadır. Önemli derecede ekonomik kayıplara neden olduğu bitkilerden bir tanesi de kabaklardır. Kabaklarda çok sayıda virüs hastalığı olmasına rağmen, bunların enfeksiyon oranları yıldan yıla vektörlerinin bulunma durumu, ekolojik koşullar ve uygulanan sanitasyon önlemlerine paralel olarak değişkenlik göstermektedir (Karanfil ve Korkmaz, 2021).

Ülkemiz kabak ve kabakgil üretim alanlarında da çok sayıda virüs hastalığı tanımlanmasına rağmen (Korkmaz, Topkaya, ve Yanar, 2018; Karanfil ve Korkmaz, 2021; Yeşil, 2021), kabaklarda (*Cucurbita* spp.) TMV'nin genetik çeşitliliğinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilmiş bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bağlamda Marmara bölgesinde bulunan Çanakkale, Edirne ve Tekirdağ illerinden örnekler alınarak TMV varlığı açısından testlenmiştir. Testlemeler sonucunda da elde edilen izolatlar arasından seçilenlerin genbankasında bulunan farklı ülkelerden TMV izolatları ile sekans düzeyinde göstermiş oldukları biyoinformatik ilişkileri araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Arazi Sörveyleri

Arazi sörveyleri Tekirdağ, Edirne ve Çanakkale illeri kabak yetiştiriciliği yapılan alanlarda gerçekleştirilmiştir. 2020 yılı yaz mevsiminde üretim alanlarına tesadüfi olarak arazi çıkışları gerçekleştirilerek, virüs hastalığı semptomu taşıyan bitkilerden yaprak örnekleri alınmıştır. Alınan örnekler buz kutusu içerisinde laboratuara getirilerek virüs tanı ve moleküler karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacı ile buzdolabında 4°C'de saklanmıştır.

2.2 Virüs Tanı Çalışmaları

2.2.1. Total RNA İzolasyonu

Toplanan örneklerdeki TMV enfeksiyonu varlığı RT-PCR ile araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak toplanılan örneklerden total RNA izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Total RNA izolasyonunda "Trizol Reagent" (Ambion Life Technologies, ABD) kullanılmıştır. Üretici firmanın önerileri doğrultusunda total RNA izolasyonu gerçekleştirilmiş ve kullanılıncaya kadar -80°C'de saklanmıştır.

2.2.2. Komplimentar DNA'ların Sentezlenmesi

Komplimentar DNA (cDNA)'ların sentezlenmesinde Takara (Japonya) firmasından sağlanan cDNA sentez kiti kullanılmıştır. cDNA sentezine ilk olarak denatürasyon işlemi ile başlanılmıştır. Bu amaçla etiketlenen PCR tüplerine 2 µl total RNA, 6 µl steril su, 1 µl random primer ve 1 µl dNTP'den oluşan toplam 10 µl'lik denatürasyon karışımı hazırlanarak thermal cycler'da denatürasyon işlemi 65 °C'de 5 dk bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin hemen ardından örnekler buzda 2 dk bekletilmiştir.

cDNA'ların sentezlenmesi için 10 µl denatürasyon karışımına 5X Prime Script Buffer'dan 4 µl, RNase inhibitör'den 0.5 µl, Prime Script Reverse Transcriptase 0.5 µl, 10 mM dNTP karışımından 1 µl, random primer'den 1 µl ve steril sudan 3 µl eklenerek RT karışım hazırlanmıştır. PCR cihazında kit üreticisi firmanın önerileri doğrultusunda ilgili sıcaklık değerleri ayarlanarak cDNA'lar sentezlenmiştir.

2.2.3. Polimeraz Zincir Reaksiyonu

Sentezlenen cDNA'larda TMV varlığının araştırılması TMV spesifik primer çifti kullanılarak Takara (Japonya) firmasından sağlanan polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak PCR karışımı hazırlanmıştır. Bu karışım için 10X PCR Buffer'dan 2.5 µl, 10 mM dNTP karışımından 1 µl, TMVspe ve Tob_Uni-1 (Tablo 1) primerlerinden 0.5 µl (her biri için), taq polimeraz enziminden 0.25 µl ve steril sudan 15.25 µl eklenerek oluşturulmuştur. Etiketlenen 200 µl'lik tüpler PCR karışımı ve 5 µl cDNA'lar eklenerek karışım primer bağlanma sıcaklığı 60°C olacak şekilde kit üreticisi firmanın önerileri doğrultusunda PCR cihazına konularak TMV enfeksiyonunun belirlenmesi sağlanmıştır.

Tablo 1

Tobacco mosaic virus izolatlarının tanısında ve moleküler karakterizasyonunda kullanılan primer çifti

Primer Kodu	Primer Sekansı	Ürün Büyüklüğü (bp)	Referans
TMVspe	CGGTCAGTGCCGAACAAGAA	700	<u>Letschert, Adam, Lesemann, Willingmann, ve Heinze (2002)</u>
Tob_Uni-1	ATTTAAGTGGASGGAAA VCACT		

2.3 Moleküler Karakterizasyon Çalışmaları

Gerçekleştirilen virüs tanılama çalışmaları sonucunda TMV ile enfekteli olarak bulunan örnekler içerisinden 3 izolat seçilerek CP gen bölgesi virüs tanılama çalışmalarında verildiği gibi amplifiye edilerek, çift yönlü olarak hizmet alımı ile sekanslanmıştır (BM Labosis, Ankara).

Elde edilen ham sekans verileri CLC Main Workbench V.20 paket programında değerlendirilerek düşük kalitede olan okuma bölgeleri elemine edilerek birleştirilmiştir. Elde edilen konsensüs diziler genbankası veri tabanında (NCBI) taratılarak elde edilen dizilerin hem TMV olup olmadığı kontrol edilmiş, hem de 5'- 3' yönünde olduğu kontrol edilmiştir.

Elde edilen kabakgil TMV izolatlarının dünyanın diğer bölge ve farklı konukçularından elde edilerek gen bankasına yüklenen TMV izolatları ile göstermiş olduğu benzerlik ve filogenetik ilişkilerin belirlenmesi amacı ile de Tablo 2'deki izolatlar gen bankasından çekilerek çoklu dizi karşılaştırmaları ile izolatların birbirleri ile gösterdikleri benzerlik oranları nükleotid ve amino asit seviyesinde CLC Main Workbench V.20 ve SDT V 1.2 (Muhire, Varsani, ve Martin., 2014) programları kullanılarak belirlenmiştir.

TMV izolatlarının filogenetik ilişkilerinin ise MEGAX programında (Kumar, Stecher, Li, Knyaz, ve Tamura, 2018), maximum likelihood modeli ve 1000 tekrarlı bootstrap parametresi seçilerek belirlenmiştir. Oluşturulan filogenetik ağaçta *tomato mosaic virus* (ToMV, erişim no: JX025566) dış grup olarak kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Gerçekleştirilen arazi çalışmaları kapsamında Çanakkale'den 16, Edirne'den 14 ve Tekirdağ'dan 15 örnek olmak üzere toplam 45 virüs hastalığı semptomu gösteren bitkiden örnekler alınmıştır. Alınan ör-

Tablo 2

Farklı ülkelerinden elde edilmiş genbankasında bulunan ve bu çalışma kapsamında kullanılan TMV izolatlarına ait bilgiler

Gen bankası erişim numarası	Elde edildiği ülke	Gen bankası erişim numarası	Elde edildiği ülke
AJ429082	Almanya	GQ370521	ABD
MF467216	Çin	LN651238	Vietnam
MK087763	İspanya	KJ406323	Rusya
KY810785	Birleşik Krallık	LC168124	Güney Kore
AF546184	Finlandiya	MK677444	Türkiye
AY028262	Brezilya	MK689859	Türkiye
AF126505	Hindistan	KF527471	İran

neklerin TMV enfeksiyonu açısından RT-PCR ile testlenmesi sonucunda ise Çanakkale ve Tekirdağ'dan 2 ve Edirne'den ise 1 örnekte olmak üzere toplam 5 bitkide TMV varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuçla toplanılan örneklerin %11.11'in TMV ile enfekteli olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). Toplanılan örneklerin %88.89'unda ise TMV enfeksiyonunun tespit edilmemesi toplanılan bu örneklerin kabaklarda enfeksiyon meydana getiren diğer virüs hastalıkları ile enfekteli olma ihtimalini güçlendirmektedir. Nitekim bu çalışma kapsamında arazi çalışmalarının gerçekleştirildiği alanlara oldukça yakın olarak Güney Marmara bölgesinde gerçekleştirilen bir çalışma kapsamında da araştırmacılar topladıkları örneklerin %13.80'inin *cucumber mosaic virus* (CMV) ile enfekteli olduğunu bildirmişlerdir (Karanfil ve Korkmaz, 2021). İç Anadolu bölgesinde gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise araştırmacı topladığı örneklerin %88.32'sinin en az bir virüs hastalığı ile enfekteli olduğunu bildirirken (Yeşil, 2021), enfeksiyon oranı en fazla tespit edilen virüs hastalıklarının potyvirus türlerine ait olduğunu farklı araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir (Yeşil, 2021; Örs, Oksal, ve Sipahioğlu, 2021). Ayrıca etmenin ülkemizde gerçekleştirilen birçok çalışmada da enfeksiyonunun tespit edilemediği bildirilmiştir (Korkmaz ve ark., 2018).

Tablo 3

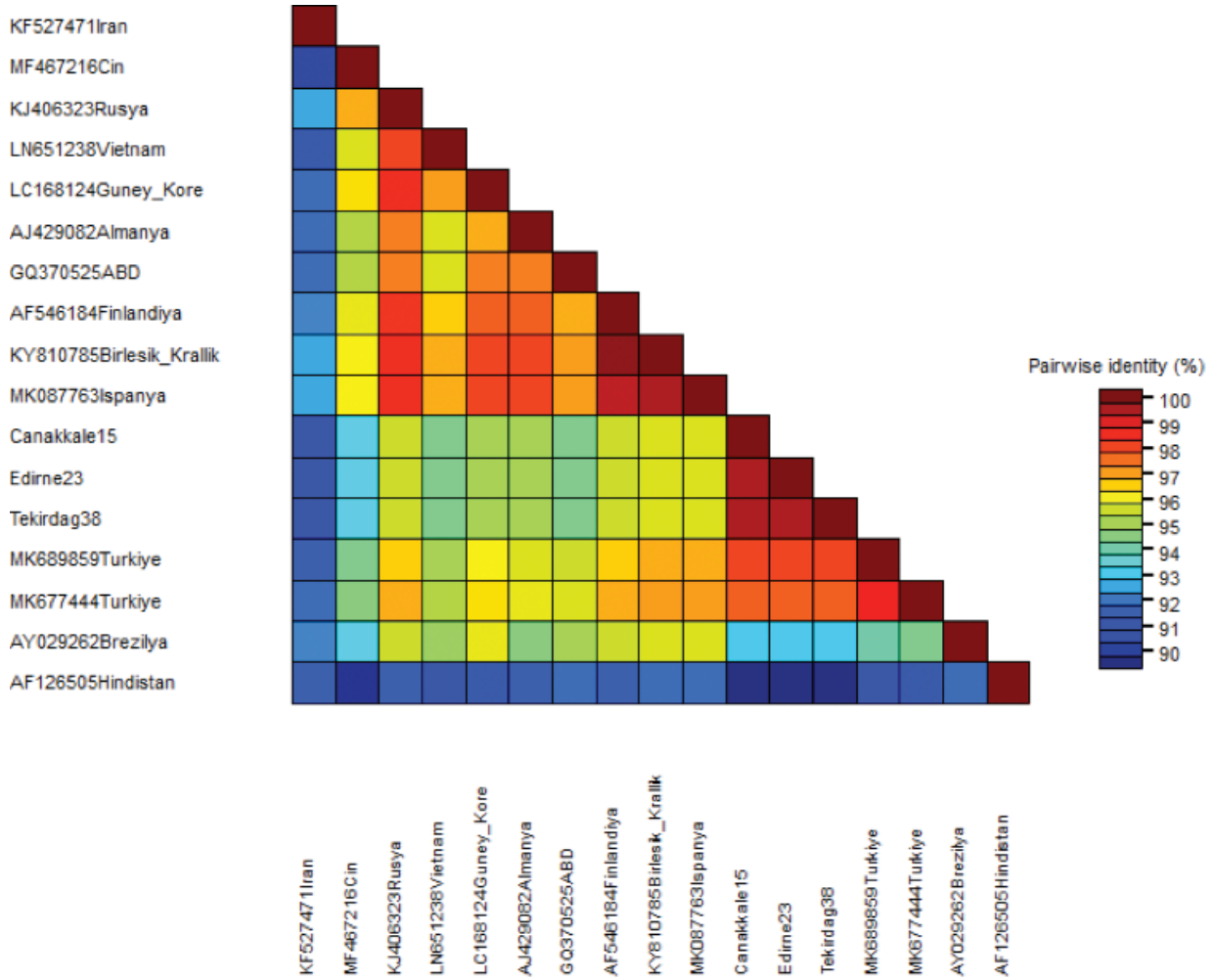
Enfekteli ve toplanılan örnek sayıları ile toplanılan örneklerdeki enfeksiyon oranı

İl	Enfekteli Örnek Sayısı	Toplanılan Örnek Sayısı	Toplanılan Örneklerdeki Enfeksiyon Oranı
Çanakkale	2	16	%12.50
Edirne	1	14	%7.14
Tekirdağ	2	15	%13.33
Toplam	5	45	%11.11

Enfekteli bulunan örnekler içerisinde her bir ilden bir izolat olacak şekilde toplam 3 izolat (Çanakkale'den Canakkale_15, Edirne ilinden Edirne_23 ve Tekirdağ'dan Tekirdag_38) seçilmiştir. Seçilen izolatların kılıf protein genlerinin RT-PCR ile amplifiye edilmesini takiben gerçekleştirilen sekanslama çalışmaları sonucunda 3 izolatında CP genlerinin 480 nükleotid uzunluğunda olduğu belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen TMV izolatların kendi içlerinde birbirleri ile benzerlik oranları nükleotid ve amino asit düzeyinde %99'un üzerinde olarak belirlenmiştir (Şekil 1 ve 2). Gen bankasında bulunan dünyanın farklı bölge ve ülkelerindeki TMV izolatları ile gerçekleştirilen nükleotid düzeyindeki benzerlik

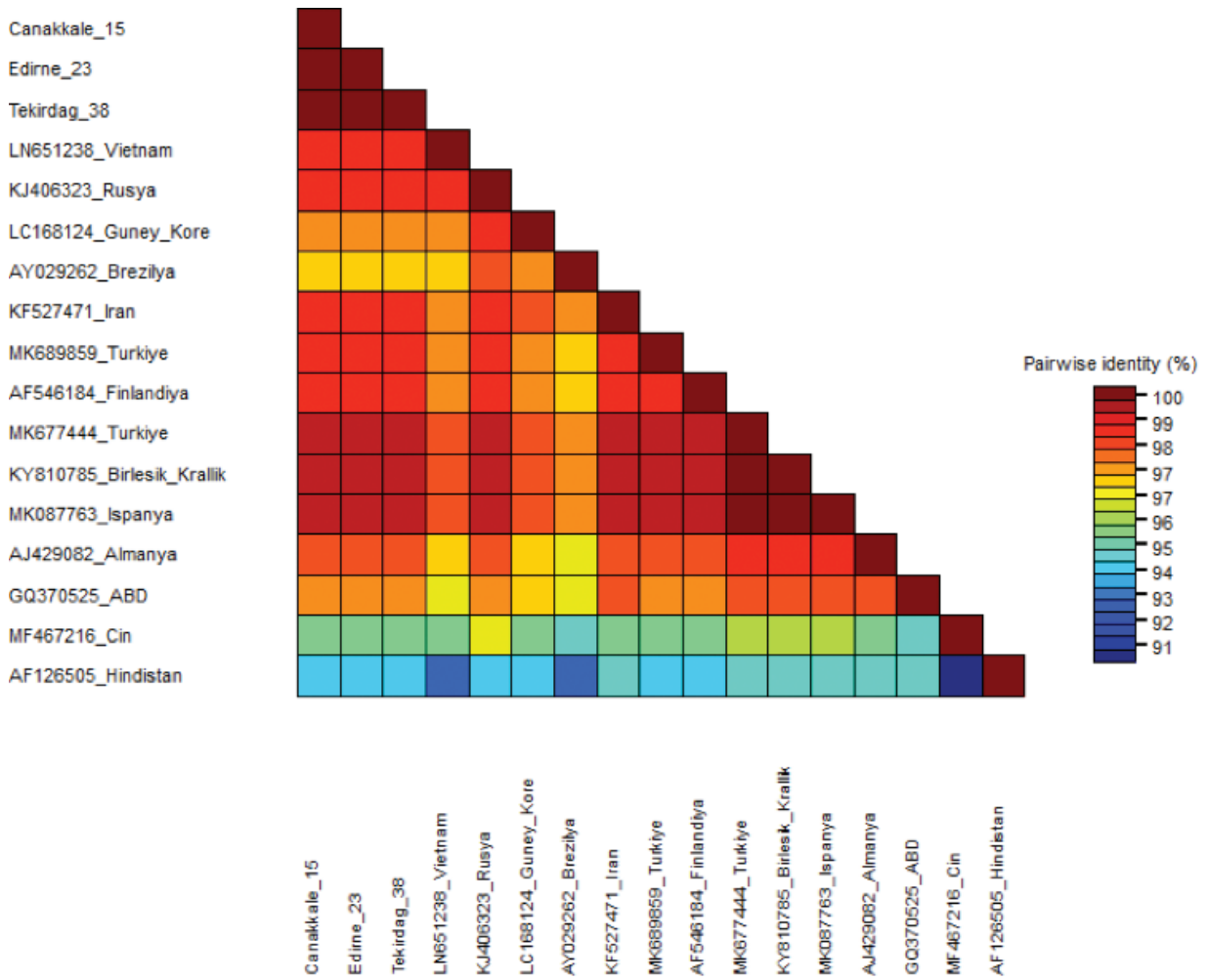
analizleri sonucunda ise izolatların birbirleri ile %90-99 oranında benzerlikler gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 1). Çalışma kapsamında moleküler karakterizasyonları gerçekleştirilen kabak TMV izolatlarının nükleotid düzeyinde en fazla benzerliği (%99) ülkemiz orijinli diğer TMV izolatları (MK689859-MK677444) ile gösterdiği belirlenirken, en düşük benzerliği (%90) ise AF126505 erişim numaralı Hindistan izolatı ile göstermişlerdir (Şekil 1).



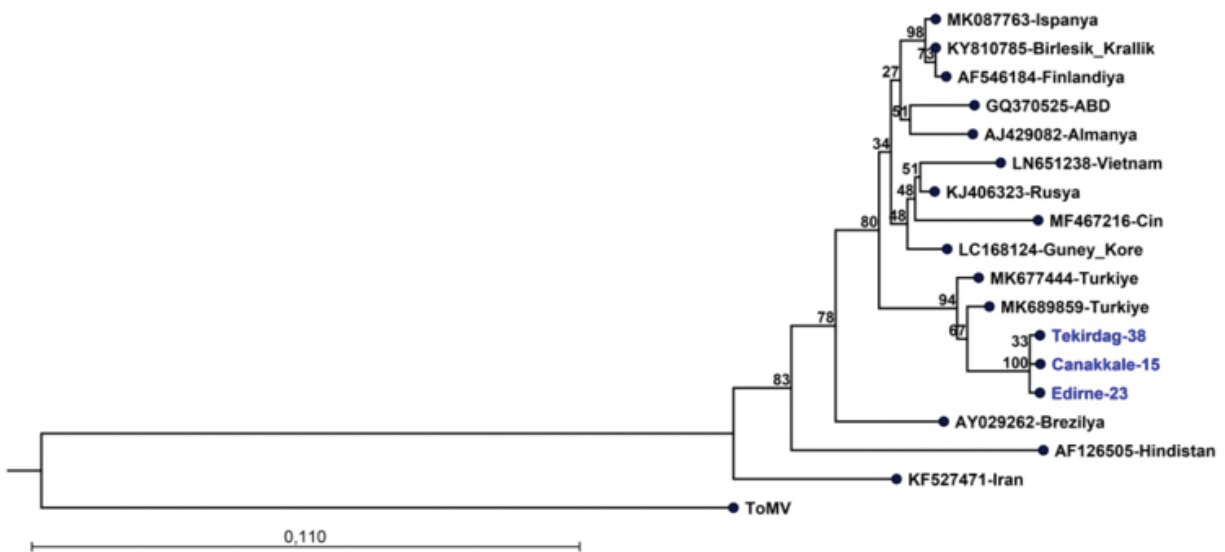
Şekil 1. Bu çalışma kapsamında elde edilen Türk ve gen bankasında bulunan dünyanın farklı bölge ve ülkelerindeki TMV izolatlarının nükleotid düzeyinde birbirleri ile göstermiş oldukları benzerlik oranları

Amino asit düzeyindeki çoklu dizi analizleri sonucunda ise TMV izolatlarının birbirleri ile %94-99 oranında benzerlikler gösterdiği belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen Türk izolatları amino asit düzeyinde en fazla benzerliği %98 oranında MK677444 erişim numaralı Türk izolatı ile gösterirken, en düşük benzerliği ise %94 benzerlik oranı ile AF126505 erişim numaralı Hindistan izolatı ile gösterdiği görülmüştür (Şekil 2).

Gerçekleştirilen filogenetik analizler sonucunda ise bu çalışma kapsamında elde edilen kabak CMV izolatlarının birbirleri ile oldukça yakın ilişkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kabak TMV izolatlarının diğer TMV izolatları ile olan filogenetik ilişkileri incelendiğinde diğer 2 Türk izolatı ile yakın ilişkili olduğu belirlenirken, kabak TMV izolatlarının Türk izolatları içinde ayrı bir alt-grup oluşturduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte CP gen bölgesi ve gen bankasından seçilen izolatlara bağlı olarak izolatların filogenetik ilişkilerinde coğrafik orijine göre dağılım olmadığı belirlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. Bu çalışma kapsamında elde edilen Türk ve gen bankasında bulunan dünyanın farklı bölge ve ülkelerindeki TMV izolatlarının amino asit düzeyinde birbirleri ile göstermiş oldukları benzerlik oranları



Şekil 3. Bu çalışma kapsamında elde edilen Türk ve gen bankasında bulunan dünyanın farklı bölge ve ülkelerindeki TMV izolatlarının nükleotid düzeyinde birbirleri ile göstermiş oldukları filogenetik ilişkileri

4. Sonuçlar

Gerçekleştirilen bu çalışma ile ülkemizde ilk kez kabak TMV izolatlarının genetik çeşitliliğine yönelik bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Genel olarak kabak üretim alanlarında TMV enfeksiyonunun düşük oranda olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte Marmara bölgesi TMV izolatlarının birbirleri ile yüksek oranda sekans benzerliği gösterdiği ve filogenetik açıdan birbirleri ile oldukça yakın ilişkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca TMV izolatlarının filogenetik ilişkilerinde kullanılan gen bölgesi ve gen bankasından çekilen izolatlar göre coğrafik orijin olarak izolatlar arasında kesin bir ilişki saptanmamıştır. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda ise TMV'nin tüm genom düzeyinde ve diğer kabakgil türlerindeki enfeksiyon durumu da göz önünde bulundurularak genetik çeşitliliğinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilmesi gerektiğine inanılmaktadır. Ayrıca toplanılan örneklerin hepsinin tipik olarak virüs hastalığı semptomu taşımasından dolayı da bu örneklerde kabakgillerde enfeksiyon meydana getiren diğer virüs hastalıklarının varlıkları olabileceği düşünülmektedir. Bu bağlamda kabakgillerde enfeksiyon meydana getiren diğer virüs hastalıkları da dikkate alınarak sörvey ve virüs tanılama çalışmalarının gerçekleştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Yazar Katkıları

Ali Karanfil: Çalışmayı planlamış, örnekleri toplamış, analizleri gerçekleştirmiş ve makaleyi yazmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazar çıkar çatışması bildirmemiştir.

Kaynaklar

- Creager, A. N., Scholthof, K. B. G., Citovsky, V. ve Scholthof, H. B. (1999). Tobacco mosaic virus: pioneering research for a century. *The Plant Cell*, 11(3), 301-308. <https://doi.org/10.1105/tpc.11.3.301>
- Harrison, B. D. ve Wilson, T. M. A. (1999). Milestones in research on tobacco mosaic virus. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 354(1383), 521-529. <https://doi.org/10.1098/rstb.1999.0403>
- Karanfil, A. ve Korkmaz, S. (2021). Güney Marmara Bölgesi Kabakgil Üretim Alanlarında Cucumber Mosaic Virus Enfeksiyonunun Tespiti ve Genetik Çeşitliliği. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 58(2), 31-40. <https://doi.org/10.20289/zfdergi.682293>
- King, A. M., Lefkowitz, E., Adams, M. J. ve Carstens, E. B. (2011). Virus Taxonomy, Ninth Report of the International Committee on Taxonomy of Viruses. Elsevier Academic Press, Amsterdam. <https://www.sciencedirect.com/book/9780123846846/virus-taxonomy>
- Korkmaz, F., Topkaya, Ş. ve Yanar, Y. (2018). Tokat Kabakgil üretim alanlarında enfeksiyon oluşturan virüslerin belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 7(2), 46-56. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gbad/issue/35699/368329>
- Kumar, S., Stecher, G., Li, M., Knyaz, C. ve Tamura, K. (2018). MEGA X: molecular evolutionary genetics analysis across computing platforms. *Molecular Biology and Evolution*, 35(6), 1547. <https://doi.org/10.1093/molbev/msy096>
- Letschert, B., Adam, G., Lesemann, D. E., Willingmann, P. ve Heinze, C. (2002). Detection and differentiation of serologically cross-reacting tobamoviruses of economical importance by RT-PCR and RT-PCR-RFLP. *Journal of Virological Methods*, 106(1), 1-10. [https://doi.org/10.1016/s0166-0934\(02\)00135-0](https://doi.org/10.1016/s0166-0934(02)00135-0)
- Muhire, B.M., Varsani, A. ve Martin, D. P. (2014). SDT: a virus classification tool based on pairwise sequence alignment and identity calculation. *Plos One*, 9(9), 0108277. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108277>

- Örs, F., Oksal, H. D. ve Sipahioğlu, H. M. (2021). Occurrence and Molecular Characterization of Some Economically Relevant Cucurbit Viruses in Malatya, Turkey. *Alinteri Journal of Agriculture Science*, 36(1), 14-20. <https://doi.org/10.47059/alinteri/V36I1/AJAS21003>
- Scholthof, K. B. (2004). Tobacco mosaic virus: a model system for plant biology. *Annual Review of Phytopathology*, 42, 13–34. <https://doi.org/10.1146/annurev.phyto.42.040803.140322>
- Yeşil, S. (2021). Detection and molecular characterization of viruses infecting edible seeds squash in Turkey. *Journal of Plant Diseases and Protection*, 128, 1341-1355. <https://doi.org/10.1007%2Fs41348-021-00477-4>



Process Improvement for Error Records in a Financial Institution with the Analysis of Simulation on Using Value Stream Mapping

İbrahim Yel^{1*}, Orhan Engin¹

¹Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Konya Technical University, Konya, Türkiye

Article History

Received: 31.03.2021
Accepted: 13.01.2022
Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – Value stream mapping is an important tool used in process improvement in many industries. In this study, the error records opened by the end-users to the developers who developed the screens over the software development process in the Information Technologies (IT) group of a financial institution operating in the field of participation banking were examined. This paper has been addressed in order to reduce the operational risks that may arise during the resolution of the error records encountered during the use of the software. In financial institutions, customer satisfaction is closely related to the continuity of operational processes in financial transactions. First, the authors draw the current value stream map base on the approval and solution process adventure of these error records were handled in the processing logic, analyzed and a value stream map was drawn for the current situation. Then, based on the information obtained from the current situation, approval flow of the error records is simulated with the Arena simulation program. The obtained simulation results were discussed with the stakeholders of the error resolution process. Bottleneck activities have been identified through the current situation simulation outputs. A new value stream map has been prepared, based on the seven wasteful milestones defined in the lean production philosophy. Finally, the working style of the new situation developed was adapted to the process, remodeled on the Arena software and the new model was analyzed. The simulation results showed that the error/help call records decreased by 79.8% in the in-process return volume.

Keywords – Arena simulation model, cycle time, error records, financial institution, value stream mapping

1. Introduction

In the competitive environment, a company should determine the activities that do not add value and eliminate wastes to reduce production costs. The basic principle of Lean Manufacturing (LM) is the elimination of the wastes that do not add value in the production process (Womack & Jones, 1990). The fundamentals of LM are based on applications made by Taichi Ohno in Japan within the Toyota production system. In the Toyota production system, all activities are evaluated according to whether they add value to the product or service. Activities that do not add value are considered as wastage. To the application of the just-in-time production in the companies, the waste should be eliminated or minimized. Value Stream Mapping (VSM) is an LM technique that is widely used to eliminate waste. In the VSM technique, all activities in the product or service production processes are examined in detail. Each activity is evaluated from the customer perspective. Any process step that customers do not want to pay value is considered as a waste. At first, the process steps which do not add value are eliminated or minimized. VSM is an effective method used to eliminate wastes and improve processes in many areas such as the construction industry, transportation, product development, mining, health sector, public services nowadays.

¹ ibrahimyel@gmail.com

² orhanengin@yahoo.com

*Corresponding Author

The recent studies on VSM are summarized as follows. Efe and Engin (2012) presented a map of the current state of the VSM technique at the emergency department of a training and research hospital. They analyzed the current situation, in line with the principles of LM and created a future map of the situation, and identified the improvements that can be made in the emergency service process. Andreadis, Garza-Reyes, and Kumar (2017) made a survey with 138 production companies worldwide to analyze the effectiveness of VSM. The authors examined with the five hypotheses and three complementary research questions that organizations using LM use VSM as a basic tool for eliminating wastage, the role of VSM in LM, the simplicity and challenges of VSM, and they tried to determine the critical success factors and obstacles for the implementation of VSM. Jia et al. (2017) proposed a new method of embedded-VSM in the optimization of cutting parameters to increase energy efficiency in machining. They showed that the consumed energy and the time efficiency increased. De Souza Pinto, Schuwarden, de Oliveira Júnior, and Novaski (2017) proposed the application of Define, Measure, Analyze, Improve and Control (DMAIC) tools, contained in the context of the six sigma, and VSM under the lean philosophy perspective to identify the focus of waste. Gören (2017) presented an industrial case example combining VSM and simulation in the furniture industry. The author described current and future state maps. Also developed a simulation model to show the before and after scenarios in detail. Heravi and Firoozi (2017) presented VSM in the production phase of prefabricated steel frames in a case study. Their study includes construction of three 16-story residential buildings made of prefabricated steel frames with bolt and nut connections in Iran. Zeeshan, Rana Muhammad, and Sahawneh (2017) investigated the integration of discrete-event simulation and VSM to enhance the productivity of road surfacing operations by achieving high production rates and minimum road closure times. Stadnicka and Ratnayake (2017) investigated the potential of lean concept implementation in a service-providing organization. The authors presented a case study based on value stream mapping in the telecommunication industry. Romero and Arce (2017) analyzed literature, published in refereed journals application of the VSM in the context of the manufacturing sector. Ellingsen (2017) discussed the study of a multinational organization's commercialization process of two large and complex projects and their research and technology/development and new product introduction processes. The author conducted a two-day VSM workshop for each of the projects. Behnam, Ayough, and Mirghaderi (2018) proposed a VSM approach and analytical network process to identify and prioritize the production system's Mudras. The authors presented a case study in the natural fiber clothing manufacturing company. Purba and Aisyah (2018) used VSM and storage design to increase productivity in the process of picking orders through a reduction of processing time. The authors presented a case study in the automotive part center. Kumar, Dhingra, and Singh (2018) presented an implementation of the Lean-Kaizen concept in a small and medium-scale enterprise in a non-capital region in India. The authors prepared the current state map, calculated the takt time, and identified bottlenecks. Finally, they developed a future state map. Deshkar, Kamle, Giri, and Korde (2018) developed an LM framework using VSM for a plastic bags manufacturing unit. Andreas, Aglaya, and Herwig (2018) presented an empirical survey with 170 participants from different branches was conducted. They searched the lean management, VSM, Industry 4.0, and the integration of both approaches with the web-based questionnaire. Ali-Asghar and Changiz (2018) investigated the effect of VSM on operational losses and analyzes the process. They presented a case study in an Iranian gas-ball-valve producing company. Also in another study, Dadashnejad and Valmohammadi (2019) searched the effect of improvements identified through VSM on the overall equipment effectiveness metric. They designed a structured questionnaire and employed it. Trebuna, Pekarcikova, and Edl (2019) proposed a method for optimizing material and information flows in a production company. They presented a case study focused on digital VSM in the environment of the simulation software TX Plant Simulation. Knoll, Reinhart, and Prügmeier (2019) developed a methodology to apply process mining to internal logistics for a mixed-model assembly line. Their proposed methodology combines multidimensional process mining with proven principles of lean production and VSM. They presented a case study at a German automotive manufacturer. Guo, Jiang, Xu, and Peng (2019) developed a model for concurrent Lean-Kaizen based on Lean production thinking. The authors integrated VSM-DMAIC by adopting their advantages and avoiding their disadvantages. They applied this model on a production line. Stadnicka and Litwin (2019) integrated VSM and system dynamics for manufacturing line modeling. They presented a case study in the automotive industry. Carvalho, Carvalho, and Silva (2019) combined VSM with Kanban for the cost reduction in the finished goods inventory. They presented a case study at a textile company.

This study was carried out on the observation that the resolution times of error records opened by end-users in an information technology group in a financial institution. The main purpose of addressing this issue in

this study is the need to manage operational risks such as workload loss that may occur as a result of the disruption of operational processes during the software usage period. In financial institutions, it is very important to ensure that operational processes are not disrupted and to provide continuous service in financial transactions. Issues such as the interruption of financial transactions can reach levels that damage the reputation of institutions by making the agenda for end users who frequently use social media, especially during the pandemic period. So, it was decided to analyze the solution process over the VSM model to minimize the labor loss experienced by the end-users due to the long resolution times of the error records. Because it is thought that the resolution times of the error records are relatively long. First, the current situation was captured with VSM. Then, a simulation model was established in Arena software over the existing VSM model. Waste and bottleneck activities were determined through the simulation outputs. The aspect that expresses the originality of this study is that software error records made in a financial institution are determined on TO-BE based on VSM and AS-IS modeling, and time analyzes of the developments are made with simulation results.

This paper is organized as follows: Chapter 2 explains the materials and methods. Chapter 3, shows the analysis results of error records in the financial institution along with the current and new VSM and simulation analysis. Conclusion part presents the key results and discussions obtained from the study.

2. Materials and Methods

2.1. Value Stream Mapping

VSM is a lean production technique used to increase the effectiveness of organizations. VSM is a tool used to define the all flow from raw material and information to the finished product or service. According to Rother and Shook (2003), VSM refers to all the activities that are required, which add value and do not add value, as the design of all information and material flows from raw material to customer, product, or service. VSM provides a map of current material and information flow. Current VSM includes wastes and bottlenecks in the process. For the current VSM, analysis is done with the simulation model. Then, in the process, the future VSM is drawn by eliminating the wastes and bottlenecks. The future VSM is analyzed by the simulation model. The simulation results are compared with previously available results to evaluate cycle, delivery, and TAKT times, and inventory improvements. VSM is a graphical tool of lean manufacturing. VSM does not contain detailed information about the product or service. VSM provides information about the cycle, delivery, and TAKT times.






The stages of VSM are summarized below. (Deshkar et al., 2018; Rother & Shook, 2003).

1. *Selecting a product or service group:* To draw the VSM of all processes is not suitable for determining wastes and bottlenecks in the process. A specific product or service group should be selected for VSM. This product or service group is performed by the same machine family or with the same process steps.
2. *Drawing a value stream map for the current situation:* After determining the appropriate product or service group, an existing value stream map should be drawn for this product or service group. The current value stream map can be drawn using A3 paper. The following information should be collected before removing the current value stream map. These are given below.
 - Cycle time,
 - Operation time,
 - Inventory level,
 - Customer needs,
 - Delivery schedule,
 - Operation sequence,
 - Number of employees required for each operation,
 - Working hours,
 - Several shifts and breaks.
3. *Analyzing the value stream map for the current situation:* It should be analyzed according to the current value stream map, wastes, bottleneck processes, and process steps that are blocked. These analyzes

should be carried out according to seven types of waste accepted in lean production. These seven types of wastes are given below.

- Overproduction,
 - Motion,
 - Transport,
 - Inventory,
 - Waiting,
 - Over Processing,
 - Defects.
4. *Elimination of waste and future state value stream map*: At first, the wastes detected in the current value stream map should be eliminated or minimized. The flow should be made continuous and any waiting should be eliminated. The pulling system should be preferred instead of the pushing system. After the waste is eliminated, a future state value stream map is drawn.
 5. *Simulation of the future state value stream map*: Future state value stream maps should be analyzed according to simulation software. The simulation model is performed for different repetitions of the future value stream map. The most suitable scenarios for the application are selected.
 6. *Application*: According to the simulation model, the future situation is tested for different scenarios, and the results obtained by applying the value stream map are observed.

In this study, objects in the “Value Stream Map Shapes” object palette, which were added as ready templates in Visio Professional 2019 software for VSM, were used. Below are the descriptions of the relevant objects in items.

-  Customer/Supplier: This object is used when representing suppliers and/or customers.
-  Process: This object is used to represent an activity with a meaningful duration.
-  Electronic Information: This object is used when representing the electronic information flow.
-  Inventory: This object is used to represent the waiting area (if any) prior to the process.
-  Timeline Segment: It is the object used to separate the waiting and processing times in the activities carried out in the process.

2.2. Introduction of Financial Institution

The financial institution, from which error records are obtained, operates according to the principles of participation banking and has branches in many provinces and districts. The VSM was created by examining the error records process that was somehow assigned to an organization of the IT group in that institution. The activities carried out in this group can be summarized as in-house software needs, requirements analysis, code development, and testing activities. In this study, the flow of error records opened by end-users was analyzed by the VSM method. Inspected error records are actual records approved by the administrator of the user who started the error confirmation flow. In addition, they are the error records assigned to the people in charge of IT organizations, for which time was spent to resolve.

2.3. Process Flow

Error records opened by end-users were analyzed in detail in terms of time and number. The defined process starts with the evaluation of the administrator of the user who opened the request. If the administrator approves the error record then it is assigned to the call center manager. The call center manager can resolve the error record himself or forward the error to different people in different organizations. If the Call Center manager thinks that the call is related to IT, he or she can direct the error to the IT person. The first candidate

for this routing action is the analyst position responsible for the screen where the error occurred. The analyst can reassign the error record to the call center administrator, review, resolve the record, or forward it to another user. Analysts can refer the software engineer to resolve the error log. Or, as a last resort, it can be assigned to the person who expresses different end-user roles and is responsible for the screen where the error occurs. This circular content referral sequence is carried out similarly in the software engineer review step and the responsible business unit review step.

2.4. Object Descriptions Used in Arena 14 Model

The main objects in the basic models in the arena simulation program are used in this study. Brief descriptions of the objects are given below. These explanations were obtained from the user guide and explanation pop-up screens included in the software.

- Create: This object assigns the type by generating the incoming mobile units for simulation according to certain distributions.
- Assign: An additional feature is the object used when assigning a variable to incoming mobile units.
- Process: It is the object where the duration information about the resources' execution of the relevant job can be entered through the Seize, delay, and release properties.
- Decide: It is the object definition in which the incoming mobile units can be directed by using 2-way, multi-directional or formula in the flow.
- Record: It is the object where temporal data or entity statistics are recorded on the basis of previously assigned properties or variables related to incoming mobile units.
- Dispose: It is the object that releases the incoming mobile units from the model and keeps the entity statistics in general.

2.5. Data Analyze Details for Current Situation

Error records are divided into different categories from the moment they are created and saved in the system. There are 846 different category breakdowns registered in total. For 846 different categories to have a multi-part structure in terms of numbers and for the analysis to be meaningful, 42 of the categories representing 80% of the error numbers in the categories were chosen as examples. 80% of a total of 8177 error records belonging to the first 6 months of 2018 were examined. The analysis focused especially on identifying the cycles in the process and the approval steps with a low rejection rate. The information about the decision points regarding the flow process and the directions in the flow are summarized as percentages in the From-To logic. While obtaining the following values, the percentage values of the directions in the from-to logic of each role were obtained from the meta data over their numbers. Assignments from each role to the other role and resolution in the last step were analyzed and calculated one by one.

1. End users who have problems with the system or think they are having problems, open the error log for the solution of the problem. After the error record is opened, the approval flow is approved or rejected by the administrator of the person who opened the error record. Information on the waiting, processing times, and rejection rate for this step are given below.
 - o The refusal rate for manager approval: 0.3%.
 - o The average standby time: 4.16 hours.
 - o Approximate processing time: 3 minutes.
2. After the first step is approved, the error records are assigned to the target states based on the percentages shown below;
 - o Percentage of error records forwarded to Call Center Supervisor Review: 77%
 - o Percentage of error records forwarded to analyst review: 14%
 - o Percentage of error records that are forwarded to a software developer review: 9%.
3. Error records assigned to the Call Center will hereinafter be referred to as "CC Review". The values of the time and referral percentages of the CC Review step are below.
 - o The average standby time: 1.13 hours.

- o Each error record is subject to a 10 minute review period. This stage is marked as non-value-added time.
 - o All error records to CC Review status are reviewed or forwarded with the following percentages and values;
 - Percentage of directly terminated error records: 28%
 - 30-minute examination and resolution time are spent for error records that are terminated directly. This period is defined as value-added time.
 - Percentage of error records forwarded to Analyst Review: 37%
 - Percentage of error records that are forwarded to a Software Developer Review: 15%
 - Percentage of error records forwarded to the Business Unit Review: 20%.
4. The error records assigned to the analysts are named as “Analyst Review” step. Time and flow forwarding information analyzed for this step are given below.
- o The average standby time: 1.03 hours.
 - o Each error record is subject to a 10 minute review period. This stage is marked as non-value-added time.
 - o All error records assigned to the Analyst Review status are processed at the following percentages and values.
 - Percentage of directly terminated error records: 14%
 - In this step, for the error records that are solved directly, 40 minutes of value-added activity is endured.
 - Percentage of error records that are forwarded to a Software Developer Review: 9%
 - Percentage of error records forwarded to the Business Unit Review: 3%
 - Percentage of error records forwarded to the CC Review: 74%.
5. The error records assigned to software developer roles are in “Software Developer Review” status. The time and routing details of this step are given below.
- o The average standby time: 1.78 hours.
 - o Each error record is subject to a 10 minute review period. This stage is marked as non-value-added time.
 - o In the Software Developer Review stage, all error records to the status are examined or forwarded on the following percentages and values.
 - Percentage of directly terminated error records: 9%
 - 75 minutes of value-added time is performed for direct-ended error records.
 - Percentage of error records that are forwarded to an Analyst Review: 24%
 - Percentage of error records forwarded to the Business Unit Review: 5%
 - Percentage of error records forwarded to the CC Review: 62%.
6. Error records arriving at the Business Unit stage are assigned as “Business Unit Review”. Information about this step is given below.
- o The average Standby Time is about: 0.24 hours.
 - o Each error record is subject to a 10 minute review period. This stage represents non-value-added time.
 - o In Business Unit Review phase, all error records to the status are reviewed or forwarded on the following percentages and values.
 - Percentage of directly terminated error records: 3%
 - 20 minutes of value-added time is performed for direct-ended error records.
 - Percentage of error records that are forwarded to an Analyst Review: 10%
 - Percentage of error records that are forwarded to a Software Developer Review: 5%
 - Percentage of error records forwarded to the CC Review: 82%.
7. The grouped values of the error records of the average time spent in the system are given in [Table 1](#). After all the inspection and processing time endured for the resolution of the error logs, sometimes high processing time is spent to eliminate the error, and deployment can be made to the main environment used by the end-users.

Table 1

Approximate average time spent in the system

Percentage %	Approximate Average Time (Hours)
05	36
20	24
20	3
30	2
25	1

Considering the redirection rates in terms of the return of the error records flow, high rate in the CC Review status draws attention at the whole process. VSM created by analyzing the current flow of error records is presented in Figure 1. Arena - V.14 software was used for simulation according to the current VSM diagram and detailed results were obtained.

3. Results and Discussion

3.1. Arena Simulation Model for the Current Situation

The simulation model derived from Figure 1 was run with Arena - V.14 software based on the process times and routing percentages extracted from the current error records flow. The flow of the existing error records was repeated 12 times in 30 days, thus reaching the data presenting the 1-year average information.

Arena - V.14, software, for the current situation, Windows 7 Home Basic operating system, Intel Core i5-3210M CPU 2.50Ghz - 6 GB RAM - 64-bit features were run on the computer. The simulation was completed in 65.6 seconds.

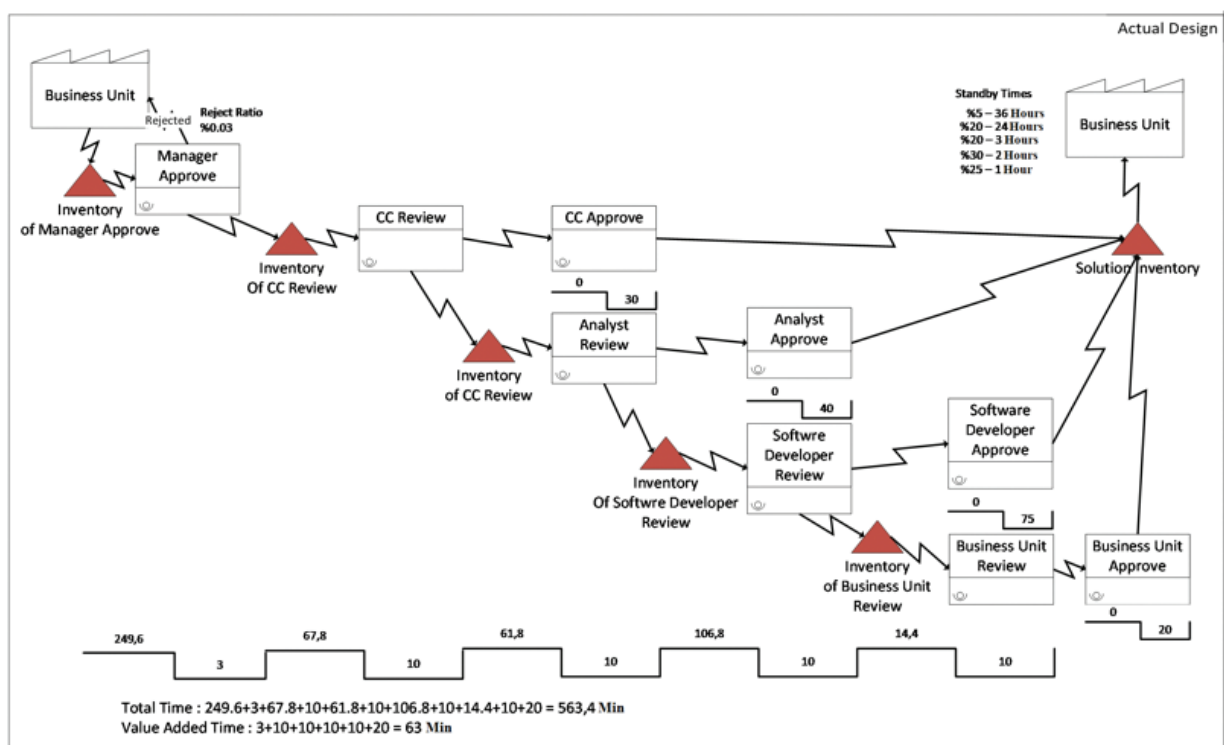


Figure 1. Current situation VSM model

In [Figure 1](#) is to be explained, the flow begins with the step of converting the errors encountered by the business units during the use of the software screens into error records. Subsequently, this flow error record can be approved or rejected by the administrator of the user who first created records in the system. Error records are reviewed for the first time by employees in the CC role. As a result of the review, the assignments to the relevant roles (especially the analyst role) are made by the personnel in the CC role. Analysts can resolve error records as a result of their reviews or assign them to software developers. Software developers, on the other hand, can forward the records they examine to the business unit or close the error records directly. Records assigned to business units can also be forwarded directly to closing. This modeled design is illustrated independently of the so-called happy path. Reviews for each role have a dependent flow, looping through each other. In short, each role can forward the error records to the previous or next role.

By running the Arena simulation model designed by the process represented in [Figure 1](#), 1081 average error records were generated monthly. According to the simulation of the current situation, the total number of closed error records at the end of the month is calculated as 853. These calculations mean that the input and output values are compatible with the current system monthly. This information is summarized in [Table 2](#).

Table 2

Error numbers obtained from the current situation's simulation results

Unit type	Average	Minimum average	Maximum average
Opened error / assistance calls	1081	1081	1081
Closed error / assistance calls	853	834	874

3.1.1. Cycle Time

Cycle time is monitored as a key performance indicator in the relevant IT organizations and is paid attention to by all IT employees. A summary of the averages for the cycle time is given in [Table 3](#).

Table 3

Cycle time results of current situation simulation

Cycle time results of error records	Average cycle time(Hrs)
Value-added activities	0.5751
Non-value added activities	0.8170
Standby time	78.5198
Total time	79.9119

When [Table 3](#) is examined, it is seen that the share of average standby time in the total cycle is very high. As mentioned in the previous section, this high cycle time is thought to be due to the high rate of waiting and looping the error records in the CC Review step.

3.1.2. Queue Analysis

The queue data of the simulation results of the current system show the weakest steps among the confirmation steps over the time and number of error records. In [Table 4](#), this information is given on average values. [Table 4](#) clearly shows that the steps with the largest number of queues in terms of waiting times in the system are the CC Review and CC Approval steps. Among the other flow steps, these two steps stand out due to their high values.

Table 4

Standby time and average number results derived from simulation results

Steps	Average time (Hrs)	Average number
Analyst review	0.1231	0.2102
Analyst approval	0.1203	0.0285
CC review	22.361	79.203
CC approval	22.453	20.790
Business unit review	0.0049	0.0038
Business unit approval	0.0169	0.0004
Software developer review	0.0851	0.0690
Software developer approval	0.0478	0.0036
Manager approval	0.0000	0.0000

As a result of the case study of the current situation with the stakeholders, it was agreed that the main reason for these high values may be that the employees in this role do not have the opportunity to examine the error records promptly and accurately due to their workload intensity.

3.1.3. Resource Analysis

Based on the information we obtained in the previous titles, the most waits were experienced in the CC Review and CC Approval steps. Similarly, the fact that the steps with the highest redirect rates in the flow are CC Review steps indicates which approval flow steps are to be considered in resource analysis.

Summary information on resource usage of the roles involved in the current approval flow is given in [Table 5](#). The numbers based on the resource utilization rate and the error records assigned to the resources are summarized in [Table 5](#) over the averages taken from 12 30-day simulation repetitions.

Table 5

Current situation Resource Utilization Rate (RUR) and Numerical Distribution (ND) of error records Arena simulation results

Roles	Average RUR	Average ND
Analyst	0.4394	1393.25
CC responsible	0.9864	3013.50
Business unit	0.1358	569.33
Software developer	0.2263	635.67
Manager	0.0745	1074.00

[Table 5](#) contains very striking findings. Based on this information, it is seen that employees in the role of analysts spend about 44% of their working time solving the error or examining whether the error is a real error, although their main task is not solving or examining the error records.

Analysts often tend to fix the error records themselves before passing them on to the software developer role, so as not to disrupt business development activities. For this reason, the solution time of the software developer in the total effort of possible errors is around 22%.

On the other hand, it is seen that the CC Responsible role, which is seen as the source of the problem in the above titles, devotes time to the calls at the highest rate. The main task of the CC Responsible role is to deal with the error records.

3.2. In-Process Assignment

While the current error record flow is simulated, due to the high rate of redirects obtained from real data, the redirects are specially processed and a simulation model has been created that can be analyzed numerically.

Through the design of the simulation model, which represents the current situation, it was determined how many records in the flow were assigned in normal or redirect type. This information is included in [Table 6](#), based on roles. The expression CC in the table represents the role CC Responsible.

Table 6

Current situation flow type and number results

From- To Types	Number	Flow Type
From analyst to CC	910.92	Redirect
From analyst to the end	168.33	Normal
From analyst to business unit	36.33	Redirect
From analyst to software developer	109.00	Normal
From CC to analyst	877.00	Normal
From CC to the end	623.67	Normal
From CC to business unit	489.00	Redirect
From CC to software developer	355.58	Redirect
From business unit to analyst	56.25	Redirect
From business unit to the end	17.50	Normal
From business unit to CC	450.08	Redirect
From business unit to software developer	28.00	Redirect
From software developer to analyst	142.92	Redirect
From software developer to CC	360.58	Redirect
From software developer to the end	52.66	Normal
From software developer to business unit	26.58	Redirect

As expressed in the analysis of the real data, when the numbers in the role and flow type based assignments, which are of the type of redirect in [Table 6](#) are examined carefully, it is seen that there is too much return to the CC Responsible.

3.3. Elimination of Waste and Future Situation Value Stream Map

The simulation data of the error records of the current situation clearly show some points of suggestions with a meaningful improvement. The effects of the desired system by eliminating some of the approval steps and reducing the redirections that can be avoided in the process are explained in the 3.4 section. This topic contains summary descriptions of improvement points.

The fact that the manager approval step in [Figure 1](#) is rejected at a rate of 0.3% after examining the actual data in the current system brings with it the assumption that the time lost in this step is higher than the control efficiency. Therefore, the first suggestion of improvement would be to remove the manager approval step from the error record flow.

The second improvement suggestion is to mark the error records that are resolved in the removed manager approval step to the CC Review step and transfer them directly to the CC Responsible role. Infrastructural

requirements are provided for this improvement. The percentage of direct redirection of error records to the CC Responsible role for the improved model is found as follows.

- “Percentage of Direct Assignment to CC Review via Manager Approval” * “Percentage of CC Review First Time Solution”
 - o $21.5\% = (77\% * 28\%)$,
- In this way, from the CC Review step, the required routing time to other flow steps and the CC Responsible role’s error record review time will be decreased. Also, the redirection counts will be significantly reduced by not making unnecessary redirects.

As a third step, 78.5% (100% - 21.5%) of the error records that are assigned to the CC responsible role but should not be assigned after the error records are opened can be directly assigned to the analyst role. As the analyst role has clearer information about the solution addresses of the error records coming from their area of responsibility, it can make a more effective decision about forwarding the error records to the relevant person. Implementation of three improvement steps to the VSM diagram is presented in Figure 2.

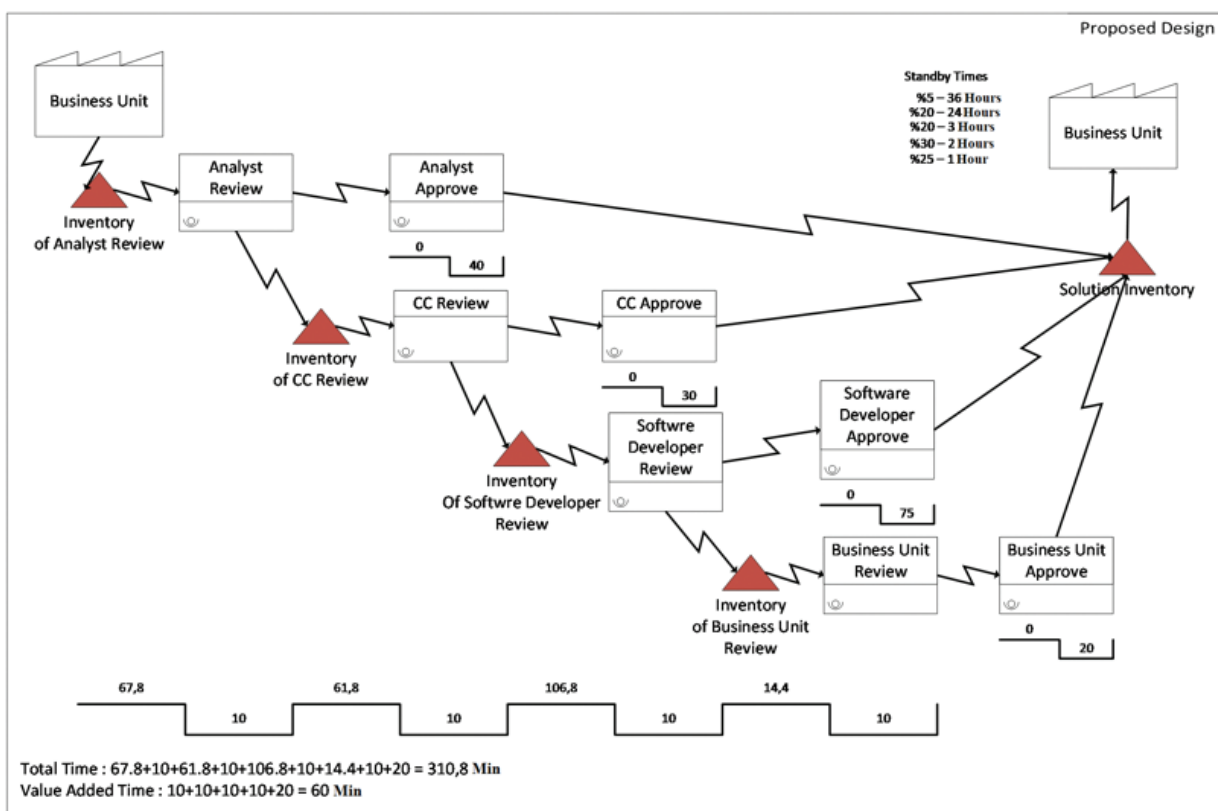


Figure 2. The proposed design of the VSM diagram

The proposed design, unlike the current situation, does not include the manager approval step. Thus, the non-value-added time value decreased from 563.4 minutes to 310.8 minutes. Value-added time has been reduced from 63 minutes to 60 minutes. However, the invisible part of this model, which is the main reason for the redirections in the process, is the effects of the prediction of being able to assign the right role the first time. It has been simulated how the process will be affected when the records are forwarded to the analyst instead of the CC role, except for the percentage of error records that the person in the CC role solves directly. These results are detailed under the following headings.

3.4. Simulation Model of Proposed Design

Under this title, the integration of three suggested improvement steps into the simulation model is briefly explained. As the first step of the proposed design, the approval of the manager was removed from the

simulation model and a 21.5% error record count was assigned to the CC Review step to meet the second recommendation.

Also, 72% of the distribution node of the number of error records transferred from CC Review to other steps was reset after the “CC Review” step, which is the highest redirection source. Because the main assumption is that the person in the CC responsible role solves the error records that are solely his responsibility and the other error records are distributed to other flow steps through the Analyst role (third improvement proposal).

Arena - V.14, software for the recommended situation, Windows 7 Home Basic operating system, Intel Core i5-3210M CPU 2.50Ghz - 6 GB RAM - 64-bit features were run on the computer. The simulation result was completed in 22.61 seconds. The simulation results of the proposed situation are given in [Table 7](#).

Table 7

Simulation results of the proposed design

Unit type	Average	Minimum average	Maximum average
Opened error records	1081.00	1081.00	1081.00
Closed error records	1063.00	1058.00	1067.00

The average number of opened error records per month is 1081. The simulation model starting rules have not been changed and the monthly average number of error records kept constant to 1081 as the current situation simulation results. The total number of error records closed in the simulation results of the proposed design model was calculated as an average of 1063 at the end of each month. When the current situation simulation results ([Table 2](#)) are compared with the simulation results of the proposed design, it is seen that an improvement rate of 24.6% was achieved in terms of closing the number of error records within a month.

3.4.1. Cycle Time

The cycle time results of the proposed design are presented in [Table 8](#). The active use of total cycle time in IT organizations as a key performance indicator further increases the importance of improvement rate in this criterion.

Table 8

The cycle time results of the proposed design simulation

Cycle time results	Average (Proposed)	Average (Current)	Improvement ratio (%)
Value added activity	0.5223	0.5751	9.2
Non value added activity	0.2978	0.8170	63.5
Standby time	10.53	78.5198	86.6
Total time	11.35	79.9119	85.8

The output of the proposed model in terms of cycle time is surprising but not unpredictable. The proposed model eliminates unnecessary redirections and ensures that directly redirected the error records to the correct role at the right time.

3.4.2. Queue Analysis

The queue analysis results regarding the new situation are presented in [Table 9](#). Also in this table, the values for the waiting times based on the flow step are compared with the current simulation values.

Table 9

Proposed design simulation results based queue analyze

Queue standby time results	Average (Proposed)	Average (Current)	Improvement ratio (%)
Analyst review	0.0228	0.1231	81.5
Analyst approval	0.0018	0.1203	98.5
CC review	0.3141	22.361	99.9
CC approval	0.2709	22.453	99.9
Business unit review	0.0000	0.0049	100.0
Business unit approval	0.0000	0.0169	100.0
Software developer review	0.0049	0.0851	94.2
Software developer approval	0.0000	0.0478	100.0

Table 9 shows that CC Review and CC Approval steps as the highest step in terms of the maximum queue waiting time in the system. In the other steps of the stream, there is no noteworthy queuing time.

When we compare the current situation with the proposed design, it is seen that the waiting time in the CC Review step is significantly reduced at a rate of 99.9% and that means a significant improvement in the waiting times in the whole process. It can be stated that the main reason for the total cycle time improvement ratio in Table 8 is the improvement rate calculated in the waiting times in the CC Review and CC Approval steps.

3.4.3. Resource Analysis

The reflection of the proposed VSM model in terms of simulation results in terms of resource utilization rates and the number of error records that the resources are interested in has also been remarkable. These results are summarized in Table 10 and Table 11.

Table 10

Proposed design resource utilization rate (RUR) simulation results

Roles	Average RUR (Proposed)	Average RUR (Current)	Improvement ratio (%)
Analyst	0.3079	0.4394	29.9
CC responsible	0.8812	0.9864	10.7
Business unit	0.0076	0.1358	94.4
Software developer	0.0293	0.2263	87.1

Table 11

Proposed design numerical distribution (ND) simulation results

Roles	Average ND (Proposed)	Average ND (Current)	Improvement ratio(%)
Analyst	979.33	1393.25	29.7
CC responsible	1904.67	3013.50	36.8
Business unit	31.83	569.33	94.4
Software developer	86.00	635.67	86.5

In resource utilization, the resource usage percentages obtained from the simulation results of the proposed design were quite effective compared with the current situation. As can be seen in [Table 10](#) and [Table 11](#), assigning the error records directly to the responsible role will provide the solution of errors, resulting from the reduction of the queue of the CC Review step.

When [Table 10](#) and [Table 11](#) are examined by role, those in analyst roles are 29.9% less interested in error records. This means analysts now could spend their working time more on their main tasks. The CC Responsible role continues to be concerned with error records closely because this role's core mission is this. Also, end-user satisfaction will be increased, cause of reducing the number of unnecessary assignments at a rate of 94.4%. Similarly, the software developer role's dealing with error records has decreased by 87.1% based on RUR. Software developers will be able to devote more time to code development, which is their main job, by reviewing only the records that need to be assigned to them with the correct guidance of the analyst role. In short, the improvements of the proposed design model in terms of role-based number and effort usage are consistent.

3.4.4. In-Process Assignment

Another remarkable output of the Arena simulation model is that it provides the relationship between the number of error records that need to flow in the normal flow during the process and the number of returning flows in the process.

The Arena process assignments of the proposed VSM are presented in [Table 12](#).

Table 12

Proposed design assignments and flow type

Status	Number (Proposed)	Number (Current)	Improvement ratio (%)	Flow type
From analyst to CC	639.42	910.92	29.8	Redirect
From analyst to the end	116.92	168.33	30.5	Normal
From analyst to business unit	27.41	36.33	24.6	Redirect
From analyst to software developer	78.33	109.00	28.1	Normal
From CC to analyst	0.00	877.00	100.0	Normal
From CC to the end	951.33	623.67	-52.5	Normal
From CC to business unit	0.00	489.00	100.0	Redirect
From CC to software developer	0.00	355.58	100.0	Redirect
From business unit to analyst	3.08	56.25	94.5	Redirect
From business unit to the end	1.00	17,50	94.3	Normal
From business unit to CC	25.16	450.08	94.4	Redirect
From business unit to software developer	1.58	28.00	94.4	Redirect
From software developer to analyst	17.33	142,92	87.9	Redirect
From software developer to CC	52.50	360,58	85.4	Redirect
From software developer to the end	6.25	52.66	88.1	Normal
From software developer to business unit	3.50	26.58	86.8	Redirect

In the process of examining and resolving the error records, it was determined that the errors were assigned to the wrong roles as the main problem, and the rate of redirection was high in the assignment to the main responsible role. The proposed three steps to solve this problem are included in the VSM model and then the new model is simulated. The returns and improvement rates of the simulation results based on the numbers of the proposed design model based on redirections are summarized in [Table 12](#).

When the simulation results are analyzed based on redirections according to the flow type parameter and averaged on the role, the error records redirection volume decreased by 79.8%.

The number of error records resolved on average by the CC Responsible role, whose main task is to resolve error records, increased by 52.5% on average. Despite this increase, the personnel in the CC Responsible role, freed from the burden of reviewing the error records and dealing with unnecessary assignments, also found the opportunity to work more efficiently by focusing on their main duties.

In addition, when [Table 12](#) is analyzed through numbers, it reveals the high number of unnecessary assignments to the role of CC Review by personnel in other roles due to the lack of some infrastructure developments. The results of the proposed design model provide information about the new process that can be achieved by getting rid of the meaningless workload in the queue and the improvement in the number and percentage of redirection to the CC Review step. Thus, unnecessary waiting times and time spent on non-value-added reviews are eliminated.

4. Conclusion

Value stream mapping (VSM) is a lean manufacturing technique used in recording activities in the production of products and services, identifying-eliminating bottlenecks, creating and implementing an action plan. In this study, the comparison of the current VSM model with the proposed VSM model was made by analyzing the simulation results. This is the first study in participation banking based on error record analysis. The main advantages of the proposed flow structure can be summarized as follows; the average number of closed error records during the month increased by 24.6%. In addition, the cycle time of error records in the system has been reduced by 85.8%, above the average values. In the role-based resource analysis, more effective effort percentages were reached for each role. Thus, an indirect productivity increase has been achieved by focusing on the main task areas of roles whose main task is not to solve errors. Finally, it is assumed that internal customer satisfaction will increase as the number of error records incorrectly assigned to internal customers is reduced. Considering the results from a different point of view, possible improvement steps can be carried out on the simulation model, and the effects of changes in business processes on the current process can be analyzed more harmlessly. In addition, by evaluating the activities related to commercial loans in financial institutions with value stream mapping and simulation techniques in future studies, possible bottlenecks can be eliminated and a significant reduction in costs due to non-value-added activities can be achieved.

Author's Contributions

İbrahim Yel: Methodology, Data curation, Writing-original draft, Visualization, Investigation

Orhan Engin: Supervision, Methodology, Validation, Writing-original draft, Investigation, Conceptualization.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Ali-Asghar, D., & Changiz, V. (2018). Investigating the effect of value stream mapping on operational losses: a case study. *Journal of Engineering, Design and Technology*, 16(3), 478-500. DOI: <https://doi.org/10.1108/JEDT-11-2017-0123>
- Andreadis, E., Garza-Reyes, J. A., & Kumar, V. (2017). Towards a conceptual framework for value stream mapping (VSM) implementation: an investigation of managerial factors. *International Journal of Production Research*, 55(23), 7073-7095. DOI: <https://doi.org/10.1080/00207543.2017.1347302>
- Andreas, L., Aglaya, B., & Herwig, W. (2018). Empirical assessment of the future adequacy of value stream mapping in manufacturing industries. *Journal of Manufacturing Technology Management*, 29(5), 886-906. DOI: <https://doi.org/10.1108/JMTM-11-2017-0236>
- Behnam, D., Ayough, A., & Mirghaderi, S. H. (2018). Value stream mapping approach and analytical network process to identify and prioritize production system's Mudras (case study: natural fibre clothing manufacturing company). *Journal of the Textile Institute*, 109(1), 64-72. DOI: <https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1322737>
- Carvalho, C. P., Carvalho, D. S., & Silva, M. B. (2019). Value stream mapping as a lean manufacturing tool: A new account approach for cost saving in a textile company. *International Journal of Production Management and Engineering*, 7(1), 1-12. DOI: <https://doi.org/10.4995/ijpme.2019.8607>
- Dadashnejad, A.-A., & Valmohammadi, C. (2019). Investigating the effect of value stream mapping on overall equipment effectiveness: a case study. *Total Quality Management & Business Excellence*, 30(3/4), 466-482. DOI: <https://doi.org/10.1080/14783363.2017.1308821>
- De Souza Pinto, J., Schuwarten, L. A., de Oliveira Júnior, G. C., & Novaski, O. (2017). Proposal the application of DMAIC tools and value stream mapping under the perspective of the lean philosophy for process improvement: a case study. *Brazilian Journal of Operations & Production Management*, 14(4), 556-566. DOI: <https://doi.org/10.14488/BJOPM.2017.v14.n4.a11>
- Deshkar, A., Kamle, S., Giri, J., & Korde, V. (2018). Design and evaluation of a Lean Manufacturing framework using Value Stream Mapping (VSM) for a plastic bag manufacturing unit. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 7668-7677. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.442>
- Efe, Ö. F., & Engin, O. (2012). Lean service/ value stream mapping and application in an emergency service. *Verimlilik Dergisi*, (4), 79-107. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/876018>
- Ellingsen, O. (2017). Commercialization within Advanced Manufacturing: Value Stream Mapping as a Tool for Efficient Learning. *Procedia CIRP*, 60, 374-379. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.01.039>
- Gören, H. G. (2017). Value stream mapping and simulation for lean manufacturing: A case study in furniture industry. Retrieved from: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=ir00559a&AN=tu-da.article.335212&lang=tr&site=eds-live>
- Guo, W., Jiang, P., Xu, L., & Peng, G. (2019). Integration of value stream mapping with DMAIC for concurrent Lean-Kaizen: A case study on an air-conditioner assembly line. *Advances in Mechanical Engineering*, 11(2). DOI: <https://doi.org/10.1177/1687814019827115>
- Heravi, G., & Firoozi, M. (2017). Production process improvement of buildings' prefabricated steel frames using value stream mapping. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 89(9-12), 3307. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9306-9>
- Jia, S., Yuan, Q., Lv, J., Liu, Y., Ren, D., & Zhang, Z. (2017). Therblig-embedded value stream mapping method for lean energy machining. *Energy*, 138, 1081-1098. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.120>
- Knoll, D., Reinhart, G., & Prüglermeier, M. (2019). Enabling value stream mapping for internal logistics using multidimensional process mining. *Expert Systems With Applications*, 124, 130-142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2019.01.026>

- Kumar, S., Dhingra, A. K., & Singh, B. (2018). Process improvement through Lean-Kaizen using value stream map: a case study in India. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 96(5-8), 2687. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00170-018-1684-8>
- Purba, H. H., & Aisyah, S. (2018). Productivity improvement picking order by appropriate method, value stream mapping analysis, and storage design: a case study in automotive part center. *Management and Production Engineering Review*. DOI: <https://doi.org/10.24425/119402>
- Romero, L., & Arce, A. (2017). Applying value stream mapping in manufacturing: A systematic literature review. *IFAC-PapersOnLine*, 50(1), 1075-1086. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2017.08.385>
- Rother, M., & Shook, J. (2003). *Learning to see: value stream mapping to add value and eliminate muda*: Lean Enterprise Institute. Retrieved from: https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=m-rNIH6Oo87wC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Learning+to+see:+value+stream+mapping+to+add+value+and+eliminate+muda:+Lean+Enterprise+Institute.&ots=24fC886KGv&sig=OUFKZVmNVO-JO71i_DSrH2anL_y8&redir_esc=y#v=onepage&q=Learning%20to%20see%3A%20value%20stream%20mapping%20to%20add%20value%20and%20eliminate%20muda%3A%20Lean%20Enterprise%20Institute.&f=false
- Stadnicka, D., & Litwin, P. (2019). Value stream mapping and system dynamics integration for manufacturing line modelling and analysis. *International Journal of Production Economics*, 208, 400-411. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2018.12.011>
- Stadnicka, D., & Ratnayake, R. M. C. (2017). Enhancing performance in service organisations: a case study based on value stream analysis in the telecommunications industry. *International Journal of Production Research*, 55(23), 6984-6999. DOI: <https://doi.org/10.1080/00207543.2017.1346318>
- Trebuna, P., Pekarcikova, M., & Edl, M. (2019). Digital value stream mapping using the tecnomatix plant simulation software. *International Journal of Simulation Modelling*, 18(1), 19-32. DOI: [https://doi.org/10.2507/IJSIMM18\(1\)455](https://doi.org/10.2507/IJSIMM18(1)455)
- Womack, J., & Jones, D. T. (1990). *Roos, The Machine that Changed the World*. *Mc millan, NY*. Retrieved from: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=asn&AN=9010291956&lang=tr&site=eds-live>
- Zeeshan, A., Rana Muhammad, Q., & Sahawneh, W. (2017). Improving productivity of road surfacing operations using value stream mapping and discrete event simulation. *Construction Innovation*, 17(3), 294-323. DOI: <https://doi.org/10.1108/CI-11-2016-0058>



First Report on Bio-accessibility, Anti-oxidant Activity and Total Phenolic Compounds From *Stachys thirkei* C. Koch Using A Simulated In Vitro Digestion System

Emine Aydin¹, Pinar Goc Rasgele^{2*}, Gorkem Dulger³

¹Department of Agricultural Biotechnology, Faculty of Agriculture, Duzce University, Duzce, Türkiye

²Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Duzce University, Duzce, Türkiye

³Department of Medical Biology, Faculty of Medicine, Duzce University, Duzce, Türkiye

Article History

Received: 26.10.2021

Accepted: 07.02.2022

Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – It is of great importance to detect the anti-oxidant features of plants, particularly those used for food, pharmacology and medicinal purposes. *Stachys thirkei* C. Koch belonging to Lamiaceae family is utilised as a medicinal aromatic plant in Turkey. It was aimed to investigate the total phenolic content (TPC), anti-oxidant activity and bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch. The TPC was evaluated by Folin-Ciocalteu colorimetric procedure and antioxidant activity to determine four distinctive assays (ABTS•+, CUPRAC, DPPH• and FRAP). The experimental analysis showed that, the levels of hydrolysable phenolics (1538.99 mg of GAE/100g) approximately three and a half fold higher than extractable phenolics (422.96 mg of GAE/100g). The TPC of *S. thirkei* C. Koch was determined to be 1961.95 mg of GAE/100g. Moreover, the bio-accessible fractions and phenolic bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch were found to be 1766.72 µmol Trolox/g and 90.05 %, respectively. At the same time, the antioxidative bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch was found to be higher in FRAP method (1164.29 µmol Trolox/g) and also the bio-accessibility (%) of *S. thirkei* C. Koch was found to be higher in CUPRAC method (93.41%). Present investigation is the primary report to investigate the bio-accessibility of the extracts from *S. thirkei* C. Koch. The results of the present may be strong scientific evidence to use *S. thirkei* C. Koch as a favorable source of antioxidant and the researches can be further extended to investigate whether they exhibit similar activities in in vivo systems.

Keywords – ABTS•+, Biological Activity, CUPRAC, DPPH•, FRAP, Medicinal Plant

1. Introduction

Free radical formation occurs uncontrollably due to various uncontrollable environmental and physiological factors and therefore causes cell damage. Observation of damage is defined as oxidative stress (Aydemir & Sarı, 2009). The free radicals are cause to aging, tissue damage, and various diseases, such as Parkinson, Alzheimer, diabetes mellitus and cardiovascular diseases (Umeno, Biju & Yoshida, 2017). Correlatively, in several studies reported that free radicals have been causes numerous disorders (Biswas, Das, & Banarji, 2017; Khan, Garg, Singh, & Kumar, 2018; Sharifi-Rad, et al., 2020).

Anti-oxidants serve a function in avoiding the creation of and scavenging of free radicals and other possible toxic oxidizing species (Alpay, Dulger, & Karabacak, 2017). Free radicals are constituted in human body by several systems. In some situation this free radicals' ratio can rise over the ability of

¹ emineaydin@duzce.edu.tr

² pinargocrasgele@gmail.com

³ gorkemdulger@duzce.edu.tr

*Corresponding Author

the control by the human body and hereby, the oxidative stress appear ([Alkadi, 2020](#)). The antioxidants are deactivate harmful free radicals ([Dey et al., 2012](#)) and prevent the body from diseases. Intake of natural antioxidants in daily diet is mostly connected with decrease the risk of cancer ([Háznagy, Czigle, Zupkó, Falkay, & Máthé, 2006](#)). As a consequence, the antioxidant capacity has been widely studied due to the properties to avoid or treat the cancer in human ([Alpay et al., 2017](#)). Therefore; determining the capacities of active ingredients of plants used especially for food, pharmacology and medicinal purposes have become increasingly common. Studies have shown that new methods have been developed for antioxidants and removal of free radicals. Among these methods, free radical removal methods such as the 2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH•), 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid (ABTS), Cupric-Reducing Antioxidant Capacity (CUPRAC), ferric reducing antioxidant activity (FRAP) are the most frequently used methods ([Gulcin, 2006](#)). These antioxidant determination methods have been used due to their easy use, sensitivity, applicability of analyses in a short time and their economic advantages ([Bursal, 2009](#)). Furthermore, phenolic compounds found in most of the plants reflected one of the broadest groups of phytochemicals and are critical compounds for human health ([Silinsin, 2016](#)). It has been stated that phenolic compounds protect body tissues against oxidative stress that prevent or delay the initiation or progression of oxidizing chain reactions ([Prior, 2003](#); [Amarowicz et al., 2010](#)). Due to the toxic effects/reactions of artificial anti-oxidants/drugs used in the food/pharmacology industry, there is a growing interest to the phenolic compounds. This has led scientists to find naturally sourced food supplements and pharmaceutical active ingredients.

Bio-accessibility is the in vitro determination of the soluble and accessible part of food components after passing through the gastrointestinal simulation system ([Konak, Ates, & Sahan, 2017](#)). Bioavailability is an important factor in nutrition due to differences in environments related to different foods, food ingredients and the digestive system. As reported by [Usal & Sahan \(2020\)](#), data on nutrition do not indicate the biological activities of foods, due to the inability to absorb all the digested nutrients. For this reason, it is notable to investigate the bio-accessibilities of food and drinks. Bio-accessibility can be defined as a bio active component that is absorbed and stocked after physiological activities in living organisms ([Fernández-García, Carvajal-Lérida, & Pérez-Gálvez, 2009](#); [Rebellato, Pacheco, Prado, & Pallone, 2015](#)).

Apart from well recognized and traditionally consumed natural antioxidants that obtained from beverage and foods ([Schuler, 1990](#)), there were so many various plants have been evaluated in the search for alternative anti-oxidants seeking ([Chu, Chang, & Hsu, 2000](#); [Oke & Hamburger, 2002](#)). Some of these plants have an important place in human life are known as medicine-spice plants and most of them are also known as medicinal and aromatic plants because they have aromatic properties and are used for medicinal purposes ([Beyzi, 2011](#)). As reported in previous studies, the family of Lamiaceae is rich family in medicinal and aromatic properties ([Alan, Ozkan, & Tuncer, 2010](#); [Raja, 2012](#); [Carović-Stanko et al. 2016](#)). These unusual plant species belong to the *Stachys*, one of the broadest genera of the Lamiaceae. Although the *Stachys* L. is concentrated in the moderate areas of the Southwest Asia and Mediterranean, it stands out in South and North and Africa ([Leblebici, 2011](#)) and it also has a wide distribution in Turkey. It has been shown in scientific studies that many species belonging to this genus have biological activities such as antibacterial, antifungal, antitumor ([Skaltsa, Demetzos, Lazari, & Sokovic, 2003](#); [Farjam, Khalili, Rustayian, Javidnia, & Izadi, 2011](#); [Saeedi, Morteza-Semnani, Mahdavi, & Rahimi 2008](#); [Yousefi, Gandomkar & Habibi, 2012](#)). In addition to, the ground surface parts of the *S. thirkei* are boiled such as tea and used in the treatment of gastrointestinal diseases in Turkey ([Unsal, Vural, Sariyar, Ozbek, & Otuk, 2010](#)).

[Rasgele & Dulger \(2021\)](#) indicated that the anti-mutagenic effect of the ethanolic extract of *S. thirkei* was 26.79% and 44.03%. [Askun, Tekwu, Satil, Modanlioglu, & Aydeniz \(2013\)](#) determined that different extracts of *S. thirkei* showed no activity against *Mycobacterium tuberculosis*. However, [Tunali Erkan & Dulger \(2016\)](#) reported that different extracts of *S. thirkei* were effective against microbial infections such as *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, *Candida glabrata* ATCC 90030. [Goren et al. \(2011\)](#) and [Askun et al. \(2013\)](#) stated that 29 and 12 compounds were found in essential oil of *S. thirkei* C. Koch. But there is no direct study related to TPC, antioxidant activity and bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch. In this respect, TPC, anti-oxidant activity and bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch was evaluated in this study. The TPC

was appointed by Folin-Ciocalteu colorimetric procedure and antioxidant activity determined four distinctive procedures. In addition to these, the bio-accessible phenolics of *S. thirkei* C. Koch were determined via simulated digestion system.

2. Materials and Methods

2.1. Plant Material

S. thirkei C. Koch plants were collected between July and August 2019 from Konuralp (40°54'14.0"K, 31°10'30.8"D) town of Duzce in Turkey and taxonomically identified by Assoc.Prof. Ersin KARABACAK, senior taxonomist from the Department of Biology, Canakkale Onsekiz Mart University and desiccated under suitable herbarium conditions.

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) analysis of the extract of *S. thirkei* was carried out in Düzce University (DUBIT) Laboratory. An Agilent 7890A GC System connected to an Agilent 5975C inert MSD with Tri-Axis Detector was used in the study. Separation of components was performed with an Agilent HP5-MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) GC column. The oven temperature was held at 40 °C for 5 min., then ramped at 5 °C/min. to 100 °C for 5 min., then ramped at 20 °C/min. to 225 °C and held at this temperature for 8 min. The total run time was 33,25 min. The injector temperature was fixed at 200 °C and splitless mode was used with helium carrier gas. The ion source was electron ionization and the MS source temperature was set at 230 °C. The injection volume was 1.0 µL.

2.2. Chemicals

All chemicals were used to analytical-grade purity. Trolox (CAS No: 53188-07-01) was purchased from Aldrich (Aldrich Chemicals Company, Steinheim, Germany), ABTS⁺ (CAS No: 30931-67-0), neocuproine (CAS No: 484-11-7), sodium hydroxide (CAS No: 1310-73-2), concentrated hydrochloric acid (CAS No: 7647-01-0) and concentrated sulfuric acid (CAS No:7664-93-9), methanol (CAS No: 67-56-1), ethanol (CAS No: 64-17-5), bile salts (Pcode: 101738600) and DPPH• (CAS No:1898-66-4) were purchased from Sigma (St. Louis, MO, USA). Gallic acid (CAS No: 149-91-7), potassium chloride (CAS No:7447-40-7), pepsin (CAS No:9001-75-6), sodium chloride (CAS No: 7647-14-5), sodium carbonate (CAS No: 144-55-8), ammonium acetate (CAS No: 631-61-8), copper(II)chloride (CAS No: 10125-13-0) and Folin-Ciocalteu phenol reagent (CAS no: HC56273201) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Pancreatin (CAS No: 8049-47-6) was purchased from AppliChem (Darmstadt, Germany).

2.3. Preparation of Extractable, Hydrolysable, and Bio-accessible Fractions

The extractable, hydrolysable, and bio-accessible fractions of *S. thirkei* C. Koch sample was extracted according to procedure developed by Vitali, Dragojevic, & Sebecic (2009) with some alterations. The analysis was performed in triplicate.

To determine the extractable phenolic (EP), 1.0 g dry weight (dw) *S. thirkei* C. Koch was blended with HCl_{conc.} methanol/water (1:80:10, v/v/v) in a definite value and swashed with rotary shaker (Heidolph Multi Reax; Germany) at 250 rpm (2 h, 20°C) and centrifuging was performed at 3500 rpm (10 min, 4°C) (Eppendorf, 5430R-USA). The obtained liquid phase of EP compounds was stored at -20°C prior to analysis.

For hydrolysable phenolic (HP), the residue EP was blended with methanol/H₂SO_{4conc.} (10:1, v/v) in a volume of 20 mL, was rinsed in water bath (20 h, 85°C). Then, before applying the centrifuge (at 3500 g, 10 min, 4°C), the obtained mixture was left for a while at room temperature to decrease the temperature. The separated supernatants of HP compounds were kept at -20°C prior to analysis.

In vitro digestive enzymatic extraction assay was performed to evaluate the fraction of bio-accessible phenolics. This *in vitro* method mimics the gastrointestinal tract system (Vitali et al., 2009; Sahan et al.,

2019) with minor modifications. Briefly, the sample was treated with pure water and pepsin and the pH was adjusted to 2.0, using 5 mol/L HCl. The shaking water bath (37°C, 1h) was used for incubation. At the end of the period, to emulate the intestinal digestion, pH was adjusted neutral and bile/pancreatin mixture and NaCl/KCl were inserted to the sample and then the sample was shaken. And then, the sample was centrifuged to obtain the supernatant (3500g, 10 min).

2.4. Measurement of TPC

To determine the all TPC fractions, the Folin-Ciocalteu colorimetric assay was used, as described by Xu et al., (2009) with minor changes. After incubation for half an hour at 20-24°C, the absorbance value of the extracts was detected at UV-1800 spectrophotometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) at 750 nm. The calibration curve drawn with gallic acid and methanol was used as a blank. The obtained data were stated as gallic acid equivalents per gram of *S. thirkei* C. Koch. TPC was computed as the total amount of extractable and hydrolysable fractions. The study was repeated three times for all extracts.

2.5. Determination of Anti-oxidant Activity

Due to the complexity form of plants and possible reactions between them, the anti-oxidant activity should not be detected just sole assay (Valadez-Carmona et al., 2016). Therefore, in this study, anti-oxidant activity of extractable, hydrolysable and bio-accessible fractions were evaluated using four distinctive methods (ABTS⁺, CUPRAC, DPPH[•] and FRAP). In present study, the spectrophotometric analysis was performed by using a UV-1800 spectrophotometer. To obtain more reliable results, all antioxidant activity tests were proceed in triple, and the obtained data were stated as μmol Trolox equivalent per 1.0 g dw of specimen. The mean values \pm standard deviations were recorded.

ABTS⁺ and CUPRAC anti-oxidant activities were conducted according to methodologies as described by Apak, Guclu, Ozyurek, & Karademir (2004) and Apak et al., (2007), respectively. Absorbance's were read at 734 nm for ABTS⁺; at 450 nm for CUPRAC.

DPPH[•] and FRAP assays were developed from Brand-Williams, Cavalier, & Berset (1995) and Benzie & Strain (2002) with minor differences, at 517 and 595 nm, respectively.

2.6. Statistical Analysis

In present study, to perform the statistical analyses, the JMP IN 7.0.0 software was used. All of the data obtained from three replicates and mean values were reported. The least significant difference was used to specify the different groups ($p \leq 0.05$).

3. Results and Discussion

The present research was reported for the first time bio-accessibility, TPC and anti-oxidant performance of *S. thirkei* C. Koch using four distinctive methods.

According to GC-MS analysis, as seen in Table 1, the principal compounds in *S. thirkei* were malic acid (27.703%), butanedioic acid (10.73%), palmitic acid (8.814%), propanedioic acid (8.616%), p-xylene (7.843%), m-dimethylbenzene (6.634%) and o-xylene (5.558%).

Table 1

Compounds of hydrolysable fractions of *S. thirkei*.

RT (min)	Compounds	Rate of Similarity (%)	Ratio of Distribution %
5.830	Furfural	49	0.317
5.882	Oxalic acid, dimethyl ester	56	2.069
6.110	Ethylbenzene	94	0.652
6.318	o-Xylene	93	5.558
6.463	p-Xylene	97	7.843
6.884	m-Dimethylbenzene	97	6.634
7.563	Propanedioic acid, dimethyl ester (Dimethyl malonate)	91	8.616
8.196	3,3-dimethoxy- Propanoic acid, methyl ester	83	0.268
8.378	Ethyl (E)-2-(hydroxymethyl)but-2-enoate	47	0.280
8.435	2-hydroxy-3-methyl-Pentanoic acid, methyl ester	56	1.045
8.772	Methyl fumarate	91	1.221
8.845	dl-Limonene	98	0.330
8.892	Butanedioic acid, dimethyl ester	90	10.738
9.006	3,5-dimethyl-4-[2-(pyrrolidin- 1-yl)ethyl]-2,5- Heptadien-4-ol	35	0.338
9.442	4,4-Dimethoxy-butanoic acid, methyl ester	59	0.602
9.561	Benzoic acid, methyl ester	70	0.274
9.857	dl-Malic acid, dimethyl ester	83	27.703
10.308	Benzeneacetic acid, methyl ester	95	1.292
10.381	(Z)-2-Dodecene	94	0.137
10.448	Dodecane	80	0.163
10.656	(2,2-diethoxyethyl)- Benzene	35	0.495
10.796	Allyl isovalerate	47	0.390
11.891	(E)-2-Tetradecene	95	0.286
12.259	Octanedioic acid, dimethyl ester (Dimethyl suberate)	91	0.172
12.420	3-Hydroxy-3-methoxycarbonyl-pentanedioic acid dimethyl ester	78	2.917
12.612	6,6-Dimethoxy-Octanoic acid, methyl ester	50	0.445
12.762	Di-t-butyl-phenol	90	0.214
12.980	Nonanedioic acid, dimethyl ester (Azelaic acid, dimethyl ester)	95	0.809
13.333	1-Hexadecene	98	0.209
13.385	1,1-dimethoxy- Octadecane (Stearaldehyde, dimethyl acetal)	50	0.559
13.821	Aromadendrene	95	0.183
13.961	.gamma.-Muurolene	87	0.211
14.293	cis-tetrahydro-2,5-Thiophenedicarboxylic acid, dimethyl ester	46	0.250
14.609	12-methyl-Tridecanoic acid, methyl ester (Methyl isomyristate)	96	0.417
15.725	Benzoic acid, hexyl ester	50	0.475
15.896	Benzoic acid, pentyl ester	50	0.402
16.327	L-Isoleucine	43	0.668
16.363	Hexadecanoic acid, methyl ester (Palmitic acid, methyl ester)	98	8.814
16.586	Phytol	70	0.183
16.768	2-Methyl-3-phenyl-1,2-propanediol	3	0.839
18.138	(Z,Z,Z)-9,12,15 -Octadecatrienoic acid, methyl ester	99	2.494
17.126	trichloro-Acetic acid, 3-phenylpropyl ester	64	0.135
17.723	2,7-dimethyl-2,6-octadien-4-ol	53	0.229
18.060	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester (Methyl linoleate)	99	1.240
18.407	Octadecanoic acid, methyl ester (Stearic acid, methyl ester)	99	0.882

The amount of extractable, hydrolysable, bio-accessible fraction and TPC of *S. thirkei* C. Koch were presented in [Table 2](#).

Table 2

Different fractions of TPCs of *S. thirkei* C. Koch

Sample	Total Phenolic Contents				Phenolic Bio-accessibility ^b (%)
	Extractable Phenolics [*]	Hydrolysable Phenolics [*]	Total Phenolic Content ^{a*}	Bio-accessible Phenolics (μmol Trolox/g)	
<i>S. thirkei</i>	422.96±4.70	1538.99±4.57	1961.95±4.46	1766.72±2.96	90.05±1.50

^a It was computed as the total of EPs and HPs.

^b Bio-accessibility was computed as the percentage of TPC.

*mg of GAE/100g

Data are stated as X ± SD (n = 3)

According to the results, the level of HPs (1538.99±4.57 mg of GAE/100g) approximately three fold higher than EPs (422.96±4.70 mg of GAE/100g). The TPC of *S. thirkei* C. Koch was determined to be 1961.95±4.46 mg of GAE/100g. Besides, the bio-accessible fractions and phenolic bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch were found to be 1766.72±2.96 μmol Trolox/g and 90.05±1.50%, respectively.

Results showed that the bio-accessibility of TPC of *S. thirkei* C. Koch is quite high. The studies conducted with *S. thirkei* are limited in literature to compare the total phenolic contents and consist of antimutagenicity, content analyses and antimicrobial activity of different extracts against bacteria and yeast cultures ([Goren et al., 2011](#); [Askun et al., 2013](#); [Tunali Erkan & Dulger 2016](#); [Rasgele & Dulger, 2021](#)). Therefore, all results were collated with the results of the researches conducted with former species belonging to the *Stachys* genus ([Table 3](#)). According to the results in the table, it can be observed that the TPC value is in the range of 16.59-1200.94. The TPC result obtained from our study was 1961.95 ± 4.46, which is quite higher than the results obtained from previous studies. This dissimilarity may be due to the extraction method, differences of species and the phytogeographic conditions in which the plant grows.

In our study, the anti-oxidant performance of *S. thirkei* C. Koch was determined using four methods, namely ABTS⁺, CUPRAC, DPPH^{*} and FRAP assay. Antioxidant activity results obtained from *S. thirkei* C. Koch extracts were presented in [Figure 1](#).

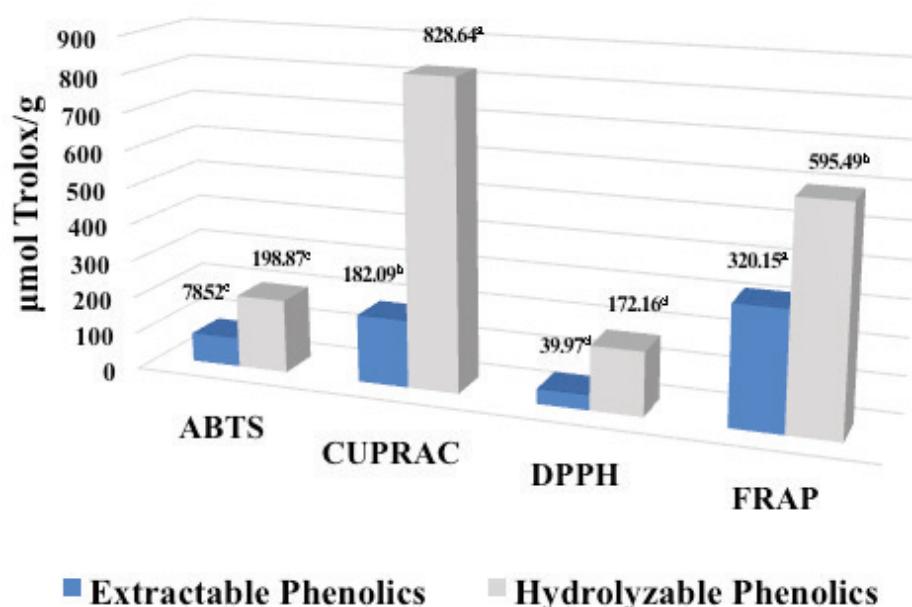


Figure 1. Antioxidant activity of *S. thirkei* C. Koch

Table 3

The TPC and TFC studies conducted with other species belonging to the *Stachys* species.

	Extract	Total Phenolic Content (TPC)	Total Flavonoid Content (TFC)	References
<i>S. byzantine</i>	Methanol	18.64 mg/g dw	11.1 mg QE/ mg dw	<u>Sytar, Hemmerich,, Zivcak, Rauh, & Brestic, 2018</u>
<i>S. lavandula</i>		16.59 GAE/g dry matter (dm)	4.48 mg QE/g dm	<u>Khoigani, Rajaei, & Goli, 2017</u>
<i>S. guyoniana</i>	n-Butanol	354.91 mg/g	-	<u>Ferhat et al., 2016</u>
	Ethyl acetate	300.50 mg/g	-	
<i>S. parviflora</i>	Ultrasonic	20.89 mg GAE/g dm	6.22 mg QEs/g dm	<u>Bashi et al., 2016</u>
<i>S. officinalis</i>	Methanol	61.2 mg GAE/g dry ext	-	<u>Šliumpaitė, Venskutonisa, Murkovic, & Ragažinskienė, 2013</u>
	Acetone	82.3 mg GAE/g dry ext	-	
<i>S. byzantine</i>	Methanol	46.00 mg ChAE/100 g ext	-	<u>Hajimehdipoor, Gohari, Ajani, & Saeidnia, 2014</u>
<i>S. iberica</i>		44.01 µg GAES/ mg ext	5.97 µg QEs/ mg ext	<u>Tepe, Degerli, Arslan, Malatyali, & Sarikurkcu, 2011</u>
<i>S. pinardii</i>		600.74 mg GAE/100 g dm	-	
<i>S. cretica subsp. mersinaea</i>	Methanol	1200.94 mg GAE/100 g dm	-	<u>Ozkan, Gokturk, Unal, & Celik, 2006</u>
<i>S. aleurites</i>		900.61 mg GAE/100 g dm	-	

In regard to all methods, the HPs and EPs was found to be statistically ($p \leq 0.05$) different. With the hydrolysis process, the bound phenolic compounds were also transformed into an extractable form. According to the results, HP fractions were higher than the EP fractions. The EPs of *S. thirkei* C. Koch ranged from 39.97 ± 0.88 to 320.15 ± 3.77 µmol Trolox/g. On the other side, the HPs of *S. thirkei* C. Koch changed between 172.16 ± 9.78 to 828.64 ± 1.45 µmol Trolox/g. The ABTS⁺ anti-oxidant activity of EPs and HPs were found to be 78.52 ± 1.99 and 198.87 ± 1.25 µmol Trolox/g, respectively. The CUPRAC anti-oxidant activity values of the EPs and HPs were found to be 182.09 ± 1.16 µmol Trolox/g and 828.64 ± 1.45 µmol Trolox/g, respectively. The DPPH[•] antioxidant activity of EPs was found to be 39.97 ± 0.88 µmol Trolox/g, while that of HPs was found to be 172.16 ± 9.78 µmol Trolox/g. The FRAP antioxidant activity of the EPs and HPs were found to be 320.15 ± 3.77 µmol Trolox/g and 595.49 ± 5.05 µmol Trolox/g, respectively. Due to the complexity of the composition of *S. thirkei* C. Koch and possible reactions between them, the antioxidant activity can be determined in different ratios in between the methods.

There is no antioxidant activity study conducted with *S. thirkei* C. Koch. However, there are lots of studies investigating the anti-oxidant activities of distinct *Stachys* species such as *S. annua* (Alpay et al., 2017), *S. sieboldii* (Yang et al., 2016), *S. glutinosa* (Leporini et al., 2015), *S. lavandulifolia* (Ghaffari, Ghassam, & Prakash, 2012), *S. ocymastrum* (Lakhali et al., 2011). Apart from these, Ferhat et al., (2016) detected the anti-oxidant activity of *S. guyoniana* with different extractions and various assays (ABTS⁺, CUPRAC and DPPH[•]). The results of analyses were 29.08 (µg/mL) and 21.57 (µg/mL) for ABTS⁺ assay which were extracted with n-butanol and ethyl acetate respectively; 0.15 (µg/mL) and 2.28 (µg/mL) for CUPRAC assay which were extracted with n-butanol and ethyl acetate respectively; 2.91(µg/mL) and 5.53 (µg/mL) for DPPH[•] assay which were extracted with n-butanol and ethyl acetate respectively. Carvalho et al., (2015)

stated that *S. brizantina* was the greatest antioxidant activity in the ABTS⁺ and DPPH[•] methods. [Venditti et al., \(2015\)](#) reported that in FRAP assay 48.9 ($\mu\text{mol trolox/g}$) anti-oxidant activity was found for *S. annua* subsp. *annua*. In the same study 178.4 ($\mu\text{mol trolox/g}$) anti-oxidant activity was found in ABTS⁺ assay. [Tepe et al., \(2011\)](#) indicated that antioxidant activity of *S. iberica* was quantified as 13.57 ± 0.17 for 0.2 mg/mL; 22.34 ± 2.24 for 0.4 mg/mL; 46.63 ± 0.81 for 1 mg/mL using DPPH[•] method. Different ecological or geographical origin along with the genetic fractionation, harvest time, climate conditions and/or method of analysis can cause to be differences in chemical composition in plant species.

The antioxidative bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch was shown in [Figure 2](#). As regard to the results, the ABTS⁺ antioxidant activity of bio-accessible phenolics and bio-accessibility was found to be 389.43 ± 3.26 $\mu\text{mol Trolox/g}$, 71.23%, respectively. Statistical analyses were applied between the methods. As regard to the results, for bio-accessible phenolics significantly ($p \leq 0.05$) highest results were found to be in FRAP method, followed by CUPRAC, ABTS⁺ and DPPH[•] methods. According to the bio-accessibility (%) results, statistically significant ($p \leq 0.05$) differences were determined in CUPRAC method.

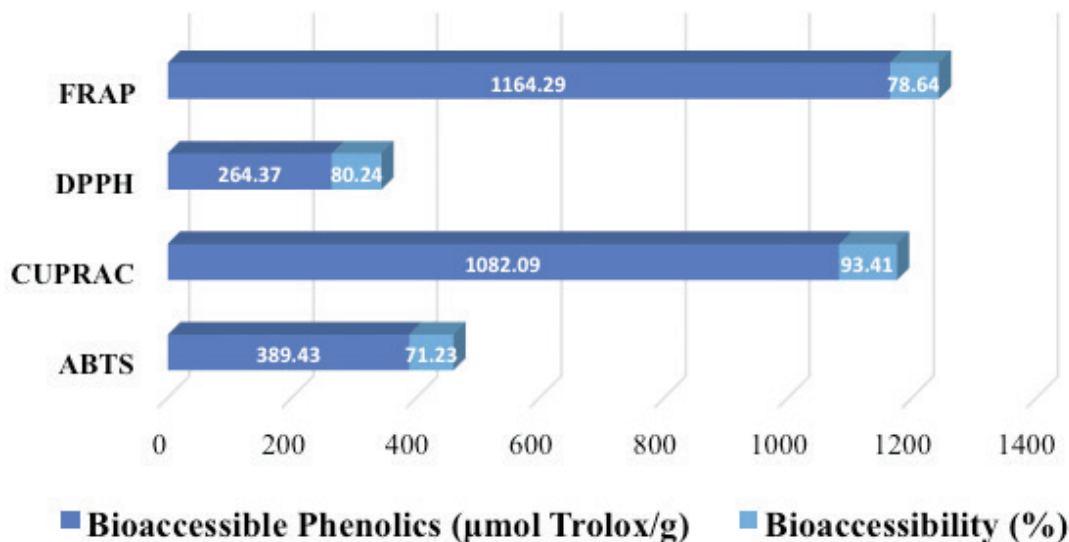


Figure 2. Antioxidative bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch

The CUPRAC antioxidant activity of bio-accessible phenolics and bio-accessibility was found to be 1082.09 ± 1.16 $\mu\text{mol Trolox/g}$, 93.41%, respectively. The DPPH[•] antioxidant activity of bio-accessible phenolics and bio-accessibility was found to be 264.37 ± 2.85 $\mu\text{mol Trolox/g}$, 80.24%, respectively. The FRAP antioxidant activity of bio-accessible phenolics and bio-accessibility was found to be 1164.29 ± 2.20 $\mu\text{mol Trolox/g}$, 78.64%, respectively.

According to the literature review, our study is the first investigation on the bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch. So, the results of our research were collated with the results of the studies conducted with other genus belonging to the Lamiaceae. [Labanca, Svelander, & Alminger, \(2019\)](#) pointed that the bio-accessibility of the phenolic and flavonoid compounds of *Salvia hispanica* L. plant were 78.19% and 14.20%, respectively. Also [Pellegrini et al., \(2018\)](#) stated that the bio-accessibility of *Salvia hispanica* was greater in phenolic acids. [Gayoso et al., \(2018\)](#) informed that the bio-accessibility percentages were between 58-98% for *Melissa officinalis*, 36-107% for *Lavandula latifolia* and 41-93% for *Origanum vulgare*. [Daly, Jiwon, Obrien, & Aherne, \(2010\)](#) indicated that carotenoid bio-accessibilities of basil (*Ocimum basilicum*), mint (*Metha* L.) and sage (*Salvia officinalis*) were 6.6-21.3%, 4.8-8.7% and 19.0%. In the same study, the bioavailability of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) was found to be 0%. The reasons for these differences between samples are thought to be differences in environmental conditions, climate and diversity of extraction processes (solvent type, plant material, solvent ratio).

4. Conclusion

In presented study the total phenolic compounds, anti-oxidant activity and bioaccessibility of *S. thirkei* C. Koch was determined with four different methods (ABTS⁺, CUPRAC, DPPH[•] and FRAP) due to the complexity form of it. Especially, the bio-accessibility and anti-oxidant effect of the extracts from *S. thirkei* C. Koch was reported for the first time with this study. Proximate analysis indicates that the hydrolysable phenolic determined higher than the extractable phenolic. Moreover, the bio-accessible fractions of *S. thirkei* C. Koch was found to be 1766.72 μmol Trolox/g and phenolic bio-accessibility of *S. thirkei* C. Koch were found to be 90.05%. The findings of this results showed that *S. thirkei* C. Koch may be a good source of antioxidants due to the main components such as malic acid, butanedioic acid, and palmitic acid. The determined high phenolic compounds may be the evidence of the anti-oxidant activity. In other words, these obtained results may be potent scientific proof to utilise the *S. thirkei* C. Koch as a beneficial source of anti-oxidant patterns. As a result, it was concluded that the *S. thirkei* C. Koch is good source of bio-accessible total phenolic content and antioxidant materials that are noted to be beneficial in many aspects to health and can be used as an alternative supplementary foodstuff. However, further studies are still necessary to identify the *S. thirkei* C. Koch compounds contribute in these pharmacologic properties.

Author Contributions

Emine Aydin: Conceived and designed the analysis; collected data and performed the analysis; performed statistical analysis and wrote the paper; approved the version to be published.

Pinar Goc Rasgele: conceived and designed the analysis; performed the analysis performed statistical analysis and wrote the paper; revised the paper; approved the version to be published.

Gorkem Dulger: Conceived and designed the analysis; approved the version to be published.

Conflicts of Interest

The authors have no conflict of interest regarding the content of this paper.

References

- Alan, S., Ozkan, Y., & Tuncer, O. (2010). Taxonomical, morphological and anatomical studies on *Lallemantia* Fisch. & Mey. *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, 39(1), 17-43. DOI: https://doi.org/10.1501/Eczfak_0000000551
- Alkadi, H. (2020). A review on free radicals and antioxidants. *Infact Disord Drug Targets*, 20 (1), 16-26. DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/1871526518666180628124323>
- Alpay, M., Dulger, G., & Karabacak, E. (2017). Antioxidant, antimicrobial and antitumoral effects of *Stachys annua* (L.) L. subs. *annua* var. *annua* in comparative cancer profiles. *Indian Journal of Medical Research and Pharmaceutical Sciences*, 4(12), 68-74. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1117666>
- Amarowicz, R., Estrella, I., Hernández, T., Robredo, S., Troszyńska, A., Kosińska, A., & Pegg, R.B. (2010). Free radical scavenging capacity, antioxidant capacity, and phenolic composition of green lentil (*Lens culinaris*). *Food Chemistry*, 121(3), 705-711. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.009>
- Apak, R., Guclu, K., Ozyurek, M., & Karademir, S.E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols, vitamins C and E using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7970-7981. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf048741x>
- Apak, R., Guclu, K., Demirata, B., Ozyurek, M., Celik, E.S., Bektasoglu, B., Berker, K.I., & Ozyurt, D. (2007). Comparative evaluation of total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds and the CUPRAC Assay. *Molecules*, 12(7), 1496-1547. DOI: <https://doi.org/10.3390/12071496>

- Askun, T., Tekwu, E.M., Satil, F., Modanlioglu, S., & Aydeniz, H. (2013). Preliminary antimycobacterial study on selected Turkish plants (Lamiaceae) against *Mycobacterium tuberculosis* and search for some phenolic constituents. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 13, 365-375. DOI: <https://doi.org/10.1186/1472-6882-13-365>
- Aydemir, B., & Sari, E.K. (2009). Antioksidanlar ve Büyüme Faktörleri ile İlişkisi. *Kocatepe Veterinary Journal*, 2(2), 56-60. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/108794>
- Bashi, S.D., Dowom, S.A., Bazzaz, B.S.F., Khanzadeh, F., Soheili, V., & Mohammadpour, A. (2016). Evaluation, prediction and optimization the ultrasound-assisted extraction method using response surface methodology: antioxidant and biological properties of *Stachys parviflora* L. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 19(5), 529-541. Retrieved from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27403260/>
- Benzie, I.F.F., & Strain, J.J. (2002). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70-76. DOI: <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
- Beyzi, E. (2011). The effects of different phosphorus doses on yield and some morphological characters of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.) (Master's thesis). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- Biswas, S., Das, R., & Banerjee, E.R. (2017). Role of free radicals in human inflammatory diseases. *AIMS Biophysics*, 4(4), 596-614. DOI: <http://www.aimspress.com/article/10.3934/biophy.2017.4.596>
- Brand-Williams, W., Cavalier, M.E., & Berset, C. (1995). Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Science and Technology*, 28(1), 25-30. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- Bursal, E. (2009). Determination of antioxidant and antiradical activities of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*), purification and characterisation of carbonic anhydrase from kiwifruit. (Master's thesis). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- Carović-Stanko, K., Petek, M., Grdiša, M., Pintar, J., Bedeković, D., Herak ČuStić, M., & Satovic, Z. (2016). Medicinal plants of the family Lamiaceae as functional foods – a review. *Czech Journal of Food Sciences*, 34(5), 377-390. DOI: 10.17221/504/2015-CJFS
- Carvalho, M.S.S., Cardoso, M.D.G., Resende, L.V., Gomes, M.D.S., Albuquerque, L.R.M., Gomes, A.C.S., Sales, T.A., Camargo, K.C., Nelson, D.L., Costa, G.M., Espósito, M.A., & Silva, L.F.L. (2015). Phytochemical screening, extraction of essential oils and antioxidant activity of five species of unconventional vegetables. *American Journal of Plant Sciences*, 6, 2632-2639. DOI: <https://doi.org/10.4236/ajps.2015.616265>
- Chu, Y.H., Chang, C.L., & Hsu, H.F. (2000). Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(5), 561-6. DOI: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291097-0010%28200004%2980%3A5%3C561%3A%3AAID-JSFA574%3E3.0.CO%3B2-%23>
- Daly, T., Jiwan, M.A., Obrien, N.M., & Aherne, S.A. (2010). Carotenoid content of commonly consumed herbs and assessment of their bioaccessibility using an *in vitro* digestion model. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65, 164-169. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11130-010-0167-3>
- Dey, T.K., Emran, T.B., Saha, D., Rahman, Md., A., Zahid Hosen, S.M., & Chowdhury, N. (2012). Antioxidant activity of ethanol extract of *Cassia hirsuta* (L.) Leaves. *Bulletin of Pharmaceutical Research*, 2(2), 78-82. Retrieved from: <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fwww.appconnect.in%2Fapp%2FjournalUploads%2Fdp-5-5.pdf&clen=434895&chunk=true>
- Farjam, M.H., Khalili, M., Rustayian, A., Javidnia, K., & Izadi, S. (2011). Biological activity of the n-butanolic extract of *Stachys pilifera*. *African Journal of Microbiology Research*, 5(28), 5115-5119. DOI: 10.5897/AJMR11.1066

- Ferhat, M., Erol, E., Beladjila, K.A., Cetintas, Y., Duru, M.E., Ozturk, M., Kabouche, A., & Kabouche, Z. (2016). Antioxidant, anticholinesterase and antibacterial activities of *Stachys guyoniana* and *Mentha aquatica*. *Pharmaceutical Biology*, 55(1), 324-329. DOI: <https://doi.org/10.1080/13880209.2016.1238488>
- Fernández-García, E., Carvajal-Lérída, I., & Pérez-Gálvez, A. (2009). *In vitro* bioaccessibility assessment as a prediction tool of nutritional efficiency. *Nutrition Research*, 29, 751-760. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nutres.2009.09.016>.
- Gayoso, L., Roxo, M., Cavero, R.Y., Calvo, M.I., Ansorena, D., Astiasarán, I., & Wink, M. (2018). Bioaccessibility and biological activity of *Melissa officinalis*, *Lavandula latifolia* and *Origanum vulgare* extracts: Influence of an *in vitro* gastrointestinal digestion. *Journal of Functional Foods*, 44, 146-154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2018.03.003>
- Ghaffari, H., Ghassam, B.J., & Prakash, H.S. (2012). Evaluation of antioxidant and anti-inflammatory activity of *Stachys lavandulifolia*. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4(3), 691-696. Retrieved from: https://www.researchgate.net/publication/267037229_Evaluation_of_antioxidant_and_antiinflammatory_activity_of_Stachys_lavandulifolia
- Goren, A.C., Piozzi, F., Akcicek, E., Kilic, T., Carikci, S., Mozioglu, E. & Setzer, W.N. (2011). Essential oil composition of twenty-two *Stachys* species (mountain tea) and their biological activities. *Phytochemistry Letters*, 4, 448-453. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2011.04.013>
- Gulcin, I. (2006). Antioxidant activity of caffeic acid (3,4-dihydroxycinnamic acid). *Toxicology*, 217, 213-220. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.09.011>
- Hajimehdipoor, H., Gohari, A.R., Ajani, Y., & Saeidnia, S. (2014). Comparative study of the total phenol content and antioxidant activity of some medicinal herbal extracts. *Research Journal of Pharmacognosy*, 1(3), 21-25. Retrieved from: <file:///C:/Users/DRODA/Downloads/RJP-Antioxidant4plant.pdf>
- Háznagy R.E., Czige, S.Z., Zupkó, I., Falkay, G.Y., & Máthé, I. (2006). Comparison of antioxidant activity in enzyme-independent system of six *Stachys* species. *Fitoterapia*, 77, 521-524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2006.06.007>
- Khan, F., Garg, V.K., Singh, A.K., & Kumar, T. (2018). Role of free radicals and certain antioxidants in the management of huntington's disease: a review. *Journal of Analytical & Pharmaceutical*, 7(4), 386-392. DOI: [10.15406/japlr.2018.07.00256](https://doi.org/10.15406/japlr.2018.07.00256)
- Khoigani, S.R., Rajaei, A., & Goli, S.A.H. (2017). Evaluation of antioxidant activity, total phenolics, total flavonoids and LC-MS/MS characterization of phenolic constituents in *Stachys lavandulifolia*. *Natural Product Research*, 31(3), 355-358. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1233410>
- Konak, M., Ates, M., & Sahan, Y. (2017). Evaluation of antioxidant properties of *Gundelia tournefortii*: a wild edible plant. *Journal of Agricultural Faculty of Uludag University*, 31(2), 101-108. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ziraatuludag/issue/33163>
- Labanca, R.A., Svelander, C., & Alminger, M. (2019). Effect of particle size of chia seeds on bioaccessibility of phenolic compounds during *in vitro* digestion. *Cogent Food and Agriculture*, 5(1), 1-13. DOI: <https://doi.org/10.1080/23311932.2019.1694775>
- Lakhal, H., Boudiar, T., Kabouche, A., Laggoune, S., Kabouche, Z., & Topcu, G. (2011). Antioxidant activity and flavonoids of *Stachys ocymastrum*. *Chemistry of Natural Compounds*, 46(6), 964-965. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10600-011-9797-4>
- Leblebici, S. (2011). An investigation of the anatomical and ecological on endemic species of the *Stachys* sp. spreading in Kütahya and Eskişehir (Master's thesis). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- Leporini, L., Menghini, L., Foddai, M., Petretto, G.L., Chessa, M., Tirillini, B., & Pintore, G. (2015). Antioxidant and antiproliferative activity of *Stachys glutinosa* L. ethanol extract. *Natural Product Research*, 29(10), 899-907. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786419.2014.955490>

- Oke, J.M., & Hamburger, M.O. (2002). Screening of some Nigerian medicinal plants for antioxidant activity using 2,2-di-phenyl-picryl-hydrazyl radical. *African Journal of Biomedical Research*, 5(1-2), 77-79. Retrieved from: <https://www.ajol.info/index.php/ajbr/article/view/53985>
- Ozkan, G., Gokturk, R.S., Unal, O., & Celik, S. (2006). Determination of the volatile constituents and total phenolic contents of some endemic *Stachys* taxa from Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, 42(2), 172-174. DOI:<https://link.springer.com/article/10.1007/s10600-006-0070-1>
- Pellegrini, M., Lucas-Gonzalez, R., Sayas-Barberá, E., Fernández-López, J., Pérez-Álvarez, J.A., & Viuda-Martos, M. (2018). Bioaccessibility of phenolic compounds and antioxidant capacity of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Plant Foods for Human Nutrition*, 73, 47-53. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11130-017-0649-7>
- Prior, R.L. (2003). Fruits and vegetables in the prevention of cellular oxidative damage. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 78(3), 570-578. DOI: <https://doi.org/10.1093/ajcn/78.3.570S>
- Raja, R.R. (2012). Medicinally potential plants of Labiatae (Lamiaceae) family: an overview. *Research Journal of Medicinal Plants*, 6(3), 203-213. DOI: 10.3923/rjmp.2012.203.213
- Rasgele, P.G., & Dulger, G. (2021). Chemical compositions and antimutagenic effects of ethanolic extracts of *Stachys thirkei* and *Stachys annua* subsp. *annua* using the ames assay. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 54(12), 1255-1262. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11094-021-02351-x>
- Rebellato, A.P., Pacheco, B.C., Prado, J.P., & Pallone, J.A.L. (2015). Iron in fortified biscuits: a simple method for its quantification, bioaccessibility study and physicochemical quality. *Food Research International*, 77, 385-391. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.09.028>
- Saeedi, M., Morteza-Semnani, K., Mahdavi, M.R., & Rahimi, F. (2008). Antimicrobial studies on extracts of four species of *Stachys*. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 70(3), 403-6. DOI: 10.4103/0250-474X.43021.
- Sahan, Y., Aydin, E., Inkaya Dundar, A., Dulger Altiner, D., Celik, G., & Gocmen, D. (2019). Effects of oleaster flour supplementation in total phenolic contents, antioxidant capacities and their bioaccessibilities of cookies. *Food Science and Biotechnology*, 28, 1401-1408. DOI: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20046761/>
- Schuler, P. (1990). Natural antioxidants exploited commercially. In B.J.F. Hudson (Ed.), *Food antioxidants* (pp.99-170). London. Retrieved from: https://www.researchgate.net/publication/279360267_Natural_Antioxidants_Exploited_Commercially
- Sharifi-Rad, M., Anil Kumar, N.V., Zucca, P., Varoni, E.M., Dini, L., Panzarini, E., Rajkovic, J., Fokou, P.V.T., Azzini, E., Peluso, I., Mishra, A.P., Nigam, M., El Rayess, Y., El Beyrouthy, M., Polito, L., Iriti, M., Martins, N., Martorell, M., Docea, A.O., Setzer, W.N., Calina, D., Cho, W.C., & Sharifi-Rad, J. (2020). Lifestyle, Oxidative Stress, and Antioxidants: Back and Forth in the Pathophysiology of Chronic Diseases, *Frontiers in Physiology*, 11(694), 1-21. DOI: <https://doi.org/10.3389/fphys.2020.00694>
- Silinsin, M. (2016). *Determination of in vitro antioxidant activities of water and ethanol extracts of Inula graveolens (L.) Desf. (Master's thesis)*. Retrieved from:<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- Skaltsa, H.D., Demetzos, C., Lazari, D., & Sokovic, M. (2003). Essential oil analysis and antimicrobial activity of eight *Stachys* species from Greece. *Phytochemistry*, 64, 743-752. DOI: 10.1016/S0031-9422(03)00386-8
- Šliumpaitė, I., Venskutonisa, P.R., Murkovic, M., & Ragažinskienė, O. (2013). Antioxidant properties and phenolic composition of wood betony (*Betonica officinalis* L., syn. *Stachys officinalis* L.). *Industrial Crops and Products*, 50, 715-722. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.024>
- Sytar, O., Hemmerich, I., Zivcak, M., Rauh, C., & Brestic, M. (2018). Comparative analysis of bioactive phenolic compounds composition from 26 medicinal plants. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25, 631-641. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.01.036>

- Tepe, B., Degerli, S., Arslan, S., Malatyali, E., & Sarikurkcu, C. (2011). Determination of chemical profile, antioxidant, DNA damage protection and antiamebic activities of *Teucrium polium* and *Stachys iberica*. *Fitoterapia*, 82, 237-246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2010.10.006>
- Tunali Erkan, D., & Dulger, B. (2016). The studies on antimicrobial activity of the plant *Stachys thirkei*. *Duzce University Journal of Science and Technology*, 4, 886-893. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/dubited/issue/24380/258438>
- Umeno, A., Biju, V., & Yoshida, Y. (2017). *In vivo* ROS production and use of oxidative stress-derived biomarkers to detect the onset of diseases such as Alzheimer's disease, Parkinson's disease, and diabetes. *Free Radical Research*, 51(4): 413–427. DOI: <https://doi.org/10.1080/10715762.2017.1315114>
- Unsal, C., Vural, H., Sariyar, G., Ozbek, B., & Otuk, G. (2010). Traditional medicine in Bilecik province (Turkey) and antimicrobial activities of selected species. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 7(2), 139-150. Retrieved from: <http://www.turkjps.org/archives/archive-detail/article-preview/tradtonal-medcne-n-bleck-provnce-turkey-and-antmcrr/12485>
- Usal, M., & Sahan, Y. (2020). *In vitro* evaluation of the bioaccessibility of antioxidative properties in commercially baby foods. *Journal of Food Science and Technology*, 57(9), 3493-3501. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04384-8>
- Valadez-Carmona, L., Cortez-García, R.M., Plazola-Jacinto, C.P., Necochea Mondragón, H., & Ortiz-Moreno, A. (2016). Effect of microwave drying and oven drying on the water activity, color, phenolic compounds content and antioxidant activity of coconut husk (*Cocos nucifera* L.). *Journal of Food Science and Technology*, 53(9), 3495-3501. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2324-7>
- Venditti, A., Bianco, A., Quassinti, L., Bramucci, M., Lupidi, G., Damiano, S., Papa, F., Vittori, S., Bini, L.M., Giuliani, C., Lucarini, D., & Maggi, F. (2015). Phytochemical analysis, biological activity, and secretory structures of *Stachys annua* (L.) L. subsp. *annua* (Lamiaceae) from central Italy. *Chemistry & Biodiversity*, 12, 1172-1183. DOI: <https://doi.org/10.1002/cbdv.201400275>
- Vitali, D., Vedrina Dragojevic, I., & Sebecic, B. (2009). Effects of incorporation of integral raw materials and dietary fiber on the selected nutritional and functional properties of biscuits. *Food Chemistry*, 114, 1462-1469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.032>
- Xu, J.G., Tian, C.R., Hu, Q.P., Luo, J.Y., Wang, X.D., & Tian, X.D. (2009). Dynamic changes in phenolic compounds and antioxidant activity in oats (*Avena nuda* L.) during steeping and germination. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 10392-10398. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf902778j>
- Yang, M.R., No, G.R., Kang, S.N., Kim, T.W., Kim, S.W., & Kim, I.S. (2016). Antioxidant and antimicrobial activities of various *Stachys sieboldii* Miq. extracts for application in meat product. *Indian Journal of Applied Research*, 6(9), 70-75. Retrieved from: [https://www.worldwidejournals.com/indian-journal-of-applied-research-\(IJAR\)/fileview/September_2016_1492162457__201.pdf](https://www.worldwidejournals.com/indian-journal-of-applied-research-(IJAR)/fileview/September_2016_1492162457__201.pdf)
- Yousefi, M., Gandomkar, S., & Habibi, Z. (2012). Essential oil from aerial parts of *Betonica grandiflora* Willd. from Iran. *Natural Product Research*, 26(2), 146–151. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786419.2010.534992>



Makine Öğrenme Algoritmaları ile PM10 Konsantrasyon Tahmini

Kahraman Oğuz^{1*}, Muhammet Ali Pekin¹,

¹Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Araştırma Dairesi Başkanlığı, Ankara, Türkiye

Makale Tarihçesi

Gönderim: 10.08.2021
Kabul: 19.10.2021
Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Partikül madde (PM) kirliliği önemli çevresel sorunlara sebep olmaktadır. PM kirliliğinin olumsuz etkileri, canlı sağlığına yönelik riskleri nedeniyle yaygın bir sorun haline gelmiştir. PM kirliliğinin tüm bu olumsuz etkileri ve atmosferdeki karmaşık etkileşimi sebebiyle, daha fazla çalışmaya konu olması önemlidir. Özellikle, PM kirliliğinin izlenmesi ve tahmin edilmesi konusunda yapılacak çalışmalar önemlidir. Son yıllarda meteorolojik faktörler göz önüne alınarak PM kirliliğinin tahmin edilmesi çalışmaları artmıştır. Özellikle makine öğrenme yöntemleri ile PM kirliliği tahmini çalışmaları hız kazanmıştır. Bu çalışmada, meteorolojik faktörler göz önüne alınarak çeşitli makine öğrenme algoritmaları ile PM10 kirliliği tahmin edilmiştir. Çalışmada kullanılan meteoroloji verileri Meteoroloji Genel Müdürlüğü Ankara Bölge istasyonundan (enlem:39,9727, boylam:32,8637, rakım:891 m.) elde edilmiştir. PM10 kirlilik verileri ise Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Ankara Keçiören-Sanatoryum hava kalitesi istasyonundan (enlem: 39,999, boylam: 32,856, rakım: 1009 m.) elde edilmiştir. Makine öğrenme çalışması aşamasında, sıcaklık, çiğ noktası sıcaklığı, yağış, bağıl nem, rüzgar hızı, basınç, bulut kaplılığı ve bir önceki güne ait PM10 ölçümleri göz önüne alınarak, farklı makine öğrenme (karar ağacı regresyonu, destek vektör regresyonu, lasso regresyonu ve yapay sinir ağı) algoritmalarıyla ayrı ayrı çalışma yapılmış ve bu algoritmaların tutarlılıkları karşılaştırılmıştır. Tutarlılıklarının incelenmesi aşamasında çeşitli istatistiksel metrikler kullanılmıştır. Sonuçta, test bölümü göz önüne alındığında, yapay sinir ağı algoritmasının belirleme katsayısı 0,6, kök ortalama kare hatası 18 ve ortalama mutlak hata 12 olarak bulunmuş ve yapay sinir ağı algoritmasının diğer algoritmalara göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler – Ankara-Keçiören, Makine öğrenme algoritmaları, Meteorolojik faktörler, PM10 kirlilik tahmini

Estimation of PM10 Concentration with Machine Learning Algorithms

¹Turkish State Meteorological Service, Research Department, Ankara, Türkiye

Article History

Received: 10.08.2021
Accepted: 19.10.2021
Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – Particulate matter (PM) pollution causes significant environmental problems. The adverse effects of PM pollution have become a common problem due to its risks to living health. Due to all these negative effects of PM pollution and its complex interaction in the atmosphere, it is important that it be the subject of more studies. In particular, studies on monitoring and estimating PM pollution are important. In recent years, studies on estimating PM pollution have increased by considering meteorological factors. Especially with machine learning methods, PM pollution estimating has accelerated. In this study, PM10 pollution is estimated with various machine learning algorithms considering meteorological factors. The meteorological data used in the study were obtained from the Ankara Regional Station of Turkish State Meteorological Service (latitude: 39,9727, longitude: 32,8637, altitude: 891 m.). PM10 pollution data were obtained from the Ministry of Environment, Urbanization and Climate Change Ankara Keçiören-Sanatorium air quality station (latitude: 39,999, longitude: 32,856, altitude: 1009 m.). In the machine learning phase, different machine learning (decision tree regression, support vector regression, lasso regression and neural network) were used, considering temperature, dew point temperature, precipitation, relative humidity, wind speed, pressure, cloud cover and PM10 measurements of the previous day. Algorithms were studied separately and the consistencies of these algorithms were compared. Various statistical metrics were used to examine their consistency. As a result, considering the test section, the determination coefficient was found to be 0,6, root mean square error 18, and mean absolute error 12 for artificial neural network algorithm, and it was seen that the artificial neural network algorithm gave better results than other algorithms.

Keywords – Ankara-Keçiören, Machine learning algorithms, Meteorological factors, PM10 pollution forecast.

¹ koguz@mgm.gov.tr*

² mapekin@mgm.gov.tr

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Hava kirliliği, sanayileşmenin ve nüfus artışının kaçınılmaz etkisiyle beraber önemli çevresel ve atmosferik sorunlardan birisi haline gelmiştir. Hava kirliliği, kentsel ve endüstriyel alanların önemli konularından biridir. Hava kirleticilerinin olumsuz etkileri, canlı sağlığına yönelik riskleri nedeniyle yaygın bir sorun haline gelmiştir. Partikül madde (PM) kirliliği, ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından önemli hava kirletici kriterlerinden birisi olarak tanımlanır (Özdemir ve Taner, 2014). PM kirliliği, kalp ve akciğer hastalıklarına neden olur, atmosferik görüş mesafesini azaltır, gölleri ve akarsuları asidik hale getirir, nehir havzalarında besin dengesini değiştirir, ormanlara ve tarım ürünlerine zarar verir, ekosistem çeşitliliğini etkiler, asit yağmurlarına neden olur, heykeller gibi kültürel açıdan önemli nesnelere zarar verir ve neticede maddi kayıplara da neden olur (US EPA, 2021).

PM konsantrasyonunu etkileyen temel faktörler arasında emisyon kaynakları ve meteorolojik faktörler bulunmaktadır. Meteorolojik faktörlerle PM konsantrasyonu arasında önemli bir ilişkinin varlığı, pek çok çalışma tarafından ele alınmıştır (Hrdlickova vd., 2008; Ei-Sharkawy vd., 2015; Oğuz, 2020). PM'nin taşınımı, kimyası ve çökmesi, meteorolojik faktörler tarafından kontrol edilmektedir. Meteorolojik faktörler birbirini etkilemekle birlikte, PM ile yakından bağlantılı bir sistem oluşturur. Meteorolojik koşulların PM konsantrasyonu üzerindeki etkileri oldukça karmaşıktır (Qin vd., 2019). PM kirliliğinin tüm bu olumsuz etkileri ve atmosferdeki karmaşık etkileşimi sebebiyle, daha fazla çalışmaya konu olması önemlidir. PM konsantrasyonunun tahmini amaçlı çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Makine öğrenme yöntemi, son yıllarda sıkça kullanılan tahmin yöntemlerinden birisidir.

Makine öğrenimi, hızla gelişen ve bilgisayarların verilere dayalı olarak öğrenmesini sağlayan bir alandır. Veriler, fiziksel deneyler, bilgisayar modelleri veya her ikisinin birleşimi dahil olmak üzere çeşitli kaynaklardan gelebilir. Makine öğreniminin birçok alanda başarılı uygulamaları olmuştur (Panda vd., 2020). Son otuz yılda, makine öğrenimi tekniklerine dayalı istatistiksel modeller geliştirilmesi ve çoklu ve karmaşık veri setlerini keşfetme, analiz etme ve tahminlerde bulunma kabiliyeti nedeniyle hava kalitesi tahmin alanında da giderek daha fazla uygulanmaktadır. Bir makine öğrenimi algoritmasının temel amacı, verilerden bilgi elde etmek ve tahminlerde bulunmak için eğitim aldığı (öğrendiği) veri kümesinin genel özelliklerini ve etkileşimlerini yakalayan bir model sağlamaktır (Alpaydin, 2010; Gagliardi ve Andenna, 2020). Bilinen en yaygın makine öğrenme algoritmalarından biri, değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkileri keşfetme yeteneği olan yapay sinir ağlarıdır (YSA). Bu konuda kullanılan diğer bir algoritma, regresyon amacıyla kullanıldığında destek vektör regresyonu (DVR) olarak da adlandırılan destek vektör makinesidir. Bu algoritma, yeni verilere genelleme yapan iyi bir genelleme algoritmasıdır. Üçüncü algoritma, grafiksel bir ters ağaç yapısına sahip, iyi bilinen bir makine öğrenme algoritması olan karar ağacıdır. Regresyon için bir karar ağacı kullanıldığında, buna karar ağacı regresyonu (KAR) denir (Aljanabi, 2020).

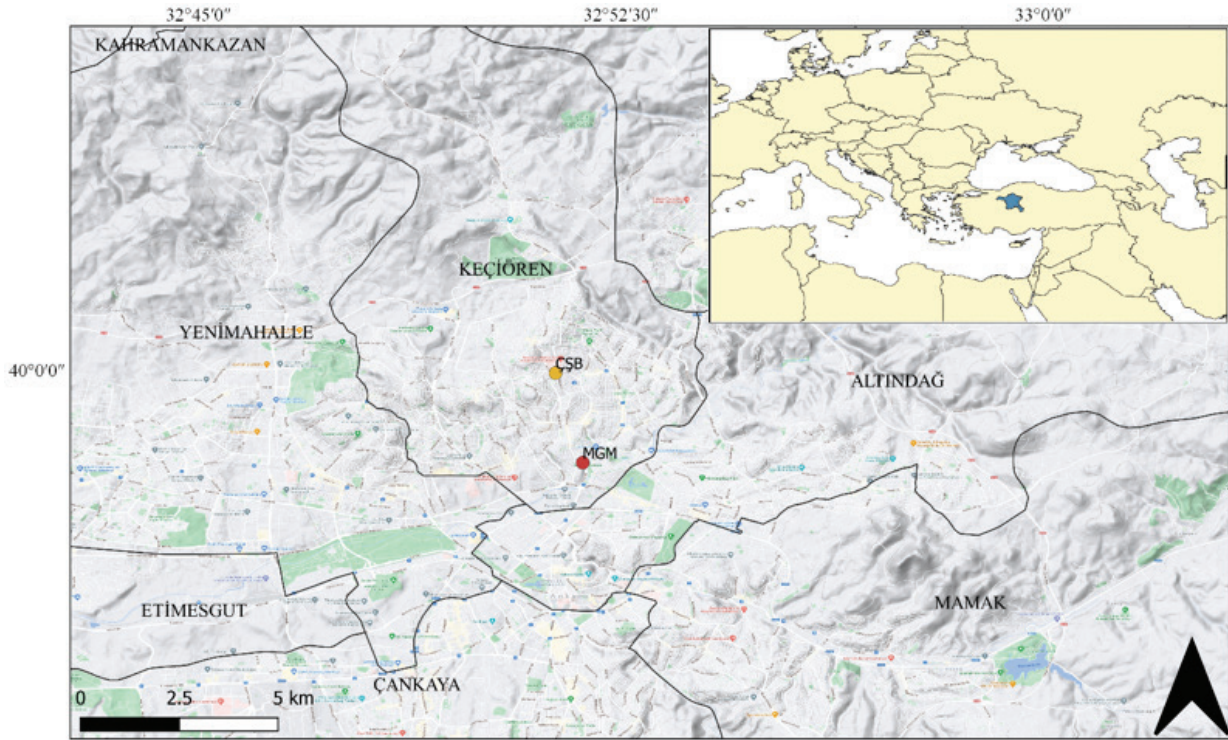
PM konsantrasyonunun tahmini amacıyla makine öğrenme algoritmalarının uygulandığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Gültepe (2019) çalışmalarında, Kastamonu ilini ele alarak çeşitli makine öğrenmesi algoritmaları ile hava kirliliğinin tahmininde, bazı meteorolojik değişkenler kullanarak hava kirliliği tahmini yapacak modeller geliştirmişlerdir. Algoritmalarından YSA algoritması için doğru tahmin oranı %87 ve diğer makine öğrenmesi algoritmalarından Rastgele Orman %99 ve KAR %99 değerleri ile en iyi sonuçları verdiği sonucuna ulaşmışlardır. Suleiman ve diğerleri (2019) çalışmalarında, Londra'da çeşitli istasyonlardan elde edilen trafik kaynaklı PM verilerinin makine öğrenme algoritmaları ile tahminini yapmışlardır. YSA algoritmasının trafik kaynaklı PM tahmininde etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Castelli ve diğerleri (2020) çalışmalarında, Kaliforniya'da PM ve hava kalitesini tahmin etmek için makine öğrenme algoritmalarını uygulamışlardır. DVR algoritmasının saatlik kirletici konsantrasyonlarının tutarlı bir şekilde tahmin edilmesini sağladığı sonucuna ulaşmışlardır. Czernecki ve diğerleri (2021) çalışmalarında, Polonya'da çeşitli istasyonlardan elde edilen PM verilerinin makine öğrenme algoritmaları ile tahminini yapmışlardır. KAR tabanlı bir algoritma olan XGBoost algoritmasının PM tahmininde en iyi algoritma olduğu, sonrasında ise YSA algoritmasının geldiği sonucuna ulaşmışlardır.

Bu çalışmada, meteorolojik faktörler göz önüne alınarak çeşitli makine öğrenme algoritmaları ile PM10 konsantrasyonu tahmin edilmiştir. Makine öğrenme algoritmalarının uygulanması aşamasında, sıcaklık, çığ noktası sıcaklığı, yağış, bağıl nem, rüzgar hızı, basınç, bulut kapallığı ve bir önceki güne ait PM10 ölçümleri göz önüne alınarak, farklı makine öğrenme (KAR, DVR, Lasso, YSA) algoritmalarıyla ayrı ayrı çalışma yapılmış ve bu algoritmaların tutarlılıkları karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Çalışma Alanı ve Veri

Bu çalışmada, günlük meteoroloji verileri (sıcaklık, çığ noktası sıcaklığı, yağış, bağıl nem, rüzgar hızı, basınç, bulut kapallığı) Meteoroloji Genel Müdürlüğü Ankara Bölge istasyonundan (enlem:39,9727, boylam:32,8637, rakım:891 m.) elde edilmiştir (MGM, 2021). PM10 kirlilik verileri (günlük) ise Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Ankara Keçiören-Sanatoryum hava kalitesi istasyonundan (enlem: 39,999, boylam: 32,856, rakım: 1009 m.) elde edilmiştir (ÇSBHKİ, 2021). Çalışmada kullanılan verilerden yağış verisi günlük toplam iken, diğer tüm veriler günlük ortalama olarak elde edilmiştir. Ankara Keçiören-Sanatoryum hava kalitesi istasyonu, meteoroloji istasyonuna yakın olması sebebiyle ve düzenli ölçümlerinin bulunması sebebiyle tercih edilmiştir. Bu istasyonların konumları Şekil 1'de gösterilmektedir. Ele alınan veriler Ocak 2018-Temmuz 2021 dönemini kapsamaktadır. Makine öğrenme yöntemiyle uygulama yapılırken, veri setinin rastgele (randomize) seçilen %80'lik kısmı (888 satır) eğitim verisi, %20'lik kısmı (223 satır) test verisi olarak kullanılmıştır.



Şekil 1. Çalışmada verileri kullanılan ölçüm istasyonlarının konumu (Sarı nokta: Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'na ait hava kalite istasyonunu, kırmızı nokta: Meteoroloji Genel Müdürlüğüne ait meteoroloji istasyonunu gösterir).

Tablo 1'de çalışma dönemi için meteorolojik parametrelerin ve PM10'un istatistik bilgileri görülmektedir. PM10 ortalaması $45,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, minimum ve maksimum değerleri ise sırasıyla $5,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $295,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Çalışmada kullanılan verilerin birbiri ile olan korelasyonu Tablo 2'de görülmektedir. Şekil 2'de ise meteorolojik parametrelerin PM10 ile saçılım grafiği görülmektedir. PM10 ile en yüksek korelasyon katsayısının ($r=-0,319$) rüzgar hızı ile olduğu görülmüştür. Bunu ise basınç ($r=0,233$) takip etmiştir. PM10 ile rüzgar hızı arasında negatif yönlü zayıf bir ilişkinin varlığından söz edilebilir. PM10 ile basınç arasında ise pozitif yönlü zayıf bir ilişkinin varlığından söz edilebilir. PM10 diğer parametreler arasında ise korelasyon katsayısı $r<0,2$ olup, ilişkinin çok zayıf olduğundan söz edilebilir.

Tablo 1

Çalışmada kullanılan verilerin tanımlayıcı istatistikleri

	PM10	T	TD	PRC	RH	W	Q	C
Ortalama	45,9	13,755	3,27	1,096	55,511	1,935	913,303	3,135
Ortalamanın Standart Hatası	0,923	0,251	0,162	0,094	0,515	0,029	0,144	0,067
Medyan	38,5	13,6	2,9	0,0	55,8	1,8	913,2	2,9
Mod	21,1	17,7	2,2	0,0	54,5	1,3	910,7	0,0
Standart Sapma	30,75	8,376	5,394	3,119	17,181	0,967	4,808	2,25
Çarpıklık	2,256	-0,051	-0,127	4,652	0,076	1,219	0,111	0,216
Çarpıklığın Standart Hatası	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073
Minimum	5,2	-8,4	-13,2	0,0	13,5	0,3	896,2	0,0
Maksimum	295,5	31,9	15,1	32,6	97,8	7,0	928,5	8,0

T: Temperature-Sıcaklık (°C), TD: Dew point temperature-Çiğ noktası sıcaklığı (°C),
 PRC: Precipitation-Yağış (mm), RH: Relative humidity-Bağıl nem (%), W: Wind-Rüzgar hızı (m sn⁻¹),
 Q: Pressure-Basınç hpa, C: Ceiling-Bulut kapalılığı (1/8)

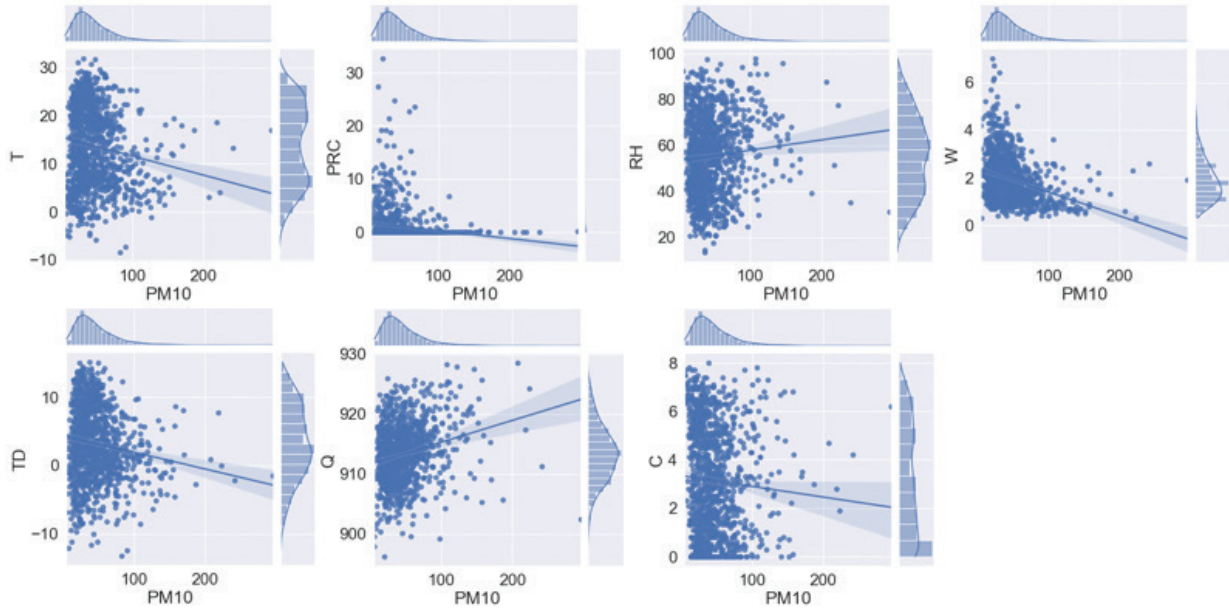
Tablo 2

Çalışmada kullanılan verilerin birbiri ile olan korelasyonu

Parametre		PM10	T	TD	PRC	RH	W	Q	C
PM10	Pearson's r	—							
	p-value	—							
T	Pearson's r	-0,146	—						
	p-value	<,001	—						
TD	Pearson's r	-0,140	0,719	—					
	p-value	<,001	<,001	—					
PRC	Pearson's r	-0,147	-0,145	0,132	—				
	p-value	<,001	<,001	<,001	—				
RH	Pearson's r	0,080	-0,718	-0,061	0,394	—			
	p-value	0,008	<,001	0,042	<,001	—			
W	Pearson's r	-0,319	0,293	0,173	-0,072	-0,265	—		
	p-value	<,001	<,001	<,001	0,017	<,001	—		
Q	Pearson's r	0,233	-0,312	-0,350	-0,260	0,063	-0,125	—	
	p-value	<,001	<,001	<,001	<,001	0,037	<,001	—	
C	Pearson's r	-0,060	-0,422	0,045	0,371	0,668	-0,107	-0,283	—
	p-value	0,044	<,001	0,134	<,001	<,001	<,001	<,001	—

2.2. Makine Öğrenme Algoritmaları

Bu çalışmada, çeşitli makine öğrenme algoritmaları kullanılarak uygulama yapılmıştır. Ele alınan algoritmalar yapay sinir ağı, destek vektör regresyonu, karar ağacı regresyonu ve lasso algoritmalarından



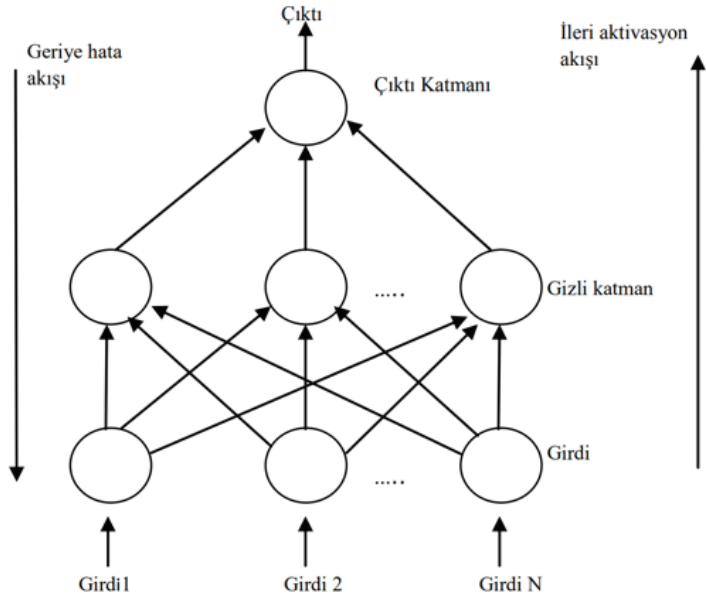
Şekil 2. Çalışmada kullanılan verilerin saçılım ve yoğunluk grafikleri

oluşmaktadır. Makine öğrenme algoritmalarının hiperparametreleri deneme yanılma yöntemi ile belirlenmiştir. Makine öğrenmede verilerin normalize edilmesi, tahmin başarısını artırmaktadır (Singh ve Singh, 2019). Bu çalışmada da maksimum-minimum normalizasyon yöntemi uygulanarak veriler ön işlemden geçirilmiştir.

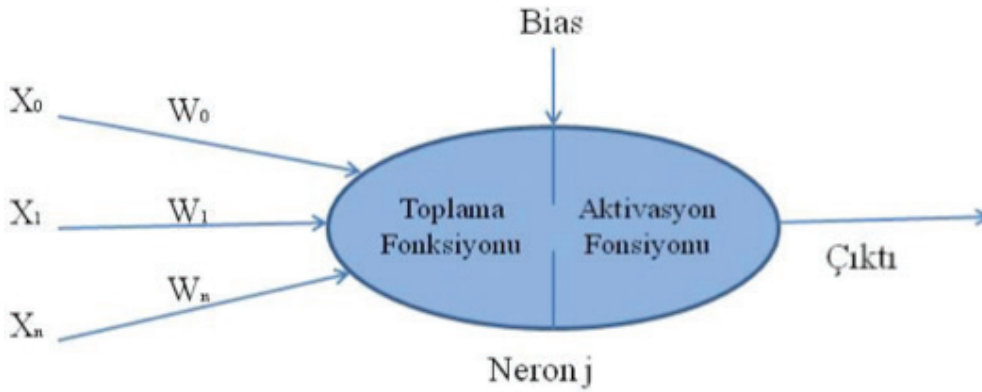
2.2.1. Yapay Sinir Ağı

Yapay sinir ağı (YSA), insan beyninin sinirsel yapısını taklit eden bir veri işlemedir. Girdiler ve çıktılar arasında ilişkiler kurar. İnsan sinir sistemi gibi paralel veri işleme mimarisine sahiptir (Haykin, 1999). İnsan sinir sisteminin temel ögesi, dört temel bileşeni olan bir nörondur. Nöronlar ağırlıklı girdiler alır, bunları birleştirir, doğrusal olmayan işlem uygular ve çıktıyı verir. Dolayısıyla bir YSA'nın temel işlem elemanı olan yapay nöronun, doğal nöronlar gibi dört işlevi vardır. Bu yapay nöronların kümelenmesi yapay sinir ağını oluşturur. Bu kümeleme, daha sonra birbiriyle ilişkilendirilen katmanlar oluşturularak gerçekleşir. Çoğu YSA uygulamasında uygulama, giriş, gizli ve çıkış katmanları olmak üzere birbirine bağlı üç katmana sahiptir. Şekil 3'de bir YSA mimarisi görülmektedir. Bu YSA'lar çok katmanlı algılayıcı (MLP) olarak bilinir (Yaseen vd., 2015). Katmanlar arasındaki bağlantı, bir YSA'nın en önemli özelliklerinden biridir. İleri beslemeli veya geri bildirimli olabilir. Bir YSA'nın en bilinen avantajlarından biri, öğrenilebilirliği. Öğrenme, tahmin edilen ve gözlenen değerler arasındaki hatayı en aza indirmek için ağırlıkları ayarlayarak gerçekleşir (Alizamir vd., 2020).

YSA algoritma katmanları, bağlantılarla birbirine bağlı yapay sinir hücreleri aracılığıyla oluşur. Yapay sinir hücresi, Şekil 4'de gösterilen girdi, toplama fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve çıktı kısımlarından oluşur. Girdi kısmında (X), dışardan elde edilen veriler yapay sinir hücresine giriş sağlar. Ağırlık (W) ise, yapay sinir hücresi için önemini içeren değerleri ifade etmektedir. Tüm girdiler hücre açısından önem ve etkilerine göre bir ağırlığa sahip olur. Yönüne göre pozitif veya negatif değerler alabilir. Sonraki adım olan toplama fonksiyonu, hücreye gelen net girdinin analiz edildiği kısımdır. Girdilerle bunların ağırlıklarının çarpımları sonucu elde edilen değerlerin toplamları, sonrasında eşik değerlerle toplanır. Elde edilen değerler aktivasyon fonksiyonuna girdi oluşturur. Aktivasyon fonksiyonu, toplama fonksiyonundan aldığı net girdiyi işleyerek çıktıyı oluşturacak değerleri üretir. Aktivasyon fonksiyonu doğrusal olmamakla birlikte çeşitlilik gösterebilmektedir. Toplama ve Aktivasyon fonksiyonları nöron içerisinde bulunur. Tüm bu verilerin işlenmesi sonucunda elde edilen değerlerin ulaştığı yer ise çıktı kısmıdır. Bir sinir hücresinin girdi sayısı çoklu olsa da sadece bir tane çıktısı olabilir (Aydoğan ve Zırhlioğlu, 2017). Bu çalışmada, 2 farklı nöron sayısı (YSA1= 150x100 ve YSA2= 100x100) göz önüne alınarak YSA ile tahmin yapılmıştır.



Şekil 3. Yapay sinir ağı algoritması (Karaatlı, 2012).



Şekil 4. Yapay sinir hücresinin bileşenleri

2.2.2. Destek Vektör Regresyonu

Destek Vektör Regresyonu (DVR), birçok farklı regresyon probleminde iyi sonuçlar veren, regresyon ve fonksiyon yaklaşımı için en gelişmiş algoritmalarından biridir (Smola ve Scholkopf, 2004). DVR algoritmaları, yalnızca verilerin hata tahminlerini değil, aynı zamanda regresyon modelinin geliştirilmesini de hesaba kattıkları için çok çeşitli regresyon problemleri için çok kullanışlıdır (Carro-Calvo vd., 2017). DVR, 2-boyutlu uzayda lineer olarak ayrılamaz olsalar bile kullanılır. DVR, sınıfları lineer olarak ayrılabilir hale getirmek amacıyla daha yüksek boyutlu uzaya dönüştüren bir hile tanıtılarak elde eder ve bu hileye çekirdek hilesi denir. DVR’de sınıflandırma, sınıflar arasında yapılması yerine, temelde belirli bir eşğin üzerinde veya altında olan regresyon hatalarının sınıflandırılması mantığına dayanır (Abuella ve Chowdhury, 2016). DVR işlemi, sınıflandırma adımlarında oluşturulan her sınıflamada uygulanır. DVR, lineer olmayan girdiyi, gerçek dünyadaki problemler nedeniyle boyutun daha yüksek olduğu özellik alanına dönüştürmek için çekirdek fonksiyonlarını kullanır ve genellikle nadiren lineer olarak ayrılabilir.

Temel çekirdek fonksiyonları lineer, polinom, gauss fonksiyonlarıdır. Lineer fonksiyon (Denklem 2.1):

$$k(x, y) = x^T y + C \quad 2.1$$

Polinom fonksiyon (Denklem 2.2):

$$k(x, y) = (\alpha x^T y + C)^d \quad 2.2$$

Gauss fonksiyonu (Denklem 2.3):

$$k(x, y) = \exp(-\frac{\alpha}{2} \|x - y\|^2) \quad 2.3$$

denklemleri ile çözümlenir. Burada, x ve y , eğitim seti vektörlerini ifade ederken, α ise kernel parametresini ifade eder. C ve $\frac{\alpha}{2}$ parametreleri, DVR'nin hiper parametreleridir. Eğitim vektörleri, α fonksiyonu tarafından daha yüksek boyutlu bir uzaya eşlenir. Her çekirdek işlevi, öncelikle atanması gereken parametre değerine sahiptir. Parametre C değeri, lineer çekirdek işlevine atıfta bulunur. Parametre C , y , T ve d değeri polinom çekirdek fonksiyonuna atıfta bulunurken, $\frac{\alpha}{2}$ parametresi gauss çekirdek fonksiyonuna atıfta bulunur. Parametre değerleri, elde edilen DVR algoritması üzerinde büyük etki sağlar. Daha optimal parametre, daha iyi sonuçlanmış tahmin anlamına gelir (Adhani vd., 2013).

2.2.3. Karar Ağacı Regresyonu

Karar Ağacı, akış şeması benzeri bir ağaç yapısı kullanan veya kararlar ve çıktılar, girdi maliyetleri ve fayda dahil tüm olası sonuçlarından oluşan bir model gibi olabilen bir makine öğrenme algoritmasıdır. Denetimli öğrenme algoritmalarının bir türüdür. Karar ağaçları, kategorik veya sürekli olmak üzere her iki çıktı değişkeni türü için de kullanılabilir. Karar ağacı regresyon algoritması, bir nesnenin özelliklerini tespit eder. Karar ağacı regresörü, ağaç benzeri bir oluşumda bir sistemi eğitir ve anlamlı sürekli çıktıya sahip olmak için geleceğe yönelik verileri tahmin eder. Sürekli çıktının anlamı, bilinen değerler veya sayılar kümesiyle gösterilmediği anlamına gelir (Badarpura vd., 2020). Bir karar ağacı algoritmasının ana bileşenleri düğümler ve dallardır ve bir sistem oluşturmanın en önemli adımları ise bölme, durdurma ve budamadır. Karar ağacı regresyonu (KAR) uygulamasındaki en temel sorun, her seviyede kök düğüm için özneliği seçmektir. Bu problemin üstesinden gelmek için bilgi kazancı ve gini indeksi olmak üzere iki nitelik seçim ölçütü vardır. Bilgi kazancı seçim (Denklem 2.4) ve gini indeksi ölçütü (Denklem 2.5) formülasyonları aşağıdaki şekildedir (Hariskumar vd., 2020).

$$\text{Bilgi Kazancı (G, A)} = \text{Entropi (S)} - \sum_{v \in \text{Değerler(A)}} \frac{|Sv|}{|S|} \text{Entropi(Sv)} \quad 2.4$$

burada S : örnekler kümesi, A : bir nitelik, Sv : S 'nin alt kümesi ve değerler(A) : A 'nın tüm olası değerlerinin kümesidir.

$$\text{Gini} = 1 - \sum_{i=1}^n (p_i)^2 \quad 2.5$$

burada p_i : bir nesnenin belirli bir sınıfa sınıflandırılma olasılığıdır.

2.2.4. Lasso Regresyonu

Lasso regresyonu, elde edilen istatistiksel algoritmanın tahmin doğruluğunu ve yorumlanabilirliğini geliştirmek için hem değişken seçimini hem de düzenleştirmeyi gerçekleştiren bir regresyon analizi yöntemidir. Lasso regresyonu, küçülmeyi kullanan bir tür lineer regresyondur. Küçülme, veri değerlerinin (ortalama gibi) merkezi bir noktaya doğru küçüldüğü yerdir. Lasso basit, seyrek modelleri (yani daha az parametrelili modelleri) teşvik eder. Bu özel regresyon türü, çoklu bağlantı gösteren modeller için veya değişken seçimi/parametre elenmesi gibi model seçiminin belirli kısımlarını otomatikleştirmek istendiğinde

oldukça faydalıdır. Lasso regresyonu özetle, örneklem büyüklüğüne kıyasla tahmin edicilerin sayısı büyük olduğunda bir regresyon modeline uyma sorununu çözmek için geliştirilmiştir. Lasso tahminleri, katsayı tahminlerinin mutlak değerlerinin toplamına bir sınır ile karesel hataların toplamını en aza indirerek tanımlanır (Sun vd., 2013). Her biri p ortak değişkenden ve n olaydan oluşan bir örnek varsayarsak, Lasso aşağıdaki formülasyonla (Denklem 2.6) hesaplanır:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \sum_j x_{ij} \cdot \beta_j)^2 + \lambda \sum_{j=1}^p |\beta_j| \quad 2.6$$

Burada β_j , farklı bağımsız değişkenler için katsayı tahminlerini temsil eder ve sırasıyla her bir özelliğe eklenen ağırlıkları veya büyüklüğü tanımlar. Bunun yanında, y_i hedef vektörü, x_{ij} i.durum için ortak değişken vektörünü ifade eder. λ ise, daha yüksek λ değerleri için artan küçülme yoluyla küçülme miktarını kontrol eden ve negatif olmayan bir ayar parametresidir. Kullanıcı tanımlı sabiti ifade eder (Musoro, 2014).

2.3. Tahmin Değerlendirme Metrikleri

Farklı makine öğrenme yöntemleri ile gerçekleştirilen tahmin sonuçlarının değerlendirilmesinde çeşitli istatistiksel metrikler kullanılmıştır. Bu metrikler korelasyon katsayısı (CC), belirleme katsayısı (R2), kök ortalama kare hatası (RMSE) ve ortalama mutlak hata (MAE)'dir.

CC, veriler arasındaki ilişkinin ne kadar güçlü olduğunu belirlemek amacıyla kullanılır. -1 ve 1 arasında değişir. 1 değeri güçlü pozitif ilişkiyi gösterirken, -1 değeri güçlü negatif ilişkiyi gösterir. Aşağıdaki formül (Denklem 2.7) ile hesaplanır:

$$CC = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad 2.7$$

burada x_i ve y_i , i'inci veri için x ve y değişkenlerinin değerleridir.

R2, verilerin uygun regresyon çizgisine ne kadar yakın olduğunu gösteren istatistiksel bir ölçüdür. 0-1 arasında değişir. Aşağıdaki formül (Denklem 2.8) ile hesaplanır:

$$R2 = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{(n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2)}} \quad 2.8$$

burada x ve y değişkenleri ifade etmektedir.

RMSE, tahminlerin performansını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan bir istatistiksel hatadır. Tahmin hatalarının standart sapmasını ifade eder. Aşağıdaki formül (Denklem 2.9) ile hesaplanır:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (y - x)^2} \quad 2.9$$

burada n veri sayısını, y gerçek veriyi, x tahmin edilen veriyi ifade eder.

MAE, tahmin edilen değerler ile gözlemlenen değerler arasındaki farkları belirleyerek tahmin doğruluğunu ölçen istatistiksel bir ölçüdür. Aşağıdaki formül (Denklem 2.10) ile hesaplanır:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum |y - x| \quad 2.10$$

burada n veri sayısını, y gerçek veriyi, x tahmin edilen veriyi ifade eder.

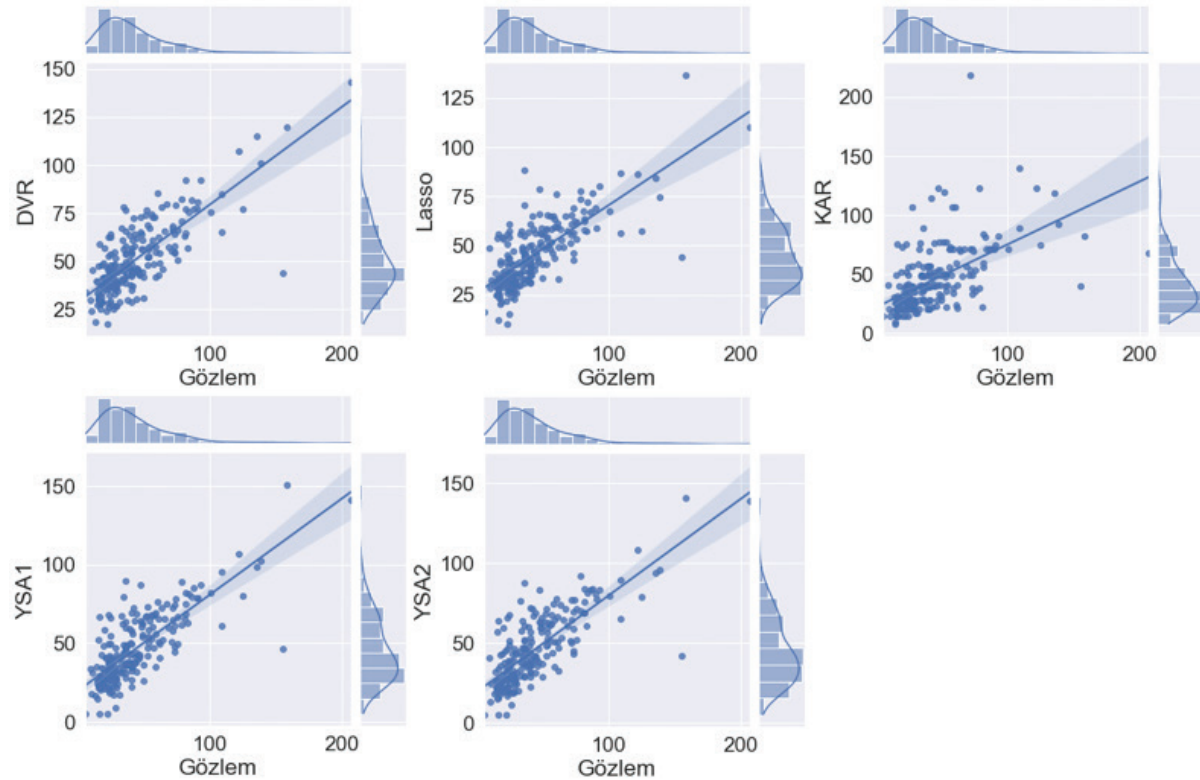
3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, meteorolojik faktörler göz önüne alınarak çeşitli makine öğrenme algoritmaları ile PM10 konsantrasyonu tahmin edilmiştir. Makine öğrenme aşamasında, 2018 ocak – 2021 temmuz döneminin sıcaklık, çiğ noktası sıcaklığı, yağış, bağıl nem, rüzgar hızı, basınç, bulut kapallığı ve bir önceki güne ait PM10 ölçümleri göz önüne alınarak, farklı makine öğrenme (KAR, DVR, Lasso, YSA) algoritmalarıyla ayrı ayrı çalışma yapılmış ve bu algoritmaların tutarlılıkları karşılaştırılmıştır. Tablo 3’de makine öğrenme algoritmalarının eğitim ve teste tabi tutulan kısımları için performans sonuçları gösterilmiştir. Buna göre, eğitim kısmı için en yüksek R2’nin 0,919 değeri ile KAR algoritmasında olduğu, bunu ise 0,624 ve 0,609 değerler ile YSA1 ve YSA2 algoritmalarının takip ettiği görülmektedir. Eğitim kısmında en düşük hata değerleri (RMSE: 8,87, MAE: 5,86) ise yine KAR algoritmasında görülmektedir. Bunu yine YSA1 ve YSA2 algoritmaları takip etmiştir. Test kısmı için ise en yüksek R2’nin 0,606 ve 0,603 değerleri ile YSA1 ve YSA2 algoritmalarında olduğu görülmüştür. En düşük hata değerleri de yine bu algoritma sonuçlarında görülmektedir. KAR algoritması ise test kısmında oldukça düşük performans göstermiştir. Makine öğrenme algoritmalarının test bölümü için saçılım grafikleri Şekil 5’de gösterilmektedir.

Tablo 3

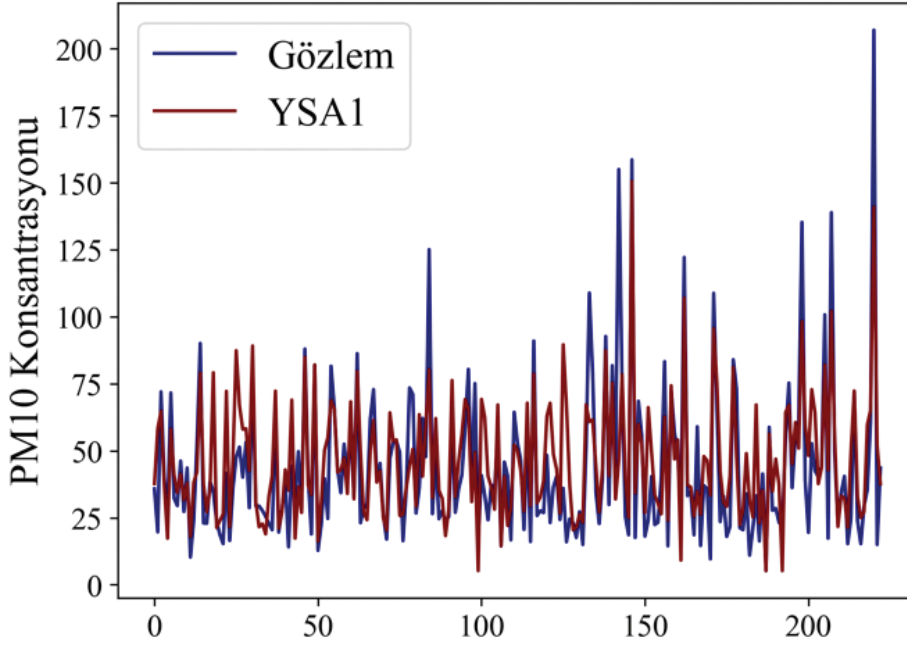
Makine öğrenme algoritmaları performans sonuçları

	Eğitim			Test		
	R2	RMSE	MAE	R2	RMSE	MAE
YSA1	0,624	19,13	12,78	0,606	17,94	12,51
YSA2	0,609	19,53	12,86	0,603	18,01	12,38
Lasso	0,476	22,59	14,77	0,534	19,51	13,32
DVR	0,576	20,34	15,40	0,527	19,66	15,41
KAR	0,919	8,87	5,86	0,143	26,47	16,31

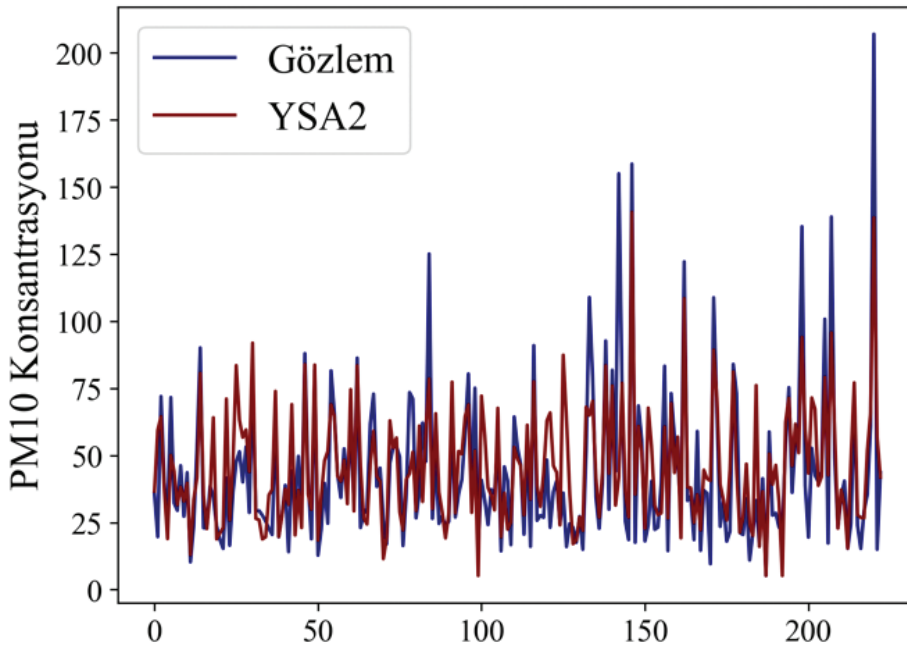


Şekil 5. Makine öğrenme algoritmaları saçılım ve dağılım grafikleri (test bölümü)

Test bölümünde en iyi performansı gösteren YSA1 ve YSA2 ile elde edilen PM10 tahminlerinin, gözlem değerleri ile karşılaştırması sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 7'de gösterilmektedir. Her iki grafikte de algoritma sonucunun genel eğilimi yakaladığı ve gözlem değerleri ile çoğu yerde örtüştüğü görülmektedir. Bu ise YSA1 ve YSA2 tahminlerinin başarılı sonuçlar ürettiğini göstermektedir.



Şekil 6. YSA1 ile elde edilen PM10 tahmin değerlerinin gözlem değerleri ile karşılaştırması



Şekil 7. YSA2 ile elde edilen PM10 tahmin değerlerinin gözlem değerleri ile karşılaştırması

Makine öğrenme algoritmaları kullanılırken bazı hiperparametreler (katsayılar) tanımlanır. Bu parametrelerin belirlenmesinde sabit bir kural olamamakla beraber sınırsız farklı değer atanabilir ve genellikle deneme yanılma yöntemi ile belirlenir ve bu parametreler algoritmaların başarısını doğrudan etkiler. Algoritma ba-

şarısını etkileyen bir diğer önemli etmen ise çözülen problemin doğasıdır. Bu çalışmada kullanılan parametrelerin sınırsız seviyede yükselmesi mümkün değildir, dolayısı ile parametreler parabol davranışı sergiler. Bu yüzden kullanılan algoritmaların farklı tutarlılıklar göstermesi beklenen bir durumdur.

Ayrıca, PM10 konsantrasyonu, emisyon kaynaklarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla, emisyon kaynaklarının PM10 seviyelerinin değişiminde ve dolayısıyla makine öğrenme algoritmalarının tutarlılıklarında önemli bir katkısı bulunmaktadır. Sisteme öğretilmemiş ve beklenmedik şekilde gerçekleşen farklı kaynakların kirliliklerinin (çöl tozu taşınımı, kış ayı ve yaz ayı evsel ısınma farklılıkları) etkili olduğu dönemlerde makine öğrenme yöntemleri ile elde edilen sonuçlar istikrarlı olmayacaktır. Bu nedenle makine öğrenme yöntemleri ile PM10 konsantrasyonlarının tahmini, genellikle emisyonların çok fazla değişmediği kaynaklar ve dönemler için daha başarılı olacaktır.

Elde edilen sonuçlar, literatürdeki diğer sonuçlar ile kıyaslandığında bazı farklılıkların ortaya çıktığı görülmektedir. Bu çalışmada, test bölümü göz önüne alındığında en iyi sonucu YSA algoritması vermiştir. Bunu ise Lasso ve DVR algoritmaları takip etmiştir. Gültepe (2019) tarafından yapılan çalışmada ise, KAR algoritmasının en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir. Castelli ve diğerleri (2020) tarafından yapılan çalışmada, DVR algoritmasının tutarlı bir şekilde tahmin sonucu sağladığı görülmüştür. Son olarak Czernecki ve diğerleri (2021) tarafından yapılan çalışmada ise, KAR tabanlı bir algoritma olan XGBoost algoritmasının en tutarlı olduğu, sonrasında ise YSA algoritmasının geldiği sonucuna ulaşmışlardır. Bu sonuçlar makine öğrenme algoritmalarının, bölgesel olarak farklı tutarlılıklar gösterdiğini işaret etmektedir. Bu farklılıklardaki en önemli etken, farklı bölgelerin emisyon kaynaklarının ve meteorolojik koşullarının farklılık göstermesidir. Ayrıca verilerin makine öğrenme sistemine öğretilmesi aşamasında olası bazı farklılıklar içermesi de diğer önemli etkenlerden birisidir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı makine öğrenme algoritmalarının (KAR, DVR, Lasso, YSA), PM10 kirliliği tahminindeki performansları karşılaştırılmıştır. Algoritmalar göz önüne alınarak yapılan çalışma aşamasında, sıcaklık, çiğ noktası sıcaklığı, yağış, bağıl nem, rüzgar hızı, basınç, bulut kapallığı ve bir önceki güne ait PM10 ölçümleri (Ocak 2018 – Temmuz 2021 dönemi) göz önüne alınmıştır. Meteoroloji verileri Meteoroloji Genel Müdürlüğü Ankara Bölge istasyonundan, PM10 kirlilik verileri ise Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Ankara Keçiören-Sanatoryum hava kalitesi istasyonundan elde edilmiştir. Eğitim bölümünde, en yüksek R2 ve en düşük hata oranları ile KAR algoritması en iyi performansı göstermiştir. Ancak KAR algoritmasının performansı test bölümünde oldukça düşük olarak bulunmuştur. Test bölümünde KAR algoritması hariç diğer tüm algoritmaların 0,5'in üzerinde R2 değerleri vermiştir. YSA1 ve YSA2 algoritmaları en yüksek R2 ve en düşük hata oranları ile en iyi performansı göstermiştir. Çalışma sonuçları, test bölümü göz önüne alındığında, YSA algoritmasının diğer algoritmalara göre daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında daha detaylı çalışmalar yapılması, makine öğrenme yöntemleriyle PM10 tahminine yönelik olarak entegre hava kalitesi erken uyarı sisteminin geliştirilmesine yardımcı olabilir. Gelecek çalışmalarda makine öğrenme algoritmalarının performansları, daha uzun dönemi kapsayan verilerle ve daha fazla bölge için incelenebilir. Bu yolla algoritmaların bölgesel performanslarının da karşılaştırılması imkanı olacaktır.

Yazar Katkıları

Kahraman OĞUZ: Makalenin tasarımı, yorumu ve yazımı.

Muhammet Ali PEKİN: Verilerin toplanması ve hesaplamaların yapılması.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Abuella, M. ve Chowdhury, B. (2016). Solar Power Forecasting Using Support Vector Regression. *American Society for Engineering Management International Annual Conference*, USA. Erişim adresi: <https://arxiv.org/abs/1703.09851>
- Adhani, G., Buono, A. ve Faqih, A. (2013). Support Vector Regression modelling for rainfall prediction in dry season based on Southern Oscillation Index and NINO3.4. *International Conference on Advanced Computer Science and Information Systems (ICACSIS)*, Sanur Bali, Indonesia. <https://doi.org/10.1109/ICA-CSIS.2013.6761595>
- Alizamir, M., Kisi, O., Ahmed, A.N., Mert, C., Fai, C.M., Kim, S., Kim, N.W. ve El-Shafie, A. (2020). Advanced machine learning model for better prediction accuracy of soil temperature at different depths. *PLoS ONE*, 15(4), 1-25. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231055>
- Aljanabi, M., Shkoukani, M. ve Hijjawi, M. (2020). Ground-level Ozone Prediction Using Machine Learning Techniques: A Case Study in Amman, Jordan. *International Journal of Automation and Computing*, 17(5), 667-677. <https://doi.org/10.1007/s11633-020-1233-4>
- Alpaydin, E. (2010). *Introduction to Machine Learning*. The MIT Press, Cambridge, MA, USA. Erişim adresi: <https://mitpress.mit.edu/books/introduction-machine-learning>
- Aydoğan, İ. ve Zırhlioğlu, G. (2018). Öğrenci Başarılarının Yapay Sinir Ağları ile Kestirilmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 15(1), 577-610. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyuefd/issue/40566/495631>
- Badarpura, S., Jain, A., Gupta, A. ve Patil, D. (2020). Rainfall Prediction using Linear approach & Neural Networks and Crop Recommendation based on Decision Tree, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 09(04), 394-399, <http://dx.doi.org/10.17577/IJERTV9IS040314>
- Carro-Calvo, L., Casanova-Mateo, C., Sanz-Justo, J., Casanova-Roqueb, J.L. ve Salcedo-Sanz, S. (2017). Efficient prediction of total column ozone based on support vector regression algorithms, numerical models and Suomi-satellite data. *Atmosfera*, 30(1), 1-10, <https://doi.org/10.20937/ATM.2017.30.01.01>
- Castelli, M., Clemente, F.C., Popovič, A., Silva, S. ve Vanneschi, L. (2020). A Machine Learning Approach to Predict Air Quality in California. *Complexity* 2020(2020), 1-23. <https://doi.org/10.1155/2020/8049504>
- Czernecki, B., Marosz, M. ve Jędruskiewicz, J. (2021). Assessment of Machine Learning Algorithms in Short-term Forecasting of PM10 and PM2.5 Concentrations in Selected Polish Agglomerations. *Aerosol Air Qual. Res.*, 21(7), 1-18. <https://doi.org/10.4209/aaqr.200586>
- ÇŞBHKİ, Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Ulusal Hava Kalite İzleme Ağı, (2021). Erişim tarihi: 16.09.2021, <https://www.havaizleme.gov.tr/>
- Ei-Sharkawy MF. ve Zaki G.R. (2015). Effect of meteorological factors on the daily average levels of particulate matter in the Eastern Province of Saudi Arabia: a cross-sectional study. *J Sci Technol*, 5(1), 18–29. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tojsat/issue/22636/241852>
- Gagliardi, R.V. ve Andenna, C. (2020). A Machine Learning Approach to Investigate the Surface Ozone Behavior. *Atmosphere*, 11(11), 1-16. <https://doi.org/10.3390/atmos11111173>
- Gültepe, Y. (2019). Makine Öğrenmesi Algoritmaları ile Hava Kirliliği Tahmini Üzerine Karşılaştırmalı Bir Değerlendirme. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 8-15. <https://10.31590/ejosat.530347>
- Harishkumar, K. S., Yogesh, K. M. ve Gad, I. (2020). Forecasting air pollution particulate matter (PM2.5) using machine learning regression models. *Procedia Computer Science*, 171, 2057–2066. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2020.04.221>
- Haykin S. (1999). *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Prentice Hall, USA. Erişim adresi: <https://dl.acm.org/doi/book/10.5555/521706>

- Hrdlickova, Z., Michalek, J., Kolar, M. ve Vesely, M. (2008). Identification of factors affecting air pollution by dust aerosol PM10 in Brno City, Czech Republic. *Atmos Environ*, 42(37), 8661–8673. <https://doi:10.1016/j.atmosenv.2008.08.017>
- Karaatlı, M., Helvacıoğlu, Ö., Ömürbek, N. ve Tokgöz, G. (2012). Yapay Sinir Ağları Yöntemi İle Otomobil Satış Tahmini. *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi*, 8(17), 87-100. <https://10.11122/ijmeb.2012.8.17.290>
- MGM, Meteoroloji Genel Müdürlüğü, (2021). Erişim tarihi: 16.09.2021, <https://mevbis.mgm.gov.tr/mevbis/ui/index.html#/Workspace>
- Musoro, J.Z., Zwinderman, A.H., Puhan, M.A., Riet, G. ve Geskus, R.B. (2014). Validation of prediction models based on lasso regression with multiply imputed data. *BMC Med Res Methodol*, 14(116), 1-13. <https://doi.org/10.1186/1471-2288-14-116>
- Oğuz, K. (2020). Nevşehir İlinde Hava Kalitesinin ve Meteorolojik Faktörlerin Hava Kirliliği Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 6(2), 391-404. <https://doi:10.21324/dacd.686052>
- Özdemir, U. ve Taner, S. (2014). Impacts of Meteorological Factors on PM10: Artificial Neural Networks (ANN) and Multiple Linear Regression (MLR) Approaches. *Environmental Forensics*, 15(4), 329–336. <https://doi:10.1080/15275922.2014.950774>
- Panda, N., Osthus, D., Srinivasan, G., O'Malley, D., Chau, V., Oyen, D. ve Godinez, H. (2020). Mesoscale informed parameter estimation through machine learning: A case-study in fracture modeling. *Journal of Computational Physics*, 420, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2020.109719>
- Qin, Y.-G., Yi, C., Dong, G.-L. ve Min, J.-Z. (2019). Investigating the influence of meteorological factors on particulate matters: A case study based on path analysis. *Energy & Environment*, 31(3), 1-13. <https://doi:10.1177/0958305x19876696>
- Singh, D. ve Singh, B. (2019). Investigating the impact of data normalization on classification performance. *Applied Soft Computing*, 97, 105524. <https://doi:10.1016/j.asoc.2019.105524>
- Smola, A. J. ve Schölkopf, B. (2004). A tutorial on support vector regression. *Statistics and Computing*, 14(3), 199–222. <https://doi:10.1023/B:STC0.0000035301.49549.88>
- Suleiman, A. ve Tight, M.R., Quinn, A.D. (2019). Applying machine learning methods in managing urban concentrations of traffic-related particulate matter (PM10 and PM2.5). *Atmospheric Pollution Research*, 10(1), 134–144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.07.001>
- Sun, Z., Tao, Y., Li, S., Ferguson, K. K., Meeker, J. D., Park, S. K., Batterman, S. A. ve Mukherjee, B. (2013). Statistical strategies for constructing health risk models with multiple pollutants and their interactions: possible choices and comparisons. *Environ Health*, 12(1), 1-19. <https://doi:10.1186/1476-069X-12-85>
- US EPA, U.S. Environmental Protection Agency, (2021). Erişim tarihi: 02.08.2021, <https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm>
- Yaseen, Z.M., El-Shafie, A., Jaafar, O., Afan, H.A. ve Sayl, K.N. (2015). Artificial intelligence based models for stream-flow forecasting: 2000–2015. *J. Hydrol.*, 530, 829–844. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.038>



Approximate Solutions of the Fourth-Order Eigenvalue Problem

Derya Arslan^{1*}

¹Department of Mathematics, Bitlis Eren University, Bitlis, Türkiye

Article History

Received: 10.09.2021

Accepted: 18.01.2022

Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – In this paper, the differential transformation (DTM) and the Adomian decomposition (ADM) methods are proposed for solving fourth order eigenvalue problem. This fourth order eigenvalue problem has nonstrongly regular boundary conditions. This the fourth order problem has been examined for $p(t) = t$, $B = 0$, $a = 0,01$ where $p(t) \neq 0$ is a complex valued and $a \neq 0$. The differential transformation and the Adomian decomposition methods are briefly described. An approximate solution is obtained by performing seven iterations with the Adomian decomposition method. The same number of iterations have been made in the differential transformation method. The approximation results obtained by both methods have been compared with each other. These data have been presented in table. The ADM and the DTM approximation solutions have been shown by plotting in Figure 1. Here, the approaches obtained by using the two methods are found to be in high agreement. Consequently, highly accurate approximate solutions of fourth order eigenvalue problem are obtained. Such good results also revealed that the Adomian decomposition and the differential transformation methods are fast, economical and motivating. The exact solution of the fourth order eigenvalue problem for nonstrongly regular can not be found in the literature. Therefore, this study will give an important idea to determine approximate solution behavior of this fourth order problem.

Keywords – Adomian decomposition method, approximate solutions, differential transform method, fourth order eigenvalue problem, nonstrongly regular boundary conditions

1. Introduction

We examine the problem with nonstrongly regular boundary conditions [1] as


$$u^{(4)} + p(t)u = \lambda u, \quad 0 < t < 1, \quad (1)$$

$$u(1) - (-1)^\beta u(0) = 0, \quad u'(1) - (-1)^\beta u'(0) = 0, \quad (2)$$

$$u''(1) - (-1)^\beta u''(0) = 0, \quad u'''(1) - (-1)^\beta u'''(0) + \alpha u(0) = 0, \quad (3)$$

where λ is spectral parameter; $p(t) \neq 0$ is a complex valued function; $a \neq 0$ and $b = 0, 1$. We deal with DTM and ADM to solve the above problem at $b = 0$.

Many numerical methods, such as asymptotic formula for eigenfunctions of the considered boundary value problem have been obtained in (Kaya, 2020), the regularized sampling method (Chanane, 2010), the extended sampling method (Chanane, 2010), the α -parameterized differential transform method (Mukhtarov, Yucel, & Aydemir, 2020) variational iteration methods (Syam, & Siyyam, 2009), Sinc-Galerkin method (Alquran, Al-Khaled, 2010), fourth order Sturm-Liouville problem via decomposition method for $p(t) \neq 0$ (Attili, & Lesnic, 2006), Magnus Method (Alalyani, 2019), differential transform method for high order

¹  ayredlanu@gmail.com

*Corresponding Author

Sturm-Liouville problems (Biazar, Dehghan, & Houlari, 2020), lie group method, FDM and the asymptotic iteration method etc. are implemented to solve this eigenvalue BVP numerically.

Some different authors have worked on the development of numerical methods for solving these differential equations (Gao, Ismael, & Husien, 2020; Baskonus, Sulaiman, & Bulut, 2018). We use ADM and DTM to compare the approximation solutions of the problem that we have suggested as a contribution to the literature.

This paper will continue as follows: In part 2 we give the basic process of the ADM and DTM. In part 3 we present the implementation of the ADM and DTM for computing and comparing the solutions of this eigenvalue problem. The figure of eigenfunctions (approximate solutions) for a found λ (eigenvalue) is plotted. Numerical results are shown in the table.

2. Basic Process of ADM and DTM

Here we will briefly introduce the ADM and DTM as follows:

In the beginning of the 1980s, ADM has been developed by Adomian (Adomian, & Rach, 1993). In these years, the Adomian decomposition method has been implemented for problems arising from physics, biology and engineering. Until now, there has been great interest in DTM and ADM applications to solve various scientific models, you can refer to the references (Adomian et al., 1993; Zhou, 1986; Ayaz, 2004; Abdel-Halim Hassan, 2002; Li et al., 2020; Chakraverty et al., 2019; Adebisi et al., 2021; Çakır et al., 2019; Arslan, 2019a; Arslan, 2018b; Peker et al., 2011; Gubes et al., 2015; Peker et al., 2010).

The equation (1) is rewritten as

$$Fu = g \Rightarrow Lu + Ru + Nu = g(t). \quad (4)$$

F and L are differential operator and fourth order derivative in Equation (4), respectively.

R and N are linear and nonlinear terms in Equation (4), respectively. If the integral operator is applied to each term of Equation (4), we get

$$u(t) = (L^{-1}R)u - (L^{-1}N)u + L^{-1}(g(t)), \quad (5)$$

where $L(\dots) = \frac{d^{(4)}}{dt^{(4)}}(\dots)$ is the differential operator and $L^{-1}(\dots) = \int_0^t \int_0^t \int_0^t \int_0^t (\dots) dt dt dt dt$ is integral operator

(inverse operator) of L . If we operate on both sides of Equation (5) with the inverse operator of L^{-1} , we obtain

$$u(t) = u_0(t) - (L^{-1}R)u - (L^{-1}N)u. \quad (6)$$

After some calculations, the following iteration system is written:

$$u_{k+1}(t) = u_0(t) - (L^{-1}R)u_k - (L^{-1}N)u_k, \quad k = 0, 1, 2, \quad (7)$$

$$u(t) = \sum_{k=0}^{\infty} u_k(t) = u_0 + L^{-1}(Ru) + L^{-1}(Nu), \quad (8)$$

where

$$Ru = \sum_{k=0}^{\infty} u_k(t), \quad Nu = \sum_{k=0}^{\infty} A_k(u_0 + u_1 + \dots + u_k).$$

The first approximation $u_0(t)$ can be obtained by using boundary conditions. We have recurrence formula Equation (7) for obtaining other components $u_1(t)$, $u_2(t)$ of the Adomian decomposition Equation (8). Finally, we have the serial solution of problem Equation (1).

$$u(t) = u_0(t) + u_1(t) + \dots \tag{9}$$

The DTM is effective in solving most differential equations. The DTM is derived based on the Taylor expansion and was proposed by Zhou for electrical circuits (Zhou, 1986).

The differential transformation $Y(k)$ of function $u(t)$ is defined as (Ayaz, 2004),

$$Y(k) = \frac{1}{k!} \left[\frac{d^k u(t)}{dt^k} \right]_{t=0}, \tag{10}$$

where $u(t)$ is original function and $Y(k)$ is the transformed function.

Differential inverse transform $u(t)$ of $Y(k)$ is defined as (Ayaz, 2004),

$$u(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \left[\frac{d^k u(t)}{dt^k} \right]_{t=0}. \tag{11}$$

If the expansion Equation (11) with Equation (10) is written as follows:

$$u(t) = \sum_{k=0}^{\infty} Y(k) t^k, \tag{12}$$

then it is called series solution of the differential transformation method (Ayaz, 2004).

The following theorems will be used in this study, where $Y(k)$ is differential transformation of $u(t)$ (Ayaz, 2004):

Theorem 1. $u(m) = \frac{d^4 w(m)}{dm^4}, \quad U(h) = \frac{(h+4)!}{h!} W(h+4).$

Theorem 2. $u(m) = \alpha w(m), \quad U(h) = \alpha W(h),$ where α is a reel constant.

Theorem 3. $u(m) = mw(m), \quad U(h) = \sum_{s=0}^h \delta(h-1) W(h-s).$

3. Approximation Solutions by ADM and DTM

By applying ADM and DTM, we will find approximation solutions of eigenvalue problem in series form. The advantages and benefits of the proposed methods on an experiment will be presented.

$$\begin{aligned}
 u^{(4)} + tu &= \lambda u, \quad 0 < t < 1, \\
 u(1) - u(0) &= 0, \quad u'(1) - u'(0) = 0, \\
 u''(1) - u''(0) &= 0, \quad u'''(1) - u'''(0) + 0.01u(0) = 0,
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

it is taken as $b = 0, a = 0,01$ in this problem.

ADM solution as follows:

$$Lu^{(4)} = \lambda u - tu$$

According to Equation (6), $L^{-1}(u^{(4)}) = L^{-1}(\lambda u) - L^{-1}(tu)$,

$$\begin{aligned}
 u(t) &= A + Bt + \frac{Ct^2}{2} + (D + \alpha A)\frac{t^3}{6} + L^{-1}(\lambda u) - L^{-1}(tu), \\
 u_{k+1} &= A + Bt + \frac{Ct^2}{2} + D\frac{t^3}{6} + \alpha A\frac{t^3}{6} + L^{-1}(\lambda u_k - tu_k), \quad k = 0, 1, 2, \dots, \\
 u_0 &= A + Bt + \frac{Ct^2}{2} + (D + \alpha A)\frac{t^3}{6}, \quad k = 0,
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

u_0 is obtained with the aid of the following boundary conditions A, B, C, D .

$$\begin{aligned}
 u(0) &= A, \quad u(1) = A, \quad u'(0) = B, \quad u'(1) = B, \\
 u''(0) &= C, \quad u''(1) = C, \quad u'''(0) = u'''(1) + 0.01u(0) = D.
 \end{aligned}$$

From the recursive relation Equation (14) for $k = 0, 1, 2, \dots$, we get

$$\begin{aligned}
 u_0 &= 1.000003877 + 0.001412025487t - 0.0004168111954t^2, \\
 u_1 &= L^{-1}(\lambda u_0 - tu_0), \\
 u_2 &= L^{-1}(\lambda u_1 - tu_1), \\
 u_3 &= L^{-1}(\lambda u_2 - tu_2),
 \end{aligned}$$

The solution $u(t)$ found by the Adomian decomposition method with seven iterations is obtained as a series and the formula used to normalize the solution (normalized eigenfunction) $u(t)$ is as:

$$u(t) = \left(\int_0^1 |u(t)| dt \right)^{-1} u(t),$$

with this formula and the ADM method, λ and u_{ADM} are as

$$\lambda = 0.4899667963,$$

$$\begin{aligned}
 u_{ADM}(t) &= \sum_{k=0}^{\infty} u_k(t) \\
 &\approx 1.000003877 + 0.001412025487t - 0.0004168111954t^2 \\
 &\quad - 0.0130556804t^3 + 0.02040194953t^4 - 0.008318308894t^5 \\
 &\quad - 0.000007085980934t^6 - 0.000007119093639t^7.
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

DTM solution as follows:

Applying DTM on Equation (14), we reach the following iteration system

$$\delta(s-1) = \begin{cases} 1, & s = 1, \\ 0, & s \neq 1, \end{cases}$$

$$Y(k+4) = \frac{\lambda Y(k) - \sum_{r=0}^k \delta(s-1)Y(k-s)}{(k+1)(k+2)(k+3)(k+4)}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, 10.$$

Using above recurrence relation and boundary conditions, the following series coefficients $Y(k)$ is obtained

$$\lambda = 0.4899666546,$$

$$Y(0) = a, \quad a \text{ is real constant,}$$

$$Y(1) = 0.001388866321a,$$

$$Y(2) = \frac{-0.0008336125306a}{2},$$

$$Y(3) = \frac{-0.08833244692a + 0.01a}{6},$$

$$Y(4) = \frac{\lambda a}{24}.$$

Utilizing above calculations $Y(k)$ and using Equation (12), we obtain the approximation solutions of the problem Equation (13) with seven iterations.

The formula used to normalize the solution (normalized eigenfunction) is as follows,

$$u(t) = u(t) \left(\int_0^1 |u(t)| dt \right)^{-1}.$$

By above formula and DTM, we find the following λ and normalized function u_{DTM}

$$\lambda = 0.4899666546,$$

$$u_{DTM}(t) = 1.000013900 + 0.001388885626t - 0.0004168120589t^2$$

$$- 0.01305558929t^3 + 0.02041556105t^4 - 0.008327778270t^5$$

$$- 0.000004425304544t^6 - 0.000007119037321t^7. \quad (16)$$

Table 1

Calculated results of the normalized eigenfunctions (u_{ADM} and u_{DMT}) Equation (15) and (16)

t	u_{ADM}	u_{DMT}	$ u_{ADM} - u_{DMT} $
0.0	1.0000139000	1.0000038770	0.0000100230
0.1	1.0001375240	1.0001298130	0.0000077110
0.2	1.0002005600	1.0001951460	0.0000054140
0.3	1.0001856760	1.0001825050	0.0000031710
0.4	1.0001045390	1.0001035030	0.0000010360
0.5	0.9999877962	0.9999887352	0.0000000939
0.6	0.9998750542	0.9998777441	0.0000026899
0.7	0.9998048344	0.9998089895	0.0000041551
0.8	0.9998045015	0.9998097741	0.0000052726
0.9	0.9998801774	0.9998861621	0.0000059847
1.0	1.0000066240	1.0000128460	0.0000062220

The Table 1 shows the comparison of Equation (15) with Equation (16) for different values of t . Next, we plot these results in the Figure 1 to compare the ADM and DTM solutions. In conclusion, it was found that the results obtained by the two methods were in full agreement.

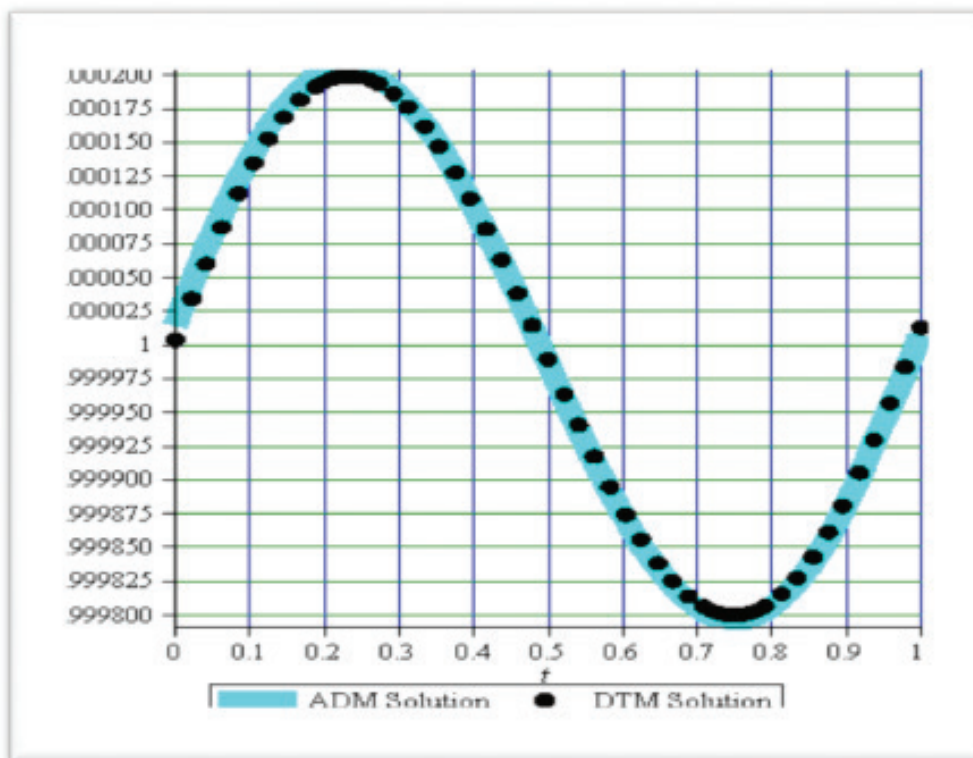


Figure 1. Comparison of ADM and DTM approximate solutions

4. Conclusion

We studied efficient and high accuracy methods for solving fourth order eigenvalue problem with nonstrongly regular boundary conditions. The solutions are very rapidly convergent by utilizing these methods. The numerical results are obtained by mathematics computer programme and are shown in table and figure. The numerical values in all tables and figures prove that we achieved an effective approximation.

Author Contributions

Author has all contributions to this article.

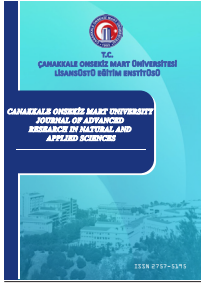
Conflicts of Interest

The author declares no conflict of interest.

References

- Abdel-Halim Hassan, I.H. (2002). On solving some eigenvalue problems by using a differential transformation. *Applied Mathematics and Computation*, 127, 1-22. [https://doi.org/10.1016/S0096-3003\(00\)00123-5](https://doi.org/10.1016/S0096-3003(00)00123-5)
- Adebisi, A.F., Uwaheren, O.A., Abolarin, O.E., Raji, M.T., Adedeji, J.A., & Peter, O.J., (2021). Solution of typhoid fever model by Adomian decomposition method. *J. Math. Comput. Sci.*, 11(2), 1242-1255. <https://doi.org/10.28919/jmcs/5288>
- Adomian, G., & Rach, R. (1993). Analytic solution of nonlinear boundary-value problems in several dimensions by decomposition. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 174, 118-137. <https://doi.org/10.1006/jmaa.1993.1105>
- Alalyani, A. (2019). Eigenvalue computation of regular 4th order Sturm-Liouville Problems. *Applied Mathematics*, 10, 784-803. <https://doi.org/10.4236/am.2019.109056>
- Alquran, M.T., & Al-Khaled, K. (2010). Approximations of Sturm-Liouville eigenvalues using sinc-Galerkin and differential transform methods. *Applications and Applied Mathematics: An International Journal*, 5, 128 – 147.
- Arslan, D. (2018). Differential transform method for singularly perturbed singular differential equations. *Journal of the Institute of Natural Applied Sciences*, 23, 254-260.
- Arslan, D. (2019). A novel hybrid method for singularly perturbed delay differential equations. *Gazi University Journal of Science*, 32, 217-223.
- Attili, B.S., & Lesnic, D. (2006). An efficient method for computing eigen elements of Sturm-Liouville fourth-order boundary value problems. *Applied Mathematics and Computation*, 182, 1247–1254. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2006.05.011>
- Ayaz, F. (2004). Applications of differential transform method to differential-algebraic equations. *Applied Mathematics and Computation*, 152, 649-657. [http://dx.doi.org/10.1016/S0096-3003\(03\)00581-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0096-3003(03)00581-2)
- Baskonus, H.M., Sulaiman, T.A., & Bulut, H. (2018). Dark, bright and other optical solitons to the decoupled nonlinear Schrödinger equation arising in dual-core optical fibers. *Opt Quant Electron*, 50, 165. <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1433-0>
- Biazar, J., Dehghan, M., & Houlari, T. (2020). An efficient method to approximate eigenvalues and eigenfunctions of high order Sturm-Liouville problems. *Computational Methods for Differential Equations*, 8, 389-400. <https://doi.org/10.22034/CMDE.2020.29144.1417>

- Chakraverty, S., Mahato, N.R., Karunakar, P., & Rao, T.D. (2019). Advanced numerical and semi-analytical methods for differential equations. Wiley Online Library, chapter 11, 2019.
- Chanane, B. (2010). Accurate solutions of fourth order Sturm-Liouville problems. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 234(2010), 3064-3071. <https://doi.org/10.1016/j.cam.2010.04.023>
- Çakır, M., & Arslan, D. (2015). The Adomian decomposition method and the differential transform method for numerical solution of multi-pantograph delay differential equations. *Applied Mathematics*, 6, 1332-1343. <https://doi.org/10.4236/am.2015.68126>
- Gao, W., Ismael, H.F., Husien, A.M., Bulut, H., & Baskonus, H.M. (2020). Optical soliton solutions of the cubic-quartic nonlinear Schrödinger and Resonant Nonlinear Schrödinger equation with the parabolic Law. *Applied Sciences*, 10(1), 219. <https://doi.org/10.3390/app10010219>
- Gubes, M., Peker, H.A., & Oturanç, G. (2015). Application of differential transform method for El Nino Southern oscillation (ENSO) model with compared Adomian Decomposition and variational iteration methods. *Journal of Mathematics and Computer Science*, 15(3), 167-178. www.tjmcs.com
- Kaya, U. (2020). Basis properties of root functions of a regular fourth order boundary value problem. *Hacet. J. Math. Stat.*, 49(1), 338-351. <https://doi.org/10.15672/hujms.552213>.
- Li, W., Pang, Y. (2020). Application of Adomian decomposition method to nonlinear systems. *Adv. Differ. Equ.*, 67. <https://doi.org/10.1186/s13662-020-2529-y>
- Mukhtarov, O. Sh., Yucel, M., & Aydemir, K. (2020). Treatment a new approximation method and its justification for Sturm–Liouville problems. *Hindawi Complexity*, 2020, Article ID 8019460, 8 pages. <https://doi.org/10.1155/2020/8019460>
- Peker, H.A., & Karaoğlu, O. (2010). Solution of a kind of evolution equation by the differential transformation and Adomian decomposition methods. *Selcuk Journal of Applied Mathematics, Special Issue*, 19-25. <http://hdl.handle.net/123456789/10484>
- Peker, H.A., Karaoğlu, O., & Oturanç, G. (2011). The differential transformation method and Pade approximant for a form of Blasius equation. *Mathematical and Computational Applications*, 16 (2), 507-513. <https://doi.org/10.3390/mca16020507>
- Syam, M.I., & Siyyam, H.I. (2009). An efficient technique for finding the eigenvalues of fourth-order Sturm–Liouville problems. *Chaos, Solitons and Fractals*, 39, 659–665. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2007.01.105>
- Zhou, J.K. (1986). Differential transform and its application for electrical circuits. Huazhong University Press: Wuhan.



Learning From High-Cardinality Categorical Features in Deep Neural Networks

Mustafa Murat Arat^{1*}

¹Department of Statistics, Faculty of Science, Hacettepe University, Ankara, Türkiye

Article History

Received: 25.10.2021

Accepted: 18.01.2022

Published: 10.06.2022

Research Article


Abstract – Some machine learning algorithms expect the input variables and the output variables to be numeric. Therefore, in an early stage of modelling, feature engineering is required when categorical variables present in the dataset. As a result, we must encode those attributes into an appropriate feature vector. However, categorical variables having more than 100 unique values are considered to be high-cardinality and there exists no straightforward methods to handle them. Besides, the majority of the work on categorical variable encoding in the literature assumes that the categories is limited, known beforehand, and made up of mutually-exclusive elements, independently from the data, which is not necessarily true for real-world applications. Feature engineering typically practices to tackle the high cardinality issues with data-cleaning techniques which they are time-consuming and often needs human intervention and domain expertise which are major costs in data science projects. The most common methods of transform categorical variables is one-hot encoding and target encoding. To address the issue of encoding categorical variables in environments with a high cardinality, we also seek a general-purpose approach for statistical analysis of categorical entries that is capable of handling a very large number of categories, while avoiding computational and statistical difficulties. Our proposed approach is low dimensional; thus, it is very efficient in processing time and memory, it can be computed in an online learning setting. Even though for this paper, we opt to utilize it in the input layer, dictionaries are typically architecture-independent and may be moved between different architectures or layers.

Keywords – Categorical variable, deep neural networks, high cardinality, mean target encoding, one hot encoding

1. Introduction

In order to transform raw categorical variables before feeding them to the model, in an early stage of modelling, feature engineering is required when there are categorical variables in the dataset because some algorithms expect all the input variables and the output variables to be numeric. Thereby, as a result, we must encode those attributes into an appropriate feature vector. Encoding in this context refers to a parametric map from inputs to their representations. A categorical variable can be easily defined as a discrete collection of values (categories) that might be ordinal or nominal in form. Furthermore, categorical variables can be used as either a dependent variable or an independent variable in a prediction problem. However, this study focuses exclusively on the problem of nominal categorical input variables.

A categorical attribute's cardinality is defined as the number of distinct values that this attribute can take (Perlich & Provost, 2006). Traditional nominal attributes are those with a low cardinality. On the other hand, attributes having a very high cardinality are mainly referred in the literature to as high-cardinality attributes (Moeyersoms & Martens, 2015). Especially in the e-commerce, retail, and banking industries, some categorical predictors like user ID, item category, zip code, and user city might result in hundreds or even thousands of distinct levels. Hence, Moeyersoms & Martens (2015) propose a threshold and consider

¹  muratarat@hacettepe.edu.tr

*Corresponding Author

that nominal variables having more than 100 unique values are examples of "high-cardinality attributes". High-cardinality categorical columns are often critical features in machine learning tasks, representing serious challenges in cases such as classification and regression. Despite their promise, such variables are frequently overlooked in predictive modelling, due to the fact that there exists no straightforward engineering or statistical methods to handle them. The most common methods of transform categorical variables for machine learning algorithms is one-hot encoding or transformation to a continuous feature with prime example being mean target encoding ([Micci-Barreca, 2001](#)), which is especially most common technique in Kaggle competitions. The majority of the work on categorical variable encoding in the literature assumes that the categories is limited, known beforehand, and made up of mutually-exclusive elements-independently from the data, which is not necessarily true for real-world applications.

Although, they are time-consuming and often needs human intervention and domain expertise which are major costs in data science projects, typically, feature engineering employs data-cleaning techniques to address issues of high cardinality. ([Rahm & Do, 2000](#)) and thus reducing the number of theoretically relevant levels, finding strategies that work well across a wide variety of problems is critical for a wide variety of applications, including automatic machine learning ([Feurer, et al., 2019](#); [Thomas, Coors, & Bischl, 2018](#); [Thornton, Hutter, Hoos, & Leyton-Brown, 2013](#)). Optimally, strategies should be model agnostic. However, since here we will be dealing with deep learning architectures, our main focus is to handle this problem in the domain of neural network architectures with online learning.

In order to avoid this step, similarity encoding, which builds feature vectors from cross-category similarities, relaxes one-hot encoding by using string similarities. As a consequence, when used in conjunction with one-hot encoding, it resolves the problem of related categories and has been shown to enhance statistical analysis. It does not, however, solve the problem of high cardinality, and important information may be lost if the merging methodology is not exposed to statistical methods.

Feature hashing, commonly known as the hashing technique, is mostly used to minimize the number of categories ([Weinberger, Dasgupta, Langford, Smola, & Attenberg, 2009](#)). It is a technique to represent categories in a "one hot encoding style" as a sparse matrix but with a much lower dimension. Rather than keeping a one-to-one mapping between categorical feature values and feature vector positions, we utilize a hash function to identify the feature's location in a lower-dimensional vector. Therefore, a large number of values is mapped into a small finite set of values. In practice we are free to specify the dimensionality of the vector space (output). This has the desirable effect of not only reducing dimensionality and therefore computation. It also provides an elegant way of dealing with new or missing entries. However, because its size is arbitrarily chosen, this technique may blindly assign radically different categories to the same embedding vector (multiple distinct values may produce the same hash), a phenomenon known as collision, which results in information loss and model quality degradation. In other words, the smaller the hash size, the more collapsed levels there are. An advantage of this approach leads to a disadvantage. We do not need to keep the exact one-to-one mapping of features to indices that other encoding methods demand. That is why, exactly because we do not save the explicit feature mapping during feature extraction, we lose the ability to execute the inverse mapping from feature indices to feature values.

[Guo and Berkhahn \(2016\)](#) present a neural network-based encoding technique, which maps high-dimensional sparse vectors to a dense representation in a lower-dimensional continuous space that preserves semantic relationships by grouping commonly co-occurring items together in the representation space and further build neural networks to learn the latent patterns. This technique is intriguing since the mapping is learned during the supervised training phase by a neural network. To put it another way, the embeddings serve as the network's parameters - or weights - and are modified iteratively to minimize performance loss. The resultant embedded vectors are representations of categories in which comparable categories are more closely related to one another in relation to the goal of the analysis.

The concept of embeddings has been expanded and developed in several ways ([Bengio, Schwenk, Senécal, Morin, & Gauvain, 2006](#); [Mikolov, Chen, Corrado, & Dean, 2013](#); [Mikolov, Sutskever, Chen, Corrado, & Dean, 2013](#); [Pennington, Socher, & Manning, 2014](#); [Levy & Goldberg, 2014](#); [Mnih & Kavukcuoglu, 2013](#)) but each reflects the same main ideas. They have proven critical in a variety of natural language processing applications ([Li & Yang, 2018](#)), and additionally, they have been extended to non-textual datasets ([Rudolph, Ruiz, Mandt, & Blei, 2016](#)). One can use either pre-trained embeddings for that particular categorical

variable, if exists, as in (Mikolov, Chen, Corrado, & Dean, 2013; Mikolov, Sutskever, Chen, Corrado, & Dean, 2013), or learn the embeddings as part of the training process.

The intuition behind embeddings is that - instead of using one-hot encoded variables, which implies that each input level is orthogonal to every other - we allow for dependence (overlap information) between the levels of categorical variables. Using an embedding layer instead of one-hot encoding significantly lowers the number of parameters and leads to improved predictions, but at the price of higher training and inference time. Most importantly, learning the embeddings as part of the network increases the model's complexity by adding many weights to the model, which means you will need much more labelled data and repeated occurrences of individual exemplars in order to learn. Additionally, it incurs computational and architectural selection costs associated with Deep Learning techniques. It also relies on single-hot encoding, which has some of the same issues (Cerda, Varoquaux, & Kégl, 2018).

Additionally, dimensionality selection for embedding is a well-known research problem. The impact of dimensionality on an embedding layer has not yet been fully understood. In practice it is chosen based on experiments (either ad-hoc or by grid search) (Yin & Shen, 2018). As a critical hyperparameter, the choice of embedding dimensionality has huge influence on the performance.

A low-dimensional embedding layer is generally insufficiently expressive to capture all potential relations, but a high-dimensional embedding layer suffers from over-fitting. With increasing dimensionality, the quality of the embedding improves. However, at a certain point, marginal benefit diminishes (Mikolov, Chen, Corrado, & Dean, 2013). Typically, the vectors have a dimension of between 100 and 1,000. However, there is not a single general rule. In a Google Developers' blogpost (<https://tinyurl.com/gglTFDev>), it has been suggested to take the 4th root of the number of categories. Another recommended rule of thumb for finding the embedding size is to divide the cardinality size by two, but not to exceed 50 (<https://tinyurl.com/mediumEmb>).

To address the issue of encoding categorical variables in environments with a high cardinality, we seek a general-purpose approach for statistical analysis of categorical entries that is capable of handling a very large number of categories without requiring human intervention, while also avoiding computational and statistical difficulties.

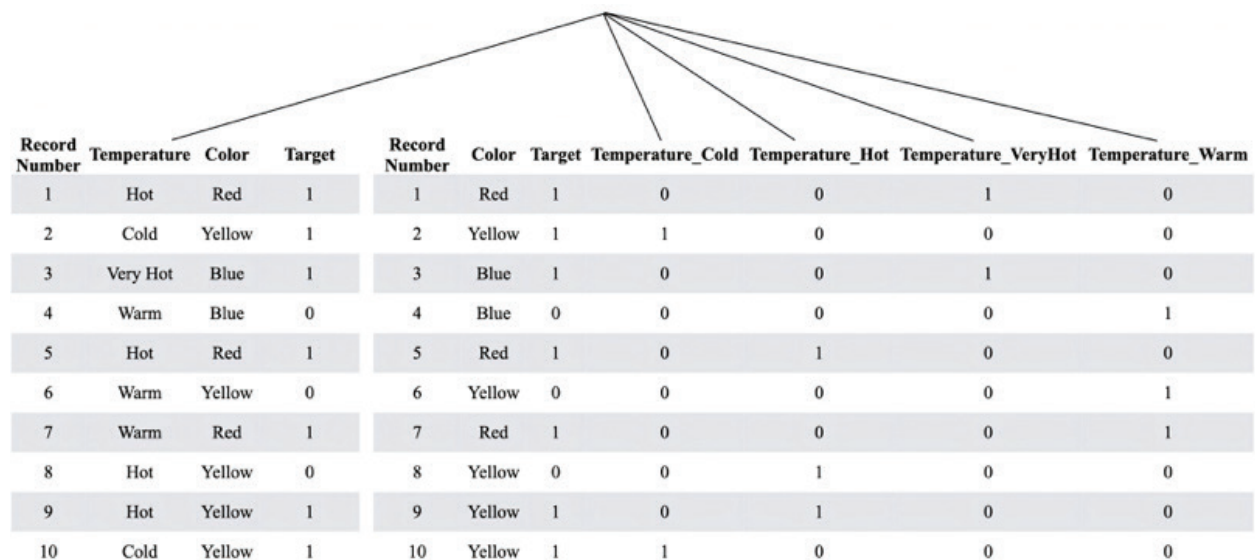
2. Materials and Methods

Before we mention about a novel applied technique for categorical attributes with high cardinality, let us first consider the objectives and some relevant guidelines for methodology development.

2.1. One-Hot Encoding

In supervised learning, we are given N data points, (x_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, N$ with a task to learn a mapping from input variable x to the target variable y . Let's assume that x is a categorical variable which has l non-numeric levels, $\{x \in x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(l)}\}$. Traditionally, handling a categorical variable is a method known as dummy encoding. It's a straightforward and frequently-used encoding technique. This approach has been published for the first time in 1957 and was mostly used in regression analysis (Suits, 1957). Therefore, dummifying is implemented by introducing $l-1$ binary dummy variables into the feature set for a categorical variable with l levels.

The popular one-hot coding scheme is an extension of this method and is the de-facto standard for machine learners on categorical variables. Even though numerous alternative implementations of the one-hot encoding have been presented in the literature., the most common variation basically creates a binary column for each unique levels of the categorical column (Cohen, Cohen, West, & Aiken, 2002). Similar to dummifying, this approach is applied to dichotomous variables where each level is represented by a vector of zeros with an entry of 1 each time that particular level appears in the data. In the vector space that we will have in the end, each category is orthogonal and equidistant to each other. It has been added to many software packages as a very early stage before applying any machine learning algorithm. [Figure 1](#) shows a visual example where this type of encoding is applied on an example variable. In this example, we have one categorical variable, *Temperature*, with four different levels, i.e., Hot, Cold, Very Hot, and Warm. Using one-hot encoding approach, we can easily process it numerically and feed into any algorithm.



Record Number	Temperature	Color	Target	Record Number	Color	Target	Temperature_Cold	Temperature_Hot	Temperature_VeryHot	Temperature_Warm
1	Hot	Red	1	1	Red	1	0	0	1	0
2	Cold	Yellow	1	2	Yellow	1	1	0	0	0
3	Very Hot	Blue	1	3	Blue	1	0	0	1	0
4	Warm	Blue	0	4	Blue	0	0	0	0	1
5	Hot	Red	1	5	Red	1	0	1	0	0
6	Warm	Yellow	0	6	Yellow	0	0	0	0	1
7	Warm	Red	1	7	Red	1	0	0	0	1
8	Hot	Yellow	0	8	Yellow	0	0	1	0	0
9	Hot	Yellow	1	9	Yellow	1	0	1	0	0
10	Cold	Yellow	1	10	Yellow	1	1	0	0	0

Figure 1. An example on creating dummy variables

When the number of categorical features and the number of possible levels is modest, this transformation produces acceptable performance. However, when one-hot encoding is used, high-cardinality categorical variables provide a variety of difficulties.

First of all, when we are dealing with high-cardinality categorical variables, this method can end up being intractable and introduce sparsity due to the expansion of the feature matrix because the majority of predictive modelling approaches cannot handle such dimensions. It is highly prone to over-fitting, resulting in a poor statistical estimation because it may be plagued by the curse of dimensionality, particularly in deep learning applications. Previous research has shown that eliminating unnecessarily large feature input space increases the robustness of neural networks (Xu, Evans, & Qi, 2018).

We can perform dimension reduction on the one-hot encoded matrix, albeit at the expense of information loss. It also often results in an unrealistic amount of computational and memory requirements. As the number of distinct categories increases, so does the number of model inputs, and therefore the number of parameters to estimate. Secondly, while encoding all unique items using orthogonal vectors, we completely disregard the overlap information which can be present in the representations, thus we might ignore the rich relationships existing among categories that can be exploited during training. Thirdly, the resulting binary features can be strongly correlated.

2.2. Mean Target Encoding

Another popular approach to incorporate the information from categorical variables is called mean target encoding, which creates features that include information about the target variable. It is also known as likelihood encoding. It is one of the most powerful techniques in feature engineering which is reported to be useful by many practitioners on the influential machine learning competition platform, Kaggle (<https://www.kaggle.com>), where many challenging datasets contain high cardinality features. It is also built into popular machine learning libraries, which use tree-based Boosting algorithms, such as LightGBM (Ke, et al., 2017) and CatBoost (Prokhorenkova, Gusev, Vorobev, Dorogush, & Gulin, 2018).

Target encoding method is overall continuousification of categorical variables via target using a statistical aggregate function, e.g., mean, median, variance. The fundamental transformation in this technique is one that translates each value of a categorical variable to the target variable's probability estimate. The categorical variable is replaced with a single new numerical variable, and each category of the categorical variable is replaced with its corresponding probability of the target (if categorical) or mean of the target (if numerical), a process known as mean encoding.

Main purpose of this technique is to deal categorical features without exploding dimensionality of the dataset, which its one of the strategy's early formal descriptions is given in [Micci-Barreca \(2001\)](#). There are also similar ideas existed in the credit scoring literature ([Hand & Henley, 1997](#)).

Following the previous example, mean target encoding maps each level of into a feature, say,

$\kappa \in \{\kappa^{(1)}, \kappa^{(2)}, \dots, \kappa^{(j)}\}$ as given in [Equation 2.1](#).

$$\kappa^{(j)} = \frac{1}{N^{(j)}} \sum_{i=1}^N y_i I\{x_i = x^{(j)}\} \tag{2.1}$$

where $I\{\cdot\}$ is the indicator function and $N^{(j)} = \sum_{i=1}^N I\{x_i = x^{(j)}\}$. That is to say $K^{(j)}$ is the average y -value in level j and $N^{(j)}$ is the total number of observations in level j . [Figure 2](#) shows a visual example where mean target encoding is applied on an exemplary *Temperature* variable.

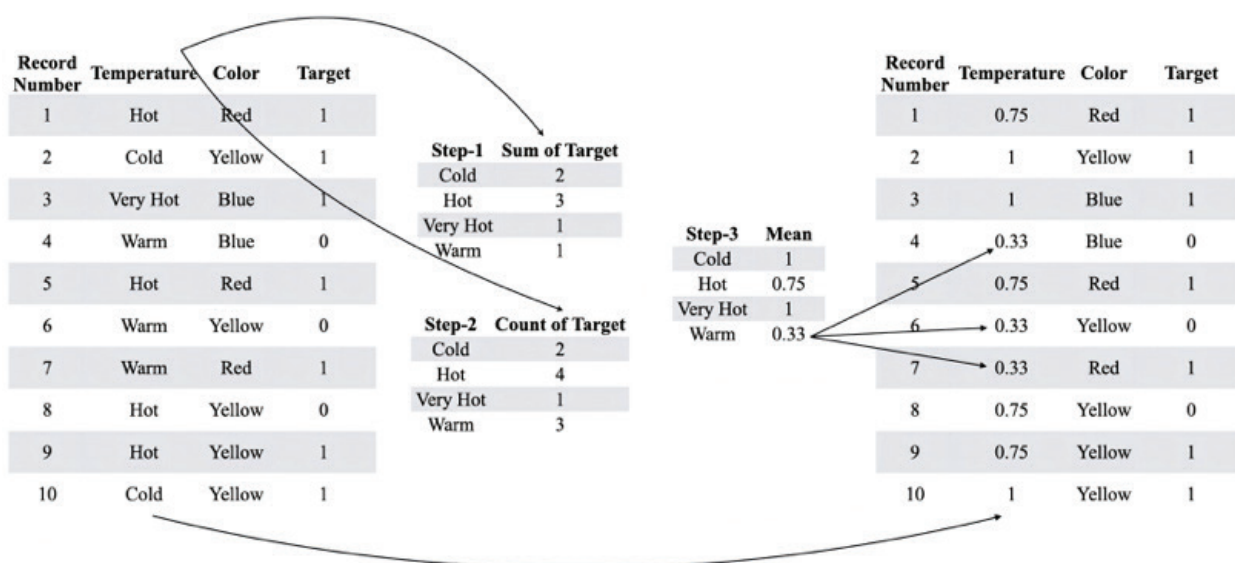


Figure 2. An example of how to use mean target encoding approach

One issue with target-based encoding is that some of the categories would have a very small number of samples in the training data, e.g., zip-codes with small populations, since calculated values are based on the frequency of the levels. In the extreme situation of a categorical feature having only unique values, the mean target for each level of this feature will be similar to the true target value of a single observation. For example, when $N^{(j)} = 1$. When $x_i = x^{(j)}$, the summation in [Equation 2.1](#) includes just one non-zero term. As a result, we get $\kappa^{(j)} = y_i$; that is, $\kappa^{(j)}$ is encoded with the exact value we are attempting to predict. This would make the average target (label) values for those small categories (or only unique categories) unstable as this will cause overfitting of the training set and will lead to poor generalization of the model. This issue is exacerbated when working with high-cardinality categorical variables. In order to avoid this kind of overfitting, we may introduce regularization, or add random noise to the representation of the category in train dataset or use Double Validation. However, all these strategies have important disadvantages. First, they introduce additional hyperparameters for regularization and noise variance, which can be expected to be crucial for the effectiveness of the encoding. Second, they can tremendously increase the amount of computation especially for large samples.

2.3. Deep Learning

Classical machine learning algorithms are somewhat limited in their capabilities to learn from raw data and how the data is fed to the model has a huge influence on their performances ([LeCun, Bengio, &](#)

Hinton, 2015). Thus, feature engineering focuses on converting data into meaningful features in the goal of accurately capturing the fundamental structures (Domingos, 2012). It is an essential step of any kind of data analysis but can be tedious, time-consuming, domain-specific and requires substantial human-effort.

Deep neural networks are a subset of machine learning models that have been effectively applied to a variety of tasks. Through a hierarchical learning process, they automatically extract high-level, complex abstractions as data representations. At each level of the hierarchy, complex abstractions are learned based on comparatively smaller abstractions defined in the preceding level (LeCun, Bengio, & Hinton, 2015). This technique enables neural network models to efficiently learn high-order features from raw input.

Deep learning methods are used to discover the parameters of a nested parametrized non-linear function by utilizing gradient descent algorithm to minimize an example-based differentiable cost function. Deep architectures of consecutive layers create aforementioned nestedness. Each layer performs a nonlinear transformation on its input and outputs a representation. The output of this algorithm is determined by characteristics of the features and the weights associated with the interconnections among them.

Let's assume that we have a data set where we have n observations and p features, which can be shown mathematically as $x^{(i)} \in \mathbb{R}^p$, $y^{(i)} \in \mathbb{R}$, $i = 1, 2, 3, \dots, n$. A feature vector $x^{(i)}$ represents a record, an item, a picture, or a vector expressing a word, for example. Its output instance $y^{(i)}$ is either a real-valued vector or a scalar, as in regression, or an integer- or scalar-valued vector or scalar, as in classification. We want the machine to learn from the training set and then to predict $y^{(i)}$ using the information given by $x^{(i)}$, so that we can extract the underlying mapping function that maps $x^{(i)}$ to $y^{(i)}$. We want to build a neural network $f_{\theta}: \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$ which maps an input x to a predicted output \hat{y} , where θ is model parameters, i.e., weights and biases in the network. The forward propagation equation for this particular sample is then given Equation 2.2.

$$f_{\theta}(x) = W^{(L)T} \phi_{L-1} (W^{(L-1)T} (\dots \phi_2(W^{(2)T} \phi_1(W^{(1)T}x + b^{(1)T}) + b^{(2)T}) \dots) + b^{(L-1)T}) + b^{(L)T} \quad (2.2)$$

where $\theta = [W^{(1)}, W^{(2)}, \dots, W^{(L)}, b^{(1)}, b^{(2)}, \dots, b^{(L)}]$. We begin by enumerating the layers using the index l , where each layer has a weight matrix and a bias vector $b^{(l)}$, $l = 1, 2, 3, \dots, L$. $\phi_l(\cdot)$ which is a function from a real space to another real space is called an activation function and it can be different for each layer and may or may not exist for the final layer based on the task we try to solve. We stack multiple layers, here. Each layer consists of M_l hidden units, where the dimension of which might vary depending on the layer. The very first hidden layer, which corresponds to $l = 1$, has a weight matrix $W^{(1)}$ of the dimension $p \times M_1$, where p is the number of neurons in the input layer and a bias vector of the dimension $1 \times M_1$. For the final layer, if it is a regression problem, $W^{(L)}$ has the dimension $M_{(L-1)} \times 1$ and bias vector $b^{(L)}$ is a scalar. For applications of multi-class classification with K classes, each neuron in the output layer will represent a class, therefore, $W^{(L)}$ has the dimension $M_{L-1} \times K$ and bias vector $b^{(L)}$ has the dimension $1 \times K$. For all the intermediate layers, $l = 2, 3, \dots, L-1$, $W^{(l)}$ has dimension $M_{l-1} \times M_l$ and the corresponding bias vector is of size $1 \times M_l$. Figure 3 shows a schematic representation of an artificial neural network structure for multi-class classification that includes an input layer, $L-1$ hidden layer, and an output layer (layer L).

Final layer, which is also known as output layer, provides the output of the model. Depending on the problem, we decide whether to use an activation function or not. If it is a regression problem, the output layer neurons often do not have an activation function (or it can also be thought as having an identity activation function) since the values are unbounded. If it is a binary or multi-label classification problem, sigmoid function will provide the probabilities of the input belonging to each of two categories. If it is a multi-class classification, a Softmax layer is appended to the model for the same reasoning (Russell & Norvig, 2020).

Algorithms for deep learning are not new. However, as volume of data has increased and computational capacity have become more accessible, these networks have garnered more interest in recent years. The models can be enormous in size – often millions of parameters - call this the complexity of the model since each layer to be added carries a weight matrices and bias vector with it. Therefore, in order to train these models to get the most precise and accurate results, a vast amount of labelled input data is required.

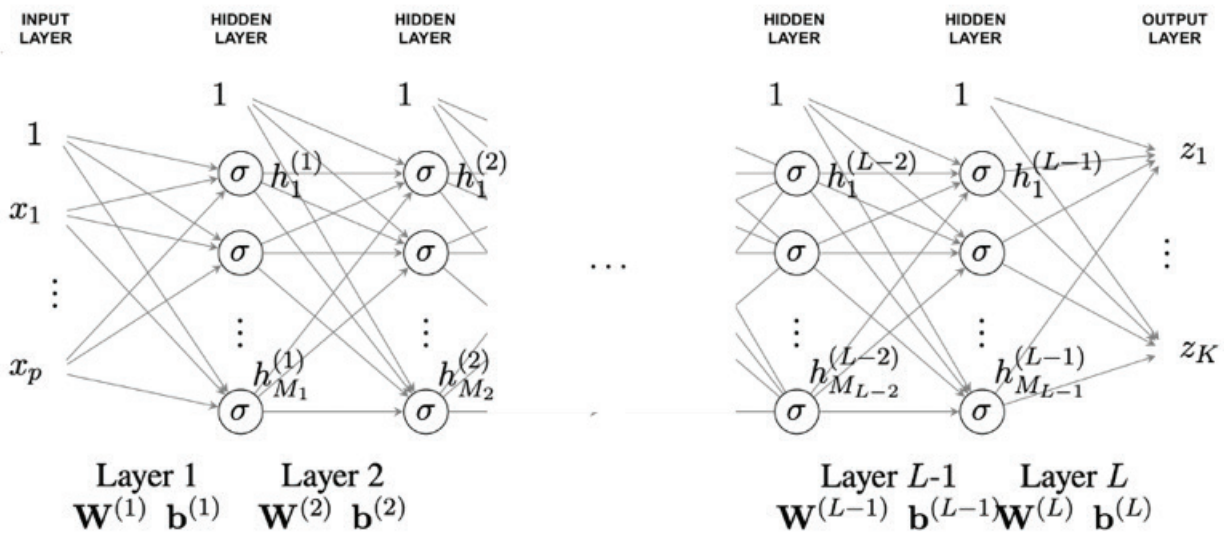


Figure 3. A schematic of the deep learning architecture.

2.4. Online learning

Deep Neural Networks are typically trained by back-propagation in a batch setting, requiring the entire static training data to be first acquired prior to the learning task. This type of learning is called offline learning, also sometimes known as batch learning. While running a deep neural network model, dataset to be processed is potentially of a very large size, which might not fit in the memory, thus can raise the issue of storage and memory management. With high volume incoming data, oftentimes, reading in the data all at once is not feasible. It is not scalable for many real-world settings where we mostly work with streaming data. Because online learning updates its model parameters progressively using just the most recent data points, the system does not need to keep a huge quantity of data in memory; moreover, after data has been consumed, it is no longer necessary. In comparison to offline learning, the model may change on the go to keep up with real-time trends.

If the data is too big to fit in the RAM, we can read it in chunks or one observation at a time. Since we do not see the entire data set, we cannot not know number of unique values in a categorical variable. Therefore, in online learning fashion, an inherent limitation called “absent levels” problem, whose consequences have never been carefully explored in the literature (Au, 2018), might arise for both of these encoding approaches because of the fact that we need to have the same levels of a categorical variable in three sets. In real-life problems, the categorical variable is not static and therefore, through the time, new levels may emerge. In other words, new, previously unseen unique values might be discovered in “unseen data” (test/validation sets) and the encoder does not know how to deal with these values. The transformed training, validation, and test sets must all have the same number of columns in order to be used in any machine learning method (Géron, 2019).

Thus, in this type of learning scheme, one-hot encoding does not fare well in the presence of new and unseen levels, which are encoded in the training set because we need to go over all the data to do so. One possible approach to handle this while using One-hot encoding approach, is to train an explicit “Unknown” level (like “other” or “missing”) based on some prepared training data, where it will contain all 0 values for all the cells in the row. In the validation and testing phases, all new levels are subsequently recognized and mapped to this “Unknown” level. And then, we periodically refresh the model to include the recent appeared levels into this “Unknown” level, which will create collisions. Consequently, one-hot encoding is unsuitable not just for online learning but also for offline versions: if additional (new) categories are added, the whole dataset’s encoding must be recalculated, and thus, the feature vector’s dimension becomes unbounded.

Similar case is also valid for target encoding. For each level of a categorical variable, computing the summary statistics of corresponding values of target variable is more challenging. Additionally, where some new category is found, which are not available in training data, we substitute values of that category with the global mean of the target variable. This works fine as long as we have large amount of training data and a categorical feature with low cardinality. But this fails to work in the other cases.

However, the procedures mentioned above are not elegant at all and can cause a lot of loss of information. For the proposed method, this does not pose a problem because we can dynamically initialize a new key-value pair, where key represent the new category and value is a randomly initialized weight for this new category and then we keep on training.

2.5. The proposed method

So, we introduce a look-up-based approach arranged as key-value pairs, where the categorical levels are the keys and their corresponding float-numbers weights are the values. A hash table provide a constant time lookup and update for a mapping from a key to a value.

A dictionary, which has been created using unique levels of categorical variable, is initialized randomly or from zero. Here, we add an additional bias term to [Equation 2.2](#). Training involves jointly learning a dictionary of weights of levels of categorical variables with high-cardinality and a small set of affine transformations using the concatenation operator. Weight updates will be done using backpropagation algorithm ([Rumelhart, Hinton, & Williams, 1986](#)).

Our proposed approach is low dimensional; thus, it is very efficient in processing time and memory, it can be computed in an online learning setting. Even though for this paper, we opt to utilize it in the input layer, dictionaries are typically architecture-independent and may be moved between different architectures or layers.

2.6. Data

An American direct-response television shopping network serves as the context of this study. It is a network which does broadcasting live shows 24 hours a day and 7 days a week on its own channel and sells exclusive hedonistic products in multiple product categories. The dataset used is obtained from this company, contains 362,235 data points. It consists of marketing and show related information, including gross margin as the dependent variable. [Table 1](#) summarizes the variables in the dataset.

The data set includes features that are both continuous and nominal. We differentiate categorical features into two kinds of nominal attributes: traditional features and features with a high degree of cardinality. The attribute Master ID is indicated as high-cardinality data, and this attribute has more than 100 distinct categories.

Identifier characteristics, such as product identification numbers or personal names, which might contain a high number of categories, are rarely used in statistical modeling ([Perlich & Provost, 2006](#)). Therefore, in this study, we use Master ID variable, which is a unique ten-digit number identifier for every unit in the dataset. In the dataset, there exists 6944 unique IDs, where we are going to use as a categorical variable with high cardinality.

The salespersons variable (i.e., show host), where we use person-specific dummy variables to represent it, carries the name of professional individual who pitches this particular product and there exists 53 different people hosting the shows, in which the product was shown. Show type variable indicates general business unit associated with a show where the product was shown. It is one of the two types of products whose names are not disclosed for confidentiality. Merchandise Department variable describes the features of the product and consists of 24 unique levels. Country of Origin variable represents the country of manufacture and/or production where the product comes from. In the dataset, there are 40 different countries. All the traditional nominal variables are dummy encoded.

Table 1.

Attributes included in the data

Continuous	Traditional Nominal	High-cardinality Nominal
Unit Offer Price	Salesperson	Master ID
Unit Cost	Show Type	
Gross Margin	Merchandise Department	
Duration in Seconds	Country of Origin	
Showing Start Time in Minutes		
Showing End Time in Minute		

Descriptions of variables, unit cost and unit offer price are self-explanatory. Unit cost is the cost and unit offer price is the price of one unit of a particular product being sold. Duration is adjusted display time on-air in seconds for a given presentation of the product. Showing Start Time in Minutes and Showing End Time in Minutes represent the start and end time of the product in minutes.

2.7. Model Architecture

In this work, our main focus will be on generic non-linear feed-forward neural network, where layers are fully-connected to each other and each layer has number of hidden units that are of the same order of magnitude, as this is the most commonly implemented network architecture and fairly easy to train. We have a regression problem where we try to predict gross margin of the product. We highlight that our goal here is not to continuously employ various tricks or fine-tune model parameters in order to evaluate the performance of different machine learning algorithms at prediction. Rather, the major goal of this work is to test and assess the usefulness of the suggested approach in a circumstance when additional tricks are not present.

Since we compare three different encoding schemes based on some factors, we keep exactly the same neural network architecture across all three methods. All the models are trained independently. As previously mentioned, we treat only one categorical variable with high cardinality, i.e., Master ID variable.

We use a neural network architecture with four dense layers, which consist of decreasing number of neurons at each layer, i.e., 1024, 512, 256, 128, respectively. Since this is a regression problem, the output layer has only one neuron. To introduce non-linearity into the system, we focus on the popular Rectified Linear Unit (ReLU) function which can be mathematically shown as $\sigma(x) = \max(x, 0)$ for all the hidden layers, though our results can be extended (at notational cost) to cover other activation functions. Because of its superior gradient propagation and efficiency in calculation, the ReLU activation function is the most commonly used in practical applications (Glorot, Border, & Bengio, 2011). It often achieves better performance. Since this is a regression problem, linear activation function is used in the output layer, where no transform is applied at all.

All the weights in the models were initialized randomly using Glorot (also known as Xavier) Initialization schema in order to prevent gradients from exploding or vanishing (Glorot & Bengio, 2010). The idea is to initialize each weight with a small Gaussian value with zero mean and variance based on the number of input and output units of a particular layer. Biases were typically initialized as 0. Similarly, the dictionary which carries the weights for each of the product IDs has been initialized randomly.

All the models are trained from scratch using the entire training data set to learn the parameters. While training networks, we follow the standard practices (Bengio, 2012). Trainings are performed with one of the adaptive gradient methods, Adam optimizer (Kingma & Ba, 2015), which minimizes Mean Squared Error loss function using a batch size of size 32 which is selected through the preliminary experimentation, and learning rate of 0.0001 in all cases. Since we use Adam optimizer, we do not decay the learning rate. The other parameters were maintained at their default values $\beta_1 = 0.9$, $\beta_2 = 0.999$, $\epsilon = 1 \times e^{-7}$.

Given that the number of epochs for which the algorithms were trained might affect the final results, all models were trained for 200 epochs.

Implementation is done using Python and one of most well-known open-source Deep Learning framework, low-level Tensorflow. All of our experiments run on 4 identical Nvidia GeForce GTX 1080 Ti GPUs, each one has 3584 CuDA cores and 11 GB GDDR5X VRAM memory and Neural Networks were constructed using Google's famous Python library, Tensorflow 1.15.0.

3. Results and Discussion

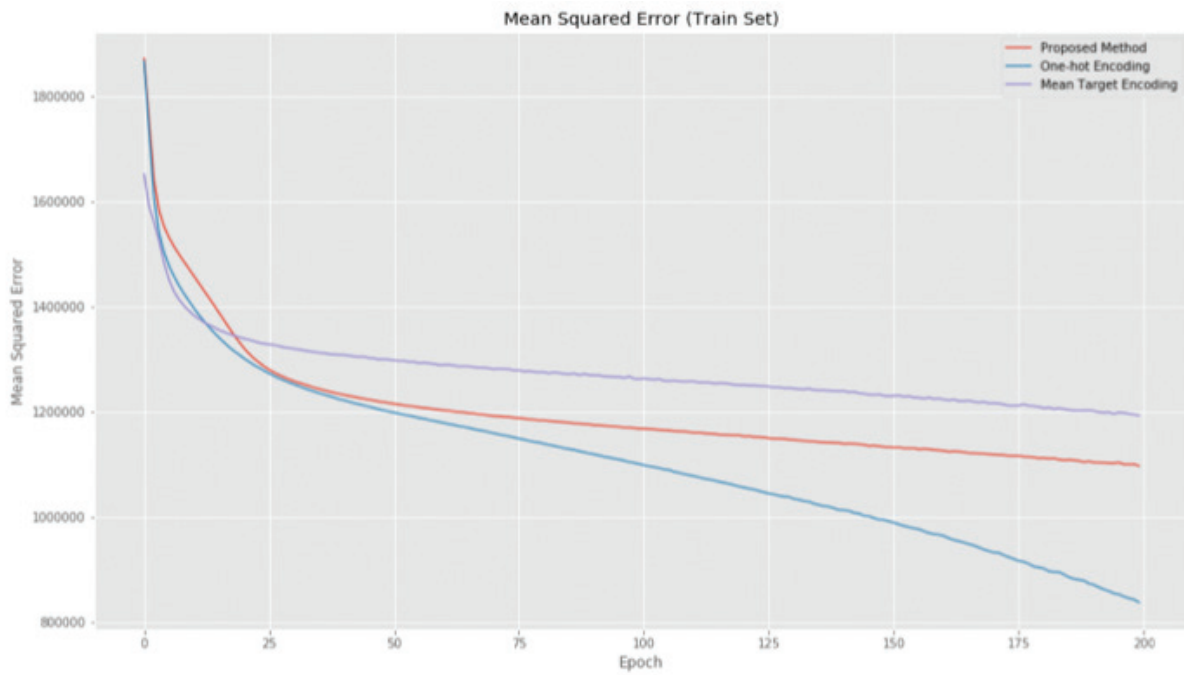
Preprocessing is needed before to applying the various encoding methods to the data in order to make it suitable for analysis. Therefore, we perform normalization on continuous features, and we use dummy encoding on traditional nominal features because of the reasons we mentioned above.

When developing predictive models, it is crucial not to leak any information from the training dataset into the validation set and testing set, which are created to simulate real-world, unseen data because of the generalization being the goal. Data preprocessing (including creation of dummy variables and computing mean values for the levels of categorical features from target variable) needs to be done after splitting the data. Each such preprocessing should be first done on the training set before being combined or concatenated with the validation and test subsets. Therefore, first, we split the data in to a training set and test set with the ratio 9:1. Following that, the remaining portion of training set is split into a training portion (3/4) for training the model and a validation portion (1/4) for identifying the best model with the lowest loss value (Géron, 2019). Since our purpose for this study is to compare proposed method with two existing encoding approaches, we keep the same levels of high-cardinality feature balanced out for each of the sets that have been created, meaning that, we will not be dealing with unseen category problem.

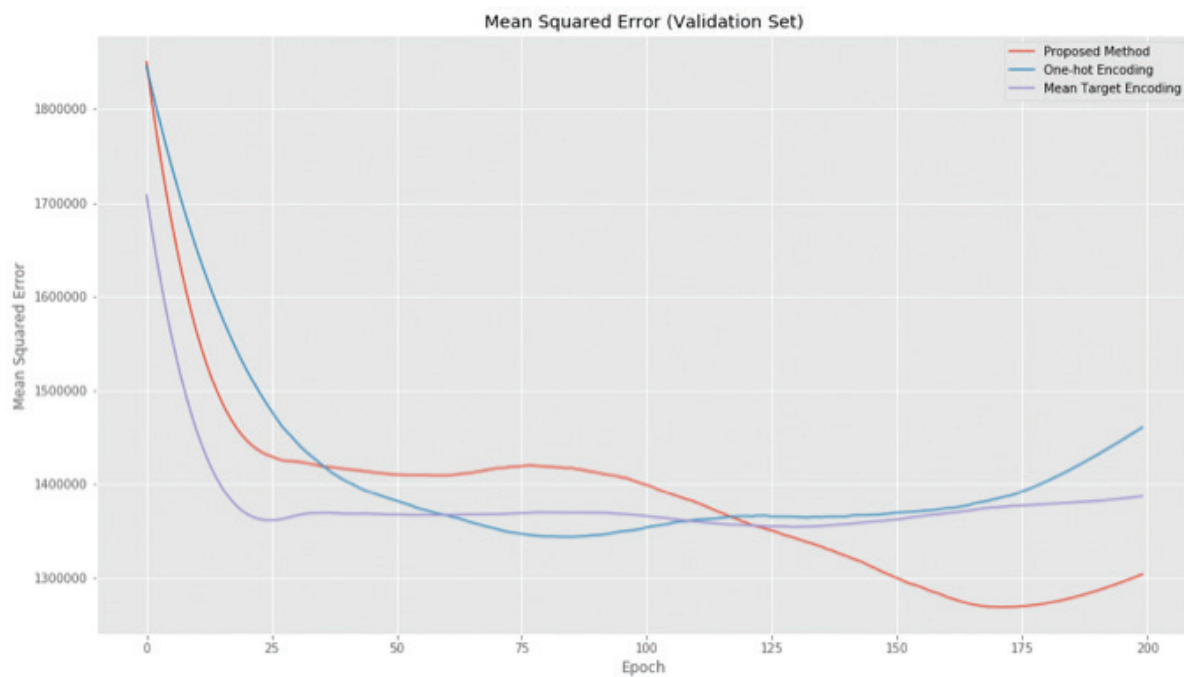
After the preparation of the datasets, we then follow the instructions given in the previous section to run three different neural network models, where the high-cardinality categorical feature, Master ID, has been encoded using three different approaches. Therefore, if we compute the number of neurons in the input layer, we have 7,068 neurons for one-hot encoding, 125 neurons for mean target encoding and 124 neurons for proposed method. The total number of trainable parameters for those models are 7,895,041 and 785,409 and 791,329, respectively.

Now, we can take a closer look at the performance of all the encoding methods. Figure 4 shows the predictive performance of models, in terms of mean squared error, for both training and validation sets. A first observation is that model with mean target encoding under-performs for both training and validation datasets. For model with one-hot encoding approach, the training error goes down sharply. At first, it seems like doing a good job, however, after a point, it starts to overfit the training set and not to generalize well to unseen data. For the proposed technique, the training error slowly decreases and so does validation error. In other words, without memorizing the training set, using this encoding technique, the neural network can learn unknown examples much better. We also track the training time of models, which is composed of two main components: the time required to obtain the data and the time required to process (learn from) the data, as shown in Figure 5. While training, the average time per epoch took roughly 821 seconds (approximately 14 minutes) for one-hot encoding, 289 seconds (approximately 5 minutes) for mean target encoding and 275 seconds (approximately 5 minutes) for proposed method. Overall training time was 45 hours, 16 hours and 15 hours, respectively. We may deduce from the graph that our suggested approach is considerably quicker in terms of training time per epoch and overall.

Based on these findings, we can confidently assert that our suggested approach reduces the human cost of encoding categorical variables with high cardinality, as well as the training time and cost of employing neural networks for applications.



(a) Model performance on training set



(b) Model performance on testing set

Figure 4. Comparing performances of three encoding approaches

4. Conclusion

We have presented a simple but efficient method for dealing with categorical attributes with a high degree of cardinality and compared its predictive performance with two well-known strategies that are used to encode categorical features with a high number of unordered levels. In summary, the empirical analysis shows promising results. In the proposed method, we can create an efficient data representation, without consuming computational resources. The proposed methodology is model agnostic, can be combined with

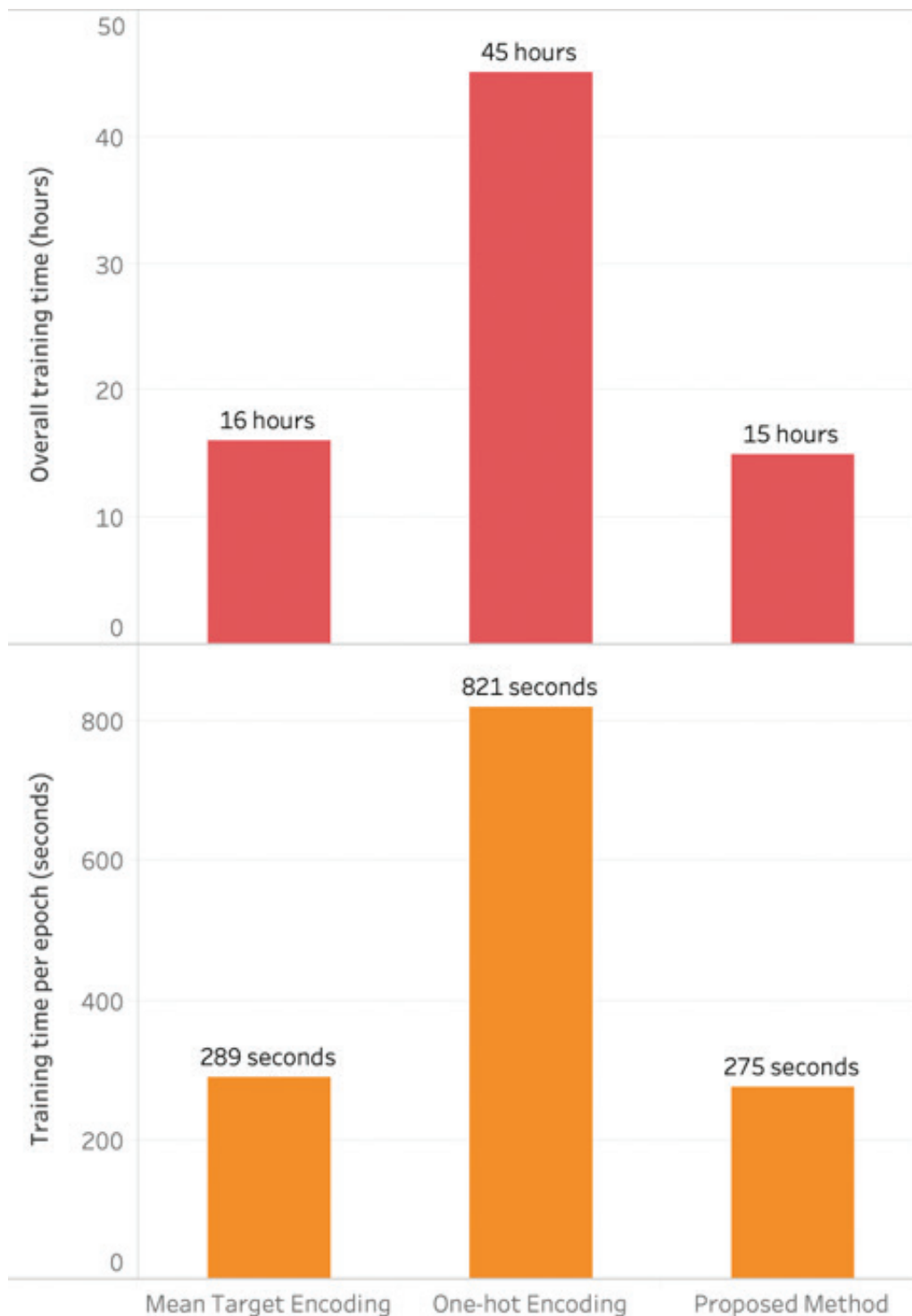


Figure 5. Comparison of training time of encoding methods

any supervised deep learning algorithm, and it may be utilized in online-learning environments, allowing for manageable analysis of extremely big datasets without the need for data cleaning. This article barely scrapes the surface of learning from non-curated tables with high-cardinality categorical features, a topic that is seldom addressed in machine learning. We hope to inspire further research into encoding of categorical features in the context of identifier attributes to be included in any deep neural network model via such a technique which is relatively straightforward to implement because the most of the papers in the scientific literature seems to circle around string attributes. We expect that the benchmark datasets will stimulate further research on this topic.

Acknowledgement

The author would like to thank his PhD advisor, Dr. Michel Ballings, for the all support that he provided.

Author Contributions

Mustafa Murat Arat: Planned the study, designed the paper, performed data analysis, produced the statistical results and outputs, made the visualization and wrote everything

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Au, T. C. (2018). Random Forests, Decision Trees, and Categorical Predictors: The “Absent Levels” Problem. *Journal of Machine Learning Research*, 19, 1-30. Retrieved From: <https://www.jmlr.org/papers/v19>
- Bengio, Y. (2012). Practical Recommendations for Gradient-Based Training of Deep Architectures. In G. Montavon, G. B. Orr, & K. R. Müller (Eds.), *Neural Networks: Tricks of the Trade. Lecture Notes in Computer Science* (Vol. 7700). Berlin, Heidelberg: Springer. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-35289-8_26
- Bengio, Y., Schwenk, H., Senécal, J.-S., Morin, F., & Gauvain, J.-L. (2006). Neural Probabilistic Language Models. In Holmes D.E., Jain L.C. (Eds.), *Innovations in Machine Learning* (Vol. 194, pp. 137-186). Berlin, Heidelberg: Springer. DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-33486-6_6
- Cerda, P., Varoquaux, G., & Kégl, B. (2018). Similarity encoding for learning with dirty categorical variables. *Machine Learning*, 1477-1494. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10994-018-5724-2>
- Cohen, J., Cohen, P., West, S. G., & Aiken, L. S. (2002). *Applied multiple regression/correlation analysis for the behavioral sciences* (3rd ed.). Lawrence Erlbaum Associates Publishers. ISBN: 9780203774441
- Domingos, P. (2012). A few useful things to know about machine learning. *Communications of the ACM*, 55(10), 78-87. DOI: <https://doi.org/10.1145/2347736.2347755>
- Feurer, M., Klein, A., Eggenberger, K., Springenberg, J. T., Blum, M., & Hutter, F. (2019). Auto-sklearn: Efficient and Robust Automated Machine Learning. In F. Hutter, L. Kotthoff, & J. Vanschoren (Eds.), *Automated Machine Learning. The Springer Series on Challenges in Machine Learning*. (pp.113-134). Springer, Cham. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05318-5_6
- Géron, A. (2019). *Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow* (2nd ed.). O’Reilly Media, Inc. ISBN: 9781492032649
- Glorot, X., & Bengio, Y. (2010). Understanding the difficulty of training deep feedforward neural networks. *Proceedings of the Thirteenth International Conference on Artificial Intelligence and Statistics*, 9, 249-256. Retrieved From: <https://proceedings.mlr.press/v9/glorot10a.html>
- Glorot, X., Border, A., & Bengio, Y. (2011). Deep Sparse Rectifier Neural Networks. *Proceedings of the Fourteenth International Conference on Artificial Intelligence and Statistics*, 15, 315-323. Retrieved From: <https://proceedings.mlr.press/v15/glorot11a.html>
- Guo, C., & Berkhahn, F. (2016). Entity Embeddings of Categorical Variables. *arXiv*. Retrieved From: <https://arxiv.org/abs/1604.06737>
- Hand, D. J., & Henley, W. E. (1997). Statistical Classification Methods in Consumer Credit Scoring: A Review. *Journal of the Royal Statistical Society. Series A (Statistics in Society)*, 160(3), 523-541. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1467-985X.1997.00078.x>
- Ke, G., Meng, Q., Finley, T., Wang, T., Chen, W., Ma, W., Liu, T.-Y. (2017). LightGBM: A Highly Efficient Gradient Boosting Decision Tree. *Proceedings of the 31st International Conference on Neural Information Processing*

- Systems*, 3149–3157. Retrieved From: <https://papers.nips.cc/paper/2017/hash/6449f44a102fde848669bdd9eb6b76fa-Abstract.html>
- Kingma, D. P., & Ba, J. (2015). Adam: A Method for Stochastic Optimization. *The Proceedings of 3rd International Conference on Learning Representation*. San Diego, CA, USA. Retrieved From: <https://arxiv.org/abs/1412.6980>
- LeCun, Y., Bengio, Y., & Hinton, G. (2015). Deep learning. *Nature*, 521, 436–444. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature14539>
- Levy, O., & Goldberg, Y. (2014). Neural word embedding as implicit matrix factorization. *Proceedings of the 27th International Conference on Neural Information Processing Systems*, 2177-2185. Retrieved From: <https://papers.nips.cc/paper/2014/hash/feab05aa91085b7a8012516bc3533958-Abstract.html>
- Li, Y., & Yang, T. (2018). Word Embedding for Understanding Natural Language: A Survey. In S. Srinivasan (Ed.), *Guide to Big Data Applications* (pp. 83-104). Springer, Cham. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-53817-4_4
- Micci-Barreca, D. (2001). A preprocessing scheme for high-cardinality categorical attributes in classification and prediction problems. *SIGKDD Explor. Newsl.*, 3(1), 27-32. DOI: <https://doi.org/10.1145/507533.507538>
- Mikolov, T., Chen, K., Corrado, G., & Dean, J. (2013). Efficient Estimation of Word Representations in Vector Space. *Proceedings of 1st International Conference on Learning Representations*. Scottsdale, Arizona, USA. Retrieved From: <https://arxiv.org/abs/1301.3781>
- Mikolov, T., Sutskever, I., Chen, K., Corrado, G., & Dean, J. (2013). Distributed representations of words and phrases and their compositionality. *Proceedings of the 26th International Conference on Neural Information Processing Systems*, 3111-3119. Retrieved From: <https://papers.nips.cc/paper/2013/hash/9aa42b31882ec039965f3c4923ce901b-Abstract.html>
- Mnih, A., & Kavukcuoglu, K. (2013). Learning word embeddings efficiently with noise-contrastive estimation. *Proceedings of the 26th International Conference on Neural Information Processing Systems*, 2265-2273. Retrieved From: <https://proceedings.neurips.cc/paper/2013/hash/db2b4182156b2f1f817860ac9f409ad7-Abstract.html>
- Moeyersoms, J., & Martens, D. (2015). Including high-cardinality attributes in predictive models: A case study in churn prediction in the energy sector. *Decision Support Systems*, 72, 72-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dss.2015.02.007>
- Pennington, J., Socher, R., & Manning, C. (2014). GloVe: Global Vectors for Word Representation. *Proceedings of the 2014 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing*, 1532-1543. DOI: <https://doi.org/10.3115/v1/D14-1162>
- Perlich, C., & Provost, F. (2006). Distribution-based aggregation for relational learning with identifier attributes. *Machine Learning*, 62(1), 65-105. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10994-006-6064-1>
- Prokhorenkova, L., Gusev, G., Vorobev, A., Dorogush, A. V., & Gulin, A. (2018). CatBoost: unbiased boosting with categorical features. *Proceedings of the 32nd International Conference on Neural Information Processing Systems*, 6639–6649. Retrieved From: <https://arxiv.org/abs/1706.09516>
- Rahm, E., & Do, H.-H. (2000). Data Cleaning: Problems and Current Approaches. *IEEE Data Engineering Bulletin*, 23, 3-13. Retrieved From: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.98.8661>
- Rudolph, M., Ruiz, F. J., Mandt, S., & Blei, D. M. (2016). Exponential family embeddings. *Proceedings of the 30th International Conference on Neural Information Processing Systems*, 478-486. Retrieved From: <https://papers.nips.cc/paper/2016/hash/06138bc5af6023646ede0e1f7c1eac75-Abstract.html>
- Rumelhart, D., Hinton, G. & Williams, R. (1986) Learning representations by back-propagating errors. *Nature*, 323, 533-536. DOI: <https://doi.org/10.1038/323533a0>
- Russell, S., & Norvig, P. (2020). *Artificial Intelligence: A Modern Approach* (4th Edition ed.). Pearson. ISBN: 0134610997
- Suits, D. B. (1957). Use of Dummy Variables in Regression Equations. *Journal of the American Statistical Association*, 52(280), 548-551. DOI: <https://doi.org/10.2307/2281705>

- Thomas, J., Coors, S., & Bischl, B. (2018). Automatic Gradient Boosting. *ArXiv*. Retrieved From: <https://arxiv.org/abs/1807.03873>
- Thornton, C., Hutter, F., Hoos, H. H., & Leyton-Brown, K. (2013). Auto-WEKA: combined selection and hyperparameter optimization of classification algorithms. *Proceedings of the 19th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining*, 847–855. DOI: <https://doi.org/10.1145/2487575.2487629>
- Weinberger, K., Dasgupta, A., Langford, J., Smola, A., & Attenberg, J. (2009). Feature hashing for large scale multitask learning. *Proceedings of the 26th Annual International Conference on Machine Learning*, 1113–1120. DOI: <https://doi.org/10.1145/1553374.1553516>
- Xu, W., Evans, D., & Qi, Y. (2018). Feature Squeezing: Detecting Adversarial Examples in Deep Neural Networks. *Proceedings of 2018 Network and Distributed System Security Symposium*. Retrieved From: <https://arxiv.org/abs/1704.01155>
- Yin, Z., & Shen, Y. (2018). On the dimensionality of word embedding. *Proceedings of the 32nd International Conference on Neural Information Processing Systems*, 895-906. Retrieved From: <https://arxiv.org/abs/1812.04224>



Orbital Period Changes of Selected Two Semi-Detached Binaries

Muhammed Faruk Yıldırım^{1,2*}

¹Çanakkale Onsekiz Mart University, Astrophysics Research Center and Ulupınar Observatory, 17020, Çanakkale, Türkiye.

²Çanakkale Onsekiz Mart University, Department of Electricity and Energy, Çan Vocational School, 17400, Çanakkale, Türkiye.

Article History

Received: 13.11.2021

Accepted: 03.01.2022

Published: 10.06.2022


Research Article

Abstract – Since the data obtained from satellite data are very sensitive, the minima times of the target systems have obtained from Kepler (K2) and TESS observations. A total of 14 minima times were obtained from Kepler (K2) data for the AF Gem system and 11 minima times in two different sectors from the TESS data for the RY Gem system. In this study, orbital period behaviours of semi-detached binaries (SDBs) AF Gem and RY Gem systems have investigated, together with minima times obtained from literature and satellite data. It has been observed that the orbital periods of AF Gem and RY Gem decrease. The period change rates of AF Gem and RY Gem systems are determined as $dP/dt = -4.1 \times 10^{-8}$ and $dP/dt = -6.5 \times 10^{-6}$ day/yr. The magnetic activity of the systems' cooler components may be the cause of the periods' decrease, and so the mass loss rates of the systems have been estimated. For AF Gem and RY Gem, mass loss rate was found to be $-4.4 \times 10^{-8} M_{\odot}/yr$ and $-8.2 \times 10^{-7} M_{\odot}/yr$, respectively. In the O-C graph of AF Gem, sinusoidal changes also exist. A tertiary body around the eclipsing pair can be used to depict a sinusoidal variation caused by a light time effect (LITE). The minimum mass of a possible third star in the vicinity of AF Gem has been determined to be $0.24 M_{\odot}$.

Keywords – AF Gem, O-C analysis, Orbital period changes, RY Gem, Semi-detached binaries (SDBs).

1. Introduction

Kopal (1959), divided the eclipsing binaries into three subclasses according to the Roche classification as detached, semi-detached and contact stage. Classical Algol binaries are generally in the class of close binaries systems and they are semi-detached structure. One of the components of such systems has filled the Roche lobe while the other has not. The component with more mass and not filling the Roche lobe is usually of the B-A spectral type. The component with less mass and filling the Roche lobe is of the F-K spectral type giant or sub-giant class. In such systems, the less component that filled the Roche lobe transfers mass to the other component. If there is the mass transfer between components (from less component to other component), the period of the system will show increasing parabolic change. However, mass loss from the system will cause to decrease the period of the system. Some semi-detached systems also provide evidence of magnetic activity (e.g Retter et al. 2005, Soydugan et al. 2007). The analysis made by subtracting the calculated time from the observed time is the O-C analysis, and this method is the most widely used method to examine the orbital period change. It is important to study orbital period variation because it contains information about the evolution of stars. For this reason, an important study on the orbital period changes of such systems has made by Erdem and Öztürk (2014), and the mass loss rates of some systems have estimated. In this study, the orbital period changes of the selected semi-detached AF Gem and RY Gem systems have investigated. The orbital period analysis study of these two semi-detached systems is included in the literature, but this study supports the studies in the literature by calculating the minima times from the satellite data. Since the periods of the systems are relatively long (especially the RY Gem system), the minima times calculated from the satellite data make a significant contribution to the literature, and this is also very important for the O-C analysis.

¹  mf.yildirim@hotmail.com

*Corresponding Author

The eclipsing binary system AF Geminorum (GSC 01343-02855, TYC 1343-2855-1, Gaia DR2 3378297756072107392, $V=10^m.82$) is a semidetached classical Algol. Photographic light curve has published by [Guthnick and Prager \(1928\)](#) and light curve analysis has done by [Gaposchkin \(1932\)](#). The first photoelectric light curve (in *UBV* filters) was acquired by [Chambliss \(1982\)](#). The radial velocity curve and its analysis has made by [Maxted and Hilditch \(1995\)](#) and the mass ratio of the AF Gem has determined as $q = 0.342$ and the components' spectral type has also been found as B9.5V + G0IV in the same study. Light curve in *BVRI* filters of the AF Gem system has obtained by [Yuhás et al. \(2013\)](#). The existence of a possible third object in the system and the decrease of the period have suggested by [Yuhás et al. \(2013\)](#). The orbital period analysis of AF Geminorum has made by [Yang et al. \(2014\)](#) and [Tvardovskyi \(2019\)](#). In both studies, it was seen that both the period decreased and there was a cyclical change.

Semi-detached RY Gem (GSC 01347-00922, TYC 1347-922-1, Gaia DR2 3168597794613114240, $V=8^m.68$) was discovered by [Huang and Struve \(1956\)](#). Photoelectric light measurement in *UBV* filters of the RY Gem system has obtained by [Kalv \(1980\)](#). A detailed photoelectric study in *UBV* filters was carried out by [Hall et al. \(1981\)](#). In the same study, it was reported that the second component of the RY Gem was cold and a semi-detached system filling the Roche lobe. Some of the most fundamental physical parameters of the RY Gem system, such as mass, radius, have reported by [Sarma and Vivekananda \(1997\)](#). It has also stated in the same study that the spectral type of the system is A2V+K0-3IV-V. The orbital period analysis of the system has carried out by [Pustyl'nik et al. \(2005\)](#) and [Erdem and Öztürk \(2014\)](#). Both studies have reported that the period of the system decreased. The orbital period decrease rate of the RY Gem system was reported by [Erdem and Öztürk \(2014\)](#) as -0.58 s/yr.

2. Materials and Methods

Minima times are of great importance for orbital period analysis. Therefore minima times have calculated from *Kepler* and *TESS* satellite data for the AF Gem and RY Gem systems. Observations of the AF Gem system have started in March 2014 by *Kepler* (K2) and continued until May 2014. Observations of the RY Gem system have started in January 2019 by *TESS* and continued in sector 7 until February 2019. And at the same time, observations of the RY Gem system have started by *TESS* in December 2020 and continued in sector 33 until January 2021. For the systems, the data received from the satellites have converted to normalized flux and light curves have created. The graph of light curves of AF Gem and RY Gem systems converted to normalized flux and plotted according to phase is given in [Figure 1](#). The light curves have ordered by time and the minima times have calculated by dividing them into individual days. The minima times obtained from *Kepler* (K2) and *TESS* data have obtained by the Kwee van Woerden method ([Kwee and van Woerden, 1956](#)). The minima times obtained from the observations, along with their errors, are given in [Table 1](#). The minima times calculated from *Kepler* (K2) data for the AF Gem have determined with an error in the range of 25 seconds to 430 seconds. For RY Gem, the minima times calculated from the data received from the *TESS* satellite in different years (2019, 2020-2021) have determined with error range of 8 seconds to 80 seconds. Information about the minima times of the systems collected from the literature and obtained from the satellite data is given in [Table 2](#). This table has given the numbers of visual (v), photographic (pg), photoelectric (pe) and CCD data, as well as the first (Min I) and second minima (Min II) eclipse times.

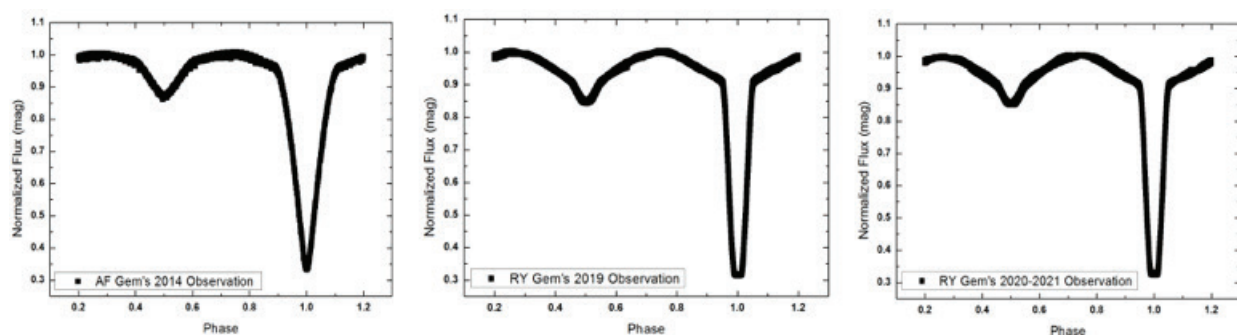


Figure 1. Graphs from left to right, AF Gem's *Kepler* (K2) 2014 observation, RY Gem's *TESS* 2019, 2020-2021 observations are shown (light curves have normalized to 1 and plotted between 0.2 and 1.2 phases).

To investigate the period variations of binary systems, the system's previously observed the $O-C$ graph created with the minima times is use. Here, O (Observed); minima times previously observed and C (Calculated); represents the calculated minima times. The $O-C$ graph is obtained when the difference between these two times is plotted versus the E (Epoch) values. The orbital period analysis of the selected systems were made with the help of the codes under MATLAB written by [Zasche et al. \(2009\)](#). The parabolic period changes of the systems are calculated by using the weighted least squares method using the MATLAB code written by [Zasche et al. \(2009\)](#). Since there is a cyclical change in the $O-C$ diagrams, the light time effect (LITE) analysis was also performed using the same MATLAB code. Using the light elements of the system, the minima at any given time is given by [Equation \(2.1\)](#).

$$C = T = T_0 + E.P \quad (2.1)$$

In the [Equation \(2.1\)](#), T_0 is an initial minima time observed previously, E the epoch number and P (days) of the binary system represents the orbital period.

There are four reasons why the orbital period of a system can change. These are mass exchange between stars or loss of mass from the system, the period due to magnetic activity may change, possible presence of a third object and axis rotation. [Equation \(2.2\)](#) is used if the period of systems is increasing or decreasing.

$$\text{Min } I = T_0 + E.P + Q.E^2 \quad (2.2)$$

Q is the coefficient of the parabolic term (other terms are defined in [Equation \(2.1\)](#)). [Equation \(2.3\)](#) is used to calculate the period change rates.

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{2.Q}{P} \quad (2.3)$$

The unit obtained in [Equation 2.3](#) used for the orbital period change is in days/day and then converted to desired unit type.

Light-time effect (LITE), sinusoidal on the $O-C$ graph it is seen in the form of curve and this situation has equated by [Irwin \(1959\)](#) ([Equation \(2.4\)](#)).

$$\Delta t = \frac{a_{12} \sin i'}{c} \left\{ \frac{1-e'^2}{1+e' \cos v'} \sin(v'+w') + e' \cos w' \right\} \quad (2.4)$$

Δt is time delay. a_{12} is the semi-major axis. i' is inclination. e' is eccentricity. v' is true anomaly of the position of the binary system's mass center of orbit. w' is the longitude of the periastron of the orbit of the eclipsing binary around the third component.

Table 1

Minima times obtained from Kepler (K2) and TESS data for AF Gem and RY Gem.

System	Minima Times (HJD+2400000)	Errors	Type (MinI/MinII)	Mission
AF Gem	56769.4373	0.0038	II	Kepler(K2)
AF Gem	56770.6822	0.0010	II	Kepler(K2)
AF Gem	56771.3026	0.0012	I	Kepler(K2)
AF Gem	56779.3855	0.0010	II	Kepler(K2)
AF Gem	56781.2502	0.0003	I	Kepler(K2)
AF Gem	56785.6032	0.0031	II	Kepler(K2)
AF Gem	56786.2255	0.0021	I	Kepler(K2)
AF Gem	56786.8423	0.0016	II	Kepler(K2)
AF Gem	56791.1984	0.0051	I	Kepler(K2)
AF Gem	56791.8208	0.0020	II	Kepler(K2)
AF Gem	56801.1459	0.0035	I	Kepler(K2)
AF Gem	56801.7705	0.0020	II	Kepler(K2)
AF Gem	56803.6341	0.0041	I	Kepler(K2)
AF Gem	56804.2557	0.0012	II	Kepler(K2)
RY Gem	58496.2229	0.0004	II	TESS
RY Gem	58500.9155	0.0004	I	TESS
RY Gem	58505.5314	0.0003	II	TESS
RY Gem	58510.1893	0.0001	I	TESS
RY Gem	58514.8497	0.0005	II	TESS
RY Gem	59203.0809	0.0004	II	TESS
RY Gem	59207.7174	0.0001	I	TESS
RY Gem	59212.3727	0.0005	II	TESS
RY Gem	59217.0180	0.0001	I	TESS
RY Gem	59221.6526	0.0009	II	TESS
RY Gem	59226.3183	0.0001	I	TESS

Table 2

Statistical information about the minima times of the semi-detached systems (AF Gem and RY Gem) selected for analysis.

System	Data Range (year)	Vis.	Pg.	Pe./ CCD	Kepler(K2) /TESS	Type Min I/ Min II	The total number of data
AF Gem	~120	164	17	2/79	14	264/12	276
RY Gem	~120	20	5	17/5	11	52/6	58

A second way for cyclical changes in *O-C* graphs is described by [Applegate \(1992\)](#). In this mechanism of Applegate, oscillations in orbit are suggests that is the result of magnetic activity in one or both components. *O-C* changes because of magnetic cycle are cyclical and can be described by [Equation \(2.5\)](#).

$$\text{Min } I = T_0 + E.P + A_{mod} \sin \left[\frac{2\pi}{P} (E - T_s) \right] \quad (2.5)$$

A_{mod} is the amplitude. P_{mod} is period. T_s is minimum moment of the cyclic change. Data information used in *O-C* analysis of the systems studied is given in [Table 2](#). The *O-C* gateway ([Paschke and Brat, 2006](#)) provided the majority of the data used in the investigation. Some basic physical parameters used in *O-C* analysis of target systems are given in [Table 3](#).

Table 3

Basic physical parameters of systems used in analysis.

Parameters	AF Gem	RY Gem	Ref.
Spectral type	B9.5V+G0 III-IV5	A2V+K0-3 IV-V12	1,2
P (day)	1.24350021918	9.30068918	3
T_0 (HJD+2400000)	27162.319418	39732.615818	3
M_1 - M_2 (M_\odot)	3.37-1.155	2.04-0.3912	1,2
R_1 - R_2 (R_\odot)	2.61-2.325	2.38-6.1912	1,2

References: 1: [Maxted and Hilditch \(1995\)](#), 2: [Sarma and Vivekananda \(1997\)](#), 3: [Kreiner \(2004\)](#)

3. Results and Discussion

In this study, 14 and 11 minima times have obtained for AF Gem and RY Gem systems from *Kepler* and *TESS* satellite data, respectively. The orbital period analysis study of the systems has carried out with the minima times collected from the literature and the ones obtained from the satellite data. The orbital period study of the AF Gem eclipsing binary has performed with minima times of 276 and a data spanning over approximately 120 years. The period of the AF Gem is decreasing and cyclical change is also observed (see [Figure 2](#) and [Figure 3](#)). While [Yang et al. \(2014\)](#) found the period decrease rate of the system as $-5.59 (\pm 0.39) 10^{-8}$ d/yr, it has been found as -4.1×10^{-8} d/yr in this study. In semi-detached binaries, the second component filled the Roche lobe while the first component did not the Roche lobe, so mass and energy are transferred from the second component to the first component. (e.g [Retter et al. 2005](#), [Soydugan et al. 2007](#)). In this case, the period of the systems increases, but the period of the AF Gem system is decreasing. Therefore, the period decrease reason of the AF Gem system is suggested as the loss of mass from the system and the estimated loss rate is given in [Table 4](#). Cyclical change is explained in two ways. The first of these is explained by the [Applegate \(1992\)](#) mechanism, but the quadrupole moment of the second component was obtained as $1.6 \cdot 10^{50}$ g cm² and this value is not in the range suggested by [Lanza and Rodono \(2002\)](#). Therefore, the possible existence of a third object in the system, which is the second way, has emphasized. The period analysis of the RY Gem system with 58 minima times has performed over a data interval of approximately 120 years. Period of RY Gem is decreasing (see [Figure 4](#)). While [Erdem and Öztürk \(2014\)](#) calculated the period decrease rate of the RY Gem system as -0.58 s/yr, it was calculated as -0.55 s/yr in this study. The reason for the RY Gem system's orbital period decreasing is the same as that of the AF Gem.

Table 4

The parameters that was found from the *O-C* analysis for the AF Gem and RY Gem.

System	AF Gem	RY Gem
T_0 (HJD+2400000)	52501.1265(6)	39732.6410(16)
P_{orb} (day)	1.2434988 (1)	9.3005962 (15)
Q (day)	$-0.7 (1)10^{-10}$	$-823 (42)10^{-10}$
dP/dt (s/cn)	-0.36	-55
dM/dt (mass loss) (M_{\odot}/yr)	-4.410^{-8}	$-8.2 10^{-7}$
A (day)	0.0083(6)	---
$a_{12} \sin i$ (AB)	1.48 (11)	---
e	0.23 (11)	---
ω (deg)	6 (1)	---
T' (HJD+2400000)	55609 (874)	---
P_{12} (yr)	73 (3)	---
$f(m_3)$ (M_{\odot})	0.00061 (1)	---
m_3 (M_{\odot}) (for $i=90^\circ$)	0.24	---

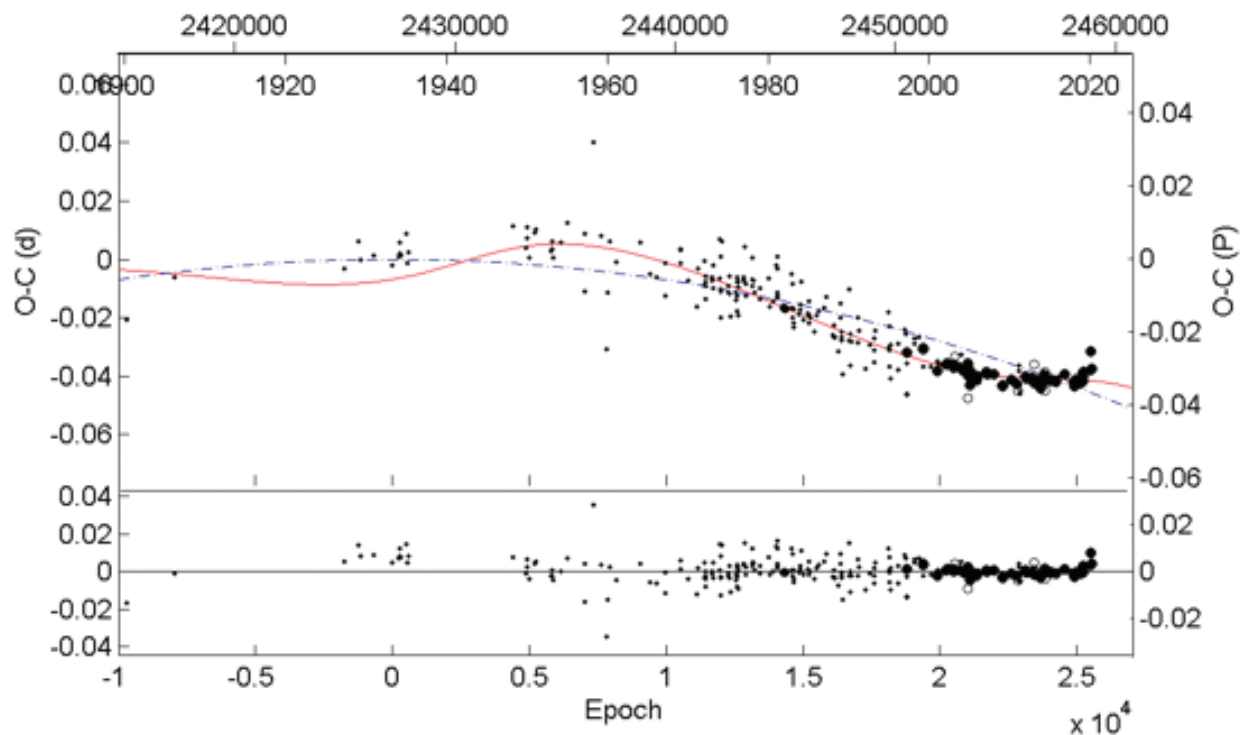


Figure 2. Distribution of AF Gem's *O-C* data and its representation with theoretical curves. The dashed line is parabolic, the continuous one is the theoretical curves calculated using the terms parabolic and LITE together. The bottom panel shows the differences from the continuous theoretical curve.

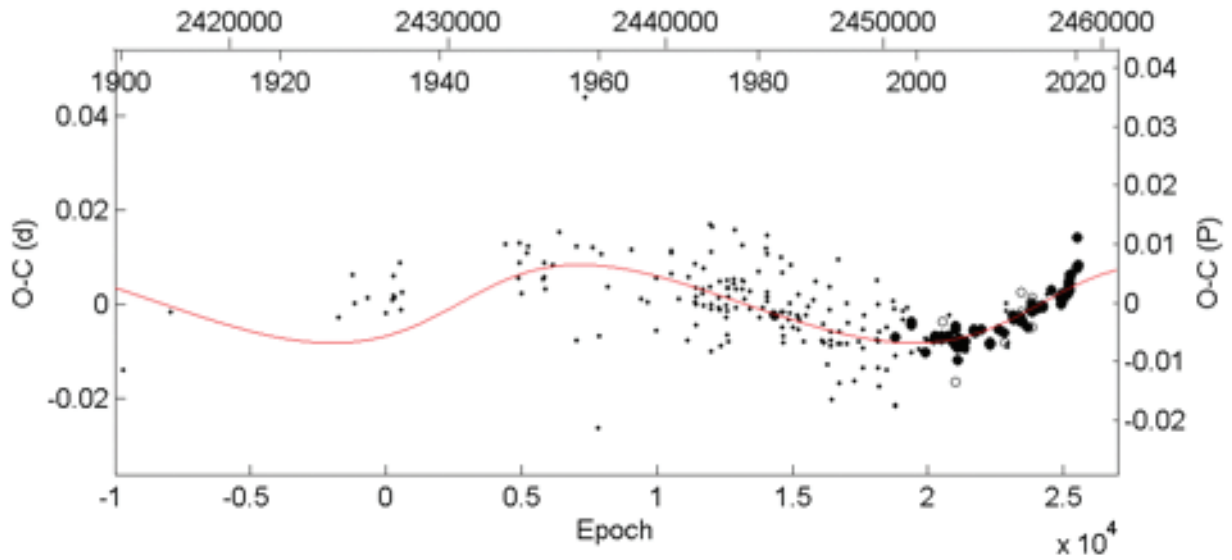


Figure 3. Cyclic change of *O-C* data of AF Gem and its representation by theoretical curve (continuous line) calculated using LITE.

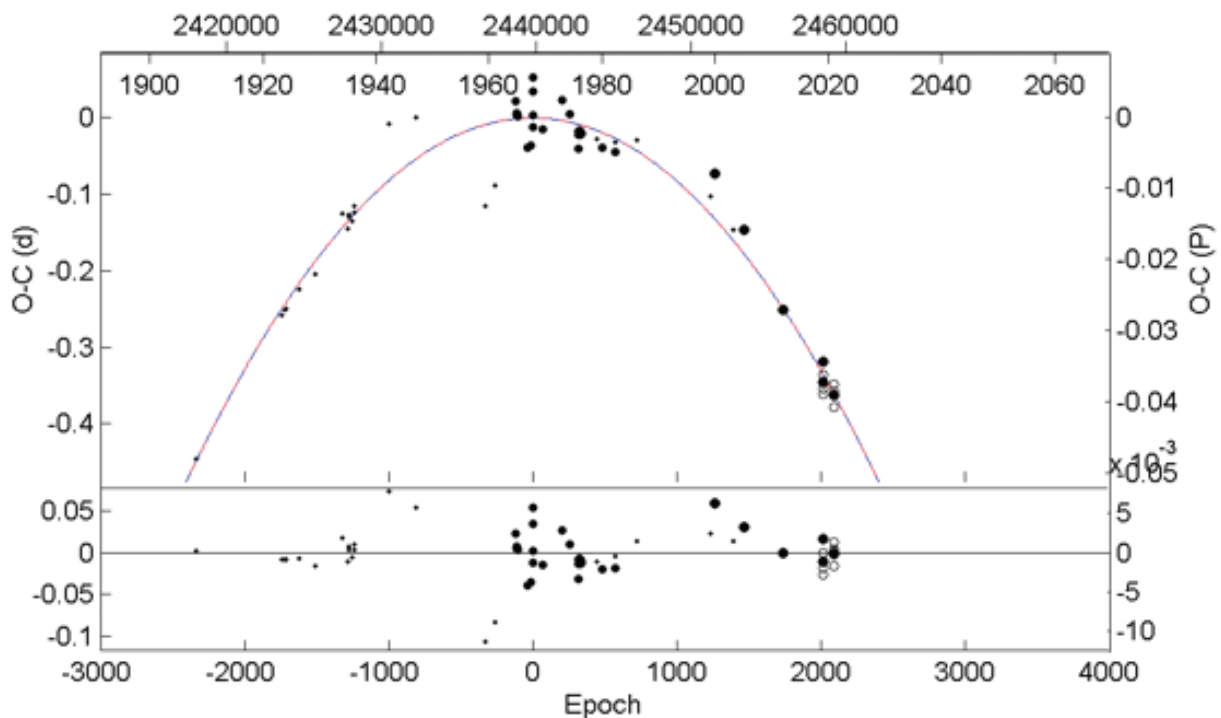


Figure 4. Obtained *O-C* data of RY Gem eclipsing system and the theoretical curve used to represent it and the differences from it (continuous line represents theoretical fit).

4. Conclusion

As a result; this study focused on the orbital period change of semi-detached eclipsing binaries AF Gem and RY Gem. With the analysis made in this study, it makes a significant contribution to the literature in terms of calculating minima times from satellite data and supporting previous *O-C* analysis studies. The orbital periods of the systems are decreasing and the period change rates of AF Gem and RY Gem systems are determined as -0.36 and -55 s/cn. The cause of the sine-like change of AF Gem may be demonstrated

by the presence of a possible third component around the binary system (possible third component causes light-time effect). Around AF Gem, the smallest mass of possible tertiary components was found to be $0.24 M_{\odot}$. For AF Gem and RY Gem, the systems can be better understood by performing *O-C* analysis again with the minima times acquired from the recent observations together with the past minima times. To learn more about the nature of AF Gem and RY Gem, high resolution spectra should be explored.

Acknowledgement

We would like to thank the reviewers for their suggestions. We thank Dr. Faruk SOYDUGAN for her suggestions and contributions. TESS and Kepler (K2) data were used in this study. So thank you to the Kepler (K2) (<https://mast.stsci.edu/portal/Mashup/Clients/Mast/Portal.html>) and TESS (<https://mast.stsci.edu/portal/Mashup/Clients/Mast/Portal.html>) team.

Author Contributions

The entire article was made by Muhammed Faruk YILDIRIM (writing, interpretation, analysis, calculation of minima times...).

References

- Applegate, J. H., 1992. A Mechanism for Orbital Period Modulation in Close Binaries, *Astrophysical Journal*, 385, 621. <https://doi.org/10.1086/170967>
- Chambliss, C. R., 1982. AF GEM: An Eclipsing Triple Star. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 94, 926. <https://doi.org/10.1086/131086>
- Erdem, A. and Öztürk, O., 2014. Non-conservative Mass Transfers in Algols. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 441, 2. <https://doi.org/10.1093/mnras/stu630>
- Gaposchkin, S., 1932. Die Bedeckungsveränderlichen. *Veroff. de Berlin-Babelsberg Sternwarte*, 9, 5. <https://articles.adsabs.harvard.edu/pdf/1932VeBB...9D...1G>
- Guthnick, P. and Prager, R., 1928. Siebzehn neue Veränderliche. *Astronomische Nachrichten*, 233, 35. <https://doi.org/10.1002/asna.19282330303>
- Hall, D. S., Stuhlinger, T. and Wilson, J. W., 1981. UBV Photometry of RY Gem. *IAU Archives of unpublished observations of variable stars file number. 86, 1.* <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1981IAU27..86....1H/abstract>
- Huang, S. S. and Struve, O., 1956. The Radii and Masses of Eclipsing Binary Stars. *Astronomical Journal*, 61, 300. <https://doi.org/10.1086/107349>
- Irwin, J. B., 1959. Standard Light-Time Curves, *Astronomical Journal*, 64, 149. <https://doi.org/10.1086/107913>
- Kalv, P. V. 1980. Investigation of Selected Long Period Eclipsing Binary Stars Based on Photoelectric Observations, Tartu, PhD thesis manuscript (unpublished thesis).
- Kopal, Z., 1959. *Close Binary Stars. The International Astrophysics Series*, London: Chapman & Hall. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1959cbs..book.....K/abstract>
- Kreiner J. M., 2004. Up-to-Date Linear Elements of Eclipsing Binaries. *Acta Astronomica*, 54, 207-210. <https://articles.adsabs.harvard.edu/pdf/2004AcA....54..207K>
- Kwee, K. K. and van Worden, H., 1956. A Method for Computing Accurately the Epoch of Minimum of an Eclipsing Variable. *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, 12: 327-330. <https://articles.adsabs.harvard.edu/pdf/1956BAN....12..327K>

- Lanza, A. F. and Rodono, M., 2002. Gravitational Quadrupole-moment Variations in Active Binaries. *Astronomische Nachrichten*, 323, 424. <https://doi.org/10.1002/1521-3994>
- Maxted, P. F. L. and Hilditch, R. W., 1995. The Absolute Parameters of the Algol-type Binary Star AF Geminorum. *Astronomy and Astrophysics*, 301, 149. <https://articles.adsabs.harvard.edu/pdf/1995A%26A...301..149M>
- Paschke, A. and Brat, L., 2006. *O-C Gateway*, a Collection of Minima Timings. *Open European Journal on Variable Stars*, 23, 13. <http://var.astro.cz/oejv/oejv.php?oejv=23>
- Pustyl'nik, I., Kalv, P., Aas, T., Harvig, V. and Mars, M., 2005. Light-Time Effect in Selected Semi-detached and Contact Binaries with Observable Third Components. *Astronomical Society of the Pacific*, 335, 321. <https://articles.adsabs.harvard.edu/pdf/2005ASPC..335..321P>
- Retter, A., Richards, M. T. and Wu, K., 2005. Evidence for Superhumps in the Radio Light Curve of Algol and a New Model for Magnetic Activity in Algol Systems. *The Astrophysical Journal*, 621, 417-424. <https://doi.org/10.1086/426667>
- Soydugan, F., Frasca, A., Soydugan, E., Catalano, S., Demircan, O. and Ibanoglu, C., 2007. A Spectroscopic Study of the Algol-type Binaries S Equulei and KO Aquilae: Absolute Parameters and Mass Transfer. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 379, 1533-1545. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2007.12065.x>
- Sarma, M. B. K. and Vivekananda R. P., 1997. TRY Geminorum - Revised Elements. *The Astronomical Journal*, 114, 800. <https://doi.org/10.1086/118512>
- Tvardovskyi, D., 2019. Third Components with Elliptical Orbits in the Eclipsing Binaries: AB Cas, AF Gem, AR Boo, BF Vir and CL Aur. eprint arXiv:1911.12415. <https://arxiv.org/pdf/1911.12415.pdf>
- Yang, Y. G., Yang, Y. and Li, S. Z., 2014. Photometric Properties for Selected Algol-type Binaries. VIII. The Triple Systems DI Peg and AF Gem Revisited. *The Astronomical Journal*, 147, 6. <https://doi.org/10.1088/0004-6256/147/6/145>
- Yuhas, B. J., Reed, P. A. and Chambliss, C. R., 2013. First CCD Photometry of the Interacting Binary AF Geminorum: Evidence for a Gravitationally Bound Third Object? *Bulletin of the American Astronomical Society*, 45, 8. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013giec.conf10103Y/abstract>
- Zasche, P., Liakos, A., Niarchos P., Wolf, M., Manimanis V., Gazeas K., 2009. Period changes in six contact binaries: WZ And, V803 Aql, DF Hya, PY Lyr, FZ Ori, and AH Tau. *New Astronomy* 14: 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.newast.2008.06.002>



Balıkesir Şehir Merkezinde Hava Kirliliği Seviyelerinin Zamansal ve Mekansal Analizleri

İhsan Çıldır^{1*}, Atilla Mutlu¹

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye

Makale Tarihçesi

Gönderim: 11.06.2021

Kabul: 19.11.2021

Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışmada, Güney Marmara bölgesinde bulunan Balıkesir şehir merkezinde meteorolojik faktörlerin etkisinde partikül madde (PM₁₀) ve kükürt dioksit (SO₂) konsantrasyonlarının zamansal ve mekansal analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada, mevcut meteorolojik koşullar ve hava kirlenmelerinin seviyeleri istatistiksel olarak incelenmiştir. Çalışmada, hava kirlenmelerini ve meteorolojik parametreler (sıcaklık, rüzgar hızı, nem, basınç ve karışım yüksekliği (sabah – öğlen)) arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla yapılan analizlerde özellikle sonbaharın sonlarında ve kış aylarında pik yaptığı tespit edilmiştir. Balıkesir şehir merkezinde, PM₁₀ ve SO₂ seviyelerindeki değişimler ile ilgili en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan meteorolojik parametreler sırasıyla, rüzgar hızı (r=-0,45) ve sıcaklık (r=-0,53) olarak tespit edilmiştir. PM₁₀ değişimini açıklayabilmek için yapılan regresyon analizinde, nem(rh) ve karışım yüksekliği (sabah) verilerinin modelde etkilerinin olmadığı görülmüştür (pnem=0,60 > 0,05 ve pKar. Yük. Sab.=0,34 > 0,05). Yine, SO₂ tahmini için oluşturulan regresyon modelinde ise sadece karışım yüksekliği (öğlen) verilerinin modelde etkisinin olmadığı görülmüştür (pKar. Yük. Ög.=0,65 > 0,05).

PM₁₀ için ölçüm değeri 100 µg/m³'ten büyük olan, 2017-2019 yılları arasında toplam 4 farklı dönemden oluşan epizot dönem tespit edilmiştir. Korelasyon analizi sonuçlarına göre birinci dönemdeki PM₁₀ değerleri ile karışım yüksekliği (öğlen) değerleri ile aralarında pozitif yönde r=0,58 değerinde korelasyon tespit edilmiştir. Diğer dönemlerde ise PM₁₀ seviyelerindeki değişimlerin karışım yüksekliği (sabah-öğlen) değerleri ile istatistiksel olarak önemli düzeyde ilişki saptanmamıştır.

Anahtar Kelimeler – Epizot 1, Hava Kirliliği 2, HYSPLIT 3, Korelasyon 4, Meteoroloji 5

Temporal and Spatial Analyses of Air Pollution Levels in Downtown Balıkesir

¹Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Balıkesir University, Balıkesir, Türkiye

Article History

Received: 11.06.2021

Accepted: 19.11.2021

Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – In this study, temporal and spatial analyses of particulate matter (PM₁₀) and sulfur dioxide (SO₂) concentrations under the influence of meteorological factors were performed in Balıkesir that is located in the Southern Marmara region. In this study, long term meteorological conditions and levels of air pollutants were investigated statistically. Analysis results indicated that the correlation between air pollutants and meteorological parameters (temperature, wind speed, humidity, pressure and mixing heights) had peaks especially in the late autumn and in the winter. In downtown Balıkesir, the meteorological parameters with the highest correlation coefficients related to the changes in PM₁₀ and SO₂ levels were determined as wind speed (r=-0.45) and temperature (r=-0.53), respectively. In the regression analysis performed to explain the PM₁₀ change, it was observed that the humidity (rh) and the mixing height (morning) data had no effect on the model (phumidity=0,60 > 0,05 and pMix.Heiht-Morning=0,34 > 0,05). Moreover, in the regression model created for SO₂ estimation, only the mixing height (noon) data was found to have no effect on the model (pMix.Heiht-Noon =0,65 > 0,05). Episode periods with PM₁₀ levels above 100 µg/m³ and consisting of a total of 4 different periods were determined between 2017 and 2019. According to the results of the correlation analysis, a positive correlation (r=0.58) was found between the PM₁₀ and the mixing height (noon) in the first period. In other periods, there was no statistically significant correlation between the changes in PM₁₀ and the mixing height (morning-noon) levels.

Keywords – Air pollution 1, Correlations 2, Episode 3, HYSPLIT 4, Meteorology 5

¹ ihsan.cildir199720@gmail.com

² amutlu@balikesir.edu.tr

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Hava kirliliği, canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen atmosferin genel bileşiminde bulunan veya bulunmayan maddelerin, normalin üzerinde miktarda ve sürede atmosferde bulunması sonucu oluşmaktadır. Hava kirliliğine neden olan kirleticiler kaynak bakımından ikiye ayrılır bunlar: Doğal kaynaklı kirleticiler ve insan kaynaklı (antropojenik) kirleticilerdir. Doğal kaynaklı kirleticiler, insan kaynaklı kirleticilere oranla atmosferde daha yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir fakat havaya karışırken atmosferde kalma süreleri bakımından süreklilik göstermezler. İnsan kaynaklı kirleticiler ise, doğal kaynaklı kirleticilere göre atmosferde düşük veya zaman zaman yüksek konsantrasyonlarda bulunmakla birlikte etki bakımından süreklidirler. Doğal kaynaklı kirleticiler zaman içerisinde atmosfer tarafından kontrol edilebilirler fakat insan kaynaklı kirleticiler sürekli olduklarından zaman zaman kontrol dışına çıktıkları görülmektedir (Mutlu, 2019). Üretim faaliyetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan kirleticiler atmosferdeki hava ile karışarak havanın kalitesini bozarak kirlenmesine yol açtığı bilinmektedir. Kirlenen hava daha sonrasında yeryüzündeki canlılara ve yapılara temas ederek olumsuz yönde etkiler meydana getirmektedir (Akyürek vd., 2013).

Hava kirliliği günümüzde toplum sağlığını tehdit eden çevresel faktörlerin en başında yer almaktadır (WHO, 2016). Meteorolojik, topoğrafik özellikler ve kentleşme hava kirleticilerinin atmosferdeki dağılımına, depolanmasına ve kimyasal yönden dönüşüm süreçlerine etki eden önemli faktörlerdir. Her bir hava kirleticisinin etki süresi, konsantrasyonu ve diğer karakteristiklerine bağlı olarak insan sağlığı üzerinde etkileri olmaktadır. WHO verilerine göre 2016 yılında dünyada yaklaşık 4,2 milyon ölümün, dış ortam hava kirliliğine bağlı olduğu belirtilmektedir. Ayrıca bu ölümlerin yaklaşık olarak %91'ini oluşturan düşük ve sınırlı gelire sahip ülkelerin (Güney Doğu Asya ve Batı Pasifik bölgeleri) her birinde yaklaşık olarak 1,3 milyon ölümün ana sebebi dış ortam hava kirliliği olduğu belirtilmektedir (WHO, 2018).

Ülkemizde hava kirliliğiyle ilgili ilk çalışmaların başkent Ankara'da 1960'lı yıllarda başladığı bilinmektedir. Ülkemiz genelinde diğer bölgelerde de yaşanan hava kirliliği sorunları nedeniyle bu alandaki çalışmaların genişlemesine yol açmıştır (Tuncel, 2013). Konuyla ilgili daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle kış aylarda meteorolojik şartların baskın olduğu dönemlerde partikül madde (PM₁₀) ve kükürt dioksit (SO₂) seviyelerinin yükseliş yönünde bir eğilime sahip oldukları tespit edilmiştir (Başar vd., 2005; İbrahimova, 2013; Tecer, 2013). Dış ortam PM₁₀ ve SO₂ kirletici seviyelerindeki artışlar, solunumla akciğerlere alınan havanın normal bir şekilde dışarı verilememesi şeklinde semptomları olan ve kronik rahatsızlık olarak değerlendirilen KOAH (Kronik obstrüktif akciğer hastalığı), ayrıca üst solunum yolu enfeksiyonu, bronşit ve astım gibi birçok kronik hastalıkların halk sağlığı açısından risk oluşturmasına ve bu hastalıklardan hastanelere yapılan başvuruların özellikle yüksek kirlilik günlerinde artış eğiliminde olduğu tespit edilmiştir (Menteşe, 2011; Saygın, 2019; Çıldır, 2021).

Günümüzde hava kirletici seviyelerinin yorumlanmasında sadece sabit veya mobil hava kalitesi ölçüm istasyonlarından ölçmek yeterli olmamaktadır. Aynı zamanda ölçülen hava kirleticileri ile birlikte çalışma alanına ait meteorolojik faktörlerin, çalışma alanına etkisi olan bölgesel ve kıtasal kirletici taşınımının zaman ve mekan parametrelerine bağlı olarak yeniden yorumlanması önem arz etmektedir. Bu hususlar göz önüne alındığında, yapılan bu çalışmada, sanayi faaliyetleri ve nüfus dağılımı bakımından orta ölçekli bir il olan Balıkesir'de 2017-2019 yılları arasında kaydedilen PM₁₀ ve SO₂ seviyelerinin yine aynı zaman diliminde bölgeye ait meteorolojik koşullar altında nasıl değişim gösterdikleri zamansal ve mekansal olarak analiz edilmiştir.

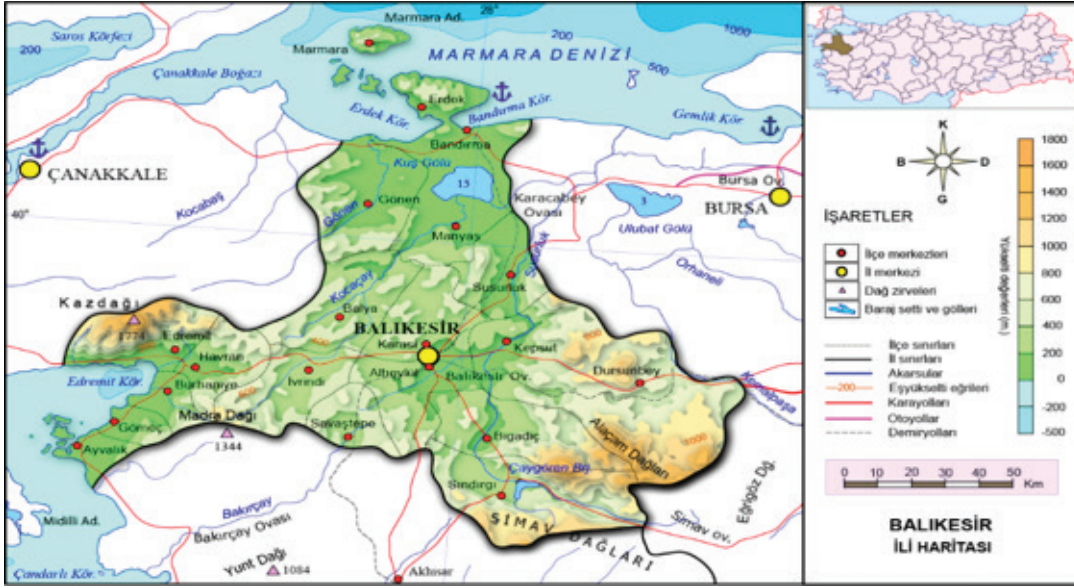
Yapılan bu çalışma, Balıkesir Üniversitesinde gerçekleştirilen ve Balıkesir'de hava kirliliği seviyelerinin meteorolojik parametrelere bağlı olarak solunum yolu hastalıkları üzerindeki etkilerinin incelenmesi adlı yüksek lisans tez çalışmasının da ilk kısmını oluşturmaktadır (Çıldır, 2021).

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Çalışma Alanı

Balıkesir şehir merkezi, Şekil 1'de sunulduğu gibi, Güney Marmara bölgesinde (39°37'–39°42' K) enlemleri ve yaklaşık olarak (27°50'–27°57' D) boylamları arasında yer almaktadır. Şehirde yaşayan nüfusun yaklaşık 1.240 milyon olduğu tahmin edilmektedir (TÜİK, 2020). Şehir merkezi Balıkesir Ovası'nın

batısında yer almakta ve çanak şeklindeki ovanın tabanına doğru ilerlemektedir. Çanak şeklindeki ova Susurluk Nehri ve kollarının faaliyetleri sonucu oluşmuştur. Ovanın etrafı 500 m'yi aşan dağlar ve tepelerle çevrelenmektedir. Şehir merkezindeki yükselti farkı 195 m'dir. (Tağıl, 2007).



Şekil 1. Balıkesir ilinin lokasyon haritası.

Balıkesir şehrinin Marmara ve Ege Denizine kıyısı bulunmaktadır. Şehrin karakteristik iklim özellikleri, iç kesimlerde Karasal iklim özellikleri görülmekle birlikte kıyı bölgelerinde Akdeniz iklimi hüküm sürmektedir. Balıkesir şehirde karakteristik olarak 4 mevsim görülmektedir. Şehir merkezinin de yer aldığı iç bölgelerde kışları yağışlı ve daha soğuk olmakla birlikte kıyı kesimlerde yağışlı fakat daha ılık geçmektedir (Tağıl, 2007).



Şekil 2. Balıkesir hava kalitesi izleme istasyonu ve çevresi.

Balıkesir şehrinde bir adet hava kalitesi izleme istasyonu mevcuttur. 2018 yılı itibarıyla konumu Meteoroloji Müdürlüğü bahçesine taşınmıştır. Balıkesir şehir merkezinde hava kirliliği mevsimsel olarak değişiklik göstermektedir (Mutlu, 2019). Kış ayları, sonbaharın geç dönemleri ile ilkbaharın erken dönemlerinde tespit edilen kirlilik epizotları mevcuttur (Tecer, 2013; Mutlu, 2019). İl Merkezinde, OSB dışında farklı bölgelerde, küçük sanayi sitesi, haddehaneler, marangozlar sitesi bulunmaktadır. Bu bölgeden kaynaklanan kirletici unsurlarda bu bölgenin şehir merkezine olan yakınlığı sebebiyle şehir merkezinin hava kalitesini olumsuz etkilemektedir (Balıkesir Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü, 2020). Balıkesir şehir merkezindeki hava kalitesi ölçüm istasyonu ve meteoroloji istasyonu konumları, sanayi kaynaklı PM₁₀ ve SO₂ kaynakları için organize ve küçük ölçekli sanayi bölgesi, çimento fabrikası, trafik kaynaklı PM₁₀ ve SO₂ kaynakları olarak ana bağlantı yolları ve başlıca kavşaklar konumları sunulmuş olup Şekil 2 üzerindeki işaretlenmiştir. Ayrıca, Şekil 2 üzerinde gösterilen her bir noktanın açıklamaları Tablo 1’de sunulmuştur (Balıkesir Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü, 2020).

Tablo 1

Şekil 2’deki noktaların açıklamaları

Nokta Simgesi	Nokta Açıklaması	Nokta Simgesi	Nokta Açıklaması
(A)	Şehir merkezi	(G)	İzmir-İstanbul Yolu
(B)	Meteoroloji istasyonu	(H)	Adliye Kavşağı
(C)	Hava kalitesi izleme istasyonu	(I)	Mehmetçik Kavşağı
(D)	Organize sanayi bölgesi	(J)	Savaştepe Kavşağı
(E)	Katı atık deponi sahası	(K)	Eski İzmir Yolu
(F)	Çimento fabrikası	(L)	K. Ölçekli Sanayi Sitesi

2.2. Çalışmada Kullanılan Veriler

Bu çalışmada kullanılan veriler, şehir merkezine ait hava kalitesi ölçümleri ve çalışma bölgesine ait meteorolojik parametrelerinden oluşmaktadır.

Hava kalitesi verileri: Çalışma bölgesine ait hava kalitesi verileri şehir merkezinde hava kalitesi izleme istasyonunun (HKİİ) eski ve yeni lokasyonlarından olmak üzere 2017-2019 yılları arasında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’na ait Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağı (UHKİA) veri tabanları kullanılarak elde edilmiştir. (www.havaizleme.gov.tr). Ölçülen PM₁₀ ve SO₂ kirleticileri belirtilen yıllar kapsamında günlük ortalama değerler olarak değerlendirilmiştir.

Meteoroloji verileri: Çalışma bölgesine ait temsili meteoroloji verileri şehir merkezinde bulunan hava üsündeki meteoroloji gözlem istasyonundan (WMO# 17150) 2017-2019 yıllarını kapsayacak şekilde temin edilmiştir. Günlük ortalama değerler olmak üzere sıcaklık (t), rüzgar hızı (ws), nem (rh), basınç (p) ve karışım yüksekliği (sabah – öğlen) elde edilmiştir.

2.3. Veri Analizinde Uygulanan Yöntemler

Nüfus yoğunluğu giderek artan şehir merkezlerinde, günümüzün en büyük sorunlarından biri olan hava kirliliği probleminin büyük riskler oluşturma potansiyelinin yüksek olduğu bilinmektedir. Başta hava kirliliği olmak üzere bu çevresel sorunla başa çıkabilmek için atılması gereken ilk adım incelemeye alınan bölgedeki hava kirliliğinin türü, miktarı ve bölgedeki kirletme süresinin belirlenmesidir. Hava kirliliğinin azaltılabilmesi için izlenecek yolun belirlenmesinde ele alınan bölgedeki hava kirletici parametrelerin belirli bir zaman dilimi boyunca izlenmesi, ölçümlerin yapılması ve bu ölçümlerin kayıtlarının tutulması ge-

rekmette ve elde edilen sonuçların meteorolojik faktörler göz önünde bulundurularak yorumlanması ayrıca önem arz etmektedir.

Hava kirleticilerinin (PM_{10} ve SO_2) ve meteoroloji (sıcaklık-t, rüzgar hızı-ws, nem-rh, basınç-p ve karışım yüksekliği (sabah – öğlen)) verilerinin genel tanımlayıcı istatistikleri (ortalama, minimum/maksimum değerler, varyans değerleri, %95 önem düzeyinde güven aralıkları ve standart sapma değeri) hesaplanmıştır. Hava kirleticilerine ait varyans analizi (ANOVA) yapılarak ölçülen hava kirleticilerinin mevsimsel değişimleri arasında anlamlı fark olup olmadığı incelenmiştir. Ölçülen hava kirleticilerine ait saatlik değişimlerinin kendi aralarında ilişkilerinin olup olmadığını inceleyen ikili korelasyon analizleri (Pearson Correlation Analysis ve Kendall's Tau Analysis) yapılmıştır. Elde edilen hava kirletici (PM_{10} ve SO_2) verileri setleri ve meteorolojik (sıcaklık-t, rüzgar hızı-ws, nem-rh, basınç-p ve karışım yüksekliği (sabah – öğlen)) verileri setleri arasında çoklu regresyon analizi yapılarak, incelenen bölgedeki meteorolojik faktörlerin ölçülen hava kirleticisine ait değişimler üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Hava kalitesi ve meteorolojik verilerin arasındaki korelasyonların açıklanabilmesi için SPSS istatistiksel analiz programı kullanılmıştır ve analiz sonuçlarına ait görseller R ortamlarında değerlendirilmiştir (IBM-SPSS, 2016; Carslaw, 2012; Carslaw, 2015).

Epizot ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında PM_{10} verisi için toplam gün bakımında art arda en az 5 günü ve sınır değer olarak da $100 \mu g/m^3$ 'ü aşan periyotların seçildiği ifade edilmiştir (Orhun, 2013). Bu kapsamda en az birbirini takip eden art arda 5 gün, ölçüm değeri $100 \mu g/m^3$ 'ü aşan ölçüm günleri, epizot günleri olarak seçilmiştir. Oluşan bu epizot dönemlerinin tam olarak neden kaynaklandığını belirleyebilmek adına meteorolojik (karışım yüksekliği (sabah – öğlen)) faktörler ile korelasyon ve regresyon analizleri yapılmıştır.

HYSPLIT yörünge taşınım modeli, Ulusal Atmosfer ve Okyanus İdaresi – NOAA tarafından atmosferde gerçekleşen taşınım ve dağılım hareketlerini takip edebilmek için geliştirilmiş bir modeldir (NOAA, 2021). HYSPLIT modeli, basit hava paketi yörüngelerinin yanı sıra karmaşık taşıma, dağılım, kimyasal dönüşüm ve biriktirme simülasyonlarını hesaplamak için eksiksiz bir sistemdir. HYSPLIT, atmosfer bilimleri topluluğunda en yaygın olarak kullanılan atmosferik taşıma ve dağılım modellerinden biridir. Model hesaplama yöntemi, yörüngeler veya hava parselleri başlangıç konumlarından hareket ederken ilerleme ve yayılma hesaplamaları için hareketli bir referans çerçevesi kullanan Lagrangian yaklaşımı ile sabit bir üç boyutlu ızgara kullanan Euler metodolojisi arasında bir karışımdır (NOAA, 2021).

HYSPLIT modeli kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde, geriye dönük tespit gerektiren çalışmalarda sıkça kullanıldığı dikkat çekmiştir. Orman yangınları, sel felaketleri, taşkın afetleri ve hava kirliliği çalışmalarında olayın gerçekleşme tarihinde çevresel şartların ne durumda olduğu belirleyebilmek adına kullanılan ve olumlu yaklaşımlar elde edilen bir model olarak karşımıza çıkmaktadır (Durmuş, 2016; Mutlu, 2019; Canpolat vd., 2020; Oğuz vd., 2021).

Meteorolojik (karışım yüksekliği (sabah – öğlen)) faktörler ile etkileşimi olmayan epizot dönemlerinin muhtemel kıtasal taşınım senaryoları NOAA HYSPLIT geri yörünge (back-trajectory) modeline göre hava kütlesi taşınım modeli oluşturulmuştur. Kullanılan bu modelde, düşey hareket (vertical motion) modeli seçilerek, epizot tarihinden geriye doğru son 72 saat içerisinde olan hava taşınımları incelenmiştir. Modelde yörünge yükseklikleri olarak yeryüzüne en yakın ölçüm seviyesi olan 500 m seçilmiştir. Modelde kullanılan meteorolojik veri seti, NCEP Global Data Assimilation System (GDAS) veri tabanları içerisinde, 0,5 derecelik gridler halinde kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Hava Kirleticilerinin ve Meteorolojik Verilerin Genel İstatistikleri

Araştırmayı kapsayan 2017-2019 yılları arasındaki hava kirleticileri (PM_{10} ve SO_2) ve meteoroloji verilerine (sıcaklık-t, rüzgar hızı-ws, nem-rh, basınç-p ve karışım yüksekliği (sabah – öğlen)) ait genel tanımlayıcı istatistikler (ortalama değerler, %95 önem düzeyinde ortalama değerler için güven aralıkları, verilerle ait değişim aralıkları (minimum/maksimum ve standart sapma) Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2

Hava kirleticilerinin ve meteorolojik verilerin genel istatistikleri

İstatiksel Tanımlayıcı Parametreler	Hava Kalitesi Parametreleri				Meteorolojik Parametreler				
	PM ₁₀ (µg/m ³)	SO ₂ (µg/m ³)	t (°C)	ws (m/sn)	rh (%)	p (mbar)	Karışım Yük. Sabah (m)	Karışım Yük. Öğlen (m)	
Ortalama	45,95	8,21	15,32	2,80	72,30	1003,60	2008,95	2395,68	
Güven Aralığı*	Alt limit	43,92	7,66	14,86	2,67	71,56	1003,26	1968,03	2347,48
	Üst limit	47,98	8,75	15,78	2,93	73,04	1003,93	2049,87	2443,88
Değişim Aralığı	Minimum	5,70	0,40	-4,10	0,00	36,30	987,50	283,00	231,00
	Maksimum	290,60	65,00	30,60	11,10	99,70	1020,50	3415,00	4178,00
Standart Sapma	34,23	9,17	7,83	2,16	12,47	5,65	690,09	812,80	
N	1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095	

*%95 önem düzeyinde ortalamanın sahip olduğu alt ve üst limit değerler
N: veri sayısı

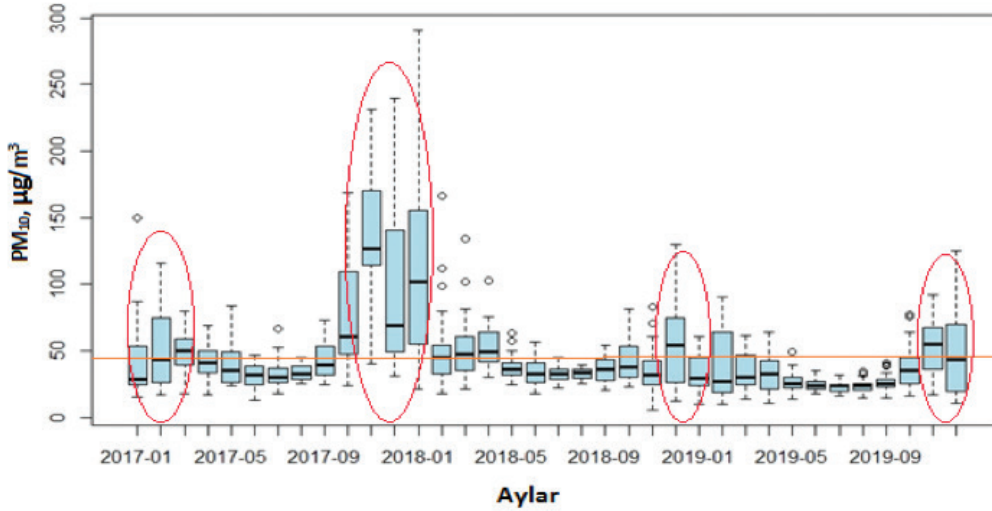
Şehir merkezinde ölçülen yıllık PM₁₀ kirleticisinin ortalama değeri 45,95 µg/m³ olduğu ve istatistiksel açıdan %95 önem seviyesinde PM₁₀ parametresinin ortalama değerinin 43,92 – 47,98 µg/m³ arasında olabileceği hesaplanmıştır. Şehir merkezinde ölçülen yıllık SO₂ parametresinin ortalama değeri 8,21 µg/m³ olduğu ve istatistiksel açıdan %95 önem seviyesinde PM₁₀ parametresinin ortalama değerinin 7,66 – 8,75 µg/m³ arasında olabileceği hesaplanmıştır.

Çalışma periyodu süresince (2017-2019) ölçülen en yüksek PM₁₀ konsantrasyonu 8.Ocak.2018 Pazartesi günü ölçülmüş olup, ölçülen pik değerin şehir merkezinde trafik yoğunluğundan ve ısıtma amaçlı kullanılan yakıtlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine aynı şekilde bu durum SO₂ konsantrasyonu için de benzer durumlardan kaynaklandığı ve ölçülen en yüksek SO₂ konsantrasyonu 2.Aralık.2018 Cumartesi günü ölçülmüş olup, konutlarda ısınma amacıyla şehrin bir kısmında halen kömürün başlıca ısınma amaçlı yakıt olarak kullanılmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

3.2. Kirleticilerin Zamansal Dağılımları

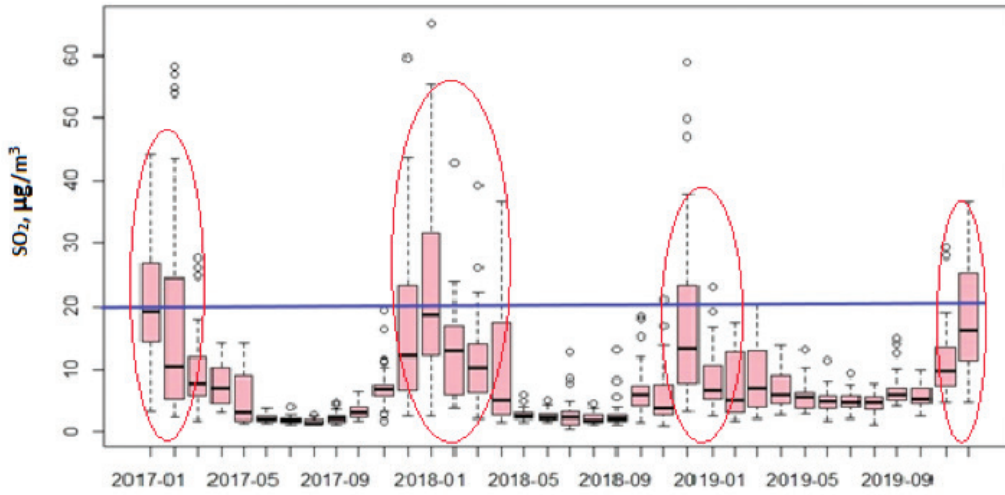
Şehir merkezinde ölçülen hava kirleticilerinin (PM₁₀ ve SO₂) 2017-2019 yılları arasında zamansal değişimlerini ifade eden 3 yıllık veri setlerinin aylık ortalama değerlerinin değişimini gösteren box-plot grafikleri Şekil 3 ve Şekil 4’de sunulmuştur.

Şekil 3’de sunulan box-plot grafiğinde turuncu hatlar yıllara ait kademeli olarak azalım gösteren yasal sınır değerlerini (2017 için 48 µg/m³, 2018 için 44 µg/m³ ve 2019 için 40 µg/m³) temsil etmektedir (HKDYY, 2008) ve yine aynı şekilde kırmızı alanların karşılık geldiği dönemler incelendiğinde PM₁₀ kirleticisi seviyesinin özellikle sonbaharın sonlarında ve kış aylarında pik yaptığı açıkça görülmektedir.



Şekil 3. PM_{10} seviyelerinin zamansal değişimleri.

Özellikle 2017 yılı son ayları ve 2018 yılı ilk aylarında PM_{10} yönünden lokal kaynakların dışında kıtasal taşınımın da etkili olduğu önemli epizotlar görülmesi nedeniyle diğer yıllara oranla daha yüksek PM_{10} seviyeleri gözlemlenmiştir.



Şekil 4. SO_2 seviyelerinin zamansal değişimleri.

Yine aynı durum Şekil 4'de sunulan box-plot grafiğindeki kırmızı alanların karşılık geldiği dönemler incelendiğinde SO_2 kirlenici seviyesinin özellikle sonbaharın sonlarında ve kış aylarında pik yaptığı açıkça görülmektedir. Yine aynı grafik üzerinde mavi hat ise SO_2 için yıllık ve kış dönemleri için yasal sınır değeri olan $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerini göstermektedir (HKDYY, 2008).

3.3. Varyans Analizi (ANOVA)

2017 – 2019 yılları arasında 3 yıllık süre zarfında kirleneticilerin hangi aralıklarda en yüksek veya en düşük seviyelere geldiğini belirlemek adına ve ölçülen kirlenici seviyelerinin yıllar bazında aralarında fark olup olmadığını tespit etmek amacıyla varyans analizli (ANOVA) ve Post-Hoc LSD (Least Significant Difference) çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Tablo 3 ve 4'de sunulmuştur

Tablo 3

2017-2019 yılları arasında PM₁₀ ve SO₂ istatistikleri

Kirlenici	Yıllar	N	Ortalama	Std. Sapma	Güven Aralıkları*		Minimum	Maksimum
					Alt Limit	Üst Limit		
PM ₁₀	2017	365	56,30	41,82	51,99	60,60	13,2	239,6
	2018	365	47,83	33,94	44,34	51,32	5,7	290,6
	2019	365	33,72	18,96	31,76	35,67	9,5	124,8
SO ₂	2017	365	8,04	10,05	7,01	9,08	1,1	59,6
	2018	365	8,74	10,84	7,62	9,85	0,4	65,0
	2019	365	7,84	5,82	7,24	8,44	1,1	36,8

* %95 önem düzeyinde ortalamanın sahip olduğu alt ve üst limit değerler

PM₁₀ ve SO₂ istatistikleri toplam 3 yıllık süre boyunca, her yıl için toplam 365 adet verinin yıllar bazında PM₁₀ kirlenici seviyelerinin ortalamalarına bakıldığında yıllık ortalamaların 95% önem düzeyinde ortalamalara ve ANOVA testi sonucuna bağlı olarak birbirine eşit olmadığı görülmüştür. Yıllar arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir (PM₁₀ için pvalue < 0,05). SO₂ kirlenici seviyelerinin ortalamalarına bakıldığında yıllık ortalamaların 95% önem düzeyinde ortalamalara ve ANOVA testi sonucuna bağlı olarak birbirine eşit olduğu ve yıllar arasında farklılıklar olmadığı tespit edilmiştir (SO₂ için pvalue > 0,05).

Tablo 4

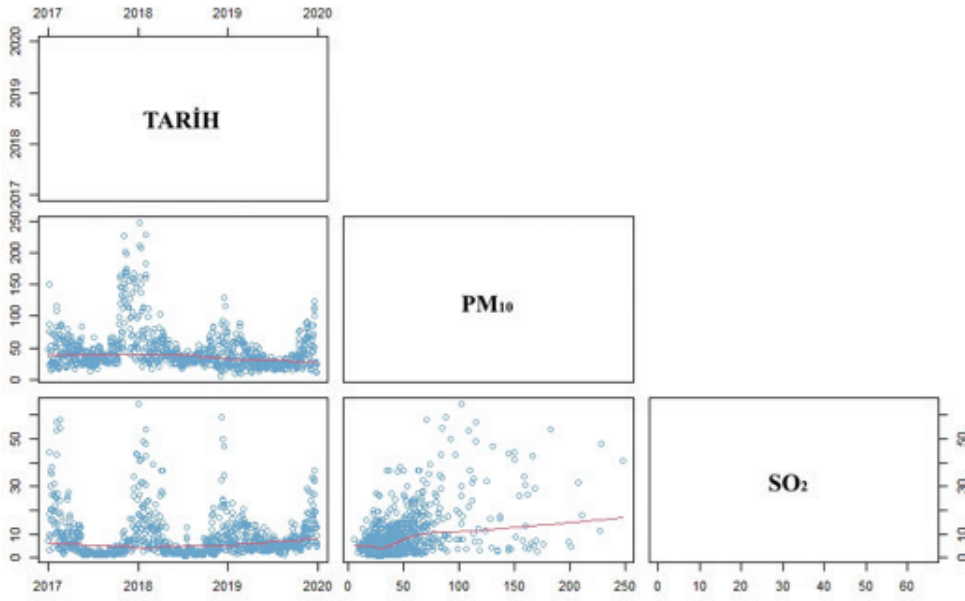
2017-2019 yılları arasında PM₁₀ ve SO₂ kirlenicilerinin çoklu karşılaştırma sonuçları

Kirlenici	(I) Yıl	(J) Yıl	Ortalama Farkı (I-J)	P _{values}	Kirlenici	(I) Yıl	(J) Yıl	Ortalama Farkı (I-J)	P _{values}
PM ₁₀	2017	2018	8,47	0,00	SO ₂	2017	2018	-0,69	0,31
		2019	22,58	0,00			2019	0,21	0,76
	2018	2017	-8,47	0,00		2018	2017	0,69	0,31
		2019	14,11	0,00			2019	0,90	0,19
	2019	2017	-22,58	0,00		2019	2017	-0,21	0,76
		2018	-14,11	0,00			2018	-0,90	0,19

Post-Hoc çoklu karşılaştırma testi LSD (Least Significant Difference) yöntemi sonuçlarına göre PM₁₀ için hesaplanan en yüksek yıllık ortalama 2017 yılında kaydedilmiştir. En düşük değer ise 2019 yılında kaydedildiği tespit edilmiştir. Yıllara ait farklılıklar anlamlıdır (p_{value} < 0.05). SO₂ için en hesaplanan en yüksek yıllık ortalama 2018 yılında kaydedilmiştir. En düşük değer ise 2019 yılında kaydedildiği tespit edilmiştir. Yıllara ait anlamlı bir fark tespit edilmemiştir (p_{value} > 0.05).

3.4. Hava kirlenicilerinin ve Meteorolojik Parametrelerin İlişkisi

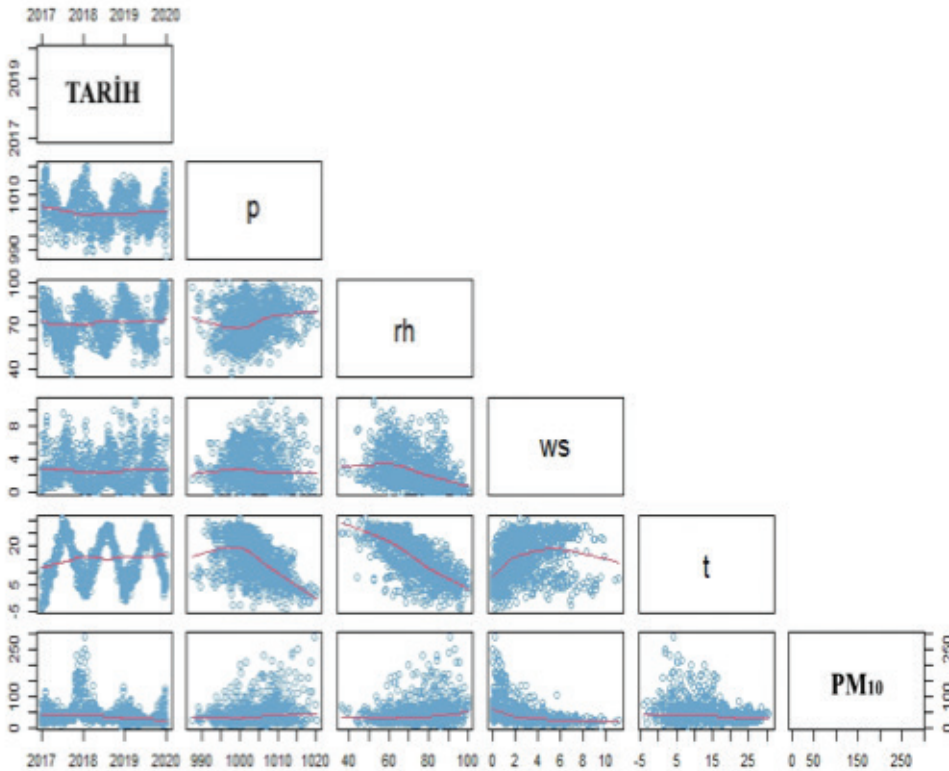
Yapılan çalışma kapsamında, hava kirlenicilerinin (PM₁₀ ve SO₂) uzun yıllık verileri ile bu aynı süre içerisinde alınan meteorolojik verileri Carslaw ve Ropkins (2012) ve Carslaw (2015) tarafından oluşturulan ve R ortamında kullanılan "Openair" algoritmaları yardımıyla analiz edilmiştir (Carslaw ve Ropkins, 2012; Carslaw, 2015). Hava kirlenicileri ve meteorolojik parametreler arasındaki ilişki oluşturulan grafikler yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 5. Hava kirlenimlerinin zamansal değişimi ve aralarındaki ilişki.

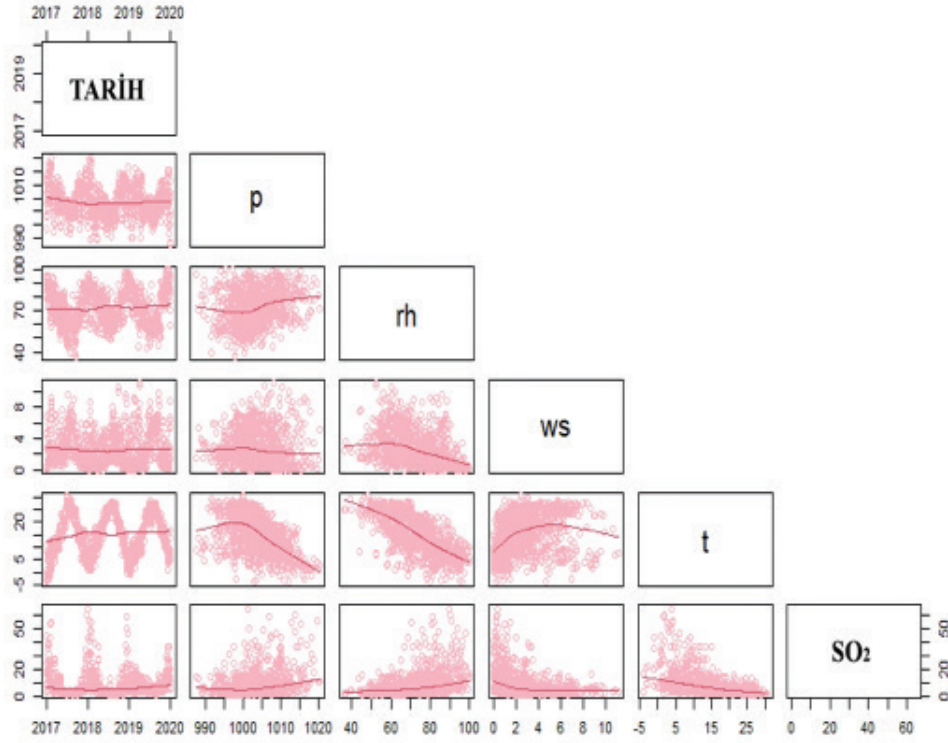
Şekil 5’de PM₁₀ ve SO₂’nin 2017-2019 yılları arasındaki zamansal değişimine bakıldığında özellikle kış döneminde bir artış göze çarpmakta, PM₁₀ ve SO₂’nin kendi aralarındaki ilişkiyi ifade eden grafiğe bakıldığında kirlenimler arasında güçlü bir korelasyondan bahsedilebilir. Başka bir ifade ile PM₁₀ kirlenim seviyelerinin artmasına karşı SO₂ verilerinde de bir artış söz konusu olmaktadır. Zamansal grafiklere göre bu olay genellikle kış döneminde yani soğuk mevsimlerde gerçekleşmektedir.

Hava kirlenimleri (PM₁₀ ve SO₂) ve meteorolojik faktörler (sıcaklık-t, rüzgar hızı-ws, nem-rh, basınç-p ve karışım yüksekliği (sabah – akşam)) arasındaki ilişkinin anlaşılabilmesi amacıyla her ikisi arasındaki dağılımı ifade eden grafikler oluşturulmuştur (Şekil 6 ve Şekil 7).



Şekil 6. PM₁₀ ve meteorolojik parametrelerin ilişkisi.

Şekil 6’da 2017-2019 yılları arasında 3 yıllık zaman diliminde Balıkesir şehir merkezindeki hava kirleticisi (PM_{10}) ve yine Balıkesir şehir merkezi meteoroloji verileri (sıcaklık-t, rüzgar hızı-ws, nem-rh, basınç-p ve karışım yüksekliği (sabah – akşam)) arasındaki ilişkiyi açıklayan grafik Şekil 5’de sunulmuştur. PM_{10} seviyelerinde değişimlere neden en önemli faktörler sıcaklık (t) ve rüzgar hızıdır (ws). Grafikten de anlaşılacağı üzere sıcaklık seviyeli arttıkça PM_{10} seviyelerinde azalma gerçekleşmekte ve aynı durum rüzgar hızı (ws) için de geçerli olduğu görülmektedir.



Şekil 7. SO₂ ve meteorolojik parametrelerin ilişkisi.

Şekil 7’de 2017-2019 yılları arasında 3 yıllık zaman diliminde Balıkesir şehir merkezindeki hava kirleticisi (SO₂) ve yine Balıkesir şehir merkezi meteoroloji verileri (sıcaklık-t, rüzgar hızı-ws, nem-rh, basınç-p ve karışım yüksekliği (sabah – akşam)) arasındaki ilişkiyi açıklayan grafik Şekil 6’da sunulmuştur. SO₂ seviyelerinde farklılık oluşturan en önemli parametreler faktörler sıcaklık (t) ve rüzgar hızıdır (ws). Grafikten de anlaşılacağı üzere sıcaklık seviyeleri arttıkça SO₂ seviyelerinde azalma gerçekleşmekte ve aynı durum rüzgar hızı (ws) için de geçerli olduğu görülmektedir.

3.5. Korelasyon Analizleri

Yapılan çoklu korelasyon analizleri (Pearson korelasyon) sonuçları Tablo 5’de sunulmuştur. Balıkesir şehir merkezinde PM_{10} seviyelerindeki değişimler iki parametre ile ilişkilendirilebilir. En yüksek korelasyon katsayısına sahip olan rüzgar hızı (ws) ile PM_{10} arasında $r = -0,45$ değerinde negatif bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. İkinci en yüksek korelasyon katsayısı sıcaklık (t) ile PM_{10} arasında $r = -0,34$ değerinde yine negatif bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Özet olarak, şehir merkezindeki önem seviyesine göre sırasıyla rüzgar hızı (ws) ve sonrasında sıcaklığın (t) azalması durumunda PM_{10} seviyeleri artmaktadır.

Yine aynı şekilde, Balıkesir şehir merkezinde en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan SO₂ ve sıcaklık (t) verileri arasında $r = -0,53$ değerinde negatif bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. İkinci en yüksek korelasyon katsayısı SO₂ ve karışım yüksekliği (sabah) ile arasında $r = 0,48$ değerinde pozitif bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Özet olarak, şehir merkezindeki önem seviyesine göre sırasıyla sıcaklık (t) ve karışım yüksekliği (sabah) değerlerinin artması durumunda SO₂ değerlerinde azalma söz konusudur.

Tablo 5

Çoklu korelasyon sonuçları

		PM ₁₀	SO ₂	t	ws	rh	p	Karışım Yük. Sabah	Karışım Yük. Öğlen
PM ₁₀	r	1	0,51*	-0,34*	-0,45*	0,27*	0,28*	-0,32*	-0,24*
	P _{values}		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO ₂	r	0,51*	1	-0,53*	-0,35*	0,37*	0,31*	-0,48*	-0,46*
	P _{values}	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
t	r	-0,34*	-0,54*	1	0,24*	-0,70*	-0,51*	0,93*	0,94*
	P _{values}	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ws	r	-0,45*	-0,35*	0,26*	1	-0,36*	-0,01	0,08*	0,19*
	P _{values}	0,00	0,00	0,00		0,00	0,71	0,00	0,00
rh	r	0,27*	0,37*	-0,70*	-0,36*	1	0,24*	-0,59*	-0,69*
	P _{values}	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00
p	r	0,29*	0,31*	-0,51*	-0,01	0,24*	1	-0,50*	-0,41*
	P _{values}	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00		0,00	0,00
Karışım Yük. Sabah	r	-0,32*	-0,49*	0,93*	0,31*	-0,59*	-0,50*	1	0,92*
	P _{values}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
Karışım Yük. Öğlen	r	-0,25*	-0,46*	0,94*	0,19*	-0,69*	-0,41*	0,92*	1
	P _{values}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

*Fark %95 önem düzeyinde istatistiksel olarak önemlidir

Sıklıkla kullanılan bir diğer korelasyon yöntemi olan Kendall's Tau korelasyon analizi sonuçları Tablo 6'da verilmiştir.

Yapılan bu analizin Tablo 6'teki sonuçlarına bakıldığında, bir önceki korelasyon analizleri (Pearson korelasyon) sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. PM₁₀ seviyelerindeki değişimler en yüksek korelasyon (negatif korelasyon) katsayısına sahip olan rüzgar hızı (ws) ile ilişkilendirilirken SO₂ seviyelerindeki değişimler en yüksek korelasyon (negatif korelasyon) katsayısına sahip olan sıcaklık (t) ile ilişkilendirilmektedir.

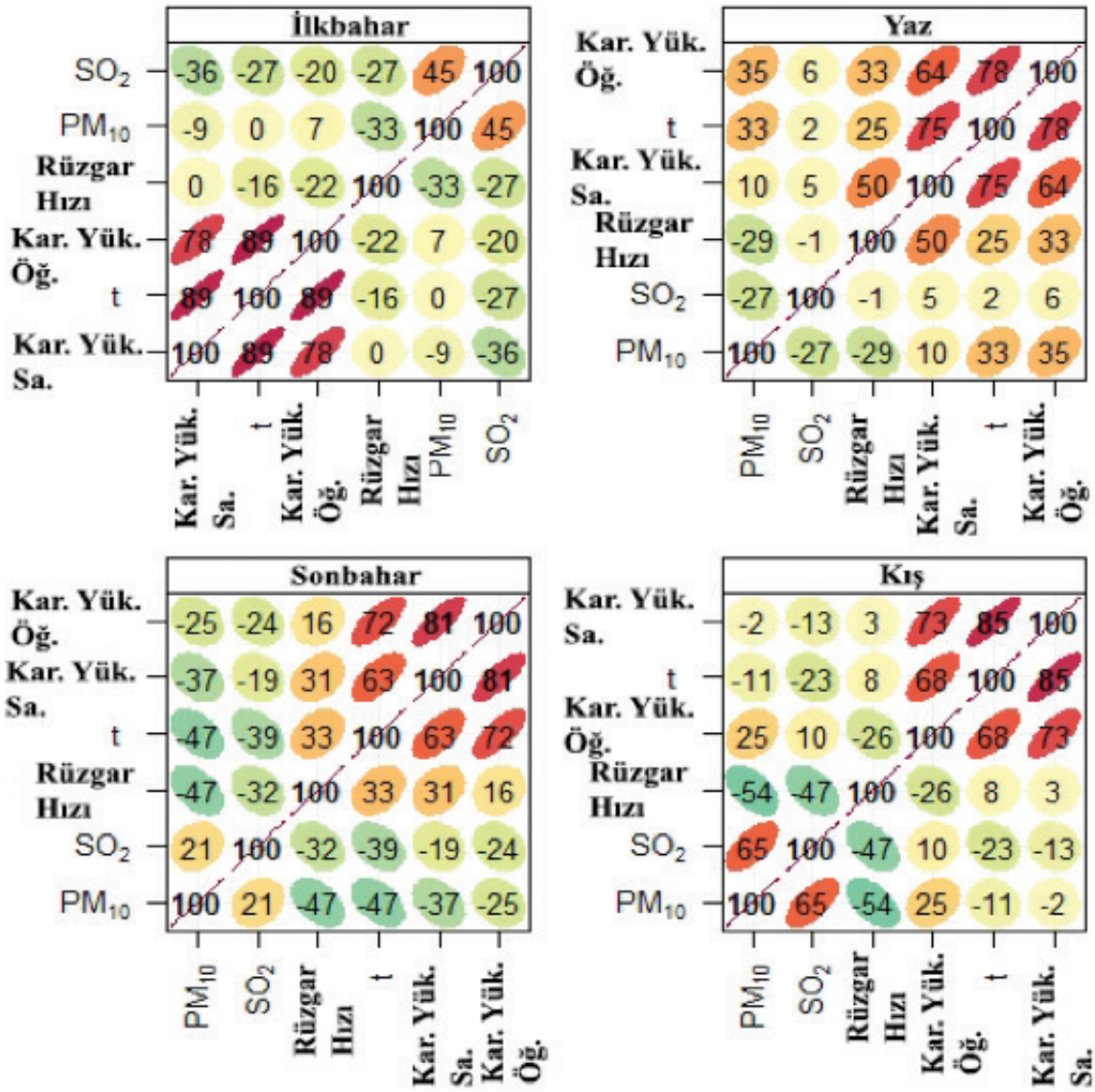
Yapılan analizler kapsamında, verilerin mevsimlere ait korelasyonları da incelenmiş ve mevsimlere ait grafikleri R ortamında oluşturulmuştur.

Tablo 6

Çoklu korelasyon sonuçları

		PM ₁₀	t	ws	rh	p	Kar. Yük. Sabah	Kar. Yük. Öğlen
Kendall's Tau Korelasyonu	r	1,00	-0,20*	-0,44*	0,16*	0,15*	-0,21*	-0,15*
	P _{values}	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	N	1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095
		SO ₂	t	ws	rh	p	Kar. Yük. Sabah	Kar. Yük. Öğlen
	r	1,00	-0,45*	-0,29*	0,29*	0,21*	-0,42*	-0,40*
	P _{values}	.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	N	1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095

*Fark %95 önem düzeyinde istatistiksel olarak önemlidir.



Şekil 8. Mevsimsel korelasyon sonuçları.

Şekil 8’de mevsimsel korelasyon analizlerine göre en yüksek korelasyon değeri kış mevsiminde sıcaklık ve karışım yüksekliği (sabah) verileri arasında ve (0,85) değerinde pozitif yönlü korelasyon katsayısı olarak görülmektedir. Kış mevsimlerinde PM₁₀ ve rüzgar hızı (ws) arasında (-0,54) değerinde negatif korelasyon, yine kış mevsimlerinde SO₂ ile rüzgar hızı (ws) arasında (-0,47) değerinde negatif korelasyon tespit edilmiştir.

3.6. Regresyon Analizleri

Hava kirlenmeleri (PM₁₀ ve SO₂) verilerinin meteorolojik verilerden hangi düzeyde ve hangi parametreden daha fazla etkilendiğini yorumlayabilmek adına her bir kirlenme parametresi için ayrı ayrı regresyon modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan modelde kullanılan hava kirlenmeleri (PM₁₀ ve SO₂) verileri bağımlı değişken, çalışmada kullanılan tüm meteorolojik veriler ise bağımsız değişken olarak işlenmiş ve her model için regresyon modelleri oluşturulmuştur. Model sonuçları, PM₁₀ tahminleri için Tablo 7’de ve SO₂ tahminleri için Tablo 8’de sunulmuştur.

Tablo 7

PM₁₀ için regresyon modeli

Model Değişkenleri	Model Katsayıları (β)	p _{values}	RMSE	F istatistiği	adjR ²
β ₀	-1111,19	0,00			
β ₁ (ws)	-6,46	0,00			
β ₂ (rh)	-0,06	0,60			
β ₃ (p)	1,17	0,00	28,62	79,3 (p=0,00)	0,301
β ₄ (t)	-2,05	0,00			
β ₅ (Kar. Yük. Sabah)	0,004	0,34			
β ₆ (Kar. Yük. Öğlen)	0,011	0,00			
β ₀	-1078,76	0,00			
β ₁ (ws)	-6,24	0,00			
β ₂ (p)	1,14	0,00	28,60	118,91 (p=0,00)	0,301
β ₃ (t)	-1,89	0,00			
β ₄ (Kar. Yük. Öğlen)	0,013	0,00			

Tablo 7’de PM₁₀ değişimini açıklayabilmek için tüm meteorolojik parametrelerin (rüzgar hızı (ws), nem (rh), basınç (p), sıcaklık (t) ve karışım yüksekliği (sabah – akşam)) gibi değişkenlerin eklenmesi ile modelin PM₁₀ değişimini açıklayabilme oranı adjR²= 0,301 olarak hesaplanmış olup nem(rh) ve karışım yüksekliği (sabah) verilerinin oluşturulan modelde etkilerinin olmadığı görülmüştür (p_{nem}=0,60 > 0,05) (p_{kar. Yük. Sab.}=0,34 > 0,05). Bu nedenle, ilk modelde anlamsız olarak belirlenen değişkenler modelden çıkartılarak, yeniden model oluşturulmuştur. Yeni oluşturulan modelde kullanılan tüm değişkenlerin anlamlı olduğu tespit edilmiştir ve yeni oluşturulan bu modele ait hata miktarı, RMSE değeri 28,60 değerine inerken ve modelin anlamlılığının ölçüsü olan F istatistiği ise 118,91 değerine yükselmiştir. Sonuç olarak, oluşturulan regresyon modeli aşağıdaki denklem (3.1) ile ifade edilebilir.

$$PM_{10} = -1078,76 - 6,24\{ws\} + 1,14\{p\} - 1,89\{t\} + 0,013\{Kar. Yük. Öğlen\} \quad (3.1)$$

Oluşturulan regresyon modelinde, en etkin değişken olan rüzgar hızının (ws) 1 m/sn artması ile PM₁₀ seviyesinde yaklaşık 6,24 (~ 6) µg/m³ azalma olabileceği ayrıca, bir diğer etkin değişken olan sıcaklık (t) değerinin yaklaşık olarak 1 °C artması ile PM₁₀ seviyesinde 1,89 (~2) µg/m³ azalma olabileceği tahmin edilmiştir.

Tablo 8’de SO₂ tahmini için oluşturulan regresyon modelinde bütün meteorolojik parametrelerin (rüzgar hızı (ws), nem (rh), basınç (p), sıcaklık (t) ve karışım yüksekliği (sabah – akşam)) eklenmesi halinde modelin açıklanabilirliği (adjR²=0,349) olarak hesaplanmış olup karışım yüksekliği (öğlen) verilerinin modelde etkisinin olmadığı görülmüştür (p_{kar. Yük. Öğ.}=0,65 > 0,05). Bu nedenle, ilk modelde anlamsız olarak belirlenen değişken modelden çıkartılarak, yeniden model oluşturulmuştur. Yeni oluşturulan modelde kullanılan tüm değişkenlerin anlamlı olduğu tespit edilmiştir ve yeni oluşturulan modele ait hata miktarı, RMSE değeri 7,39 değerine düşerken ve modelin anlamlılığının ölçüsü olan F istatistiği ise 118,4 değerine yükselmiştir. Sonuç olarak, oluşturulan regresyon modeli aşağıdaki denklem (3.2) ile ifade edilebilir.

$$SO_2 = -113,1 - 1,16\{ws\} - 0,08\{rh\} + 0,136\{p\} - 0,86\{t\} + 0,003\{Kar. Yük. Sabah\} \quad (3.2)$$

Tablo 8

SO₂ için regresyon modeli

Model Adımları	Model Katsayıları β	p _{values}	RMSE	F istatistiği	adjR ²
β_0	-106,6	0,03			
β_1 (ws)	-1,14	0,00			
β_2 (rh)	-0,08	0,01			
β_3 (p)	0,13	0,01	7,40	98,6 (p=0,00)	0,349
β_4 (t)	-0,88	0,00			
β_5 (kar. Yük. Sabah)	0,003	0,01			
β_6 (kar. Yük. Öğlen)	0,00	0,65			
β_0	-113,1	0,02			
β_1 (ws)	-1,16	0,00			
β_2 (rh)	-0,08	0,003			
β_3 (p)	0,136	0,004	7,39	118,4 (p=0,00)	0,349
β_4 (t)	-0,86	0,00			
β_5 (kar. Yük. Sabah)	0,003	0,00			

SO₂ için oluşturulan regresyon modelinde ise, en etkin değişken olan rüzgar hızının (ws) 1 m/sn artması ile SO₂ seviyesinde yaklaşık 1,16 (~1) µg/m³ azalma olabileceği ayrıca, bir diğer etkin değişken olan sıcaklık (t) değerinin yaklaşık olarak 1 °C artması ile SO₂ seviyesinde yaklaşık 0,8 (~1) µg/m³ azalma olabileceği tahmin edilmiştir.

3.7. Epizot Analizleri

Belirli dönemlerde yaşanan pik değerlerin hangi düzeyde meteorolojik parametrelerden kaynaklandığını daha iyi anlayabilmek, hem de hava kirliliğine sebep olan partikül madde (PM₁₀) kirleticisinin meteorolojik verilerden (karışım yüksekliği (sabah-öğlen)) hangi düzeyde etkilendiğini yorumlayabilmek için epizot dönemleri belirlenmiştir. Ölçüm değeri 100 µg/m³'ten daha büyük olan ve birbirini takip eden art arda toplam 5 günden daha uzun bir aralığa sahip olan ölçüm aralıkları, epizot dönemleri olarak seçilmiştir. Epizot dönemleri Tablo 9'da sunulmuştur.

Tablo 9

PM₁₀ dönemsel epizot aralıkları

Birinci Dönem		İkinci Dönem		Üçüncü Dönem		Dördüncü Dönem	
Tarih	Değer (µg/m ³)	Tarih	Değer (µg/m ³)	Tarih	Değer (µg/m ³)	Tarih	Değer (µg/m ³)
07.11.2017	144,66	07.12.2017	159,56	02.01.2018	101,87	19.01.2018	112,47
08.11.2017	201,65	08.12.2017	176,10	03.01.2018	101,87	20.01.2018	115,26
09.11.2017	167,11	09.12.2017	136,59	04.01.2018	101,87	29.01.2018	160,30
10.11.2017	135,20	10.12.2017	107,03	05.01.2018	101,87	30.01.2018	228,20
11.11.2017	171,12	11.12.2017	175,91	06.01.2018	161,66	31.01.2018	182,29
12.11.2017	170,01	12.12.2017	154,53	07.01.2018	247,80	01.02.2018	166,07
13.11.2017	199,32	13.12.2017	168,55	08.01.2018	290,58		
14.11.2017	176,38	14.12.2017	158,68	09.01.2018	211,19		
15.11.2017	164,90	15.12.2017	131,20	10.01.2018	137,52		
16.11.2017	118,20			11.01.2018	207,86		
17.11.2017	114,00			12.01.2018	150,20		
18.11.2017	114,00						
19.11.2017	114,00						
20.11.2017	114,00						
21.11.2017	114,00						
22.11.2017	114,00						
23.11.2017	114,00						
24.11.2017	157,15						
25.11.2017	231,43						
26.11.2017	213,11						
27.11.2017	128,30						

Tablo 9'da görüleceği üzere PM₁₀ için ölçüm değeri 100 µg/m³'ten büyük olan, 2017-2019 yılları arasında toplam 4 farklı dönemden oluşan epizot dönemleri mevcuttur. Birinci dönem 07.11-27.11.2017 tarihleri arasında toplam 21 günden oluşmaktadır. İkinci dönem 07.12-15.12.2017 tarihleri arasında toplam 9 günden oluşmaktadır. Üçüncü dönem ise 02.01-12.01.2018 tarihleri arasında 11 günde gerçekleşirken dördüncü ve son epizot dönemi 19.01-01.02.2018 tarihleri arasında toplam 6 günden ibarettir. PM₁₀ için tespit edilen epizot dönemlerinin meteorolojik parametreler (karışım yüksekliği (sabah-öğlen)) ile muhtemel ilişki öncelikle korelasyon analizleri ile incelenmiştir. Buna göre gerçekleştirilen korelasyon analizi sonuçları Tablo 10'da sunulmuştur.

Tablo 10

PM₁₀ Epizot Dönemleri için korelasyon analiz sonuçları

Dönem		PM ₁₀	Karışım Yük. Sabah	Karışım Yük. Öğlen	
1	PM ₁₀	r	1	-0,16	0,58*
		P _{values}		0,49	0,01
	Karışım Yük. Sabah	r	-0,16	1	0,48*
		P _{values}	0,49		0,03
	Karışım Yük. Öğlen	r	0,58*	0,48*	1
		P _{values}	0,01	0,03	
2	PM ₁₀	r	1	-0,67*	-0,29
		P _{values}		0,05	0,45
	Karışım Yük. Sabah	r	-0,67*	1	0,43
		P _{values}	0,05		0,25
	Karışım Yük. Öğlen	r	-0,29	0,43	1
		P _{values}	0,45	0,25	
3	PM ₁₀	r	1	-0,16	0,18
		P _{values}		0,64	0,59
	Karışım Yük. Sabah	r	-0,16	1	-0,55
		P _{values}	0,64		0,08
	Karışım Yük. Öğlen	r	0,18	-0,55	1
		P _{values}	0,59	0,08	
4	PM ₁₀	r	1	-0,71	-0,51
		P _{values}		0,11	0,30
	Karışım Yük. Sabah	r	-0,71	1	0,84*
		P _{values}	0,11		0,04
	Karışım Yük. Öğlen	r	-0,51	0,84*	1
		P _{values}	0,30	0,04	

* Fark %95 önem düzeyinde istatistiksel olarak önemlidir

Balıkesir şehir merkezinde dönemsel PM₁₀ seviyelerindeki pik artışlara ilişkin, meteorolojik parametreler (karışım yüksekliği (sabah-akşam)) ile yapılan korelasyon analizi sonuçlarına göre, birinci dönemdeki PM₁₀ değerleri ile karışım yüksekliği (öğlen) değerleri ile aralarında pozitif yönde 0,58 değerinde korelasyon tespit edilmiştir. İkinci dönemde ise PM₁₀ değerleri ile karışım yüksekliği (sabah) değerleri ile aralarında negatif yönde 0,67 değerinde korelasyon tespit edilmiştir. Üçüncü ve dördüncü adımlarda ise PM₁₀ seviyelerindeki değişimlerin karışım yüksekliği (sabah-öğlen) değerleri ile istatistiksel olarak önemli düzeyde ilişki saptanmamıştır ($p_{\text{kar. Yük. Sabah-akşam.}} > 0,05$).

Tablo 11

PM₁₀ epizot dönemleri için regresyon model sonuçları

Dönem	β	Model Katsayıları	P _{values}	RMSE	F istatistiği	adjR ²
1	β_0	95,2	0,04	25,73	12,6	0,53
	β_1	-0,09	0,04			
	β_2	0,11	0,00			
2	β_0	227,3	0,01	17,75	2,40	0,26
	β_1	-0,05	0,10			
	β_2	-0,001	0,98			
3	β_0	146,59	0,60	72,33	0,16	-0,20
	β_1	-0,03	0,84			
	β_2	0,04	0,75			
4	β_0	309,11	0,04	39,0	1,6	0,19
	β_1	-0,24	0,30			
	β_2	0,04	0,75			

 β_0 : Regresyon Sabiti β_1 : Karışım Yüksekliği-Sabah β_2 : Karışım Yüksekliği-Öğlen

Tablo 11’de PM₁₀ verileri için oluşturulan dönemsel model adımlarına göre, dönemlerde modele bağımsız değişken olarak karışım yüksekliği (sabah-akşam) verileri dahil edilmiştir buna göre, birinci adımda doğruluk değerli (adjR²=0,53) olarak hesaplanmıştır. İkinci, üçüncü ve dördüncü adımda modele eklenen karışım yüksekliği verilerinin istatistiksel olarak önemsiz olduğu görülmüştür ($p_{\text{kar. Yük. Sabah-akşam}} > 0,05$). Sonuç olarak, Tablo 11’de verilen epizot dönemlerinden sadece 1. Döneme ait olan 7-27.Kasım.2017 tarihlerinde gerçekleşen epizot dönemlerinde sabah ve öğlen vakti karışım yüksekliklerinin model sonuçlarına göre anlamlı olduğu belirlenmiştir. Oluşturulan regresyon modeli aşağıda verilen denklem (3.3) ile sunulmuştur.

$$PM_{10} = 95.2 - 0,09\{Kar. Yük. Sabah\} + 0.11\{Kar. Yük. Öğlen\} \quad (3.3)$$

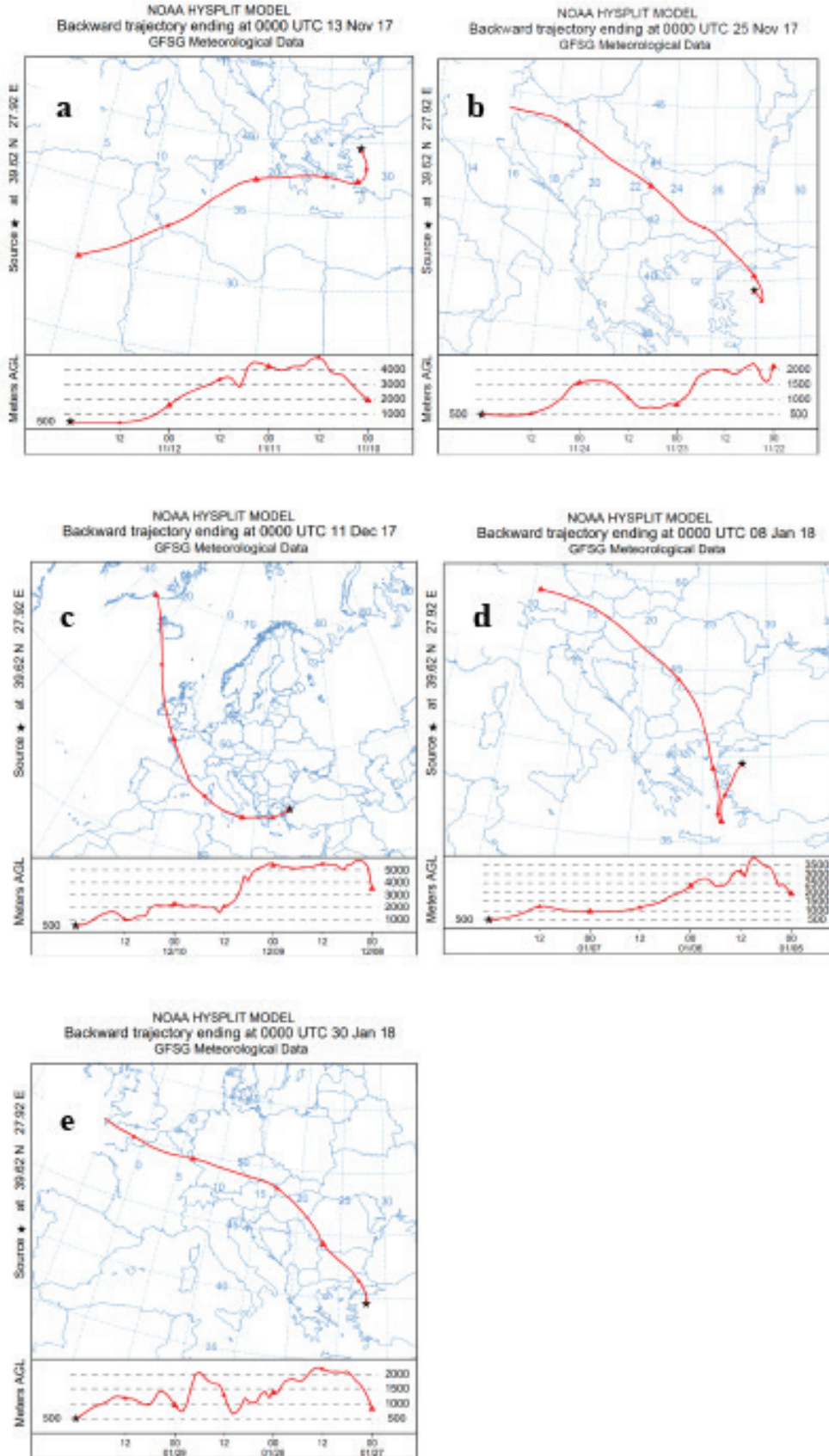
Karışım yükseklikleri değişimlerinin PM₁₀ seviyelerinin tahmin edilmesi için oluşturulan regresyon modelinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve PM₁₀ seviyelerinin tahmin edilmesinde, sabah vaktinde oluşan karışım yüksekliğinin negatif yönde, öğle vakti oluşan karışım yüksekliklerinin ise pozitif yönde etkili olabileceği düşünülmektedir.

3.8. HYSPLIT Model Analizleri

PM₁₀ için toplam 3 yıllık (2017-2019) değerlendirme süresince epizot günleri belirlenmiştir buna göre PM₁₀ seviyeleri için en yüksek konsantrasyonların yaşandığı tarihler sırasıyla 13.11.2017, 25.11.2017, 11.12.2017, 08.01.2018 ve 30.01.2018 olmak üzere belirlenmiştir.

Epizot gününe ait olağan dışı durumun incelenmesinde HYSPLIT Model kullanılmıştır. Şehir merkezinin olduğu bölgede dış bölgelerden gelen toz taşınımı önem kazanmaktadır ve zaman zaman da etkili olduğu tespit edilmiştir.

Tarihlere göre taşınım senaryoları Şekil 9: (a), (b), (c), (d) ve (e) verilmiştir.



Şekil 9. Epizot günlerine ait HYSPLIT geri yörünge PM_{10} taşınımları.

HYSPLIT modeli sonuçlarına göre, PM_{10} için (a) 13.11.2017 tarihinde şehir merkezinde ölçülen $199,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pik değer Kuzey Afrika'dan başlayan ve Balıkesir ilinin de içinde bulunduğu ülkenin batı kısımlarını etkileyen hava kütlesi hareketinin olduğu görülmektedir. (b) 25.11.2017, (d) 08.01.2018 ve (e) 30.01.2018 tarihlerinde şehir merkezinde sırasıyla ölçülen $231,43 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $290,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $228,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pik değerlerin Batı Avrupa'dan ve özellikle Bulgaristan üzerinden etkili olan yörüngelerinin ülkenin kuzey batı bölgelerini etkileyen hava hareketlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha önce yapılan benzer bir çalışmada, Bulgaristan'ın güney doğu bölgesinde bulunan ve farklı kapasitelerdeki kömürle çalışan santrallerin olması bu bölgelerden oluşabilecek yüksek konsantrasyonlarda partikül madde taşınımına neden olabileceği düşünülmektedir (Mutlu, 2019). Yine Şekil 9'da sunulan model sonuçlarından, (c) 11.12.2017 tarihinde şehir merkezinde ölçülen $175,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pik değer Kuzey Afrika'dan ve Batı Avrupa'dan gelen taşınım hareketlerinden kaynaklandığı öngörülmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Güney Marmara bölgesi içerisinde bulunan Balıkesir şehrinde hava kirletici parametrelerinden olan PM_{10} ve SO_2 kirleticilerinin meteorolojik koşullar etkisinde oluşumlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Balıkesir iline ait yıllık ortalama PM_{10} konsantrasyonları incelendiğinde şehirde genel olarak PM_{10} seviyelerinin mevsimsel geçiş dönemleri dışında çok yüksek seviyelere ulaşmadığı görülmektedir. En yüksek değerler Bandırma Merkez ve Balıkesir Merkez İstasyonlarında gözlemlenmiştir. Balıkesir Merkez İstasyonlarında ölçülen yıllık ortalama PM_{10} değerleri, çalışma dönemini kapsayan yıllar itibariyle sonbahar sonları ve kış mevsimlerinde sınır değerlerin üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Balıkesir il merkezinde ölçülen yıllık ortalama SO_2 değerleri, çalışma dönemlerini içeren yıllar itibariyle sınır değeri olan $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altında olduğu gözlemlenmiştir.

Hava kirleticileri (PM_{10} ve SO_2) ve meteorolojik parametreler (sıcaklık, rüzgar hızı, nem, basınç ve karışım yüksekliği (sabah – öğlen)) arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla yapılan analizlerde, hava kirleticilerinin (PM_{10} ve SO_2), 2017-2019 yılları arasında 3 yıllık verilerin zamansal değişimlerini ifade eden aylık ortalamalardan oluşturulan box-plot grafiklerine göre, özellikle sonbaharın sonlarında ve kış aylarında artış yönünde pik seviyeler yaptığı tespit edilmiştir. Post-Hoc çoklu karşılaştırma testi sonuçlarına göre PM_{10} için hesaplanan en yüksek yıllık ortalama 2017 yılında $56,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak kaydedilmiştir. En düşük değer ise 2019 yılında $33,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olduğu tespit edilmiştir. SO_2 için hesaplanan en yüksek yıllık ortalama 2018 yılında $8,74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak kaydedilmiştir. En düşük değer ise 2019 yılında $7,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olduğu tespit edilmiştir.

Hava kirleticileri (PM_{10} ve SO_2) ve meteorolojik parametrelerin arasında çoklu korelasyon analizleri yapılmıştır. Balıkesir il merkezinde PM_{10} seviyelerindeki değişimler iki parametre ile ilişkilendirilebilir, en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan rüzgar hızı (ws) ile PM_{10} arasında eksi yönde %45 oranında negatif bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. İkinci en yüksek korelasyon katsayısı sıcaklık (t) ile PM_{10} arasında eksi yönde %34 oranında negatif bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Balıkesir il merkezinde SO_2 seviyelerindeki değişimler iki parametre ile ilişkilendirilebilir, en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan sıcaklık (t) ile SO_2 arasında eksi yönde %54 oranında negatif bir korelasyon tespit edilmiştir, ikinci en yüksek korelasyon katsayısı karışım yüksekliği (sabah) ile SO_2 arasında eksi yönde %49 oranında negatif bir korelasyon tespit edilmiştir.

Epizot analizi sadece PM_{10} seviyeleri için yapılmıştır. Şehir merkezinde, PM_{10} seviyelerinin birbirini takip eden ve $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten büyük olan günlük seviyeler dikkate alınarak 2017-2019 yılları arasında toplam 4 farklı dönemden oluşan epizot dönemleri tespit edilmiştir. Korelasyon analizi sonuçlarına göre birinci dönemdeki PM_{10} değerleri ile karışım yüksekliği (öğlen) değerleri ile aralarında pozitif yönde $r=0,58$ değerinde korelasyon tespit edilmiştir. Diğer epizot dönemlerinde ise istatistiksel olarak önemli düzeyde korelasyon saptanmamıştır.

Ayrıca epizot günleri için yapılan HYSPLIT taşınım modelleri oluşturulmuştur. Mekansal taşınım analizleri sonucuna göre, kent merkezine özellikle Kuzey Afrika çöllerinden ve Doğu Avrupa'nın endüstriyel alanları, özellikle Bulgaristan'ın güneydoğu kısmında bulunan kömürle çalışan termik santraller bölgesi üzerinden kirletici taşınımının etkili olduğu düşünülmektedir.

Balıkesir il merkezinde hava kalitesinin iyileştirilmesi amacı ile alınması gerekli tedbirler önem arz etmektedir. Öncelikle, daha çok alanda hava kalitesinin tespiti amacıyla hava kalitesi izleme istasyon sayısı artırılmalıdır. Şehir merkezine ait uzun yıllık meteorolojik verilerin ve kış aylarında görülen sıcaklık terselmesi (enverziyon) olaylarının sürekli ve düzenli olarak gerçek zamanlı olarak ölçülen hava kirleticilerinin değişimlerine olan etkilerinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Hava kirliliği ile mücadelede en etkili yöntem temiz yakıt kullanmaktır. Bu nedenle, temiz yakıt olarak en geçerli alternatif olan doğalgaz kullanımını yaygınlaştırmak, ayrıca kaliteli kömür temini ve denetimlerinin de düzenli olarak yapılması gerekmektedir. Geçmiş yıllarda olduğu gibi, temiz ve yenilebilir enerji üretimi için Balıkesir iline yapılacak yatırımların devamlılığı sağlanmalıdır. Sanayi tesislerinin düzenli denetimi önem arz etmektedir ve denetimler aksatılmadan yapılmalıdır. Ülkemizin nüfus ve ulaşım açısından en yoğun şehirleri olan İstanbul, İzmir ve Bursa illerini birbirine bağlayan karayolu ağları ortasında bulunan Balıkesir il merkezinde trafikten ve diğer kirletici kaynaklarından oluşan hava kirliliği envartelerin de hazırlanması önem arz etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma kapsamında Balıkesir Şehir merkezindeki Hava kirliliğine yol açan PM_{10} ve SO_2 konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler etkisi altında oluşumları incelenmiştir. Çalışmalarımızı tamamlayabilmemiz adına veri temini konusunda bize yardımcı olan Edremit Meteoroloji Müdürlüğü yetkililerine ve Balıkesir Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü yetkililerine teşekkür ederiz.

Yazar Katkıları

İhsan Çıldır: Veri toplamış, analizini yapmıştır ve makaleyi yazmıştır.

Atilla Mutlu: Analizi planlamış ve tasarlamıştır.

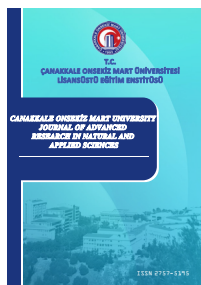
Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Akyürek, Ö., Arslan, O. ve Karademir, A. (2013). SO_2 ve PM_{10} hava kirliliği parametrelerinin CSB ile konumsal analizi: Kocaeli örneği, TMMOB Coğrafi Bilgi Sistemleri Kongresi, Ankara. Erişim adresi: http://www.hkmo.org.tr/resimler/ekler/a0e44a6888e7216_ek.pdf
- Balıkesir Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü. (2020). Balıkesir ili temiz hava eylem planı THEP (2020-2024), Balıkesir Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü, Balıkesir. Erişim adresi: https://webdosya.csb.gov.tr/db/balikesir/menu/thep-son-26_20200310014921.pdf
- Başar, P., Okyay, P., Ergin F., Coşan, S. ve Yıldız, A. (2005). Aydın ili kent merkezinde hava kirliliği 1997-2004, ADÜ Tıp Fakültesi Dergisi, 6(3), 11-15. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/673203>
- Canpolat, E., Dinç, Y., Usun, Ç. F. ve Geçen, R. (2020). 25.09.2014 Tarihinde Erzin İlçalarında (Hatay) meydana gelen sel ve taşkın oluşumunda coğrafi faktörlerin değerlendirilmesi, Coğrafya Dergisi, 41, 129-146. <https://doi.org/10.26650/JGEOG2020-0048>
- Carlaw, D. C. ve Ropkins, K. (2012). Openair — an R package for air quality data analysis, Environmental Modelling & Software, 27, 52-61. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008>
- Carlaw, D. C. (2015). The open-air manual — open-source tools for analyzing air pollution data. Manual for version 1.1-4, King's College London, United Kingdom. Erişim adresi: https://technodocbox.com/C_and_CPP/68023243-The-openair-manual-open-source-tools-for-analysing-air-pollution-data.html.
- Çıldır, İ. (2021). Balıkesir’de hava kirliliği seviyelerinin meteorolojik parametrelere bağlı olarak solunum yolu hastalıkları üzerindeki etkilerinin incelenmesi (Yüksek Lisans tezi). Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>

- Durmuş, O. (2016). 24 Ağustos 2015 tarihinde Hopa’da ani taşkına neden olan aşırı yağış hadisesinin meteorolojik analizi ve bulut dinamik yapılarının incelenmesi (Yüksek Lisans tezi). İTÜ, İstanbul, Türkiye. Erişim adresi: <https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/15943/1/10133951.pdf>
- Google Earth. (2021). Google earth pro. Sürüm 7.3. Google Inc.A.B.D.
- HKDYY. (2008). Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği. Erişim adresi: <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=12188&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>
- İbrahimova, İ. (2013). *Bakü hava kirlenmesinde SO₂’nin rolü ve meteorolojik olaylarla ilişkisinin araştırılması (Yüksek Lisans tezi). Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye. Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=iTkOhwevEenJZ3onUvs52tTkxIxUnuqBeabTZWp6TvQ0GI1WLqF-ganS9WmCBIgOt*
- IBM-SPSS (2016) *Statistics for Windows, Version 20.0. Armonk, NY: IBM Corp. Erişim adresi: https://www.ibm.com/support/pages/how-cite-ibm-spss-statistics-or-earlier-versions-spss*
- Menteşe S. (2011). *Zonguldak’ta hava kirliliği (PM₁₀ & SO₂) ve solunum yolu hastalıkları ilişkisi (Yüksek Lisans tezi). Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye. Erişim adresi: http://dspace.balikesir.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/20.500.12462/2620/Serpil_Mente%c5%9fe.pdf?sequence=1&isAllowed=y*
- Mutlu, A. (2019). Hava kalitesi ve meteoroloji: Korelasyon, trend ve epizot analizleri, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(4), 724-741. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.563848>
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). (2021). *HYSPLIT Description, (01 April 2021). Erişim Adresi: https://www.arl.noaa.gov/hysplit/hysplit/*
- Oğuz, K., Oğuz, E. ve Çamalan, G. (2021). İzmir-Tırazlı Orman Yangınının Uydu ve Model Verileri ile Analizi, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4(1), 1-12. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1275815>
- Orhun, Z. (2013). *Türkiye coğrafi bölgelerinde örnek şehirlerde ölçülen PM₁₀ değerlerinin değişiminin incelenmesi (Yüksek Lisans tezi). İTÜ, İstanbul, Türkiye. Erişim adresi: https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/8911/1/13828.pdf*
- Saygın, H. (2019). Karaman’da 2012-2018 yılları arasında hava kirliliği parametrelerinin kardiyovasküler ve solunum nedenli acil servis başvuruları ve hastane yatışları ile ilişkisi (Yüksek Lisans tezi). Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli, Türkiye. Erişim adresi: <http://acikerisim.kirklareli.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/20.500.11857/1198/HASAN%20SAYGIN.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Tağıl, Ş. (2007). Balıkesir’de hava kirliliğinin solunum yolu hastalıklarının mekânsal dağılışı üzerine etkisini anlamada Jeo-İstatistik teknikler, *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 5(1), 37-56. https://doi.org/10.1501/Cogbil_0000000070
- Tecer, L. H. (2013). Balıkesir’de hava kirliliğinin çocuk ve yetişkinlerde solunum hastalıklarına etkilerinin belirlenmesi üzerine bir alan çalışması, *Hava Kirliliği Araştırma Dergisi*, 2, 11-20. Erişim adresi: <http://hkadtmk.org/hkad/makaleler/cilt2/sayi1/HKAD-13-002.pdf>
- Tuncel, G. (2013). Türkiye’de hava kirliliği çalışmaları-1, *Hava Kirliliği Araştırma Dergisi*, 2, 103-104. Erişim adresi: <http://hkadtmk.org/hkad/makaleler/cilt2/sayi4/HKAD-13-014.pdf>
- TÜİK. (2020). İllere göre il/ilçe merkezi, belde/köy nüfusu ve yıllık nüfus artış hızı. Türkiye İstatistik Kurumu. Erişim adresi: <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=Nufus-ve-Demografi-109>
- Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği. (2008). Erişim adresi: <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=12188&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>
- WHO (World Health Organization). (2016). *Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease, Geneva, Switzerland. Erişim adresi: https://apps.who.int/iris/handle/10665/250141*
- WHO (World Health Organization). (2018). *Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2016, Geneva, Switzerland. Erişim adresi: https://www.who.int/airpollution/data/AAP_BoD_results_May2018_final.pdf*



The anatomical properties of *Salvia* section (Lamiaceae) in central district of Mardin (Turkey) and their taxonomic implications

Murat Kılıç^{1*}, Fatma Mungan Kılıç¹

¹Department of Crops and Animal Production, Mardin Artuklu University, 47200 Mardin, Artuklu, Türkiye

Article History

Received: 26.06.2021

Accepted: 21.02.2022

Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – In this study, 4 *Salvia* species found in the *Salvia* section distributed in the Artuklu district of Mardin province were analyzed comparatively in terms of anatomy. Plant specimens of *Salvia* section were collected from 11 localities. Anatomical studies were performed on specimens preserved in 70% alcohol. Transverse sections taken from the roots, stems, leaves, and petioles of the species were examined under a light microscope for anatomical examination. The anatomy of *S. bracteata*, *S. macrochlamys*, *S. suffruticosa*, *S. trichoclada* species were examined. The *S. suffruticosa* species was examined in detail for the first time anatomically. The data obtained as a result of the researches were compared with the previous studies on the *Salvia* section. In anatomical examinations, it was observed that the root, stem, leaf, and petiole structures of the taxa were similar but shapes and measurements in addition to this the number of tissue layers and pith rows are different. Also anatomically analyses, it has been seen that hairiness formed a difference between some species. As a result of all these discussed data, the anatomical characters such as number of ray rows in root, number of collenchyma layers in stem, mesophyll structures in leaves, shape of midrib and number of vascular bundles in petiole, provide important taxonomic information.

Keywords – Anatomy, Artuklu, *Salvia*, Taxonomy, Turkey

1. Introduction

The Lamiaceae family is a very large family that includes 245 genus and 7,886 species in the world (Anonymous, 2013). *Salvia* L., the most extensive genus of the Lamiaceae family, consists of close to 1,000 taxa and shows a remarkable diversity, meaning a very large and cosmopolitan mixed community (Walker & Systema, 2007). It is found in Central and South America (500 taxa), North and West Asia (especially in Turkey, Iran and Russia) (about 200-220 taxa), East Asia (90 taxa), Africa (about 60 taxa), and Europe (about 36 taxa) (Harley et al., 2004). Turkey is one of the important gene centers of the Lamiaceae family. This family is represented in 45 genera and approximately 574 taxa in our country. This family, which has an endemism rate of approximately 44.5% in our country, is the third richest family in Turkey in terms of the number of taxa it contains (Davis, 1965-1985; Güner et al., 2012). The genus *Salvia* L. (Sage) belonging to this family has specified as 87 species in the flora of the country, half of which are endemic (Davis, 1982; Güner et al., 2000). According to the latest studies conducted in our country, 106 taxa of the genus *Salvia*, 58 of them are endemic, and the rate of endemism is 51% (Güner et al., 2012).

Bentham (1833) made the first subgenus classification of the genus. Boissier (1875) accepted Bentham's classification, in *Flora Orientalis* and divided the *Salvia* species distributed in Turkey into seven sections. Later Hedge (1972) altered the sect. *Eusphace* to sect. *Salvia*.

Salvia L. taxa, which means health in Latin; its annual or perennial plants in herb, shrub or suffruticose form. It usually has a distinctive aromatic odor and glandular hairs. Its flowers are white, yellow, pink, blue or purple, with two lips. It spreads in different habitats and elevations (Davis, 1965-1985). *Salvia* L. species are of economic importance due to their use both medicinally and as a spice. Some of the *Salvia* L. species

¹ muratkilic04@gmail.com;

² fatmamungankilic@artuklu.edu.tr

*Corresponding Author

are grown as decorative plants in gardens and parks due to their medicinal value as well as beautiful-looking flowers (Albayrak et al., 2008).

Anatomy which is greatly important as a means of connecting several important branches of modern plant science and as one of the oldest disciplines of plant science has accumulated an enormous amount of data (Povilus et al., 2020). In this respect, anatomical studies are important.

This investigation seeks to provide a clear understanding of anatomical features of the *S. bracteata* Banks & Sol., *S. macrochlamys* Boiss. & Kotschy, *S. suffruticosa* Montbret & Aucher ex Benth., and *S. trichoclada* Benth. species spreading in the Artuklu district of Mardin. Also, the anatomical characters of the *S. suffruticosa* species belonging to the *Salvia* section on which we studied have not been studied in detail until now. The anatomical value of the data obtained as a result of the study is also compared with previous studies on the *Salvia* section.

2. Materials and Methods

Plant specimens of the *Salvia* section were collected from 11 localities in Artuklu-Mardin (Figure 1, Table 1). Plant samples were preserved in the herbarium of Mardin Artuklu University, Vocational Higher School of Kızıltepe. Diagnoses were prepared according to Davis (1965-1985) and Güner et al. (2012). Anatomical analyses were performed on samples kept in 70% alcohol. Anatomical characters of root, stem, leaf, and petiole were examined by a light microscope (Isolab). Root, stem, leaf, and petiole cross-sections were stained with safranin-fast green solutions (Bozdağ et al. 2016). Sample sections were made manually with the help of a razor blade. The biometric measurements of the plant parts whose anatomical structures were examined are given in the Table 2, 3, 4, 5.

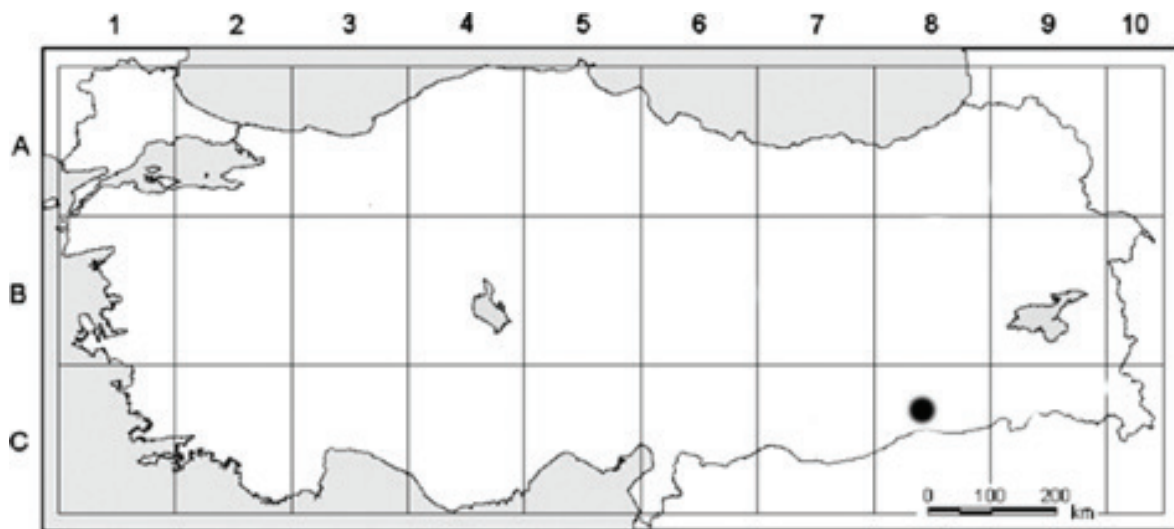


Figure 1. Distribution map of *Salvia* species

Table 1

Salvia section used for anatomical studies and collected localities

Species	Localities	Collector's number
<i>S. bracteata</i>	Turkey, C8 Mardin: Artuklu, Eskikale Village, Sultanköy Village, Hamzabey Village	M.Kılıç 204, 219, 224
<i>S. macrochlamys</i>	Turkey, C8 Mardin: Artuklu, Eskikale Village	M.Kılıç 218, 220, 221
<i>S. suffruticosa</i>	Turkey, C8 Mardin: Artuklu, Sultanköy Village, Hamzabey Village	M.Kılıç 208, 226
<i>S. trichoclada</i>	Turkey, C8 Mardin: Artuklu, Hamzabey Village	M.Kılıç 222, 229, 232

3. Results and Discussion

Sections taken from parts of plants (root, stem, leaf, petiole) were investigated in detail and the results are summarized below. The taxa are given in alphabetical order.

3.1. Root anatomical characteristics

Salvia bracteata: Peridermis was a thick layer, crushed, and fragmented in cross-section. Parenchymatous cells under the peridermis were 5-6 rows and under it, there are 6-7 rows of phloem. Cambium was unclear. In the xylem, besides the large tracheas, tracheids and xylem parenchyma have lignified walls. Pith ray has 1-2 cells. The xylem is very narrow (Figure 2, Table 2).

Salvia macrochlamys: Peridermis was a thick layer, crushed, and fragmented in cross-section. Beneath the periderm is the multi-layered parenchymal cells, and below the parenchyma, several layered sclerenchyma groups are usually angular and contain 6-10 or more cells. There are 3-4 rows of phloem under sclerenchyma groups. Cambium was unclear. In the xylem, besides the large tracheas, tracheids and xylem parenchyma have lignified walls. Pith ray has 1-2 cells. The xylem is very narrow (Figure 2, Table 2).

Salvia suffruticosa: Peridermis was a thick layer, crushed, and fragmented in cross-section. Beneath the periderm is the multi-layered parenchymal cells, and below the parenchyma, several layered sclerenchyma groups in places. There are multi-layer of phloem under sclerenchyma groups. Cambium was unclear. In the xylem, besides the large tracheas, tracheids and xylem parenchyma have lignified walls. Pith ray has 1-2 cells. The xylem is very narrow (Figure 2, Table 2).

Salvia trichoclada: Peridermis was a thick layer, crushed, and fragmented in cross-section. Beneath the periderm is the multi-layered parenchymal cells, and below the parenchyma, several layered sclerenchyma groups in places. There are multi-layer of phloem under sclerenchyma groups. Cambium was unclear. In the xylem, besides the large tracheas, tracheid and xylem parenchyma have lignified walls. Pith ray has 2-4 cells. The xylem is very narrow (Figure 2, Table 2).

Table 2

Comparative anatomy of root of *Salvia* section

Species	Tissue	Width (μ)		Length (μ)	
		Min.–Max.	Mean \pm S.D.	Min.–Max.	Mean \pm S.D.
<i>S. bracteata</i>	Peridermis cell	13,46–56,27	35,52 \pm 12,91	9,30–28,35	17,70 \pm 4,87
	Parenchyma cell	21,85–47,45	32,64 \pm 8,44	9,96–28,87	19,12 \pm 5,24
	Trachea cell	15,93–65,91	42,55 \pm 16,21	15,28–65,34	45,07 \pm 16,11
	Pith cell	7,24–39,98	35,52 \pm 12,91	6,47–22,36	17,70 \pm 4,87
<i>S. macrochlamys</i>	Peridermis cell	17,00–36,03	26,69 \pm 6,34	12,33–39,98	24,84 \pm 8,10
	Parenchyma cell	13,12–44,73	26,98 \pm 9,63	9,10–38,93	20,03 \pm 10,15
	Trachea cell	17,62–70,09	38,60 \pm 14,52	17,44–74,34	38,88 \pm 14,78
	Pith cell	7,73–21,89	14,45 \pm 4,13	11,68–32,61	21,81 \pm 5,60
<i>S. suffruticosa</i>	Peridermis cell	7,94–29,63	20,58 \pm 6,37	8,67–31,14	20,21 \pm 6,79
	Parenchyma cell	10,20–28,44	20,13 \pm 5,57	6,80–23,29	14,11 \pm 4,73
	Trachea cell	14,96–59,63	32,29 \pm 11,98	17,40–62,62	37,49 \pm 13,47
	Pith cell	4,63–21,23	9,64 \pm 4,46	6,42–16,33	10,31 \pm 2,54
<i>S. trichoclada</i>	Peridermis cell	7,83–43,65	28,21 \pm 9,47	5,03–21,49	12,37 \pm 3,80
	Parenchyma cell	7,79–35,45	17,03 \pm 6,65	6,70–21,22	13,49 \pm 4,03
	Trachea cell	11,90–45,75	29,29 \pm 10,15	9,41–53,31	30,67 \pm 13,96
	Pith cell	3,35–7,61	5,68 \pm 1,26	3,97–11,87	7,63 \pm 2,48

S.D.: Standard Deviation

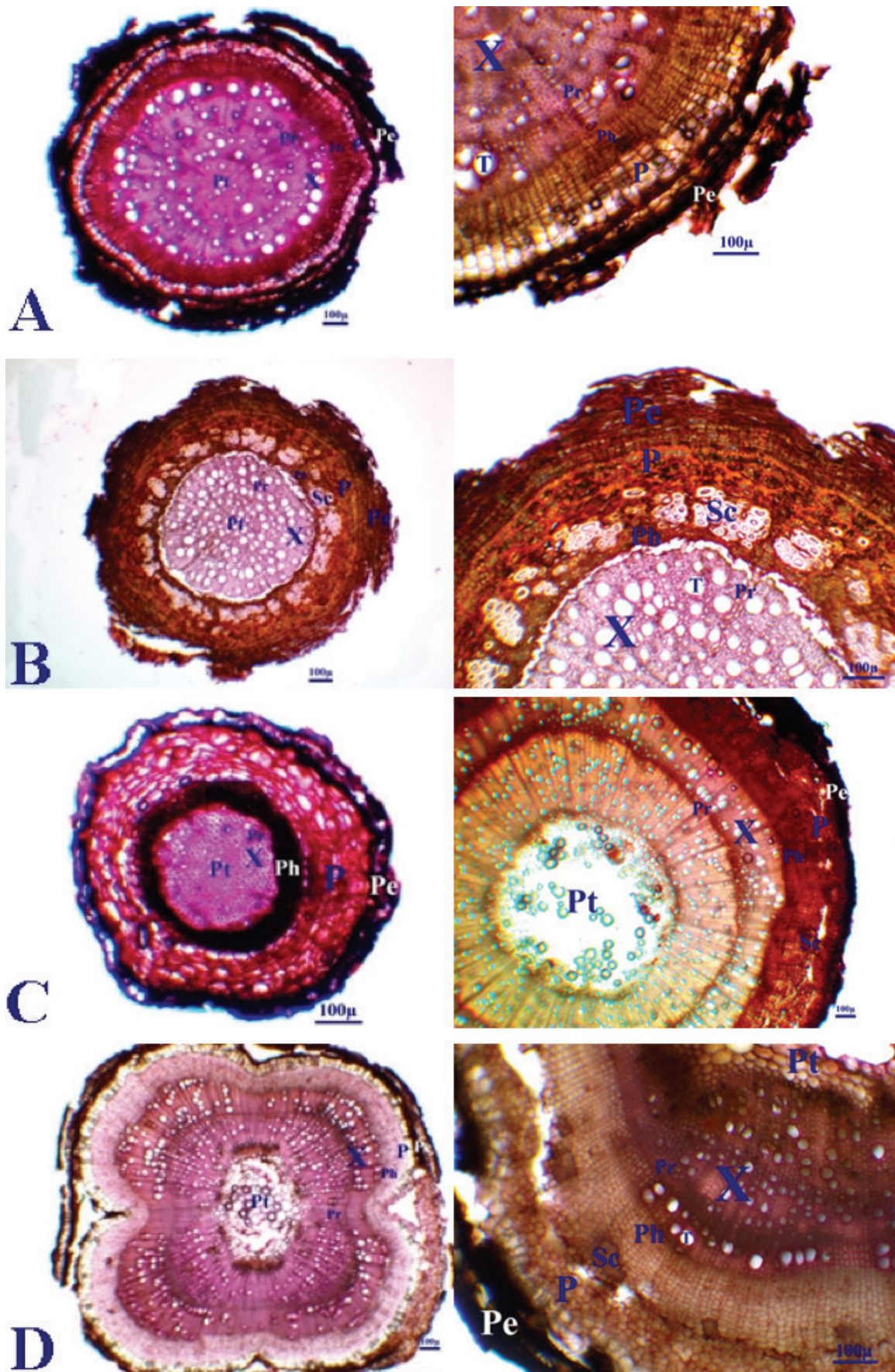


Figure 2. Cross-section of root. **A**, *S. bracteata*. **B**, *S. macrochlamys*. **C**, *S. suffruticosa*. **D**, *S. trichoclada*. Pe: Periderm, P: Parenchyma, Sc: Sclerenchyma, Ph: Phloem, X: Xylem, Pr: Pith ray, T: Trachea, Pt: Pith region

3.2. Stem anatomical characteristics

In all taxa were stem quadrangular in the cross-section. The epidermis is comprised of a uniseriate of oval, nearly rectangular cells covered by a thin cuticle layer.

Salvia bracteata: The epidermis contains single or multicellular glandular and eglandular hairs. There are 5-7 rows of collenchyma cells at the corners and 3-4 rows of these cells between the corners. Collenchyma is oval and quadrangular in shape. Parenchyma, formed by parenchymatous, cubic, and oval cells was 5-7 rowed at the sides and 4-6 rowed at the corners. There are crushed parenchymal cells between the parenchyma layer. 4-5 rows of sclerenchyma were located on the vascular bundles. The phloem is of 5-7 rows. Cambium indistinct. Xylem was larger than phloem. The pith region occurs of polygonal or orbicular parenchyma cells ([Figure 3](#), [Table 3](#)).

Salvia macrochlamys: The epidermis contains glandular and eglandular hairs. There are 6-9 rows of collenchyma cells at the corners and 1-3 rows of these cells between the corners. Collenchyma is oval and quadrangular in shape. Parenchyma, formed by parenchymatous, cubic, and oval cells was 6-10 rowed at the edges and 4-8 rowed at the corners. 3-5 rows of sclerenchyma were located on the vascular bundles. The phloem is of several rows. Cambium indistinct. Xylem was larger than phloem. The pith region occurs of polygonal or orbicular parenchyma cells ([Figure 3](#), [Table 3](#)).

Salvia suffruticosa: The epidermis contains glandular and eglandular hairs. There are 8-10 rows of collenchyma cells at the corners and 3-4 rows of these cells between the corners. Collenchyma is oval and rectangular in shape. Parenchyma, formed by parenchymatous, cubic, formless, and oval cells was 3-4 rowed at the edges and 4-5 rowed at the corners. 1-2 rows of sclerenchyma were located on the vascular bundles. The phloem is of several layers. Cambium indistinct. Xylem was larger than phloem. The pith region occurs of polygonal or orbicular parenchyma cells ([Figure 3](#), [Table 3](#)).

Salvia trichoclada: The epidermis contains glandular and eglandular hairs. There are 6-7 rows of collenchyma cells at the corners and 1-4 rows of these cells between the corners. Collenchyma is oval, square, and rectangular in shape. Parenchyma, formed by parenchymatous, cubic and oval cells was 3-4 rowed at the edges and 4-6 rowed at the corners. 2-4 rows of sclerenchyma were located on the vascular bundles. The phloem is of several layers. Cambium indistinct. Xylem was larger than phloem. The pith region occurs of polygonal or orbicular parenchyma cells ([Figure 3](#), [Table 3](#)).

3.3. Leaf anatomical characteristics

In all taxa were stomata present on both surfaces of the leaf (amphistomatic type) and stomata are diacytic type.

Salvia bracteata: The epidermis is square, oval, and almost rectangular covered with a thin cuticle. There are copious amounts of glandular and eglandular hairs of uni- or multi-cellular on the epidermis. Below the upper and lower epidermis layers is the hypodermis. Palisade parenchyma cells were 2-3 rowed and cylindrical, whereas spongy parenchyma cells were 2-3 rowed and circular or polygonal in shape. Mesophyll type is bifacial. The adaxial surface is concave around the median vein area. Collenchyma is below adaxial, and 2-3 rows. The vascular bundles are collateral. The arcuate vascular bundle is surrounded by parenchyma cells. Under the parenchyma is the xylem. The phloem is 3-4 rows and is located below the xylem. The abaxial surface is convex and located below it there are 4-5 rows of collenchyma ([Figure 4](#), [Table 4](#)).

Salvia macrochlamys: The epidermis is oval and almost rectangular covered with a thin cuticle. There are copious amounts of glandular and eglandular hairs on the epidermis. Below the upper and lower epidermis layers are the hypodermis. Palisade parenchyma cells are elongated rectangular, 2-3 rowed above and 1-2 rowed below. The spongy parenchyma cells are 2-3 rowed with large intercellular spaces. Mesophyll type is equifacial. The adaxial surface is convex around the median vein area. Collenchyma is below adaxial, and 1-2 rows. The vascular bundles are collateral. The arcuate vascular bundle is surrounded by parenchyma cells. Under the parenchyma is the xylem. The phloem is several layers and is located

Table 3

Comparative anatomy of stem *Salvia* section

Species	Tissue	Width (μ)		Length (μ)	
		Min.–Max.	Mean \pm S.D.	Min.–Max.	Mean \pm S.D.
<i>S. bracteata</i>	Cuticle	–	–	1,41–6,08	3,30 \pm 1,24
	Epidermis cell	8,10–24,83	16,06 \pm 3,59	6,70–16,51	11,23 \pm 2,12
	Collenchyma cell	6,95–37,12	19,20 \pm 7,15	7,82–27,11	15,25 \pm 5,31
	Parenchyma cell	11,86–54,36	33,38 \pm 12,61	12,20–47,18	28,50 \pm 10,51
	Phloem cell	8,46–22,44	14,76 \pm 3,78	5,64–17,16	9,08 \pm 3,051
	Trachea cell	14,57–43,80	26,03 \pm 8,76	13,25–44,08	26,69 \pm 10,50
	Pith cell	24,15–90,58	56,98 \pm 21,95	29,23–94,71	58,31 \pm 22,77
<i>S. macrochlamys</i>	Cuticle	–	–	2,57–8,98	5,60 \pm 1,67
	Epidermis cell	10,47–28,26	17,59 \pm 5,38	8,97–14,66	11,52 \pm 1,69
	Collenchyma cell	15,88–35,30	24,73 \pm 6,45	13,72–32,81	21,71 \pm 5,97
	Parenchyma cell	28,28–79,94	52,54 \pm 14,67	23,12–61,51	37,90 \pm 11,29
	Phloem cell	8,61–16,22	11,33 \pm 2,12	2,93–10,60	6,27 \pm 2,08
	Trachea cell	17,57–43,37	32,28 \pm 8,04	18,11–60,86	35,23 \pm 13,16
	Pith cell	59,00–206,41	117,77 \pm 45,73	57,59–208,99	121,91 \pm 46,26
<i>S. suffruticosa</i>	Cuticle	–	–	3,18–7,68	5,80 \pm 1,27
	Epidermis cell	12,36–26,39	18,37 \pm 4,28	10,30–22,25	16,24 \pm 3,65
	Collenchyma cell	10,71–33,38	24,61 \pm 6,52	9,79–32,08	23,03 \pm 5,95
	Parenchyma cell	19,16–60,66	39,52 \pm 12,80	10,36–56,91	32,90 \pm 12,84
	Phloem cell	4,53–12,26	7,47 \pm 1,94	2,41–8,23	5,43 \pm 1,74
	Trachea cell	10,98–28,64	19,29 \pm 5,30	8,98–29,12	19,42 \pm 6,25
	Pith cell	20,19–105,02	51,90 \pm 26,69	18,95–109,34	49,89 \pm 27,00
<i>S. trichoclada</i>	Cuticle	–	–	2,45–6,26	3,76 \pm 0,96
	Epidermis cell	6,99–23,26	15,67 \pm 4,25	7,16–16,36	11,61 \pm 2,39
	Collenchyma cell	7,91–25,10	15,04 \pm 4,49	6,98–20,70	12,35 \pm 3,88
	Parenchyma cell	16,71–58,63	31,97 \pm 11,21	13,61–57,68	27,75 \pm 10,92
	Phloem cell	3,96–15,49	8,81 \pm 3,52	2,89–8,65	5,54 \pm 1,64
	Trachea cell	9,62–24,81	17,47 \pm 4,97	9,48–30,08	18,12 \pm 5,72
	Pith cell	29,31–78,66	47,27 \pm 14,30	23,44–73,04	45,76 \pm 14,32

below the xylem. The abaxial surface is convex and located below it there are 2-3 rows of collenchyma (Figure 4, Table 4).

Salvia suffruticosa: The epidermis is oval and almost rectangular covered with a thin cuticle. There are copious amounts of glandular and eglandular hairs on the epidermis. Below the upper and lower epidermis layers are the hypodermis. Palisade parenchyma cells were 2-3 rowed and cylindrical or broad cylindrical, whereas spongy parenchyma cells were 1-2 rowed oval or elongated oval in shape. Mesophyll type is bifacial. The adaxial surface is slightly concave around the median vein area. Collenchyma is below adaxial, and 1-2 rows. The vascular bundles are collateral. The arcuate vascular bundle is surrounded by parenchyma cells. Under the parenchyma is the xylem. The phloem is several layers and is located below the xylem. The abaxial surface is slightly convex and located below it there are 2-3 rows of collenchyma (Figure 4, Table 4).

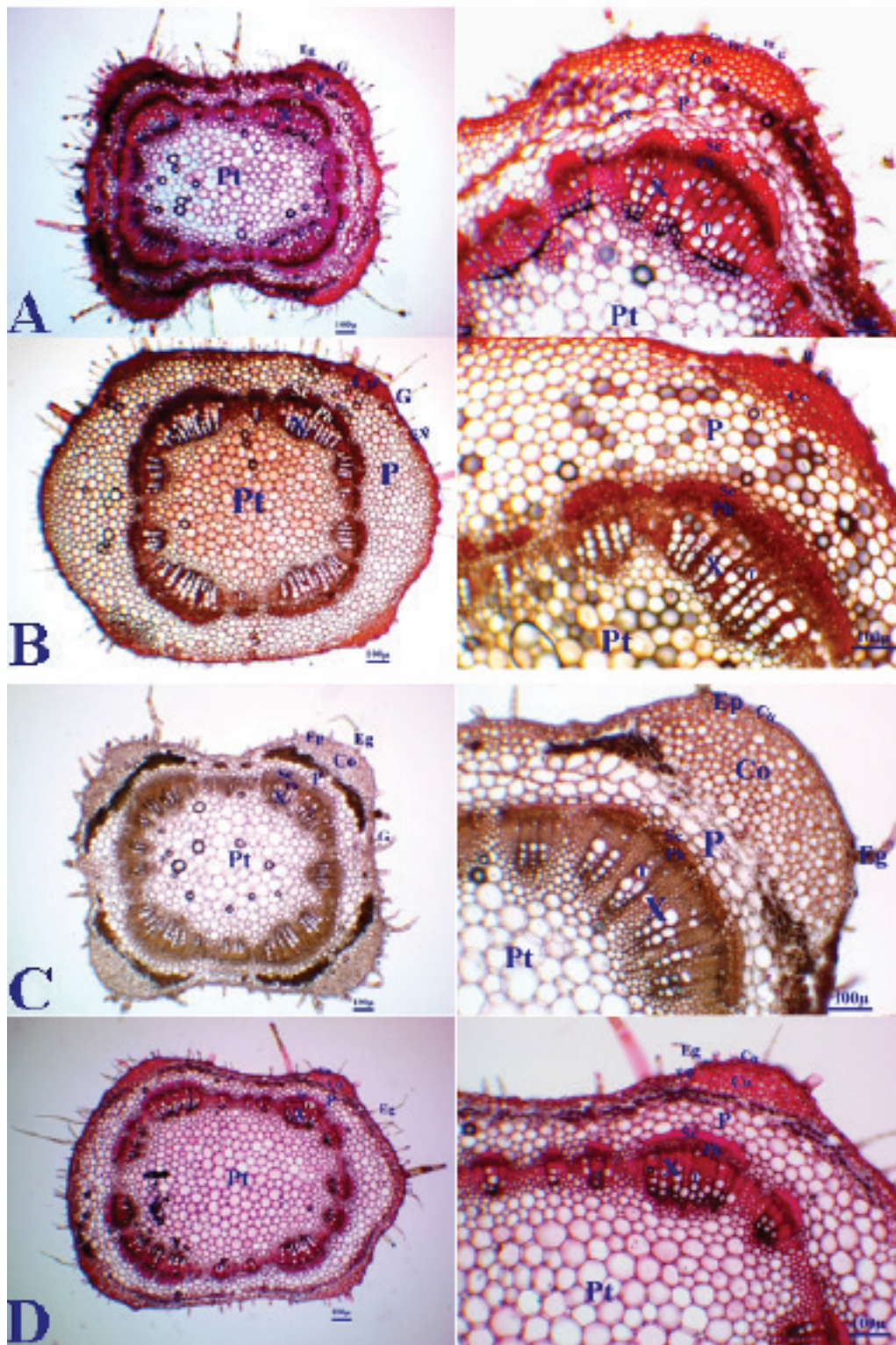


Figure 3. Cross-section of stem. **A**, *S. bracteata*. **B**, *S. macrochlamys*. **C**, *S. suffruticosa*. **D**, *S. trichoclada*. G: Glandular hair, Eg: Eglanular hair, Ch: Compound hair, H: Hair, Cu: Cuticle, Ep: Epidermis, Co: Collenchyma, Crp: Crushed parenchyma, P: Parenchyma, Sc: Sclerenchyma, Ph: Phloem, X: Xylem, T: Trachea, Pt: Pith region

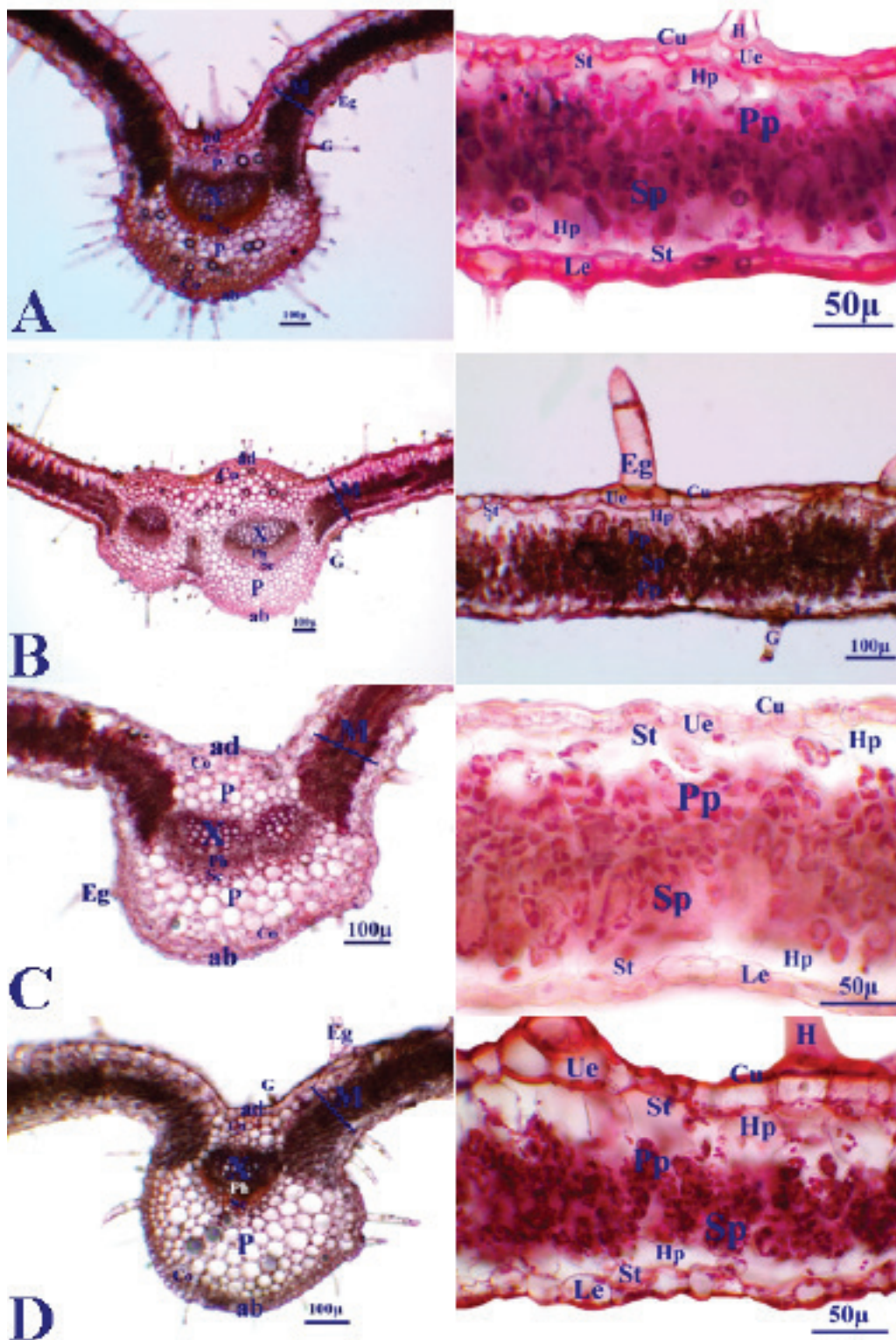


Figure 4. Cross-section of leaf. **A**, *S. bracteata*. **B**, *S. macrochlamys*. **C**, *S. suffruticosa*. **D**, *S. trichoclada*. G: Glandular hair, Eg: Eglandular hair, Ch: Compound hair, H: Hair, M: Mesophyll layer, ad: Adaxial surface, Co: Collenchyma, Crp: Crushed parenchyma, P: Parenchyma, X: Xylem, Ph: Phloem, ab: Abaxial surface, Ue: Upper epidermis, Le: Lower epidermis, Pp: Palisade parenchyma, Sp: Spongy parenchyma, Hp: Hypodermis, St: Stomata

Salvia trichoclada: The epidermis is oval and almost rectangular covered with a thin cuticle. There are copious amounts of glandular and eglandular hairs on the epidermis. Below the upper and lower epidermis layers are the hypodermis. Palisade parenchyma cells were 2-3 rowed and cylindrical or quadrangle, whereas spongy parenchyma cells were 1-2 layered oval or elongated oval in shape. Mesophyll type is bifacial. The adaxial surface is slightly convex around the median vein area. Collenchyma is below adaxial, and 1-2 rows. The vascular bundles are collateral. The arcuate vascular bundle is surrounded by parenchyma cells. Under the parenchyma is the Xylem. The phloem is multi-layers and is located below the xylem. The abaxial surface is slightly convex and located below it there are 2-3 rows of collenchyma (Figure 4, Table 4).

Table 4

Comparative anatomy of leaf of *Salvia* section

Species	Tissue	Width (μ)		Length (μ)	
		Min.–Max.	Mean \pm S.D.	Min.–Max.	Mean \pm S.D.
<i>S. bracteata</i>	Cuticle	–	–	2,15–6,38	4,27 \pm 1,38
	Upper epidermis cell	6,37–40,72	20,11 \pm 10,72	6,33–23,09	13,71 \pm 5,02
	Palisade parenchyma	7,47–13,31	10,87 \pm 1,57	17,47–35,51	26,14 \pm 5,08
	Spongy parenchyma	7,25–15,57	12,25 \pm 2,59	6,91–19,31	12,11 \pm 4,15
	Mesophyll layer	–	–	77,36–148,43	103,89 \pm 17,86
	Lower epidermis cell	9,61–33,47	20,31 \pm 7,93	7,66–16,12	12,05 \pm 2,21
<i>S. macrochlamys</i>	Cuticle	–	–	4,00–11,74	7,44 \pm 3,10
	Upper epidermis cell	12,93–57,32	24,77 \pm 11,01	9,28–39,49	17,93 \pm 6,61
	Palisade parenchyma	9,98–17,50	13,74 \pm 1,77	18,74–44,05	28,22 \pm 6,16
	Spongy parenchyma	8,32–15,52	12,10 \pm 2,00	9,79–24,60	17,72 \pm 4,52
	Mesophyll layer	–	–	155,54–207,88	180,79 \pm 15,79
	Lower epidermis cell	8,15–31,00	21,14 \pm 11,68	8,24–22,77	16,13 \pm 5,46
<i>S. suffruticosa</i>	Cuticle	–	–	1,85–5,77	3,22 \pm 1,17
	Upper epidermis cell	11,65–37,58	20,62 \pm 6,47	8,99–19,34	14,24 \pm 2,90
	Palisade parenchyma	7,11–18,78	14,02 \pm 2,82	23,40–42,66	34,50 \pm 5,18
	Spongy parenchyma	9,74–17,37	13,69 \pm 2,17	11,73–23,98	18,40 \pm 3,38
	Mesophyll layer	–	–	172,58–269,08	211,54 \pm 23,41
	Lower epidermis cell	8,11–32,30	19,05 \pm 7,57	7,94–22,22	12,43 \pm 4,72
<i>S. trichoclada</i>	Cuticle	–	–	1,96–6,61	4,14 \pm 1,56
	Upper epidermis cell	9,09–43,73	20,66 \pm 8,58	11,20–31,55	19,43 \pm 5,75
	Palisade parenchyma	12,71–25,34	16,82 \pm 3,23	27,46–45,48	38,38 \pm 5,64
	Spongy parenchyma	11,68–21,44	16,94 \pm 3,19	9,54–25,40	16,95 \pm 3,99
	Mesophyll layer	–	–	106,59–144,46	125,97 \pm 12,27
	Lower epidermis cell	8,52–32,15	18,33 \pm 7,39	8,06–23,90	15,28 \pm 5,64

3.4. Petiol anatomical characteristics

Salvia bracteata: In the cross-section of the petiole, the adaxial surface is slightly convex and the abaxial surface is convex. Both surfaces are composed of almost rectangular epidermal cells and are covered with numerous glandular and eglandular hairs. There are 2 rows of collenchyma under the adaxial and 4 rows under the abaxial. There are polygonal and almost circular parenchyma cells surrounding the crescent-looking median vascular bundle that fills the inside of the petiole. Sclerenchyma tissue surrounds the phloem, not the xylem. There is 2 bundle at the wings of the petiole (Figure 5, Table 5).

Salvia macrochlamys: In the cross-section of the petiole, the adaxial surface is slightly convex and the abaxial surface is convex. Both surfaces are composed of oval and almost rectangular epidermal cells and are covered with numerous glandular and eglandular hairs. There are 1-2 layers of collenchyma under the adaxial and 2-3 rows under the abaxial. There are polygonal and almost circular parenchyma cells surrounding the arc-shaped-looking median vascular bundle that fills the inside of the petiole. Sclerenchyma tissue surrounds the phloem, not the xylem. There is 2 bundle at the wings of the petiole (Figure 5, Table 5).

Salvia suffruticosa: In the cross-section of the petiole, the adaxial surface is slightly concave and the abaxial surface is convex. Both surfaces are composed of oval, square, and almost rectangular epidermal cells and are covered with numerous glandular and eglandular hairs. There are single layers of collenchyma under the adaxial and 2-3 rows under the abaxial. There are polygonal and almost circular parenchyma cells surrounding the arc-shaped-looking median vascular bundle that fills the inside of the petiole. Sclerenchyma tissue surrounds the phloem, not the xylem. There is 2-3 bundle at the wings of the petiole (Figure 5, Table 5).

Salvia trichoclada: In the cross-section of the petiole, the adaxial surface is concave and the abaxial surface is convex. Both surfaces are composed of oval, square, and almost rectangular epidermal cells and are covered with numerous glandular and eglandular hairs. There are 1-2 rows of collenchyma under the adaxial and 3-4 rows under the abaxial. There are polygonal and almost circular parenchyma cells surrounding the arc-shaped-looking median vascular bundle that fills the inside of the petiole. Sclerenchyma tissue surrounds the phloem, not the xylem. There is 2-3 bundle at the wings of the petiole (Figure 5, Table 5).

In this investigation, 4 *Salvia* species spread in Artuklu-Mardin have analyzed comparison in terms of their anatomy. The anatomical measurements of the root, stem, leaf, and petiole are shown in Tables 2, 3, 4, and 5, respectively. The *Salvia* species used in our study belong to the *Salvia* section. In this section, we will compare it with the studies on this section.

Metcalfe & Chalk (1972), regarding the root anatomy of the Lamiaceae family, stated that the pith rays of the roots consist of 2-12 or more rows of cells. The rays of *S. bracteata*, *S. macrochlamys*, *S. suffruticosa*, *S. trichoclada* (sect. *Salvia*) respectively are 1-3, 1-4(-6), 1-2, 1-3 rowed (Kahraman et al., 2010; Kahraman, 2011). Our studies on the cross-sections of the roots of *S. bracteata*, *S. macrochlamys*, *S. suffruticosa*, *S. trichoclada* revealed that the taxa comprise respectively 1-2, 1-2, 1-2, 2-4 rowed ray cells. The number of pith rays can be used as an aid to taxonomy, to separate the section of the genus (Kahraman et al., 2010).

The stems of Lamiaceae are quadrangular, have collenchyma plating a broad area at the corners and have sclerenchymatous tissue circumambient the vascular bundle tissue (Metcalfe & Chalk 1950). This study is similar to that of Metcalfe and Chalk. In addition, some data obtained from the stem anatomy of *Salvia* species by Kahraman (2011) are similar to the results of the current study. In addition to this, while the collenchyma was reported by Kahraman to be 1-9 layers at the corners, 1-4 layers at the edges and also the parenchyma contains of 1-15 layers, we have found they to respectively consist of 5-10, 1-8 and 1-10 layers. Kahraman et al. (2010) have examined the stem anatomy of *S. macrochlamys* species, while the parenchyma was reported to be 2-6 layers, we have found it to consist of 4-10 layers.

The leaf mesophyll of *Salvia* species is entirely parenchymatic and the midrib is surrounded by collenchymatous cells (Metcalfe & Chalk 1972). According to the mesophyll structure, the leaves of *S. macrochlamys* is equifacial but other all species had bifacial mesophylls. Those of *S. macrochlamys* (Kahraman et al., 2010) is equifacial. The palisade parenchyma had 3-5 rows in *S. macrochlamys* and 2-3 rows in the other species. In his study, Kahraman (2011) showed that the anatomy data of the leaf of *S. bracteata* are the same but other species different with our study. These results show that; while the structure of the vas-

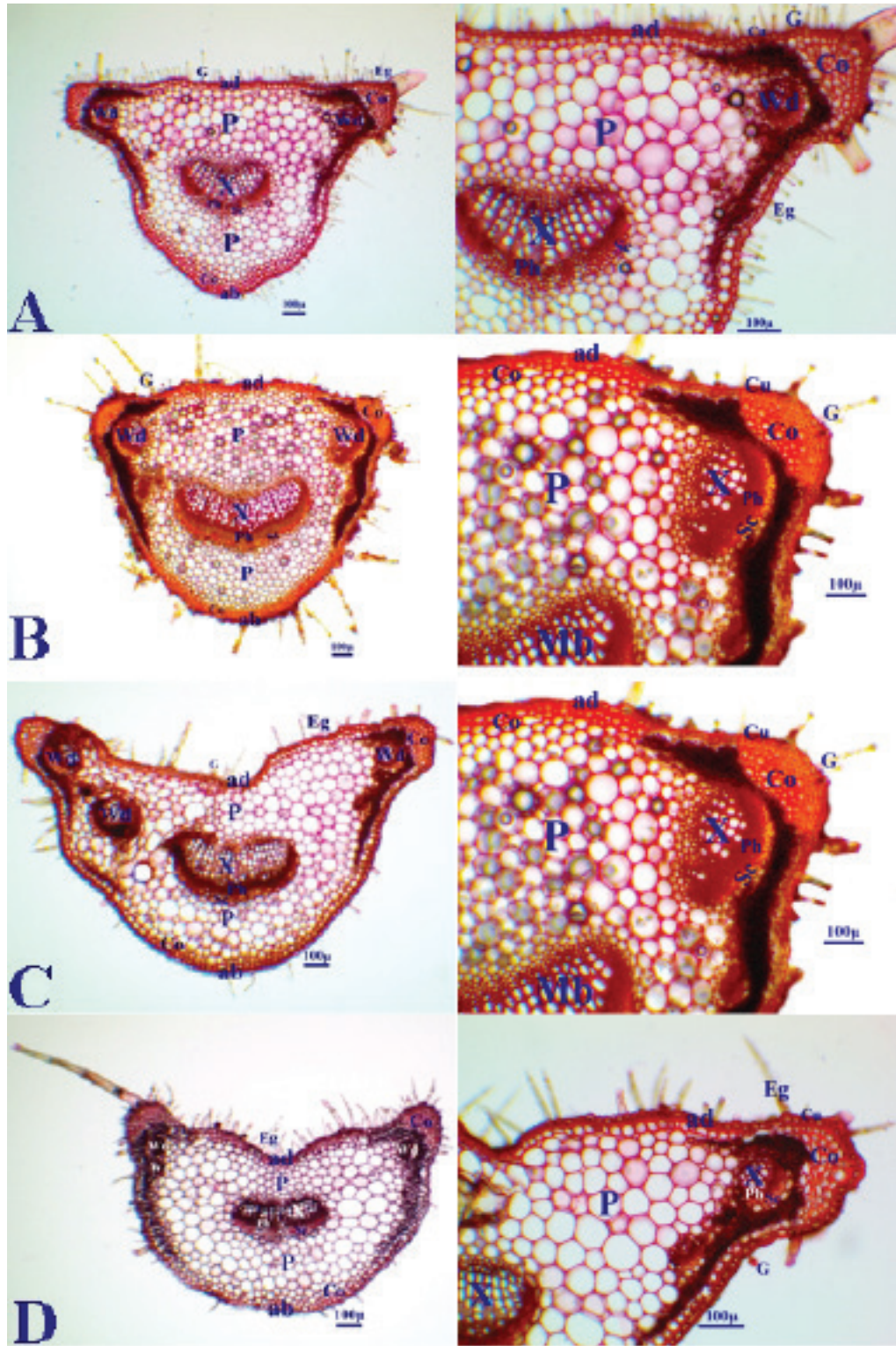


Figure 5. Cross-section of petiol. **A**, *S. bracteata*. **B**, *S. macrochlamys*. **C**, *S. suffruticosa*. **D**, *S. trichoclada*. G: Glandular hair, ad: Adaxial surface, Co: Collenchyma, Crp: Crushed parenchyma, P: Parenchyma, X: Xylem, Ph: Phloem, Sc: Sclerenchyma, Mb: Median bundle, Wb: Wing bundle, ab: Abaxial surface, Cu: Cuticle, Eg: Eglandular hair

Table 5
Comparative anatomy of petiol of *Salvia* section

Species	Tissue	Width (μ)		Length (μ)	
		Min.–Max.	Mean \pm S.D.	Min.–Max.	Mean \pm S.D.
<i>S. bracteata</i>	Cuticle	–	–	2,44–7,33	4,12 \pm 1,26
	Adaxial epidermis	7,61–19,59	12,76 \pm 2,82	5,01–13,78	9,17 \pm 2,33
	Parenchyma cell	21,53–94,59	55,52 \pm 21,41	14,25–87,40	50,07 \pm 18,94
	Trachea cell	5,55–16,74	10,65 \pm 2,82	3,17–12,71	7,78 \pm 2,50
	Phloem cell	9,34–24,04	17,51 \pm 4,00	10,92–23,51	17,58 \pm 3,99
	Abaxial epidermis	6,72–19,69	14,50 \pm 4,02	5,47–14,79	10,32 \pm 2,72
<i>S. macrochlamys</i>	Cuticle	–	–	1,94–5,86	3,33 \pm 0,94
	Adaxial epidermis	9,49–25,01	16,80 \pm 4,11	6,44–21,35	11,72 \pm 3,59
	Parenchyma cell	28,94–75,52	48,05 \pm 13,12	22,38–75,21	44,30 \pm 12,98
	Trachea cell	11,16–26,92	15,70 \pm 4,43	12,27–35,57	22,07 \pm 5,20
	Phloem cell	5,83–13,81	9,37 \pm 2,28	5,00–16,62	8,12 \pm 2,70
	Abaxial epidermis	8,83–22,29	15,24 \pm 3,96	6,25–20,21	10,81 \pm 3,60
<i>S. suffruticosa</i>	Cuticle	–	–	2,18–7,08	4,39 \pm 1,26
	Adaxial epidermis	6,24–21,67	14,46 \pm 4,13	6,02–14,91	10,28 \pm 2,63
	Parenchyma cell	21,91–108,86	62,22 \pm 22,98	20,02–98,40	59,47 \pm 25,53
	Trachea cell	7,01–24,19	16,72 \pm 4,79	9,67–32,01	22,09 \pm 6,82
	Phloem cell	2,48–9,82	6,45 \pm 1,95	2,66–8,23	5,11 \pm 1,60
	Abaxial epidermis	12,83–33,01	22,29 \pm 6,01	6,80–22,80	11,15 \pm 4,16
<i>S. trichoclada</i>	Cuticle	–	–	2,29–5,26	3,72 \pm 0,70
	Adaxial epidermis	3,67–18,96	12,19 \pm 3,79	6,53–15,31	10,50 \pm 2,28
	Parenchyma cell	15,62–64,76	41,72 \pm 13,99	12,59–70,12	44,33 \pm 15,59
	Trachea cell	5,21–15,49	11,70 \pm 2,75	4,54–18,78	12,54 \pm 3,86
	Phloem cell	6,00–12,84	9,91 \pm 2,20	3,70–10,16	6,89 \pm 2,04
	Abaxial epidermis	4,67–20,95	12,53 \pm 4,12	4,73–15,16	9,04 \pm 2,77

cular bundles in the leaf anatomy of *Salvia* species can be used for species differentiation, the structure of the palisade parenchyma cannot be used (Kahraman et al., 2010). In the midrib of *Salvia* taxa, there are 1-2 large vascular bundles or absent on sides. It is seen by Kahraman (2011) that the data on the anatomy of the vascular bundles are compatible with our study, but the results for *S. suffruticosa* are different.

The anatomical features of the petiole differ between species. However, the structure of the petiole can be used as a helpful key in taxonomic classification (Akcin et al., 2011). Accordingly to Metcalfe & Chalk (1972), the vascular bundles in the petiole of the Lamiaceae family are very important as an identification feature. In the petiole of *Salvia* species, there is a single and lobed large bundle and there are 2-3 small helper bundles in petiolar wings.

S. cyanescens, as designated by Kahraman (2011), has 2 broad vascular bundles in the middle of the petiole and 2-4 small bundles in its wings, *S. limbata* (Kahraman & Doğan 2010) has a 4 broad vascular bundle in the center of the petiole and 8 small lateral bundles, 4 small bundles in its wings, *S. sclarea* (Özdemir & Şe-

nel 1999) has 2 large bundles in the center and 3 small bundles in the wings, and *S. blepharochlaena* (Özkan & Soy, 2007) has 1 large bundle in the center and 2 small bundles in the wings. For the petiole anatomy is a taxonomic character in *Salvia* species, it can be used to distinguish taxa.

4. Conclusion

The anatomical structure of the cross-section parts of the species demonstrates typical Lamiaceae family characteristics.

As a result of all these discussed data, the anatomical traits such as number of ray rows in the root, number of collenchyma layers in the stem, mesophyll forms in leaves, the shape of midrib, and number of vascular bundles in petiole, ensure important taxonomic knowledge.

In conclusion, it is obvious that conducting and encouraging such studies will contribute to modern plant science as well as taxonomic classification of species and genus.

Acknowledgement

We thank Mardin Artuklu University Coordinatorship for their financial support to the Scientific Research Project (MAÜ.BAP.18.KMYO.043).

Author Contributions

MK, FMK planned the study and carried out fieldwork. MK, FMK analyzed the datum and interpreted the study. MK wrote the manuscript and read and approved it together with FMK.

Conflicts of Interest

The authors accept that there is no clash of interest.

References

- Akcin, Ö.E., Özyurt, M.S., & Şenel, G. (2011). Petiole anatomy of some Lamiaceae taxa. *Pakistan Journal of Botany*, 43, 1437-1443. Retrieved from: [http://www.pakbs.org/pjbot/PDFs/43\(3\)/PJB43\(3\)1437.pdf](http://www.pakbs.org/pjbot/PDFs/43(3)/PJB43(3)1437.pdf)
- Albayrak, S., Aksoy, A., & Hamzaoglu, E. (2008). Determination of Antimicrobial and Antioxidant Activities of Turkish Endemic *Salvia halophila* Hedge. *Turkish Journal of Biology*, 32, 265-270. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tbtbiology/issue/11715/139903>
- Anonymous. (2013). *The Plant List*. Retrieved from: <http://www.theplantlist.org/>
- Bentham, G. (1833). *Labiatum Genera et Species*. London: Ridgway. Retrieved from: <https://www.biodiversitylibrary.org/bibliography/73979>
- Boissier, E.P. (1875). *Flora orientalis. Composes*, 3, 151-883. Retrieved from: <https://www.biodiversitylibrary.org/item/60324#page/6/mode/1up>
- Bozdağ, B., Kocabaş, O., Akyol, Y., & Özdemir, C. (2016). A New Staining Method for Hand-Cut in Plant Anatomy Studies. *Marmara Pharm J.*, 20, 184-190. DOI: [10.12991/mpj.20162044231](https://doi.org/10.12991/mpj.20162044231)
- Davis, P.H. (1965-1985). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh University Press, Edinburgh, England, Vol. 1-9.
- Davis, P.H. (1982). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh University Press, Edinburgh, England, Vol. 7, pp. 36-461.
- Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., & Başer, K.H.C. (2000). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh University Press, Edinburgh, England, Vol. 11.

- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., & Babaç, M.T. (2012). *The checklist of Flora of Turkey (Vascular Plants)*. Flora Araştırmaları Derneği ve Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayını (in Turkish), İstanbul, Turkey. ISBN: 978- 605-60425-7-7.-7.
- Harley, R.M., Atkins, S., Budantsey, A.L., Cantino, P.D., Conn, B.J., & Grayer, R. (2004). *Labiatae*. In: Kadereit JW, editor. *The families and genera of vascular plants*, Vol. 7. Berlin: Springer. pp.167-275.
- Hedge, I.C. (1972). *Salvia* L. In: Tutin TG, Heywood VH, Burges NA, Valentine DH, Walters SM, Webb DA, editors. *Flora Europea*, Vol. 3. Cambridge: Cambridge University Press. pp. 188-192.
- Kahraman, A. (2011). *Morphology, Anatomy And Systematics Of The Genus Salvia L. (Lamiaceae) In East And Southeast Anatolia, Turkey*. (Doctoral Dissertation), Middle East Technical University, Turkey. Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Kahraman, A., & Doğan, M. (2010). Comparative study of *Salvia limbata* C.A. and *S. palaestina* Benth (sect. *Aethiopsis* Benth, Labiatae) from East Anatolia, Turkey. *Acta Botanica Croatica*, 69 (1), 47-64. Retrieved from: <http://www.abc.botanic.hr/index.php/abc/article/view/150>
- Kahraman, A., Celep, F., & Doğan, M. (2010). Morphology, anatomy, palynology and nutlet micromorphology of *Salvia macrochlamys* (Labiatae) in Turkey. *Biologia* 65(2): 219-227, Section Botany. DOI: [10.2478/s11756-010-0013-y](https://doi.org/10.2478/s11756-010-0013-y).
- Metcalf, C.R., & Chalk, L. (1950). *Anatomy of the Dicotyledons I*. Clarendon Press, Oxford.
- Metcalf, C.R., Chalk, L. (1972). *Anatomy of the Dicotyledons II*. Clarendon Press, Oxford.
- Özdemir, C., & Şenel, G. (1999). The morphological, anatomical and karyological properties of *Salvia sclarea* L. *Turkish Journal of Botany*, 23, 7-18. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tbtbotany/issue/11859/141577>
- Özkan, M., & Soy, E. (2007). Morphology, Anatomy, Hair and Karyotype Structure of *S. blepharochlaena* Hedge and Hub.-Mor. (Lamiaceae), Endemic to Turkey. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10 (6), 893-898. DOI: [10.3923/pjbs.2007.893.898](https://doi.org/10.3923/pjbs.2007.893.898)
- Povilus, R.A., DaCosta, J.M., Grassa, C., Satyaki, P.R., Moeglein, M., Jaenisch, J., Xi, Z., Mathews, S., Gehring, M., Davi, C.C., & Friedman, W.E. (2020). Water lily (*Nymphaea thermarum*) genome reveals variable genomic signatures of ancient vascular cambium losses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117, 8649-8656. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1922873117>
- Walker, J.B., & Sytsma, K.J. (2007). Staminal evolution in the genus *Salvia* (Lamiaceae): Molecular phylogenetic evidence for multiple origins of the staminal lever. *Annals of Botany*, 100, 375-391. DOI: [10.1093/aob/mcl176](https://doi.org/10.1093/aob/mcl176)



Analyzing The Encountered Problems and Possible Solutions of Converting Relational Databases to Graph Databases

Ramazan Altın^{1*}, Ahmet Cumhuri Kınacı¹

¹Department of Computer Engineering, Faculty of Engineering, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 12.05.2021
Accepted: 13.01.2022
Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – Relational database management systems have been used for storing data for a long time. However, these systems are insufficient to analyze the large and complex structure of the data. Graph databases are becoming more common day by day due to their capacity to contribute to the analysis. Also, graph databases are better at modeling and querying complex relationships than relational databases. To use graph databases with old data stored in relational databases a transfer process is needed. In this study, the problems to be encountered in transferring the data stored in a relational database to a graph database were examined and methods that could be used as solutions to them were proposed. In addition, it is aimed to prevent data loss and data inconsistency that may occur with design errors in relational databases. For this purpose, the normalization process needs to be applied to a relational database before transferring data to a graph database. In our study, we developed a method that converts data to the first normal form during the transfer. But for better data consistency in practice third normal form is the minimum requirement. By using the functional dependencies found, it is possible to make relational databases suitable for higher normal forms. For functional dependency detection, which is normally a very time-consuming and costly process, we developed a method based on a graph database.

Keywords – Functional dependency, graph database, normalization, normal form, relational database,

1. Introduction

In file systems it is difficult to define relationships between data therefore relational databases are developed. It is necessary to prevent possible data loss and data inconsistency in relational databases and to ensure data integrity. In order to fulfill this requirement, the standards that relational databases should have been defined (Haerder & Reuter, 1983). The NoSQL database approach, in which these standards are operated more flexibly, emerged as a concept in 1998. NoSQL databases provide data storage without applying defined standards for relational databases but maintaining data integrity and consistency (Nayak, Ameya, Anil Poriya, and Dikshay Poojary, 2013). Since NoSQL does not need structures such as tables, rows, and columns it is not affected by structural changes and provides scalability and usability for systems containing large data. Graph databases used under NoSQL systems consist of nodes that are very similar to real-world entities (objects) instead of tables. Node and simple relations are used by all graph databases to fit the model that creates the simplest representation of data (Angles, 2012). In accordance with the graph theory, edges define the relationship between nodes in these databases. Graph databases are faster, lower cost and simpler compared to relational databases, theoretically and often in practice (Celko, 2014). Also, the query efficiency of Neo4j is faster than relational database (Nan & Bai, 2019). For these reasons, the use of graph databases has continued to increase in recent years. The most popular graph database is the Neo4j database, which we preferred in the study (Table 1).

¹ ramazan@comu.edu.tr

² cumhur.kinaci@comu.edu.tr

*Corresponding Author

Table 1

October 2021 popularity ranking of graph databases according to db-engines

Rank	DBMS	Database Model	Score
1	Neo4j	Graph	57.87
2	Microsoft Azure Cosmos DB	Multi-model	40.29
3	Virtuoso	Multi-model	4.69
4	ArangoDB	Multi-model	4.45
5	OrientDB	Multi-model	4.05
6	GraphDB	Multi-model	2.65
7	JanusGraph	Graph	2.52
8	Amazon Neptune	Multi-model	2.39
9	TigerGraph	Graph	1.99
10	Stardog	Multi-model	1.93

The ranking³ is based on number of search engine results when searching for the system names, Google Trends, Stack Overflow discussions, job offers with mentions of the systems, number of profiles in professional networks such as LinkedIn, mentions in social networks such as Twitter.

Organizations that operate with large amounts of data choose to use graph databases together with relational databases as a hybrid on an application (Vyawahare, H. R., Pravin P. Karde, and Vilas M. Thakare, 2018). In addition, it may be preferable to transfer a relational database completely to a graph database. Within the scope of this study, a method and application that will enable transfer from any relational database to Neo4j database, which is a graph database, has been developed. The application was developed with the Java programming language and Cypher, which is Neo4j query language, was also used in the transfer.

During the transfer, unnecessary data repetitions and design errors detected in the relational database, in this way problems in updating, deleting, and adding operations are prevented. All of these processes are called normalization. Normalization can be performed with many different algorithms using functional dependencies (Bahmani, Amir Hassan, Mahmoud Naghibzadeh, and Behnam Bahmani, 2008), (Dongare, Y. V., P. S. Dhabe, and S. V. Deshmukh, 2011). Our goal is to transfer from the relational database to the graph database without data loss. Also, we achieved functional dependencies that play a vital role in finding the difference between good and bad database design

2. Materials and Methods

In related studies, either data is transferred to a graph database by a direct connection (JDBC) or using a CSV formatted file contains exported data. JSON formatted files can keep hierarchical data more organized than CSV files. In the developed method, we can transfer data from any relational database to a graph database by using JSON. Method-1 in section 2.1 includes the pseudocode shown in [Figure 1](#) that generates the cypher query. This query transfers all data at once by creating nodes. Method-2 uses a different method than Method-1 and transfers the cell as a node.

[Singh, M., & Kaur, K. \(2015\)](#) transferred the database containing health data created from 24 tables on MySQL to the Neo4j database. While transferring from the relational database to the graph database, the most used data were recorded close to each other by considering 5 cases. It has been shown that query times give better results in this way than a relational database. While it is advantageous in medium and large-scale

³https://db-engines.com/en/ranking_definition

```

Algorithm:Create Nodes in Graph Database
Input:Json file format of tables JSON_FLDR_LIST
Output:Graph Database
Begin Algorithm
    For each FLDR in JSON_FLDR_LIST
        call createCypherQuery(FLDR)
    end for

function createCypherQuery(JSONfile)
    NewNode.setLabelName=JSONfile.getName;
    PRPmap=all values as map in JSONfile

    For each ColumnName,Val in PRPmap
        NewNode.setProperty=ColumnName.Val
    Endfor
end function
    
```

Figure 1. The pseudocode of data migration

databases, applying these steps in the process of transferring databases with more rows but few tables will bring extra costs.

Yelda Unal and Halit Oguztuzun (2018) used JDBC Connection and Java SQL library for extracting data and metadata from Relational Database Management Systems. The output data was transferred to the Neo4j database with the Neo4J Parallel Batch Importer API. Searching for the given data value between two thousand law data items has resulted 0.01 second in graph database and this result is ten times faster than relational database.

Vyawahare, H. R., Karde, P. P. & Thakare, V. M. (2019), after exporting the data in the relational database as csv file, they moved it to the graph database. Tables that have more than two foreign keys get converted to nodes and the foreign keys to the other tables are converted as relationships. Comparing the query times between the two databases for 5 queries after the transfer, it was observed that the graph database gave better results.

2.1. Proposed Transfer Method-1: Database Transfer Without Normalization

Most databases provide migration methodologies commonly used with relational databases. The first of these is to transfer through file reading. JSON is unstructured data, unlike a CSV file which has to make each row hold the same type of data. It is, therefore, more flexible. There are also databases that use JSON as their primary data format. Due to these features, we can transfer any database to be given in JSON file format, which we prefer, to the graph database by using Method 2-1. As in Table 2 and Table 3, the data in the defined relational database can be exported in JSON file format via various queries or tools. In this way, it is possible to transfer data from all databases to graph databases, regardless of the database type. Primary and foreign key information was taken in JSON file format with the queries and these fields were transferred to the graph database.

Table 2

First table in database

A	B	C	D
A1	B1	C1	D1
A2	B2	C2	D2
A3	B3	C3	D3
A4	B4	C4	D4

Table 3

Second table in database

X	Y	Z	T
A1	Y1	Z1	T1
A2	Y2	Z2	T2
A3	Y3	Z3	T3
A4	Y4	Z4	T4

In databases that do not need normalization, all data in a row can be transfer as a single node. The transfer is carried out by applying the steps shown in [Figure 2](#).

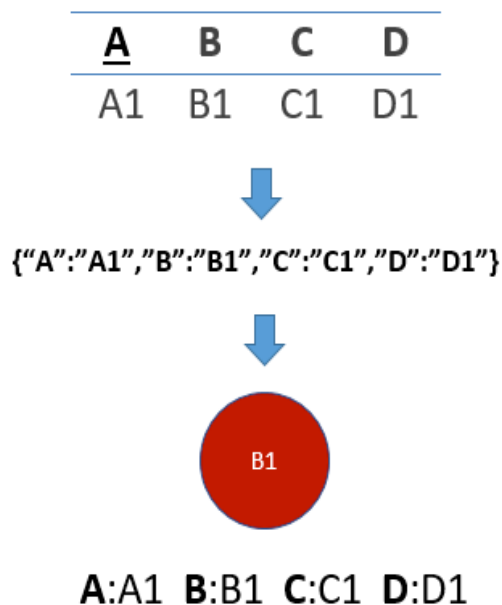


Figure 2. The process of transfer a row to the graph database

In the first stage, all nodes are created one by one without any relationships being established. The table name creates the label of the node and all values in the row are saved to the node. The representation of the tables is shown in [Figure 3](#) before relationships are established between the nodes.

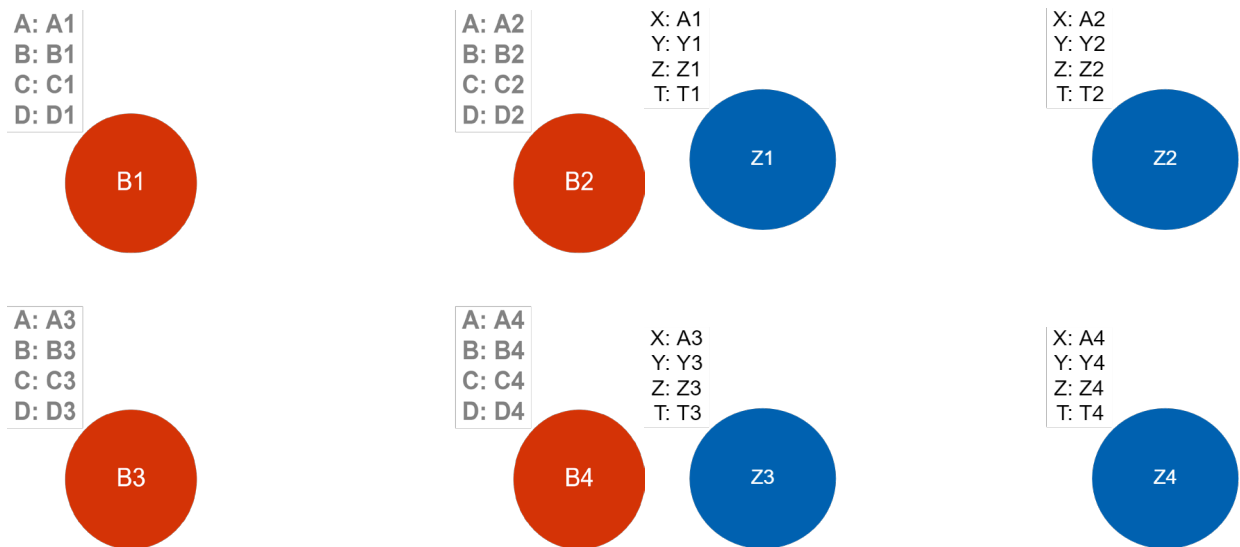


Figure 3. The situation before the relationship is established

Relationships between nodes are defined by associating columns designated as foreign keys. As the last step of the transfer, for the primary key and the fields that should be unique, these fields are also performed in the graph database with the command written with Cypher. All data were transferred as in [Figure 4](#), and all relationships were established in the Neo4j database.

It is possible to give a label to the relationship established between two nodes and to keep extra data about the relationship. A special type is not specified for the relation names, since there will not be any retroactive transfer from the graphic database to the relational database. For this reason, Neo4j's default relationship type (Reltype) is used.

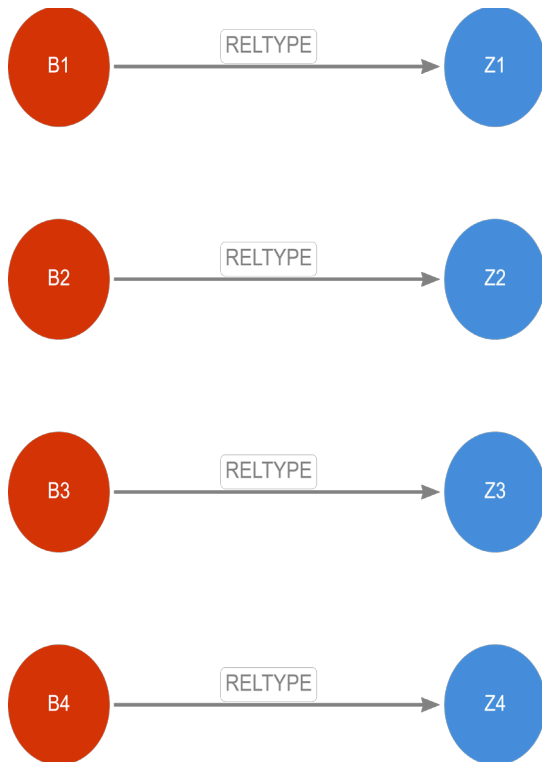


Figure 4. Neo4j database example after transfer end

2.2. Proposed Transfer Method-2: Database Transfer with Normalization

The relationship between the two data sets can be defined by the mapping function: In the representation $F: D \rightarrow R$, the name of the F mapping function is D and R is the data set (Ball-Rokeach & DeFleur, 1976). Functional dependency is a match type; expressed as an arrow " \rightarrow ". The representation $A \rightarrow B$ is the statement that A is the determinant of B . This expression implies that for each value of A there is only one value of B , that is, column A determines column B . Knowing the functional dependencies is a requirement for the implementation of normalization steps.

In the study, possible functional dependencies of a table were found by using the graph database. In tables that do not require normalization, each row is kept on a single node. Each cell is transferred to match a node on the graph database when finding functional dependencies. Repetitive cell values in the relational database will be added to the graph database only once. We used string similarities to detect these fields. In this way, unnecessary data duplication, which is one of the problems that normalization tries to solve, will be prevented. In this study, the transfer on the normalization level up to the Third Normal Form (3NF) was controlled.

2.2.1. First Normal Form (1NF)

The 1NF process aims to prevent unnecessary data duplication and the steps to be taken for this are as follows;

- Eliminating duplicate groups within a table
- Create a separate table for each related data set
- Identifying each related dataset with a primary key

If null value occurs in table then it would be removed from table by entering corresponding data type value (G. Sunitha & Jaya, 2013).

Columns that do not contain any data or are completely defined as null will not be transferred to the graph database. The composite key definition (A, B) in the R (A, B, C, D, E) relationship is shown in Table 4.

Table 4

Table with composite primary key

A	B	C	D	E
A1	B1	C1	D1	E1
A1	B2	C1	D2	E2
A2	B1	C2	D1	E2
A2	B2	C2	D2	E2

Cells are places where rows and columns intersect. In transfer, each node in the graph database represents a cell. With this method, it will be provided to remove data duplication, which is one of the requirements of the first normal form. After the transfer, the display of the relevant table in the graph database is as in Figure 5.

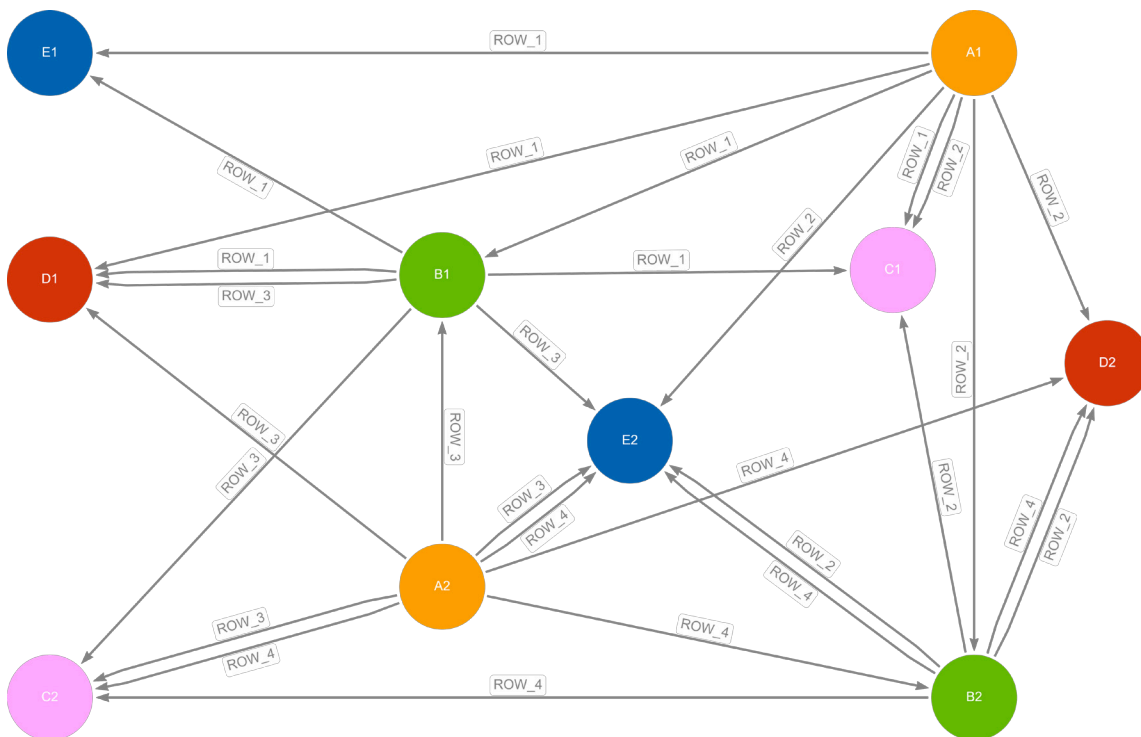


Figure 5. First normal form proper transfer

In order to transfer back from the graph database to the relational database, line numbers are given to the relation names.

2.2.2. Second Normal Form (2NF)

Two rules are defined for a table to conform to the second normal form.

1. The first should conform to the normal form.
2. If no non-key attribute is partially linked to any candidate key, it is in the second normal form (Elmasri, Ramez, 2003).

The candidate key is the key that is suitable for use as the primary key and allows to uniquely identify the row on which it is located. Composite keys are used in databases in cases where the use of a single column as a primary key is not sufficient. If one or more of the columns with the primary key defines a different column by itself, there is partial dependency and the table is not a suitable table for the second normal form. In this study, in order to determine the partial dependencies, the relations between the nodes are checked after the data is transferred to the graph database. Primary keys need to be checked for their relationship to non-key nodes.

The relationship between the primary keys, nodes A and B, with other nodes is shown in [Figure 6](#).

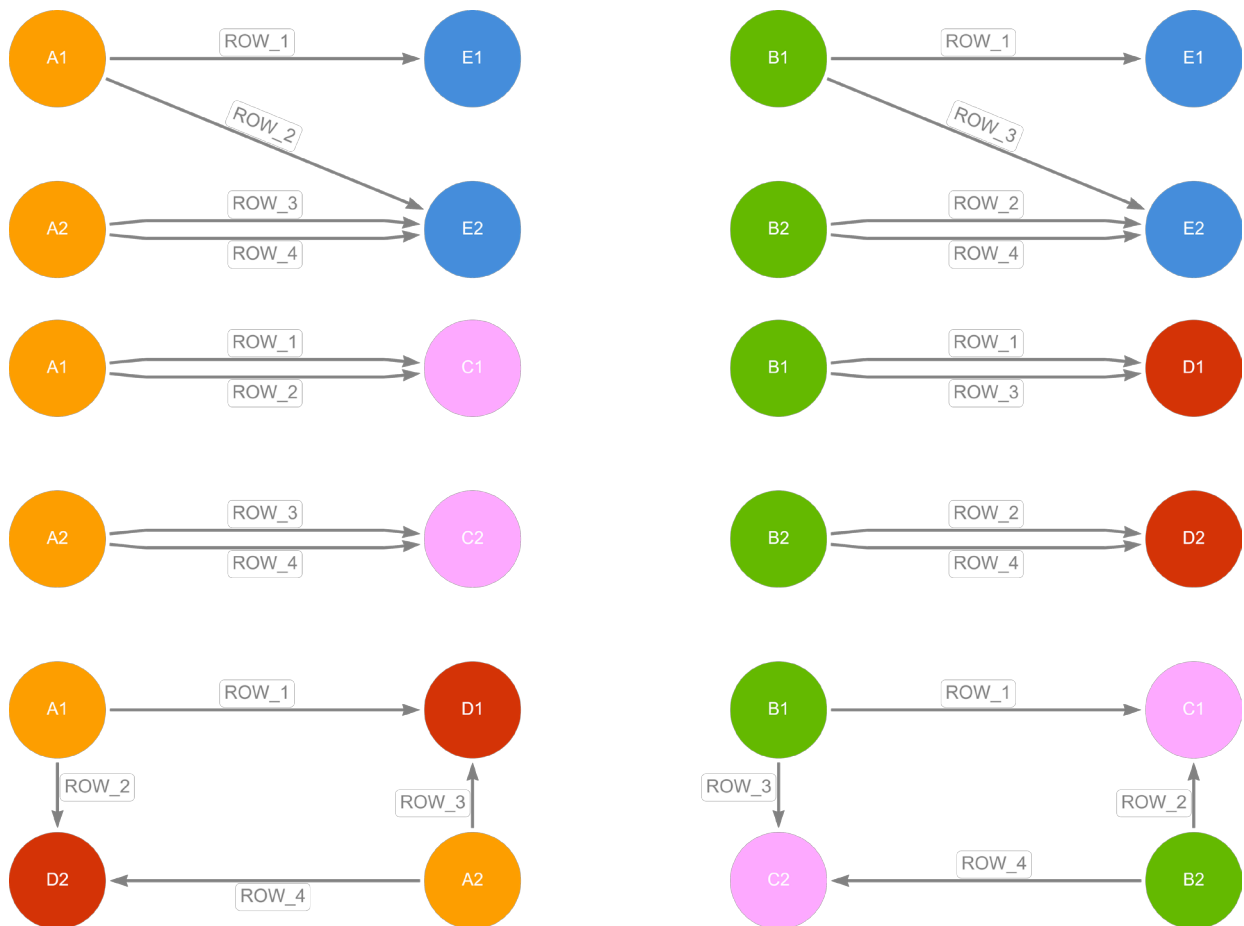


Figure 6. Relationship of key nodes with non-key nodes

For all A-type values, A {i} is always associated with a C {j} node of the same value. Since node A1 is associated only with node C1 and node A2 is only associated with node C2, column A is the determinant of column C and there is partial dependency. Since the same situation is detected within nodes B and D, column B is the determinant of column C and there is partial dependence between them.

Since it was found that there are partial dependencies for all A values and all B values with the outputs, the functional dependencies of our table are formed as A-> C, B-> D. Partial dependencies can be removed by applying various methods and the table can be made suitable for the second normal form ([Dongare, Y. V., Dhabe, P. S., and Deshmukh, S. V., 2011](#)), ([Bala & Martin, 1997](#)).

2.2.3. Third Normal Form (3NF)

The third normal form has been developed in relation to having a direct or indirect relationship between the records, without making unnecessary data repetition, by taking over the second normal form. R (X, Y, Z) relationship to fit the third normal form;

- Meeting the second normal form (2NF) criteria.
- Each non-key attribute of R is non-transitive depend on every key of R (Demba, 2013).

If $X \rightarrow Y$ is defined and X is the primary key of R, then $X \rightarrow Y$ and $Y \rightarrow Z$ should not be together. If a column that does not have a primary key definition is capable of defining another column, there is transitivity in the table. In the third normal form, a relationship is established between the non-key nodes on the graph database to find whether there is transitivity or not.

Transitivity control is provided by controlling the relations of each node with other nodes as in partial dependency detection. Table 5 is a sample prepared appropriately for transitivity detection, and column A is defined as the primary key.

Table 5

Table example with transitivity

A	B	C	D
A1	B1	C1	D1
A2	B1	C1	D2
A3	B2	C2	D2

In the R (A, B, C, D) relationship, the A column is a key defined for the table, the cells on the graph database are transferred to the nodes as in Figure 7.

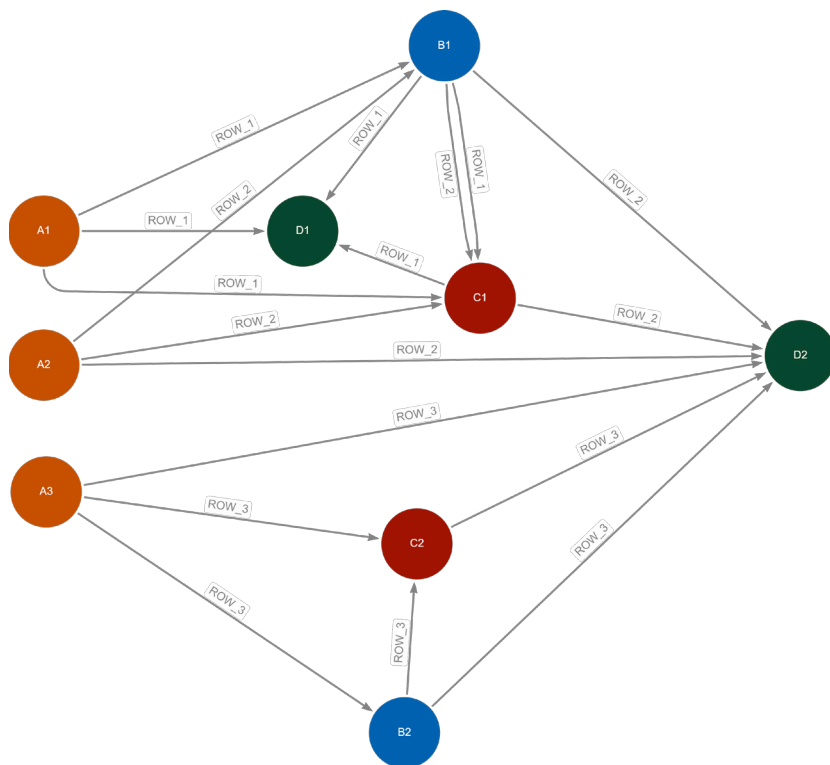


Figure 7. Transferring table 5 to the graph database

After the transfer, the relationships of non-key columns with each other will be examined. All binary combinations will be looked at. In this example, the binary combinations are B-C, B-D, and C-D. All relations are formed as in [Figure 8](#).

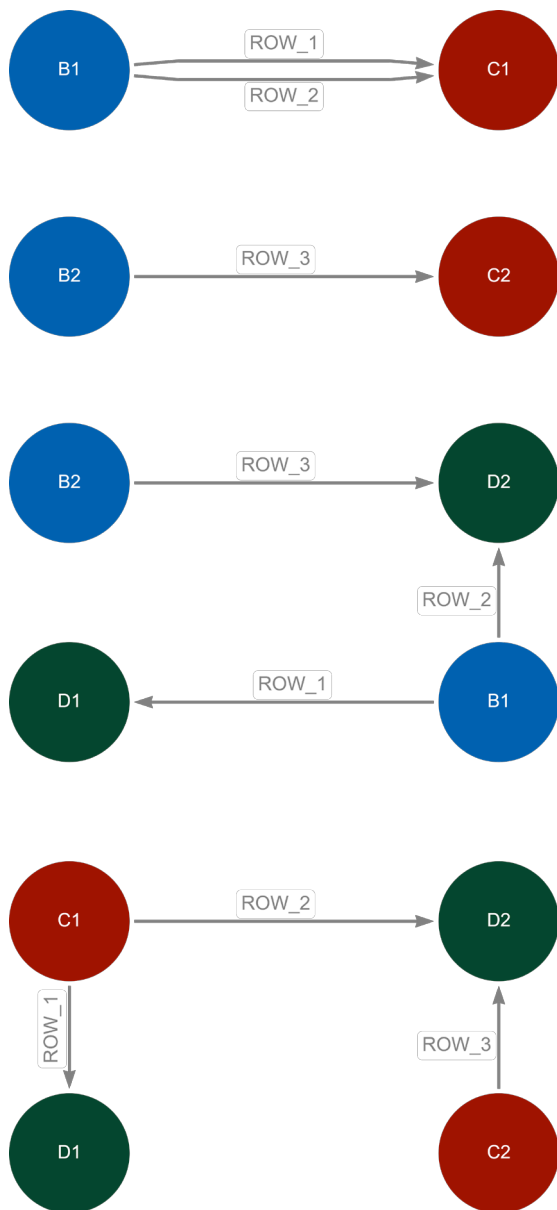


Figure 8. Relationships between non-key nodes

It is determined that the table is not suitable for 3NF and the transitivity must be removed. A new table containing columns B and C should be created and the database can be easier to modify and maintain.

3. Results and Discussion

Evaluations are made using some metrics to calculate the correct transfer of data. For databases where normalization cannot be applied, the number of relational database table rows and the number of graph database nodes were obtained equally. After the transfer is completed, it is seen in [Table 6](#) that the number of rows of the tables in the relational database is equal to the [Table 7](#) number of nodes in the graph database. The classicmodels.db² database, where the outputs are compared, consists of 8 tables and 3,864 rows.

²<https://relational.fit.cvut.cz/dataset/ClassicModels>

Table 6

Relational database table names and row counts

Sql_Query	Table_name	Row_count
Select table_name as 'Table_name',table_rows as 'Row_count' from information_schema.tables where table_schema='classicmodels';	customers	122
	employees	23
	offices	7
	orderdetails	2996
	orders	326
	payments	273
	productlines	7
	products	110

Table 7

Graph database node names and node counts

Cypher_Query	Node_Names	Node_Count
MATCH (n) RETURN count(labels(n)) as node_count, labels(n) as node_names;;	customers	122
	employees	23
	offices	7
	orderdetails	2996
	orders	326
	payments	273
	productlines	7
	products	110

Also, it is seen that the number of features kept in the node is equal to the number of cells in the relational database. The transfer of tables created in JSON format provides a performance advantage, and it offers a general use regardless of the type of database to be transferred. The proposed Transfer Method-1 is not suitable for finding functional dependencies and applying normalization, so it was necessary to specify a different transfer method. For this reason, instead of transferring the row as a node, the method of transferring the cell as a node is applied. In order not to lose the pattern, a node is created for null-defined cells in the relational database and a relationship is established with the cells in the same row. No nodes have been created in the graph database for a fully null-defined column. For fields defined as keys or unique in the relational database, these properties are defined while creating the node in order to avoid problems while entering new data in the graph database. While determining partial dependency, the same solution is applied for tables with one or more keys.

In the database transfer to which normalization will be applied, the relationships are named with row numbers, and this method allows backward transfer from the graph database to the relational database. The consistency of the results was checked by performing the transfer process for more than one database.

4. Conclusion

This paper examines what may be required to transfer data from a relational database to a graph database consistently. The normalization level of the relational database directly affects this situation. For this reason, we developed two methods to transfer by considering the normalization levels. The first one (method 1)

simply converts every row to a node without any normalization. If the relational database is not 1nf, we have applied the 1nf criteria that can be found structurally on data while transferring to a graph database. Primary keys, unique columns, empty defined fields, empty cells were checked during the transfer. In order to ensure the 2nf and 3nf levels, functional dependencies (partial dependency and transitive) should be determined. Functional dependencies are found by examining the relationships between nodes on the graph database created with the transfer method 2 we propose. When functional dependencies are given in the literature, there are various algorithmic methods for 2nf and 3nf transformations and these can be used. Thus, after transforming to 2nf and 3nf levels, the transfer method 1 we proposed is applied, and the data is transferred more consistently. Normalization criteria defined specifically for relational databases can also be applied in graph databases with certain changes. In future studies, the methods of applying these normalization level criteria to the graph database will be studied.

Acknowledgement

The author received no specific funding for this study.

Author Contributions

Ramazan ALTIN: Gathered the data, run algorithms and evaluated the conclusions.

Ahmet Cumhur KINACI: Performed data analysis and wrote the results and discussion

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Ameya, N., Anil, P., & Dikshay, P. (2013). Type of NOSQL databases and its comparison with relational databases. *International Journal of Applied Information Systems*, 5(January 2013), 16–19.
- Angles, R. (2012). A comparison of current graph database models. *Proceedings - 2012 IEEE 28th International Conference on Data Engineering Workshops, ICDEW 2012, April 2012*, 171–177. <https://doi.org/10.1109/ICDEW.2012.31>
- Bahmani, A. H., Naghibzadeh, M., & Bahmani, B. (2008). Automatic database normalization and primary key generation. *Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering, June*, 11–16. <https://doi.org/10.1109/CCECE.2008.4564486>
- Bala, M., & Martin, K. (1997). A mathematical programming approach to data base normalization. *INFORMS Journal on Computing*, 9(1), 1–14. <https://doi.org/10.1287/ijoc.9.1.1>
- Ball-Rokeach, R., & DeFleur, C. (1976). Dependency Model. *Communication Research*, 3, 6–17.
- Celko, J. (2014). Graph Databases. In *Joe Celko's Complete Guide to NoSQL*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407192-6.00003-0>
- Demba, M. (2013). Algorithm for Relational Database Normalization Up to 3NF. *International Journal of Database Management Systems*, 5(3), 39–51. <https://doi.org/10.5121/ijdms.2013.5303>
- Dongare, Y. ., Dhabe, P. ., & Deshmukh, S. . (2011). RDBNorma: - A semi-automated tool for relational database schema normalization up to third normal form. *International Journal of Database Management Systems*, 3(1), 133–154. <https://doi.org/10.5121/ijdms.2011.3109>
- Elmasri, Ramez, and S. B. N. (2003). Dbms. In *Encyclopedia of Genetics, Genomics, Proteomics and Informatics*. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6754-9_4159

- G. Sunitha, & Jaya, A. (2013). A knowledge based approach for automatic database. *International Journal of Advanced Research in Computer Engineering and Technology*, 2(5), 1816–1819.
- Haerder, T., & Reuter, A. (1983). Principles of transaction-oriented database recovery. *ACM Computing Surveys (CSUR)*, 15(4), 287–317. <https://doi.org/10.1145/289.291>
- Nan, Z., & Bai, X. (2019). The study on data migration from relational database to graph database. *Journal of Physics: Conference Series*, 1345(2). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1345/2/022061>
- Singh, M., & Kaur, K. (2015, June). SQL2Neo: Moving health-care data from relational to graph databases. In *2015 IEEE International Advance Computing Conference (IACC)* (pp. 721-725). IEEE.
- Unal, Y., & Oguztuzun, H. (2018, March). Migration of data from relational database to graph database. In *Proceedings of the 8th International Conference on Information Systems and Technologies* (pp. 1-5).
- Vyawahare, H. R., Karde, P. P., & Thakare, V. M. (2018). A Hybrid Database Approach Using Graph and Relational Database. *Proceedings of the 2018 3rd IEEE International Conference on Research in Intelligent and Computing in Engineering, RICE 2018, September*, 1–4. <https://doi.org/10.1109/RICE.2018.8509057>
- Vyawahare, H. R., Karde, P. P., & Thakare, V. M. (2019). An efficient graph database model. *Int. J. Innov. Technol. Explor. Eng.*, 88(10), 1292-1295.



Beklemez Akış Tipi Çizelgeleme Problemlerinin Analizi ve Hibrit Dağınık Arama Yöntemi ile Çözümü

Ramazan Başar^{1*}, Orhan Engin²

¹Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye

²Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 11.05.2021
Kabul: 13.12.2021
Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Beklemez Akış Tipi Çizelgeleme (BATÇ), pratik uygulamalarından dolayı kapsamlı bir araştırma alanıdır. BATÇ problemlerinde işler, makinelerde kesintisiz olarak işlem görmek zorundadır. Bir işin tüm makinelerde işleme süresi boyunca, makineler bekleyebilir fakat işler kesintisiz olarak işlenmelidir. Amaç ise makinelerin boşta bekleme süresini en aza indirmektir. BATÇ problemlerinin çoğunluğunda toplam gecikmenin ve maksimum tamamlanma zamanının minimizasyonu olmak üzere, iki performans ölçüsü göz önünde bulundurulur. Literatürde, son yirmi beş yılda BATÇ ile ilgili yapılan çalışmalar analiz edilmiştir. BATÇ problemlerinin çözümü ile ilgili geliştirilen kesin ve yaklaşık çözüm veren yöntemler incelenmiştir. Literatürde 1 ve 2 makineli problemler için optimum çözüm veren matematiksel yöntemler bulunurken, 3 ve daha fazla makineli problemler için standart zamanda optimum çözüm veren bir yöntem bulunmamaktadır. Kabul edilebilir bir süre içerisinde m makine içeren problemlere optimum ya da optimuma yakın çözümler üretebilmek için sezgisel ve meta sezgisel yöntemler geliştirilmektedir. Bu çalışmada, BATÇ problemlerinin çözümü için Hibrit Dağınık Arama (HDA) yöntemi önerilmiştir. Önerilen yöntem, literatürde iyi bilinen kıyaslama problemleri yardımı ile test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Hibrit Uyarlanabilir Öğrenme Yaklaşım (HUÖY) algoritması ve Hibrit Karınca Kolonileri Optimizasyon (HKKO) algoritması ile kıyaslanmıştır. Amaç fonksiyonu olarak maksimum tamamlanma zamanının minimizasyonu seçilmiştir. Elde edilen çözüm sonuçları, önerilen HDA yönteminin BATÇ problemlerinin çözümünde etkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler – Akış tipi, beklemez çizelgeleme, hibrit dağınık arama, tamamlanma zamanı

Analysis of No-wait Flow Shop Scheduling Problems and Solving with Hybrid Scatter Search Method

¹Industrial Engineering Department, Engineering Faculty, Aksaray University, Aksaray, Türkiye

²Industrial Engineering Department, Engineering and Natural Science Faculty, Konya Technical University, Konya, Türkiye

Article History

Received: 11.05.2021
Accepted: 13.12.2021
Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – No-wait flow shop (NWFS) is extensively research area due to its practical applications. In NWFS, jobs are processed in machines without interruption. During the schedule period, machines can wait, but jobs cannot wait. The aim is to minimize the idle time for machines. The majority of NWFS, two performance measures are considered: minimization of total delay and minimization of the makespan. The researches on the NWFS in the last twenty-five years have been analysed from the literature. The methods developed for the solution of the NWFS, which give exact and approximate solutions, have been examined. While there are mathematical methods that give optimum solutions for 1 and 2 machine problems in the literature, there is no method that provides optimum solutions in standard time for problems with 3 or more machines. The difference methods are developed in order to produce optimum or near-optimum solutions to m-machine problems in an acceptable time. A Hybrid Scatter Search Method (HSSM) is proposed for solving the NWFS. The developed HSSM tested with the well-known benchmarking instances in the literature. The results obtained were compared with the Hybrid Adaptive Learning Approach algorithm and the Hybrid Ant Colonies Optimization algorithm. The objective function is makespan minimization. According to solutions, the proposed HSSM is an effective metaheuristic to solve NWFS.

Keywords – Flow shop, no-wait scheduling, hybrid scatter search, makespan

¹ ramazanbasar@aksaray.edu.tr

² orhanengin@yahoo.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Beklemesiz akış tipi ortamında, sürecin başlangıcından sonuna kadar sistemin herhangi bir aşamasında, işlerin beklemesine izin verilmeksizin kesintisiz olarak yapılması gerekir. Uçuş, tren ve ameliyat çizelgeleme problemleri bunun birkaç örneğidir. Akış tipi ortamında yapılması gereken işler aynı görev listesine sahip ise, işler makinelerde aynı sırada işlem görür. Akış Tipi Çizelgeleme (ATÇ) problemlerinin önemli bir kısmı, beklemesiz kısıtı ile sınıflandırılır. BATÇ problemlerinin çözümü ile ilgili yapılan çalışmalarının çoğunda iki performans ölçüsü göz önünde bulundurulmaktadır. Bunlar, toplam gecikme ve tamamlanma zamanının en küçüklenmesidir. Müşteri isteklerinin yerine getirilmesinin öncelikli olduğu ortamlarda, toplam gecikmenin performans kriteri olarak kullanılması gereklidir. İş bitim tarihleri ile tamamlanma süreleri arasındaki boşluklar artıka toplam gecikme artar.

BATÇ problemlerinde, işler ve işlenmesi için makineler kümesi bulunmaktadır. Problemleri çözerken, kümeler ve kümedeki elemanların çizelgeleme problemi cinsinden ifade edilmesi gerekir. BATÇ problemi için gereken notasyon ve tanımlar aşağıda sunulmuştur.

$i=(1,2,\dots,m)$: m tane makine içeren kümeyi,

$j=(1,2,\dots,n)$: n tane makinelerde işlenmesi gereken işin oluşturduğu kümeyi temsilen;

p_{ij} : j . işin i . makinedeki işlem süresini ifade eder.

r_j : j . işin sisteme geliş zamanını ifade eder.

d_j : j . işin müşteriye teslim edileceği tarihi ifade eder.

w_j : j . işin diğer işlere göre ağırlığının yani önceliğini belirten ifadedir.

C_j : j . işin tamamlanma zamanını yani teslim hazır olduğu zamanı ifade eder.

F_j : $C_j - r_j$: j . işin tamamlanma zamanından j . işin hazır olma zamanının çıkarılmasıyla j . iş için akış zamanını yani o işin sistemde geçirdiği zamanı verir.

L_j : $C_j - d_j$: j . işin tamamlanma zamanından j . işin teslim zamanının çıkarılmasıyla j . iş için gecikme zamanı elde edilir.

T_j : $\max(C_j - d_j, 0)$: Tüm işler içerisindeki gecikme zamanı en fazla olanı işin gecikme süresini ifade eder.

BATÇ problemini ifade etmek için $\alpha / \beta / \gamma$ şeklindeki bir gösterim kullanılmaktadır. Bu gösterimde α makinelerin bulunduğu akış tipi ortamını ifade eder. β işlem özellikleri ve beklemesiz olma durumunu ifade eder. γ ile gösterilen alanda ise performans ölçütü yani amaç fonksiyon bilgisini ifade eder. BATÇ problemleri, $F_m / no-wait / C_{max}$ notasyonları ile ifade edilir. Bu notasyonlar aşağıda açıklanmıştır.

F_m : Akış Tipi, işlerin tamamının aynı sırayı takip ettiği ve m adet makineden aynı sırayla geçtiği durumu tanımlar.

$no-wait$: Beklemesiz, işlerin beklemesine izin verilmeksizin sürekli olarak işlem görmek zorunda olduğu durumu tanımlar.

C_{max} : Amaç fonksiyonu, yani performans ölçütümüz bu bölümde ifade edilir.

BATÇ problemlerinin yaygın olarak kullanılan performans ölçüm kriterleri şu şekildedir;

C_{max} : Maksimum tamamlanma zamanı

L_{max} : Maksimum gecikme

TT : Toplam gecikme

Engin ve Güçlü (2018) tamamlanma zamanı kriteri ile BATÇ probleminin matematiksel modelini, denklem 1.1, 1.2 ve 1.3'te tanımlamışlardır:

İşlem süresi: $i(j, k)$ olmak üzere; k , makineleri ve j işleri temsil etmektedir. $\pi = (\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_n)$ iş dizilimini temsilen minimum gecikme denklem 1.1'deki gibi olur;

$$mg(\pi_{j-1}, \pi_j) = i(\pi_{j-1}, 1) + \max \left[0, \max_{2 \leq k \leq m} \left\{ \sum_{k=2}^m i(\pi_{j-1}, k) - \sum_{k=1}^{m-1} i(\pi_j, k) \right\} \right] \quad (1.1)$$

Maksimum tamamlanma (MT) zamanı, π dizilim kümesindeki n iş ve m makine için tamamlanma zamanı (M) ile kıyaslayarak denklem 1.2 ve 1.3'te tanımlanmıştır.

$$C_{max}(\pi) = MT(\pi) = \sum_{j=2}^n mg(\pi_{j-1}\pi_j) + \sum_{k=1}^m i(\pi_n, k) \quad (1.2)$$

$$MT(\pi^*) \leq M(\pi_n, m) \quad \forall \pi \in \pi \quad (1.3)$$

Tamamlanma zamanı kriteri ile BATÇ problemi, π dizilim kümesinin tümünde bir π^* diziliminin bulunması şeklinde açıklanmıştır.

Bu çalışmada, BATÇ problemleri konusunda son yirmi beş yılda yapılan çalışmalar detaylı olarak incelenmiştir. BATÇ problemlerinin çözümü için geliştirilen yöntemler incelenmiştir. BATÇ problemlerinin çözümü için yeni bir hibrit dağınık arama metodu önerilmiş ve literatürde yer alan kıyaslama problemi üzerinde bu yöntem test edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, BATÇ problemleri ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar açıklanmıştır. Üçüncü bölümde, önerilen dağınık arama yöntemi ve prosedürleri verilmiştir. Dördüncü bölümde, HDA yöntemi ile BATÇ probleminin çözümü sunulmuştur. Beşinci bölümde ise BATÇ problemi için önerdiğimiz HDA algoritmasının sonuçları ve değerlendirmesi yapılmıştır.

1.1. Literatür Araştırması

BATÇ problemleri konusunda son yirmi beş yıldaki araştırmalar aşağıda verilmiştir.

Strusevich (1995) işlem sırası beklemez, iki makine ATÇ problemini, kontrol edilebilir makine hızları ile ele almıştır. Amaç olarak, makine hızlarının en uygun değerlerini bulma ve en uygun zaman çizelgesini belirleme olarak tanımlamıştır. Espinouse, Formanowicz ve Penz (1999), sınırlı sayıda makine kullanılabilirliği bulunan, iki makineli BATÇ problemini incelemiştir. Amaç fonksiyonunu, maksimum tamamlanma zamanı (C_{max}) olarak belirlemişlerdir. Kumar, Bagchi ve Sriskandarajah (2000) m-makineli BATÇ için parti akışı ve çizelgeleme sezgisellerini araştırmışlardır. Çalışmanın amacını, çok sayıda akış gerektiren birden fazla ürün ile m-makineli BATÇ' de tamamlanma zamanının en aza indirilmesi olarak belirlemişlerdir. Moghaddam, Vahed ve Mirzaei (2008) ağırlıklı ortalama tamamlanma süresini ve eş zamanlı ağırlıklı ortalama gecikmeyi en aza indirmek için çok amaçlı BATÇ problemini ele almışlardır. Verilen problem için yerel olarak Pareto optimal sınırını aramak amacıyla bağımsızlık algoritmasını önermişlerdir. Chihaoui, Kacem, Hadj-Alouane, Dridi ve Rezg (2011) müsait olmama kısıtlaması ve farklı serbest bırakma tarihleri altındaki tamamlanma zamanını en aza indirmek için iki makineli BATÇ problemini incelemişlerdir. Çözüm için dal-sınır algoritması kullanmışlardır. Engin ve Günaydın (2011) BATÇ problemini, tamamlanma zamanını en aza indirmeye amacı ile ele almışlardır. Problemi çözmek için yapay sinir ağlarının öğrenme yapısına benzeyen iyileştirilmiş uyarlanabilir bir yaklaşımını kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçları, genetik algoritma ile kıyaslayarak, iyileştirilmiş uyarlanabilir öğrenme yaklaşımı algoritmasının, BATÇ problemlerinde daha etkin olduğu vurgulanmıştır. Aydilek ve Allahverdi (2012) m-makineli BATÇ problemine yönelik iki performans ölçütünü göz önünde bulundurmışlardır. Amacı, tamamlanma zamanının belirli bir değerden daha büyük olmayacak şekilde en aza indirgen bir dizi bulunması olarak belirlemişlerdir. Czogalla ve Fink (2012) BATÇ probleminin uyum yüzeyi, yüzey sağlamlığı ve bir çözümün kalitesi ile optimum çözüme olan uzaklık arasındaki korelasyonu incelemişlerdir. Uyum yüzeyinin evrimsel hesaplama ve yerel arama yöntemleriyle aranmaya uygunluğunu araştırmışlardır. Jolai, Rabiee ve Asefi (2012) tarafından sıra bağımlı kurulum süreleriyle, beklemez esnek ATÇ için hibrit meta-sezgisel algoritma geliştirmişlerdir. Amacı, maksimum tamamlanma süresinin en aza indirilmesi olarak belirlemişlerdir. Uyarlanmış yayılımcı rekabet algoritması ve popülasyona dayalı benzetilmiş tavlama birleşimi olan hibrit bir algoritma tasarlamışlardır. Samarghandi ve ElMekkawy (2012) tarafından yapılan çalışmada, ayrılabilir kurulum süreleri ve tamamlanma zamanı kriterleri ile BATÇ problemini çözmek için

genetik algoritma ve parçacık sürü optimizasyonunu kullanmışlardır. Çalışmalarında, her operasyonun ayrı bir kurulum süresi olduğunu ve bir işlemin kurulum süresinin önceki işlemlerden bağımsız olduğunu vurgulamışlardır. [Moradinassab, Shafaei, Rabiee ve Ramezani \(2013\)](#), toplam tamamlanma süresini en aza indirmeyi amaçlayan, kurulum süreleriyle, beklemez iki aşamalı, esnek ATÇ problemini incelemişlerdir. Problemlerini, uyarlanabilir bir yayılımcı rekabet algoritması ve genetik algoritma kullanarak çözmüşlerdir. [Wang ve Liu \(2013\)](#) çalışmalarında, iki aşamalı beklemez hibrit ATÇ için genetik yöntem önermişlerdir. Problemin çözümünde, iki noktalı doğrusal sıra geçişi operatörü ve takas mutasyon operatörü kullanıldığında genetik algoritmanın nispeten daha iyi performans gösterdiğini vurgulamışlardır. [Akhshabi, Moghaddam ve Roodposhti \(2014\)](#), BATÇ problemini çözmek için yerel arama yöntemiyle memetik algoritmanın birleşimine dayanan parçacık sürü optimizasyon algoritmasını önermişlerdir. Amacı, toplam akış süresinin en aza indirilmesi olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, önerilen algoritmanın, kendi kendine organize olan rastsal göçmen şeması ile genişletildiğini belirtmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar ile parçacık sürü optimizasyon tabanlı memetik algoritmanın etkili bir yöntem olduğu ifade etmişlerdir. [Allahverdi ve Aydılek \(2014\)](#) m -makinelili BATÇ problemini, tamamlama zamanının belirli bir değerden daha fazla olmadığı kısıtlamalarına tabi tutulan toplam tamamlanma süresini en aza indirmek amacıyla incelemişlerdir. Çözüm için yerleştirme algoritması, genetik algoritma, tavlama benzetim algoritması, bulut teorisi tabanlı tavlama benzetim algoritması ve diferansiyel evrim algoritması önermişlerdir. [Asefi, Jolai, Rabiee ve Araghi \(2014\)](#) iki amaçlı, beklemez esnek ATÇ problemi için baskın olmayan sınıflandırma genetik algoritması ve değişken komşu arama yöntemini birleştirerek kullanmışlardır. Beklemez k aşamalı esnek ATÇ problemini, her aşamada aynı m adet makinelerin bulunduğu durumu incelemişlerdir. Mevcut n adet işlerinin planlaması ve böylece n adet işlerinin tamamlanma zamanı ve ortalama gecikmesinin en aza indirgenmesini amaçlamışlardır. [Shabtay, Arviv, Stern, ve Edan \(2014\)](#), ardışık makine çiftleri arasında birden fazla robot aktarma halkası işinde, iki kriterli BATÇ problemini incelemişlerdir. Araştırmada, performans ölçütleri olarak, tamamlanma zamanını ve robot seçim maliyetini almışlardır. İki kriterli en kısa yol problemi kullanarak en uygun çözüme ulaşmaya çalışmışlardır. [Deng, Wei, Su, ve Zhao \(2015\)](#) NP (Non-Deterministic Polynomial Time: deterministik olmayan polinomial zaman problemleri)-zor kombinatoriyel optimizasyon problemi olan BATÇ problemi için rekabetçi bir eş-evrimsel kuantum genetik algoritma önermişlerdir. [Samarghandi \(2015a\)](#) beklemez akış tipi sisteminin, sıraya bağlı kurulum süreleri ve sunucu yan kısıtlamaları ile çizelgelenmesi problemini ele almıştır. Problemin çözümünde, genetik algoritmadan yararlanmıştır. [Samarghandi \(2015b\)](#) bir diğer çalışmasında, sıraya bağlı kurulum süreleri ve sunucu kısıtlamaları olan BATÇ problemini analiz etmiştir. Problemi çözmek için iki farklı genetik algoritma geliştirmiştir. [Wang, Liu ve Chu \(2015\)](#) iki aşamalı beklemez esnek ATÇ için genetik algoritma geliştirmişlerdir. İki noktalı doğrusal sıra çaprazlama operatörü ve takas mutasyon operatörü kullanıldığında genetik algoritmanın nispeten daha iyi performans gösterdiğini vurgulamışlardır. [Laha ve Gupta \(2016\)](#) BATÇ'de tamamlanma zamanı ve toplam akış süresini minimize etmek için Macar cezasına dayanan yapısal bir algoritma sunmuşlardır. Başlangıçta klasik atama problemi için kullanılan Macar ceza metodundan türetilen yöntemi, en uygun programı elde etmek için bir yerleştirme tekniği ile daha da geliştirilmiş olan ilk iş dizisini oluşturmak için kullanmışlardır. [Qi vd. \(2016\)](#) ikiden fazla makine için NP-zor olduğu bilinen BATÇ problemindeki toplam akış süresini en aza indirmek için hızlı yerel komşu arama algoritması önermişlerdir. [Bewoor, Prakash ve Sapkal \(2017\)](#) BATÇ problemlerini çözmek için evrimsel hibrit parçacık sürü optimizasyon algoritması önermişlerdir. Önerilen bu yöntemi, işlerin toplam akış süresini en aza indirmek amacıyla kullanmışlardır. [Samarghandi ve Behroozi \(2017\)](#) karmaşık tam sayılı programlama, kısıtlayıcı programlama, numaralandırma algoritması kullanılarak teslim tarihi kısıtlaması ile BATÇ problemine optimum çözüm bulmak için çalışmışlardır. [Shao, Pi ve Shao \(2017\)](#) BATÇ problemini çözmek için genişletilmiş öğretim-öğrenme tabanlı optimizasyon algoritması önermişlerdir. Geliştirdikleri algoritmanın, ön izleme, öğretim, öğrenme ve gözden geçirme olarak dört aşamadan oluştuğu belirtmişlerdir. [Chaudhry, Elbadawi, Usman ve Chugtai \(2018\)](#) genetik algoritmalar kullanarak BATÇ probleminde toplam akış süresinin azaltılması üzerine çalışma yapmışlardır. [Engin ve Güçlü \(2018\)](#) maksimum tamamlama süresini en aza indirme kriteri ile BATÇ için çaprazlama ve mutasyon mekanizmasına dayanan hibrit karınca kolonisi algoritmasını önermişlerdir. Çalışmanın amaç fonksiyonunu, tamamlanma zamanının minimizasyonu olarak belirlemişlerdir. Çalışmalarında, elde ettikleri sonuçları, genetik algoritma ve uyarlanabilir öğrenme yaklaşım algoritması ile kıyaslamışlardır. Önerdikleri hibrit karınca koloni

algoritmasının, BATÇ problemleri için daha etkin sonuçlar verdiğini vurgulanmışlardır. Gao, Liu, Wang ve Lu (2018) öğrenme etkisi, ortak bitiş tarihi ve kontrol edilebilir işleme süreleri ile beklenmeyen iki makineli permütasyon ATÇ problemini çalışmışlardır. Ortak bitiş tarihi atama yöntemi kullanılarak problemin, önerilen model kapsamında polinomiyel olarak çözülebilir olduğunu göstermişlerdir. Labıdı, Koolı, Ladharı, Gharbı ve Suryahatmaja (2018) iki makineli BATÇ probleminin, eşit olmayan teslim tarihleri ve uygun olmama kısıtlamalarını hesaplamak için bir çalışma yapmışlardır. Problem için bir matematiksel formülasyon önermişlerdir. Geliştirdikleri modelde, dal-sınır algoritmasına yeni eklemeler yaparak standart dal-sınır algoritmalarından daha iyi performans elde ettiklerini vurgulamışlardır. Bewoor, Chandraprakash ve Sapkal (2019) BATÇ problemlerinde, tamamlanma zamanını minimize etmek için evrimsel hibrit kuş sürüsü optimizasyon algoritmasını önermişlerdir. Algoritmada evrimsel arama, NEH ve tavlama benzetimi algoritmasını kullanmışlardır. Cheng, Ying, Li ve Hsieh (2019) sıraya bağlı kurulum süreleriyle karışık BATÇ problemini, tamamlanma zamanının en aza indirilmesi amacı ile ele almışlardır. Tamamlanma zamanı kriterine göre küçük problemleri çözmek için karma tamsayılı doğrusal programlama modelini sunulmuştur. Orta ve büyük boyutlu problemleri çözmek için ikili yinelenen ağgözlü bir meta-sezgisel önermişlerdir. Lin ve Ying (2019) sıraya bağlı kurulum süreleri ile beklenmeyen akış tipi üretim hücresinde tamamlanma zamanı optimizasyonunu incelemişlerdir. Sun, Geng, Wang ve Liu (2019) öğrenme etkisi ve dışbükey kaynağa bağlı işlem süreleri ile iki makineli BATÇ problemini incelemişlerdir. Amacı, kaynak tüketim maliyetini ve toplam akış süresinin minimize edilmesi olarak belirlemişlerdir. Tasgetiren, Yüksel, Gao, Pan ve Li (2019) beklenmeyen permütasyon ATÇ problemini incelemişlerdir. Çalışmanın amacını, toplam akış süresinin ve toplam enerji tüketiminin minimizasyonu olarak belirlemişlerdir. Bunun için iki amaçlı karışık tamsayı programlama modeli geliştirmişlerdir. Zhao vd. (2019) BATÇ probleminde tamamlanma zamanını minimize etmek için tek bir dalga mekanizmasına sahip, tek bir su dalgası optimizasyonu olarak adlandırılan su dalgası optimizasyon algoritmasını önermişlerdir. Zhao vd. (2019a) faktöriyel gösterim ile BATÇ problemi için uyum yüzeyi analizini yapmışlardır. Çalışmanın amacını tamamlanma zamanının minimizasyonu olarak belirlemişlerdir. Zhu vd. (2019) BATÇ problemini çözmek için kuantumdan esinlenilmiş, guguklu eş arama algoritmasını önermişlerdir. Performans kriterini, maksimum tamamlanma zamanının minimize edilmesi olarak belirtmişlerdir. Algoritmanın üç aşamadan oluştuğunu belirttikten bu aşamaların, kuantum temsili, guguk kuşu arama diferansiyel evrimi ve yerel komşu arama olduğunu ifade etmişlerdir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, önerdikleri algoritmanın küçük ve orta boyutlu BATÇ problemlerinde etkin sonuçlar verdiğini vurgulamışlardır. Allahverdi, Aydılek ve Aydılek (2020) tamamlanma zamanına bağlı olarak toplam gecikmeyi en aza indirmek için ayrı kurulum sürelerine sahip, BATÇ problemini incelemişlerdir. Blok tavlama benzetimi adı verdikleri bir algoritma ile yinelenen arama algoritması birleştirilerek PA algoritması elde etmişlerdir. Chen, Li ve Wang (2020) beklenmeyen ve kullanılmayan periyod kısıtlamaları ile iki makineli ATÇ için tamamlanma zamanı minimize etmişlerdir. Problem çözümü için Gilmore ve Gomory Algoritması ile Johnson algoritmasını kullanmışlar ve algoritmaların etkinliği hakkında sayısal sonuçlar vermişlerdir. Ferretti ve Zavanella (2020), genel akış tipi problemi için beklenmeyen ve engelleme kısıtlamaları ile toplam enerji maliyetini en aza indiren bir çizelgeleme modeli önermişlerdir. Ara stokları olmayan iki makineli bir akış atölye sistemini dikkate almış ve çözüm için genetik algoritmayı kullanmışlardır. Pourhejazy, Lin, Cheng, Ying ve Lin (2020) BATÇ problemini, serbest bırakma zamanları ile optimize etmek için geliştirilmiş ışın arama algoritmasını tasarlamışlardır. Tamamlanma zamanını en aza indirmek için karışık tamsayı doğrusal programlama formülasyonunu önermişlerdir. Yerel arama tabanlı ışın arama algoritması geliştirmişler ve geliştirilen yöntemlerin etkinliği sayısal analizler ile değerlendirmişlerdir. Schaller ve Valente (2020) BATÇ ortamında toplam gecikmenin en aza indirilmesi için kesin bir dal-sınır algoritması geliştirmişlerdir. İki farklı sezgisel yöntemi probleme uyarlamışlar ve iki sezgisel arasında kıyaslama yapmışlardır. Problemin yapısına dayalı olarak, hızlandırma yöntemlerine sahip eklemeli arama iyileştirme prosedürünü önermişler ve makul bir sürede çok daha iyileştirilmiş çözümler bulunduğunu belirtmişlerdir. Zhao, He ve Wang (2020) BATÇ probleminin hem tamamlanma zamanı hem de toplam enerjiyi en aza indirme kriterleriyle enerji açısından verimli çizelgelemesini ele almak için TS-CEA adı verilen probleme özgü bilgiye sahip iki aşamalı bir işbirlikçi evrimsel algoritma önermişlerdir. Zhao vd. (2020a) büyük ölçekli BATÇ problemlerini, tamamlanma zamanının minimizasyonu kriteri ile çözmek için yapboz oyunundan esinlenen bir sezgisel algoritmayı kullanmışlardır. Büyük ölçekli karşılaştırma örneklerindeki deneysel sonuçların, algoritmanın

en güncel sezgisel yöntemlerden daha üstün olduğunu vurgulamışlardır. Allahverdi, Aydilek, Aydilek ve Allahverdi (2021) maksimum gecikme performans ölçütü ile iki makineli BATÇ problemi için daha iyi bir baskınlık ilişkisi olan sezgisel yöntemler geliştirmişlerdir. Önerdikleri sezgisel yöntemlerin etkinliğini kanıtlamak için hesaplamalı deneyler yapmışlardır. Başar ve Engin (2021) BATÇ probleminde, teslim tarihlerini bulanıklaştırarak dağınık arama yöntemi ile müşteri tatmin indekslerini hesaplamışlardır. Performans kriteri olarak maksimum tamamlanma zamanının minimizasyonu ve müşteri tatmin indeksinin maksimizasyonunu seçmişlerdir. Keskin ve Engin (2021) BATÇ problemini iki kriterle çözmek için hibrit bir genetik yerel ve küresel arama algoritması önermişlerdir. Çalışmada amaç fonksiyonu olarak maksimum tamamlanma zamanı ve toplam akış zamanı minimizasyonunu ele almışlardır. Koulamas ve Kyparisis (2021) BATÇ problemini, işlerin toplam ret edilme maliyeti ile ele almışlardır. Çalışmada, problemin çözümü için üçüncü dereceden polinom zamanlı bir dinamik programlama algoritması sunmuşlardır. Ayrıca çalışmalarında, işlerin toplam tamamlama süresi ve toplam reddetme maliyetini en aza indirmek için üçüncü dereceden bir polinom zamanlı dinamik programlama algoritması sunmuşlardır. Li, Li ve Gao (2021) heterojen dağıtılmış BATÇ probleminin çözümü için ayrık yapay arı koloni algoritmasını kullanmışlardır. İşlem süresini azaltmak için elde edilen komşuluğun değerlendirilmesini hızlandıracak yeni bir yöntem önermişler ve yapılan hesaplamalar sonucunda ayrık yapay arı koloni algoritmasının, en yüksek kalitede çözümler elde ettiğini vurgulamışlardır. Zhu, Luo ve Li (2021) BATÇ probleminin çözümü için kuantumdan esinlenilmiş guguk kuşunun eş evrimsel algoritmasını kullanmışlardır. Performans kriteri olarak tamamlanma zamanını minimize etmeye çalışmışlardır. Kuantum çözüm oluşturma, kuantum popülasyon evrimi ve gelişmiş bir yerel arama yöntemini önermişlerdir.

BATÇ problemleri ile ilgili literatürde, son yirmi beş yılda yapılan ve yukarıda verilen çalışmalar analiz edildiğinde, 1995-2000 yılları arasında üç ve 2001-2011 yılları arasında da dört çalışmanın yapıldığı görülmektedir. Oysa 2012-2021 yılları arasında elli üç çalışmanın olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaların on iki tanesi de son iki yılda yapılan araştırmalardır. BATÇ problemleri ile ilgili literatürde son yıllarda yoğun çalışmalar yapıldığı görülmektedir.

BATÇ probleminin çözümünde kullanılan kesin ve meta-sezgisel yöntemlere göre literatürde yapılan bazı çalışmalar ayrıca Tablo 1- 5'te verilmiştir.

Tablo 1

BATÇ problemlerinin çözümü için dal-sınır yöntemini kullanan çalışmalar

Yıl	Yazar	Çalışma
2011	<u>Chihaoui vd.</u>	Müsait olmama kısıtlaması ve farklı serbest bırakma tarihleri altındaki tamamlanma zamanını en aza indirmek için iki makineli BATÇ
2015	<u>Wang vd.</u>	İki aşamalı hibrit BATÇ için dal-sınır algoritması
2018	<u>Labıdı vd.</u>	İki makineli BATÇ probleminin, eşit olmayan teslim tarihleri ve uygun olmama kısıtlamalarını hesaplama çalışması
2020	<u>Schaller ve Valente</u>	Beklemez bir akış tipi ortamda toplam erkenliği ve gecikmeyi en aza indirme

Tablo 1'de görüldüğü gibi Dal-sınır yönteminin incelenen çalışmalar içerisinde kullanımının yaygın olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi ise BATÇ problemlerinin makine sayısı 3 ve 3' ten fazla olduğu durumlarda NP-zor sınıfında yer almasıdır. Bundan dolayı dal-sınır yöntemi polinomial olarak çözülemeyen problemlerde, çözüm süresi çok fazla artış göstermekte ve optimum sonuç verememektedir.

Tablo 2

BATÇ problemlerinin çözümü için Genetik Algoritma kullanan çalışmalar

Yıl	Yazarlar	Çalışma
2000	<u>Kumar vd.</u>	<i>m</i> -makinelik beklemesiz akış istasyonları için parti akışı ve çizelgeleme sezgiselleri
2012	<u>Samarghandi ve ElMekkawy</u>	Ayrılabilir kurulum süreleri ve tamamlanma zamanı kriterleri ile beklemesiz ATÇ problemi için genetik algoritma ve parçacık sürüsü optimizasyonu
2013	<u>Moradinasab vd.</u>	Genetik ve uyarlanabilir yayılımcı rekabet algoritmaları ile beklemesiz iki aşamalı hibrit ATÇ
2013	<u>Wang ve Liu</u>	İki aşamalı beklemesiz hibrit ATÇ için genetik algoritma
2015	<u>Deng vd.</u>	Beklemesiz ATÇ için etkili eş-evrimsel kuantum genetik algoritması
2015b	<u>Samarghandi</u>	Sıraya bağlı kurulum süreleriyle beklemesiz akış tipi probleminin tamamlanma zamanı üzerindeki sunucu yan kısıtların etkisinin incelenmesi
2015a	<u>Samarghandi</u>	Sıraya bağlı kurulum süreleri ve sunucu kısıtlamaları olan beklemesiz bir akış tipi sistem
2018	<u>Chaudhry vd.</u>	Genetik algoritmalar kullanarak beklemesiz akış atölyesinde toplam akış süresinin azaltılması
2020	<u>Ferrettia ve Zavanella</u>	Genel ATÇ problemi için beklemesiz / engelleme kısıtlamaları ile toplu enerji planlama
2021	<u>Keskin ve Engin</u>	BATÇ problemini iki kriterle çözmek için hibrit bir genetik yerel ve küresel arama algoritması

Genetik algoritma, birçok probleme uyarlanabilir olması, çözüm süresini makul seviyelere düşürebilmesi ve optimuma oldukça yakın sonuç vermesinden dolayı kullanımı oldukça yaygın hale gelmiştir. Tablo 2’de görüldüğü üzere BATÇ problemlerinde de genetik algoritmaların kullanımının ağırlıklı olduğu açıktır.

Tablo 3

BATÇ problemlerinin çözümü için uyum yüzeyi analizi kullanan çalışmalar

Yıl	Yazar	Çalışma
2012	<u>Czogalla ve Fink</u>	BATÇ problemi için uyum yüzeyi analizi
2019a	<u>Zhao vd.</u>	Faktöriyel gösterim ile BATÇ problemi için uyum yüzeyi analizi

Tablo 3’te BATÇ problemlerinde uyum yüzeyi analizi kullanımına bakıldığı zaman oldukça az çalışma yapıldığı görülmektedir.

Tablo 4

BATÇ problemlerinin çözümü için karınca kolonisi algoritmasını kullanan çalışmalar

Yıl	Yazar	Çalışma
2018	<u>Engin ve Güçlü</u>	BATÇ problemleri için hibrit karınca kolonisi optimizasyon yöntemi

Tablo 4’de görüldüğü üzere Karınca kolonisi algoritmasının, NP-zor problemler için makul çözüm süresinde optimuma yakın sonuçlar verdiği bilinmektedir. 2018 yılında ise Engin ve Güçlü, çalışma yapmıştır. BATÇ problemlerinin çözümünde sezgisel yöntem kullanımı arttıkça, hibrit çözüm yöntemlerinin kullanımında da artış olmuştur. Tablo 5’te ise BATÇ problemleri için hibrit yöntem kullanılmış çalışmalara yer verilmiştir.

Tablo 5

BATÇ problemlerinin çözümü için hibrit yöntem kullanan çalışmalar

Yıl	Yazar	Çalışma
2012	<u>Jolai vd.</u>	Sıra bağımlı kurulum süreleriyle beklemesiz esnek bir ATÇ için hibrit meta-sezgisel yöntem
2013	<u>Wang ve MingLiu</u>	İki aşamalı beklemesiz hibrit ATÇ için genetik algoritma
2013	<u>Moradinasab vd.</u>	Genetik ve uyarlanabilir yayılımcı rekabet algoritmaları ile beklemesiz iki aşamalı hibrit ATÇ
2014	<u>Asefi vd.</u>	İki hedefli, beklemesiz esnek ATÇ problemini çözmek için hibrit NS-GA-II ve VNS
2014	<u>Akhshabi vd.</u>	Toplam akış süresi ile beklemesiz bir ATÇ için hibrit parçacık sürüsü optimizasyon algoritması
2015	<u>Wang vd.</u>	İki aşamalı beklemesiz hibrit ATÇ için dal-sınır yöntemi
2017	<u>Shao vd.</u>	Beklemesiz ATÇ problemi için genişletilmiş öğretim-öğrenme tabanlı optimizasyon algoritması
2017	<u>Bewoor vd.</u>	NP-zor BATÇ problemlerini çözmek için evrimsel hibrit parçacık sürü optimizasyonu algoritması
2018	<u>Engin ve Güçlü</u>	BATÇ problemlerini çözmek için hibrit karınca kolonisi optimizasyonu
2019	<u>Bewoor vd.</u>	Beklemesiz akış tipinde tamamlanma zamanını minimize etmek için evrimsel hibrit kuş sürüsü optimizasyon algoritması
2019	<u>Tasgetiren vd.</u>	Enerji açısından verimli BATÇ için ayrık yapay arı kolonisi
2020	<u>Allahverdi vd.</u>	Tamamlanma zamanına bağlı olarak toplam gecikmeyi en aza indirmek için ayrı kurulum sürelerine sahip, BATÇ problemi
2021	<u>Allahverdi vd.</u>	Maksimum gecikme performans ölçütü ile iki makineli beklemesiz akış hatları için daha iyi bir baskınlık ilişkisi ve sezgiseller
2021	<u>Başar ve Engin</u>	Bulanık ortamda hazırlık süreli BATÇ problemi
2021	<u>Zhu vd.</u>	BATÇ için kuantumdan esinlenilmiş guguk kuşu eş evrimsel algoritması

Tablo 5’te BATÇ üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde çözüm metotlarından hibrit yöntemlerin en fazla kullanıldığı görülmektedir. Üç ve üçten fazla makine içeren çizelgeleme ortamlarında sorun önemli derecede NP-zor olduğundan matematiksel modeller makul süre içerisinde optimum sonuç verememektedir. Bunun için daha kısa süre içerisinde kabul edilebilir bir hata payı ile optimum sonuca yakın sonuç elde etmek amacıyla yapılan çalışmalarda sezgisel ve meta-sezgisel yöntemlerin kullanımına başvurulmuştur. Yapılan çalışmalar bu kadarı ile sınırlı kalmamış hem CPU süresinin hem de optimum sonuca yaklaşma hata payının azaltılması için farklı matematiksel, sezgisel ve meta-sezgisel çözüm yöntemleri birbirleri arasında birleştirilerek kullanılmıştır.

Literatürde, son yirmi beş yılda yapılan çalışmalar analiz edildiğinde aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.

BATÇ problemlerinin çözümünde, performans kriteri olarak çoğunlukla (%76) maksimum tamamlanma zamanı (C_{max}) minimizasyonu seçilmiştir.

BATÇ problemlerinin çözümünde, çok amaçlı performans kriterleri için yapılan çalışmalar az (%12) sayıdadır.

BATÇ problemlerinin çözümünde, kesin sonuç veren yöntemler ile ilgili çok az (%9) çalışma yapılmıştır. BATÇ problemlerinin çözümünde, ağırlıklı olarak meta-sezgisel yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerin içinde en çok (%22) kullanılanı Genetik Algoritmalarıdır.

BATÇ problemlerinin çözümünde, son yıllarda hibrit yöntemler çokça (%19) tercih edilmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

Dağınık arama yöntemi ilk olarak Fred Glover tarafından 1970'lerde ortaya atılmıştır. Günümüze gelinceye kadar üzerinde önemli geliştirmeler yapılmıştır. İlk literatüre girdiği günden bu yana birçok NP-zor probleme uyarlanan dağınık arama meta-sezgiseli, oldukça etkili bir optimizasyon tekniğidir. Dağınık arama yönteminin temelinde üretilen çözümleri belleğinde tutma ve en iyi çözümlerin kombinasyonları ile daha iyi çözümler elde etmeye dayanır. Günümüzde farklı iyileştirme teknikleri ile birlikte kullanılan yöntemin, oldukça verimli versiyonları literatürde bulunmaktadır.

Dağınık arama yöntemi, 9 adımdan oluşur (Oktay vd. 2006). Bu adımlar aşağıda verilmiştir.

1. *Başlangıç popülasyonu oluşturma*; Başlangıç popülasyonu, tüm çözüm kümesine yayılmış şekilde ve iyi bireylerden oluşmalıdır. Bu aşamada çeşitli başlangıç oluşturma teknikleri kullanılabilir. Başlangıç popülasyonu oluşturulduktan sonra yine çeşitli teknikler kullanılarak popülasyon iyileştirilir.
2. *Referans küme oluşturma*; Referans kümesi iyileştirilmiş olan ve iyi bireyleri içeren popülasyondan en iyi bireylerin seçilmesi ile oluşturulur. Program sonlanıncaya kadar referans kümesi güncellemeye devam edilir.
3. *Alt küme oluşturma*; Referans kümesindeki bireylerden iyi alt kümelerin seçilmesi ile oluşturulur.
4. *Kombinasyon uygulama*; Alt küme elemanlarının birbiri ile birleştirilmesi aşamasıdır ve yeni bireyler ortaya çıkar.
5. *İyileştirme*; Yeni bireylerin çeşitli teknikler kullanılarak iyileştirilmesine dayanan aşamadır.
6. *Referans küme güncelleme*; İyileştirilmiş olan yeni bireyler ile referans kümesindeki bireyler bu aşamada kıyaslanır ve yeni bireylerin daha iyi olması durumunda referans kümesi güncellenir.
7. *Yeni referans kümesi oluşturma kriteri*; Yeni bir referans kümesine ihtiyaç duyuluncaya kadar üçten altıya kadar adımların tekrarlanması gerektiğini belirten kriterdir.
8. *Yeni popülasyon oluşturma kriteri*; Yeni bir popülasyona ihtiyaç duyuluncaya kadar ikiden yediye kadar adımların tekrarlanması gerektiğini belirten kriterdir.
9. *Sonlanma kriteri*; Programın ne zaman sonlanması gerektiğini içeren kriterdir. Program sonlanıncaya kadar 1'den 8'e kadar adımlar tekrar edilir.

Çizelgeleme problemlerine çözüm üretmek için kullanılmış dağınık arama yöntemi ile ilgili literatürde yapılmış olan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Nowicki ve Smutnicki (2006) akış tipi probleminde dağınık arama yönteminin etkinliğini incelemişlerdir. Çözüm için tabu arama yöntemi ve dağınık arama yönteminin entegrasyonu kullanmışlardır. Problem boyutu artmasına rağmen algoritmanın iyi özelliklerinin ölçeklenebilir olarak kaldığını vurgulamışlardır. Bożejko ve Wodecki (2007) ATÇ problemini, işlerin tamamlanma süreleri toplamının en aza indirilmesi kriteri ile ele almışlardır. Problemi çözmek için dağınık arama yöntemine dayalı paralel algoritma kullanmışlardır. Elde edilen sonuçları diğer çözüm yöntemleri ile kıyaslamış ve paralel hesaplamalar sonucunda süper lineer hızlanma gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Haq, Saravanan, Vivekraj ve Prasad (2007) genel bir ATÇ problemi için dağınık arama yöntemini kullanmışlardır. Dağınık arama yönteminin Tabu arama yaklaşımı ile kıyaslama yapmışlar ve dağınık aramanın önemli derecede daha iyi çözüm verdiği açıklamışlardır. Saravanan, Haq, Vivekraj ve Prasad (2008) permütasyon ATÇ problemleri için dağınık arama yönteminin performans değerlendirmesini yapmışlardır. Amaç fonksiyonunu, işlerin tamamlanma zamanının minimizeasyonu olarak belirlemişlerdir. Engin, Kahraman ve Yılmaz (2009) çok amaçlı permütasyon, bulanık ATÇ problemini çözmek için bir dağınık arama metodu önermişlerdir. Ortalama gecikme ve geciken iş sayısını minimize etmeyi amaçlamışlardır. Kaya, Akgöbek ve Engin (2011) erken ve geç cezalı, ortak teslim tarihli ATÇ problemleri için dağınık arama yöntemini kullanmışlardır. Engin, Yılmaz, Baysal ve Sarucan (2013) kullanılabilirlik kısıtlı atölye tipi problemler için dağınık arama

yöntemini önermişlerdir. Naderi ve Ruiz (2014) dağıtılmış permütasyon ATÇ probleminin çözümü için bir dağınık arama kullanmışlardır. Amaç fonksiyonunu tamamlanma zamanı minimizasyonu olarak belirlemişlerdir. Çiçekli ve Bozkurt (2016) tarafından yapılmış olan çalışmada, akış tipi problemlerinin dağınık arama yöntemi ile çözümü yapılmıştır. Araştırmada, Reeves tarafından oluşturulmuş rec41 akış tipi problemler çözülmüştür. Riahi, Khorramizadeh, Newton ve Sattar (2017) karışık engellemeli, ATÇ problemini ele almışlardır. Çalışmada amaç kriteri olarak tamamlanma zamanını belirlemişlerdir. Problemi çözmek için dağınık aramanın başlangıç aşamasında, NEH sezgiselinin değiştirilmiş bir yöntemini kullanmışlardır. Yang, Li, Wang, Liu ve Luo (2017) dağıtılmış permütasyon ATÇ probleminde, toplam gecikmeyi minimize etmek için dağınık arama algoritmasını önermişlerdir. Problemi boşa kalma ve teslim tarihleri dahil olmak üzere gerçek uygulama kısıtlamaları dikkate alarak incelemişlerdir. Çalışmada dağınık arama tabanlı memetik algoritmayı önermişlerdir. Algoritmanın başlangıç çözümü ve alt küme oluşturma mekanizması için birleşik sezgisel tarama kullanmışlardır. İyileştirme mekanizması için ise üç aşamalı tavlama benzetimi yöntemini probleme uyarlamışlardır. Alsaïdi, Muhsen ve Ali (2020) NP-zor problemleri çözmek için Meerkat Klan algoritmasına dayalı değiştirilmiş dağınık arama algoritmasını önermişlerdir. Önerilen algoritmayı gezgin satıcı ve esnek iş çizelgeleme problemine uygulamışlardır. Çalışmalarında yapılan hesaplamalı deneyler sonucunda, önerdikleri değiştirilmiş dağınık arama algoritmasının, Meerkat Klan algoritmasından ve dağınık arama algoritmasından daha iyi olduğunu vurgulamışlardır. Tan vd. (2020) pota tahsisini dikkate alarak bir çelik üretimi-sürekli döküm çizelgeleme problemini incelemişlerdir. Çalışmalarında en hızlı üretimi ve en az enerji tüketimini sağlamak için, maksimum tamamlanma zamanını, boşa kalma cezalarını ve bekleme süresiyle ilgili enerji tüketimi cezalarını en aza indirmeyi amaçlayan karma bir tamsayı matematiksel programlama modelini sunmuşlardır. Problemi çözmek için, dağınık arama ve karma tamsayı programlamanın kombinasyonuna dayalı iki aşamalı bir yaklaşım geliştirmişlerdir.

3. Bulgular ve Tartışma

BATÇ probleminin çözümü için hibrit bir dağınık arama algoritması önerilmiştir. Algoritma, Visual Basic dilinde yazılmıştır. BATÇ problemleri, Windows Intel Core i5 64 bit işlemcili, 2.5 GHz ve 4 GB RAM'i olan bir bilgisayarda test edilmiştir. Önerilen algoritmanın adımları Şekil 1'de verilmiştir.

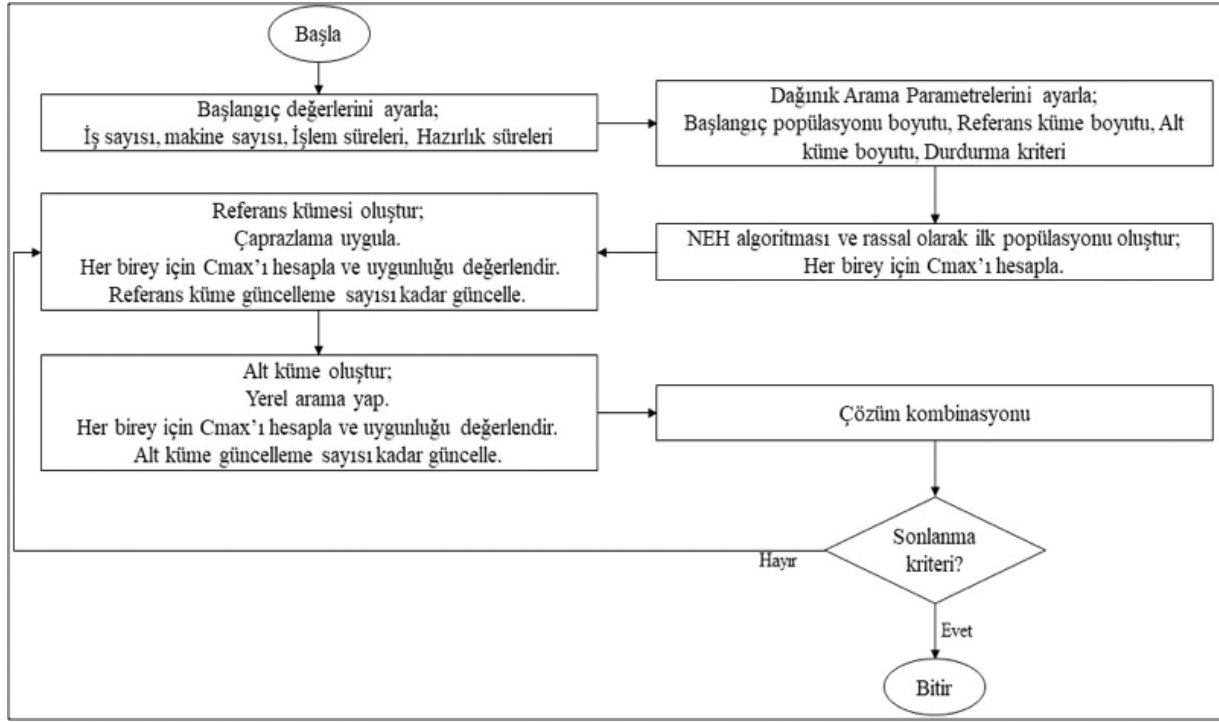
HDA algoritmasının parametreleri, tam faktöriyel deney tasarımı yardımı ile belirlenmiştir. Parametre optimizasyonu yapılırken kullanılan parametre değerleri aşağıda verilmiştir;

Başlangıç popülasyon boyutu: 5, 10, 15, 20, 25, 30
 Alt küme boyutu: 10, 20, 30, 40, 50, 60
 Alt küme güncelleme sayısı: 5, 10, 20, 30, 40, 50
 Referans küme boyutu: 3, 4, 5
 Referans küme güncelleme sayısı: 5, 10, 20, 30, 40
 İterasyon sayısı: 10, 20, 30, 40, 50, 60

Tam faktöriyel deney tasarımı sonucunda, BATÇ problemlerin çözümünde kullanılan en iyi parametre değerleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Başlangıç popülasyon boyutu: 15
 Alt küme boyutu: 30
 Alt küme güncelleme sayısı: 10
 Referans küme boyutu: 3
 Referans küme güncelleme sayısı: 10
 İterasyon sayısı: 40

HDA algoritmasının standart dağınık arama algoritmasından farklılıkları, başlangıç popülasyonu ve alt küme oluşturma sürecinden kaynaklanmaktadır. Başlangıç popülasyonu oluşturulurken NEH algoritması ve rastsal yöntem kullanılmıştır. Alt küme oluşturulurken ise yerel arama yöntemi kullanılmıştır. BATÇ probleminin çözümü ile ilgili bir örnek verilmiştir. Rastal olarak oluşturulmuş 3 iş 3 makineden oluşan bir BATÇ probleminin işlem ve hazırlık süreleri Tablo 6'da verilmiştir. Örnek problem, önerilen HDA algoritması ile çözümlenerek minimum tamamlanma süresi 40 olarak hesaplanmıştır. Bu problemin Gantt



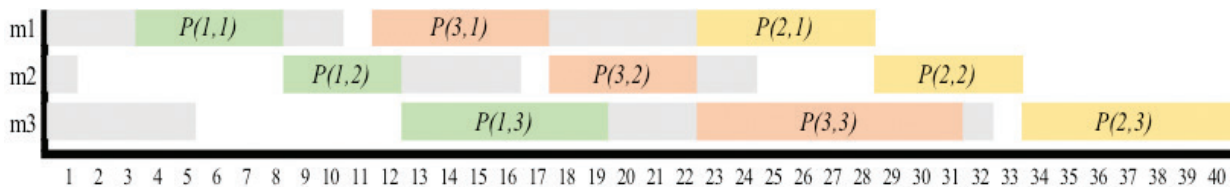
Şekil 1. Hibrit Dağılık Arama algoritmasının çözüm adımları

şeması Şekil 2’de verilmiştir. P_{ij} i işinin j makinesindeki işlem süresini, S_{ij} ise i işinin j makinesindeki hazırlık süresini ifade etmektedir.

Tablo 6

3 iş 3 makine problemi işlem ve hazırlık süreleri

İşler	j_1	j_2	j_3
P_{i1}	5	6	6
P_{i2}	4	5	5
P_{i3}	7	7	9
S_{i1}	3	5	2
S_{i2}	1	2	4
S_{i3}	5	1	3



Şekil 2. BATÇ 3 iş 3 makine problemi 1-3-2 iş sırasına ait Gantt şeması

Şekil 2’de görüldüğü üzere işlerin 1-3-2 iş sırasında 1. iş 19 birim zamanda 3. iş 31 birim zamanda 2. iş 40 birim zamanda tamamlanmaktadır. Tüm işlerin maksimum tamamlanma zamanı olan C_{max} değeri ise son makineden son işin bitiş zamanı olan 40’a eşittir.

Literatürde Engin ve Günaydın (2011) tarafından oluşturulan BATÇ kıyaslama problemleri, önerilen Hibrit Dağılık Arama algoritması ile çözülmüştür. Problemler n -iş x m -makine olmak üzere her grupta a , b ve c tipi örnekler yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar, Engin ve Günaydın (2011) tarafından önerilen Hibrit Uyarlanabilir Öğrenme Yaklaşım (HUÖY) algoritması ve Engin ve Günaydın (2018) tarafından önerilen Hibrit Karınca Kolonileri Optimizasyon (HKKO) algoritması ile kıyaslanmıştır. Ayrıca kıyaslama problemleri, CPLEX (Doğrusal, karma tamsayı v.d. programlama için matematiksel bir çözüm aracı) Optimizer ile matematiksel model olarak çözülmüş optimum sonuçlara göre değerlendirilmiştir. Kıyaslama problemlerinden b grubunda yer alan 16 tanesi için önerilen HDA algoritması, HKKO algoritması ve HUÖY algoritması ile elde edilen max-tamamlanma zamanı (C_{max}) değerlerinin, CPLEX ile elde edilmiş optimum $-C_{max}$ değerlerinden yüzde sapmaları denklem 3.1 yardımı ile hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir. Hazırlık süreleri [1, 10] ve işlem süreleri [1, 50] arasında uniform dağılıma uygun olarak türetilen bu problemler b grubu olarak isimlendirilmektedir.

$$Sapma (\%) = \frac{(Hibrit\ Dağılık\ Arama\ Cmax) - (Optimum\ Cmax)}{Optimum\ Cmax} \times 100 \quad (3.1)$$

Tablo 7

Sezgisel yöntemlerin karşılaştırma sonuçları

Problem $n \times m - b$	Cmax				%Sapma		
	HKKO	HUÖY	HDA	CPLEX	HKKO	HUÖY	HDA
8x2	255	255	255	255	0.0000	0.0000	0.0000
8x3	302	304	290	290	4.1379	4.8276	0.0000
8x5	398	398	396	396	0.5051	0.5051	0.0000
8x8	518	518	518	518	0.0000	0.0000	0.0000
8x10	602	602	602	602	0.0000	0.0000	0.0000
8x15	775	777	773	773	0.2587	0.5174	0.0000
8x20	892	892	887	887	0.5637	0.5637	0.0000
8x25	1062	1069	1050	1050	1.1429	1.8095	0.0000
10x2	342	344	337	337	1.4837	2.0772	0.0000
10x3	362	367	362	362	0.0000	1.3812	0.0000
10x5	501	513	462	462	8.4416	11.039	0.0000
10x8	614	623	571	571	7.5306	9.1068	0.0000
10x10	656	679	612	612	7.1895	10.947	0.0000
10x15	856	879	849	849	0.8245	3.5336	0.0000
10x20	1062	1081	1043	1043	1.8217	3.6433	0.0000
10x25	1215	1248	1195	1195	1.6736	4.4351	0.0000

Tablo 7'de görüldüğü üzere HDA yöntemi ile 16 problemin tamamında optimum çözüm bulunmuştur. 16 test problemi için HKKO algoritması ortalama %2.223 HUÖY algoritması %3.3992 ve önerilen HDA algoritması da %0.0000 optimum sonuçtan sapma değerine ulaşmıştır. Algoritmaların maksimum CPU zamanları; HKKO algoritması için 110 saniye, HUÖY algoritması için 110 saniye ve önerilen HDA algoritması için 155 saniye olarak ölçülmüştür.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, BATÇ problemlerinin literatür analizi yapılmış ve bu tür problemleri çözmek için Hibrit Dağılık Arama yöntemi önerilmiştir. Hibrit Dağılık Arama metodunun etkinliğini kanıtlamak için literatürde yer alan kıyaslama problemleri çözümlenerek elde edilen sonuçlar, [Engin ve Günaydın \(2011\)](#) tarafından önerilen Hibrit Uyarlanabilir Öğrenme Yaklaşım algoritması ve [Engin ve Güçlü \(2018\)](#) tarafından önerilen Hibrit Karınca Kolonileri Optimizasyon algoritması ile karşılaştırılmıştır. HDA algoritması 16 problemin tamamında optimum sonuç vermiştir. HUÖY algoritması 16 problemde 3 tanesinde optimum sonuç vermiştir. HKKO algoritması da 16 problemde 4 tanesinde optimum sonuca ulaşmıştır. Önerilen HDA algoritması, BATÇ problemlerinin çözümünde başarılı sonuçlar vermektedir.

Gelecekte yapılacak olan çalışmalarda, HDA algoritmasının, çok amaçlı BATÇ problemlerinin çözümünde kullanılabileceği önerilmektedir. BATÇ problemleri üzerine bundan sonra yapılacak çalışmalarda, dağılık arama algoritması için farklı başlangıç çözümleri ve iyileştirme metodları kullanılarak geliştirilmesi, çözüm kalitesinin artmasına ve işlem sürelerinin azaltılmasına katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Yazar Katkıları

Ramazan Başar: Metodoloji, Yazılım, Veri analizi, Yazma-orijinal taslak, Görselleştirme, Araştırma.
Orhan Engin: Denetim, Metodoloji, Veri analizi, Yazma, Doğrulama, İnceleme, Kavramsallaştırma.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Akhshabi, M., Moghaddam, R.T. & Roodposhti, F.R. (2014). A hybrid particle swarm optimization algorithm for a no-wait flow shop scheduling problem with the total flow time, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 70, 1181-1188. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00170-013-5351-9.pdf>
- Allahverdi A. & Aydilek H. (2014). Total completion time with makespan constraint in no-wait flowshops with setup times, *European Journal of Operational Research*, 238, 724-734. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2014.04.031>
- Allahverdi, A., Aydilek, H. & Aydilek, A. (2020). No-wait flowshop scheduling problem with separate setup times to minimize total tardiness subject to makespan, *Applied Mathematics and Computation*, 365, 124688. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2019.124688>
- Allahverdi, M., Aydilek, H., Aydilek, A. & Allahverdi, A. (2021). A better dominance relation and heuristics for two-machine no-wait flowshops with maximum lateness performance measure, *Journal of Industrial & Management Optimization*, 17(4), 1973-1991. <http://dx.doi.org/10.3934/jimo.2020054>
- Alsaidi, S. A. A. A., Muhsen, D. K. & Ali, S. M. (2020). Improved scatter search algorithm based on meerkat clan algorithm to solve NP-hard problems, *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)*, 8(3), 1555-1565. <http://dx.doi.org/10.21533/pen.v8i3.1563.g642>
- Asefi H., Jolai, F., Rabiee, M. & Araghi, M.E.T. (2014). A hybrid NSGA-II and VNS for solving a bi-objective no-wait flexible flowshop scheduling problem, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 75, 1017-1033. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00170-014-6177-9.pdf>
- Aydilek, H. & Allahverdi, A. (2012). Heuristics for no-wait flowshops with makespan subject to mean completion time, *Applied Mathematics and Computation*, 219, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2012.06.024>
- Başar, R. & Engin, O. (2021). A no-wait flow shop scheduling problem with setup time in fuzzy environment. *In International Conference on Intelligent and Fuzzy Systems, Springer, Cham* 607-614. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-85626-7_71
- Bewoor, L. A., Chandraprakash, V. & Sapkal, S. U. (2019). Evolutionary hybrid particle swarm optimization algorithm to minimize makespan to schedule a flow shop with no wait, *Journal of Engineering Science and Technology*, 14(2), 609-628. https://jestec.taylors.edu.my/Vol%2014%20issue%202%20April%202019/14_2_8.pdf

- Bewoor, L.A., Prakash, V.C. & Sapkal, S.U. (2017). Evolutionary hybrid particle swarm optimization algorithm for solving NP-hard no-wait flow shop scheduling problems, *Algorithms*, 10(121), 1-17. <https://doi.org/10.3390/a10040121>
- Bożejko, W. & Wodecki, M. (2007). Parallel scatter search algorithm for the flow shop sequencing problem, International Conference on Parallel Processing and Applied Mathematics, Springer, Berlin, Heidelberg, 180-188. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-68111-3_20
- Chaudhry, I.A., Elbadawi, I.A.Q., Usman, M. & Chughtai, M.T. (2018). Minimising total flowtime in a no-wait flow shop (nwfs) using genetic algorithms, *Ingeniería E Investigación*, 38(3), 68-79. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v38n3.75281>
- Chen, K., Li, D. & Wang, X.. (2020). Makespan minimization in two-machine flow-shop scheduling under no-wait and deterministic unavailable interval constraints, *Journal of Systems Science and Systems Engineering*, 29(4), 400-411. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11518-020-5456-2>
- Cheng, C. Y., Ying, K. C., Li, S. F. & Hsieh, Y. C. (2019). Minimizing makespan in mixed no-wait flowshops with sequence-dependent setup times, *Computers & Industrial Engineering*, 130, 338-347. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2019.02.041>
- Chihaoui, F.B., Kacem, I., Hadj-Alouane, A.B., Dridi, N. & Rezg, N. (2011). No-wait scheduling of a two-machine flow-shop to minimise the makespan under non-availability constraints and different release dates, *International Journal of Production Research*, 49(21), 6273-6286. <https://doi.org/10.1080/00207543.2010.531775>
- Czogalla, J. & Fink, A. (2012). Fitness landscape analysis for the no-wait flow-shop scheduling problem, *J Heuristics*, 18: 25-51. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10732-010-9155-x.pdf>
- Çiçekli, U. G. & Bozkurt, S, (2016). Permütasyon akış tipi çizelgeleme probleminin dağınık arama ile optimizasyonu, *Ege Academic Review*, 16, 31-40. Doi: 10.21121/eab.2018OZEL24421
- Deng, G., Wei, M., Su, Q. & Zhao, M. (2015). An effective co-evolutionary quantum genetic algorithm for the no-wait flow shop scheduling problem, *Advances in Mechanical Engineering*, 7(12), 1-10. <https://doi.org/10.1177/1687814015622900>
- Engin, O. & Güçlü, A. (2018). A new hybrid ant colony optimization algorithm for solving the no-wait flow shop scheduling problems, *Applied Soft Computing*, 72, 166-176. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2018.08.002>
- Engin, O. & Günaydın, C. (2011). An adaptive learning approach for no-wait flowshop scheduling problems to minimize makespan, *International Journal of Computational Intelligence Systems*, 4(4), 521-529. <https://doi.org/10.1080/18756891.2011.9727810>
- Engin, O., Kahraman C. & Yilmaz, M. K. (2009). A scatter search method for multiobjective fuzzy permutation flow shop scheduling problem: a real world application, *U.K. Chakraborty (Ed.): Computer Intelligence in Flow Shop and Job Shop Scheduling*, SCI 230, 169-189. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-02836-6_6
- Engin, O., Yılmaz, M. K., Baysal, M. E. & Sarucan, A. (2013). Solving Fuzzy Job Shop Scheduling Problems with Availability Constraints Using a Scatter Search Method, *Journal of Multiple-Valued Logic and Soft Computing*, 21, 317-334.
- Espinouse, M.L., Formanowicz, P. & Penz, B. (1999). Minimizing the makespan in the two-machine no-wait flow-shop with limited machine availability, *Computers & Industrial Engineering*, 37, 497-500. [https://doi.org/10.1016/S0360-8352\(99\)00127-8](https://doi.org/10.1016/S0360-8352(99)00127-8)
- Ferretti, I. & Zavanella, L. E. (2020). Batch energy scheduling problem with no-wait/blocking constraints for the general flow-shop problem, *Procedia Manufacturing*, 42, 273-280. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.02.097>
- Gao, F., Liu, M., Wang, J.J. & Lu, Y.Y. (2018). *International Journal of Production Research*, 56(6), 2361-2369. <https://doi.org/10.1080/00207543.2017.1371353>
- Haq, A. N., Saravanan, M., Vivekraj, A. R. & Prasad, T. (2007). A scatter search approach for general flowshop scheduling problem, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 31(7-8), 731-736. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00170-005-0244-1.pdf>

- Jolai, F., Rabiee M. & Asefi, H. (2012). A novel hybrid meta-heuristic algorithm for a no-wait flexible flow shop scheduling problem with sequence dependent setup times, *International Journal of Production Research*, 50(24), 7447-7466. <https://doi.org/10.1080/00207543.2011.653012>
- Kaya, S., Akgöbek Ö. & Engin, O. (2011). Scatter search metaheuristic for solving the flow shop scheduling with earliness and tardiness penalties, *NWSA e-Journal of New World Science Academy, Engineering Sciences*, 6(1), 415- 420. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/186280>
- Keskin, K. & Engin, O. (2021). A hybrid genetic local and global search algorithm for solving no-wait flow shop problem with bi criteria, *SN Applied Sciences*, 3, 628: 1–15. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04615-3>
- Koulamas, C. & Kyparisis, G. J. (2021). The no-wait flow shop with rejection, *International Journal of Production Research*, 59(6), 1852-1859. <https://doi.org/10.1080/00207543.2020.1727042>
- Kumar, S., Bagchi, T.P. & Sriskandarajah, C. (2000). Lot streaming and scheduling heuristics for m-machine no-wait flowshops, *Computers & Industrial Engineering*, 38, 149-172. [https://doi.org/10.1016/S0360-8352\(00\)00035-8](https://doi.org/10.1016/S0360-8352(00)00035-8)
- Labidi, M., Kooli, A., Ladhari, T., Gharbi, A. & Suryahatmaja, U.S. (2018). *IEEE Access*, 6, 16294-16304. <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8315022>
- Laha, D. & Gupta, J.N.D. (2016). A Hungarian penalty-based construction algorithm to minimize makespan and total flow time in no-wait flow shops, *Computers & Industrial Engineering*, 98, 373-383. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2016.06.003>
- Li, H., Li, X. & Gao, L. (2021). A discrete artificial bee colony algorithm for the distributed heterogeneous no-wait flowshop scheduling problem, *Applied Soft Computing*, 100, 106946. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2020.106946>
- Lin, S. W. & Ying, K. C. (2019). Makespan optimization in a no-wait flowline manufacturing cell with sequence-dependent family setup times, *Computers & Industrial Engineering*, 128, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2018.12.025>
- Moghaddam, R.T., Vahed, A.R.R. & Mirzaei, A.H. (2008). Solving a multi-objective no-wait flow shop scheduling problem with an immune algorithm, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 36, 969-981. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-006-0906-7>
- Moradinasab, N., Shafaei, R., Rabiee, M. & Ramezani, P. (2013). No-wait two stage hybrid flow shop scheduling with genetic and adaptive imperialist competitive algorithms, *Journal of Experimental & Theoretical Artificial Intelligence*, 25(2), 207-225. <https://doi.org/10.1080/0952813X.2012.682752>
- Naderi, B. & Ruiz, R. (2014). A scatter search algorithm for the distributed permutation flowshop scheduling problem, *European Journal of Operational Research*, 239(2), 323-334. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2014.05.024>
- Nowicki, E. & Smutnicki, C. (2006). Some aspects of scatter search in the flow-shop problem, *European Journal of Operational Research*, 169(2), 654-666. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2004.08.021>
- Oktay, S. & Engin, O. (2006). Endüstriyel Problemlerin Çözümünde Dağılık Arama Yöntemi: Literatür Araştırması, *Sigma: Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 24(3), 144-155. <https://kutuphane.dogus.edu.tr/mvt/pdf.php>
- Pourhejazy, P., Lin, S. W., Cheng, C. Y., Ying, K. C. & Lin, P. Y. (2020). Improved beam search for optimizing no-wait flowshops with release times, *IEEE Access*, 8, 148100-148124. <https://en.x-mol.com/paper/article/1296865714041921536>
- Qi, X., Wang, H., Zhu, H., Zhang, J., Chen, F. & Yang, J. (2016). Fast local neighborhood search algorithm for the no-wait flow shop scheduling with total flow time minimization, *International Journal of Production Research*, 54(16), 4957-4972. <https://doi.org/10.1080/00207543.2016.1150615>
- Riahi, V., Khorramizadeh, M., Newton, M. H. & Sattar, A. (2017). Scatter search for mixed blocking flowshop scheduling, *Expert Systems with Applications*, 79, 20-32. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2017.02.027>
- Samarghandi, H. (2015a). A no-wait flow shop system with sequence dependent setup times and server constraints, *IFAC-PapersOnLine*, 48(3), 1604-1609. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.06.315>
- Samarghandi, H. (2015b). Studying the effect of server side-constraints on the makespan of the no-wait flow shop problem with sequence dependent setup times, *International Journal of Production Research*, 53(9), 2652-2673. <https://doi.org/10.1080/00207543.2014.974846>

- Samarghandi, H. & Behroozi, M. (2017). On the exact solution of the no-wait flow shop problem with due date constraints, *Computers and Operations Research*, 81, 141-159. <https://doi.org/10.1016/j.cor.2016.12.013>
- Samarghandi, H. & ElMekkawy, T.Y. (2012). A genetic algorithm and particle swarm optimization for no-wait flow shop problem with separable setup times and makespan criterion, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 61, 1101-1114. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00170-011-3766-8.pdf>
- Saravanan, M., Haq, A. N., Vivekraj, A. R. & Prasad, T. (2008). Performance evaluation of the scatter search method for permutation flowshop sequencing problems, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 37(11-12), 1200-1208. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00170-007-1053-5.pdf>
- Schaller, J. & Valente, J. M. (2020). Minimizing total earliness and tardiness in a no-wait flow shop, *International Journal of Production Economics*, 224, 107542. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2019.107542>
- Shabtay, D., Arviv, K., Stern, H. & Edan, Y. (2014). A combined robot selection and scheduling problem for flow-shops with no-wait restrictions, *Omega*, 43: 96-107. <https://doi.org/10.1016/j.omega.2013.07.001>
- Shao, W., Pi, D. & Shao, Z. (2017). An extended teaching-learning based optimization algorithm for solving no-wait flow shop scheduling problem, *Applied Soft Computing*, 61, 193-210. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2017.08.020>
- Strusevich, V.A. (1995). Two machine flow shop scheduling problem with no wait in process: Controllable machine speeds, *Discrete Applied Mathematics*, 59, 75-86. [https://doi.org/10.1016/0166-218X\(93\)E0153-P](https://doi.org/10.1016/0166-218X(93)E0153-P)
- Sun, X., Geng, X. N., Wang, J. B. & Liu, F. (2019). Convex resource allocation scheduling in the no-wait flowshop with common flow allowance and learning effect, *International Journal of Production Research*, 57(6), 1873-1891. <https://doi.org/10.1080/00207543.2018.1510559>
- Tan, Y., Zhou, M., Zhang, Y., Guo, X., Qi, L. & Wang, Y. (2020). Hybrid scatter search algorithm for optimal and energy-efficient steelmaking-continuous casting, *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*, 17(4), 1814-1828. <https://ieeexplore.ieee.org/document/9078850>
- Tasgetiren, M. F., Yüksel, D., Gao, L., Pan, Q. K. & Li, P. (2019). A discrete artificial bee colony algorithm for the energy-efficient no-wait flowshop scheduling problem, *Procedia Manufacturing*, 39, 1223-1231. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.01.347>
- Wang, S. & Liu, M. (2013). A genetic algorithm for two-stage no-wait hybrid flow shop Scheduling problem, *Computers & Operations Research*, 40, 1064-1075. doi.org/10.1016/j.cor.2012.10.015
- Wang, S., Liu, M. & Chu, C. (2015). A genetic algorithm for two-stage no-wait hybrid flow shop Scheduling problem, *International Journal of Production Research*, 53(4), 1143-1167. <https://doi.org/10.1016/j.cor.2012.10.015>
- Yang, Y., Li, P., Wang, S., Liu, B. & Luo, Y. (2017). Scatter search for distributed assembly flowshop scheduling to minimize total tardiness, *2017 IEEE Congress on evolutionary computation (CEC)*, 861-868. <https://ieeexplore.ieee.org/document/7969399>
- Zhao, F., He, X. & Wang, L. (2020). A two-stage cooperative evolutionary algorithm with problem-specific knowledge for energy-efficient scheduling of no-wait flow-shop problem, *IEEE Transactions on Cybernetics*. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33095728/>
- Zhao, F., He, X., Zhang, Y., Lei, W., Ma, W., Zhang, C. & Song, H. (2020a). A jigsaw puzzle inspired algorithm for solving large-scale no-wait flow shop scheduling problems, *Applied Intelligence*, 50(1), 87-100. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10489-019-01497-2>
- Zhao, F., Zhang, L., Liu, H., Zhang, Y., Ma, W., Zhang, C. & Song, H. (2019). An improved water wave optimization algorithm with the single wave mechanism for the no-wait flow-shop scheduling problem, *Engineering Optimization*, 51(10), 1727-1742. doi.org/10.1080/0305215X.2018.1542693
- Zhao, F., Xue, F., Yang, G., Ma, W., Zhang, C. & Song, H. (2019a). A fitness landscape analysis for the no-wait flow shop scheduling problem with factorial representation, *IEEE Access*, 7, 21032-21047. <https://ieeexplore.ieee.org/document/8630830>
- Zhu, H., Luo, N. & Li, X. (2021). A quantum-inspired cuckoo co-evolutionary algorithm for no-wait flow shop scheduling, *IET Collaborative Intelligent Manufacturing*. <https://doi.org/10.1049/cim2.12002>
- Zhu, H., Qi, X., Chen, F., He, X., Chen, L. & Zhang, Z. (2019). Quantum-inspired cuckoo co-search algorithm for no-wait flow shop scheduling, *Applied Intelligence*, 49, 791-803. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10489-018-1285-0>



Sensory Precipitation Forecast Using Artificial Neural Networks and Decision Trees

Hakkı Fırat Altınbilek¹, Hakan Nar², Sefa Aksu², Ünal Kızıllı^{2*}

¹Dept. of Agricultural Structures and Irrigation, School of Graduate Studies, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

²Dept. of Agricultural Structures and Irrigation, Faculty of Agriculture, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 19.08.2021
Accepted: 11.01.2022
Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – Meteorology stations sold in the market have various difficulties in terms of their use, also these systems are costly to obtain. With state of the art sensor technologies, the development of mini weather stations has become easier. In this study it was aimed to develop a prototype low-cost weather station using temperature, relative humidity, ultraviolet (UV), light dependent resistor (LDR), rain and soil moisture sensors to collect major meteorological data. The collected data transmitted to the remote station for logging via a GSM module and the information was sent to the database in the internet environment. In addition, the data from the sensors are organized by correlation. The classification was made according to the data obtained from the rain sensor and the relationship between the other 5 sensors used in the device to the rain classification was examined. Sensor data were scaled between 0-1 with min-max normalization before being subjected to deep learning and machine learning training. In the Decision Tree (DT) a model score of 0.96 was obtained by choosing the maximum depth of 2. The artificial neural network (ANN) deep learning yielded a classification score of 0.92 using 4 hidden layers and 100 epochs in the artificial neural network model.

Keywords – Agricultural sensors, environmental control, machine learning, precipitation forecast, weather station

1. Introduction

It is of great importance that environmental data such as relative humidity, precipitation, temperature, UV can be collected and recorded over a time period for agricultural purposes. The sensor networks make it easy and possible to store, evaluate and automate environmental data collection systems (Valada, Kohanbash & Kantor, 2010). With the improvements in technology the sensory systems have become popular because of their advantages such as smaller size, low cost and accessibility.

Using such networks meteorological data can be used to control the production process by instant and simultaneous monitoring. The data transmitted by the smart sensors during a predetermined time interval is collected by a main station located in a server. Then, the decision making systems can interpret the data for agricultural warning, drought, yield, disease, activity management, crop status information, transition to the phenological stage etc. (Zhang, Wang & Wang, 2002).

Sirohi, Tanwar, Himanshu & Jindal (2016) used wireless sensor network to produce weather-related conclusions after processing the information collected from temperature, humidity, and smoke sensors. They reported that it can be promising system in operating the automatic irrigation systems. Ucgun & Kaplan (2017) developed a mini weather station system with an Arduino-based processor that allows predicting data from temperature, humidity, pressure and rain sensors. Kumari, Kasliwal & Valakunde (2018) pre-

¹ hfirataltinbilek@gmail.com

² hakannar22@gmail.com

³ aksusefa@comu.edu.tr

⁴ unal@comu.edu.tr

sented an Android and internet-of-things-based (IoT) intelligent environment monitoring system. The developed system is capable of measuring some environmental characteristics such as air, water, and soil. As a result, the system includes a variety of sensors employed with Raspberry Pi card. [Durrani, Khurram & Khan \(2019\)](#) developed a smart weather station. Their design is outfitted with a number of environmental sensors that communicates with the cloud. Furthermore, using machine learning algorithms, they can forecast future weather data. [Joshi, Mistry, Khan, Motekar & Chaugule \(2021\)](#) developed a mini weather station using DHT11 Temperature and Humidity sensor, MQ7 Gas Sensor and MPX10DP Pressure sensor. They reported that all these sensor data can be used in electronic modelling in the cloud environment.

Machine learning (ML) has been becoming a very useful tool in engineering since it significantly reduces the computational time ([Bhagat, Tung & Yaseen, 2020](#)). With the recent advancements in ML techniques, it started to be used as a statistical prediction and classification method in meteorology. Thus, a very convenient method has emerged for estimating data at different scales ([Bochtis, Liakos, Busato, Moshou & Pearson, 2018](#)). Supervised machine learning ensures the predictability of the output based on the classes created. This depends on accuracy of training and testing of the model for better classification or predictions. [Abyaneh, Varkeshi, Golmohammadi & Mohammadi \(2016\)](#) has reported the performance of artificial neural networks (ANNs) in soil temperature predictions. [Gagne, McGovern & Xue \(2014\)](#) investigated how several machine learning algorithms performed in creating probabilistic, deterministic, and quantile precipitation forecasts for individual grid locations over the central United States. They reported by constantly leveraging the potential of the available information, machine learning techniques can improve precipitation forecasts. [Huang, Lin, Huang & Xing \(2017\)](#) used the K-nearest neighbour (KNN) method to execute rainfall forecasting in Beijing, and the empirical findings showed that this method produces good predicting results. [Young & Liu \(2015\)](#) suggested a physically based and artificial neural network hybrid model to improve rainfall-runoff modelling. The two components of the hybrid model based on separate philosophies, in particular, complement each other in terms of intrinsic strengths and limits. [Manandhar, Dev, Lee, Meng & Winkler \(2019\)](#) proposed to use the 4-year (2012–2015) database weather features for rainfall prediction by using machine-learning algorithm. In comparison to previous research, this strategy considerably lowers the rate of false alarms [Ortiz-Garcia, Salcedo-Sanz & Casanova-Mateo \(2014\)](#) presented a study on the performance of the Support Vector Machine (SVM) in a problem of daily precipitation prediction. They showed that comparing alternative approach to predict precipitation show that the SVM is the best of the classification models considered. [Mehr \(2021\)](#) predicted the standardized precipitation index and standardized precipitation evaporation index in cities of central Ankara and Antalya, respectively. He reported that gradient boosting decision tree (GBT) is a promising technique in drought classification. [Mohapatra, Rakesh, Purwar & Dimri \(2021\)](#) classified 117 years of precipitation data from 36 meteorological stations (1901-2017) in India as dry, wet and transitional periods using cluster analysis approach. [Hwang, Orenstein, Cohen, Pfeiffer & Mackey \(2019\)](#) developed a database that can predict seasonal temperature and precipitation data using local linear regression and k-nearest neighbour models. They reported that both models give better temperature and precipitation forecasts than the US Climate Forecasting System. [Yeditha, Kasi, Rathinasamy & Agarwal \(2020\)](#) developed an artificial neural network model to compare precipitation data obtained from 2 different satellite drivers with classical weather station data. They reported that the model is more promising than other benchmark models and has the potential to foresee extraordinary surge occasions.

In this study, a low-cost weather station is developed employing cloud-based database management and machine learning techniques to predict precipitation. In the cloud-based web service, readings of 5 different environmental sensors values incorporated into the Arduino microprocessor. The decision trees (DT) and artificial neural networks (ANN) deep learning model are used to develop models that can predict precipitation using sensory data.

2. Materials and Methods

2.1 Database

Daily weather data is collected with the prototype weather station placed nearby a research greenhouse located on the Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Agriculture campus between 14.01.2021 and 23.02.2021. The data coming from the sensors were recorded in the MySQL web-based database with 1-minute intervals via the GSM module. Due to its web-based nature, the outputs of the sensor values can

be monitored without the need for installation on any device with internet access. The flow chart of the system is shown in [Figure 1](#).

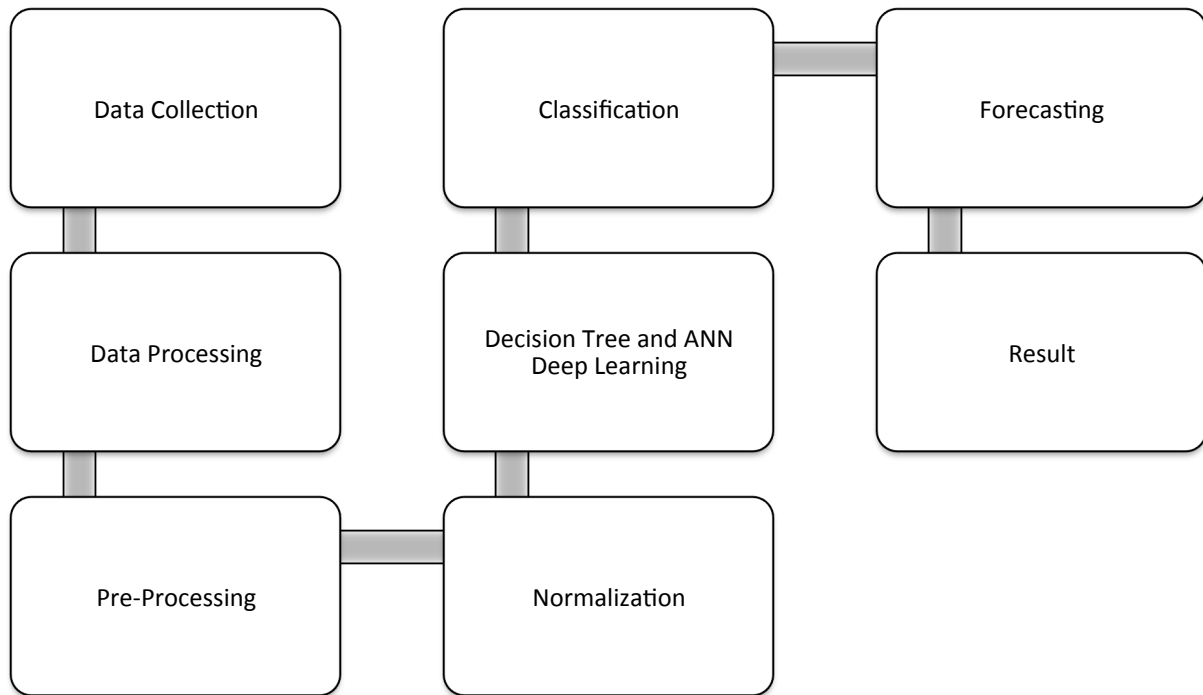


Figure 1. The flowchart of the system

Data from the Arduino Rain sensor is classified as dry or wet conditions. Depending on the sensor response, the differences in precipitation values can be graded and give an idea about the intensity of the rain. Threshold values of rain sensor data are given in [Table 1](#). All sensor data were taken at 1-minute intervals and stored in an internet-based database. Binning and min-max scaler methods were applied on the dataset and noisy data were eliminated.

Table 1

Rain sensor thresholds

Sensitive Area		Capacitance (pF)	Ratio Capacitance (%)	Thresholds	Precipitation Class
Range-Dry (%)	Range-Water (%)				
81-100	0-20	100	0	Between 0 and 76	0
61-80	21-40	176	76	Between 77 and 232	1
41-60	41-60	232	232	Between 233 and 359	2
21-40	61-80	300	300	Between 233 and 300	3
0-20	81-100	359	359	≥ 359	4

Due to the high stability of the support and the inalterability of the “sensitive” surface, the Arduino rain sensor ensures exceptional reliability, even after cleaning with solvents and/or working hard situations. Furthermore, in the presence of water, the capacitance rises to high levels compared to dry conditions, with a 359% change in the ratio ([Ardiansyah et al., 2018](#)). When the system detects rain, it classifies precipitation according to the threshold values given in [Table 1](#). The rain sensor’s output value has a sensitivity range of 0 to 100 %. The resulting response is in the sensitivity of dry environments if the value is near to 100 %. The ensuing response will be in the damp and humid environments if the value is near to the minimal value.

2.1.1 Binning Method

Data binning, also known as bucketing, is a pre-processing technique for reducing the impact of modest observation errors. The original data values are separated into small intervals known as bins, and then a general value produced for that bin is used to replace them. This smooths the input data and, in the case of limited datasets, may lower the likelihood of overfitting (Teanby, 2006).

The continuous data received from the Arduino Rain sensor should be spread over the range. For this, the binning method operation to clean out the outliers by finding the Min and Max values were used in this study. The normalization step of the Binning limits in the Dataset and the corresponding precipitation classes are shown in Table 2, and then the Min Max scaler method is used.

Table 2

Few precipitation forecast records after binning normalization

Binning Limits	Arduino Rain Sensor Output	Precipitation Forecast
0	55	0
77	139	1
233	185	1
300	255	2
359	304	3
973	968	4

As a result of normalization of rain sensor data with Binning Limits, each 10712 records were grouped. The mean value of each group was calculated and thus the min – max scaler method was used based on the group averages.

2.1.2 Min Max Scaler

MinMaxScaler subtracts the feature's minimum value from each value in the feature, then divides by the range. The range is the difference between the maximum and least values at the start. The shape of the original distribution is preserved by Min- Max Scaler. It has no effect on the information included in the original data. The default range for the feature returned by MinMaxScaler is 0 to 1 (Tian & Chen, 2021).

All sensor values were inserted into the MinMaxScaler method and noisy data were eliminated based on the means of features. After the elimination of 569 outlier data in Jupyter Notebook, remainder 53.563 readings were used in modelling purposes. MinMaxScaler equivalent of some records is given Table 3.

Table 3

Min-max scaler equivalent of some records

Id	Rain Ratio	TNS	NTC	LDR	UV	Temp	RH	Precipitation Class
1	0.041169	0.0	0.609342	0.990536	0.092227	0.605263	0.152778	0
640	0.050465	0.247688	0.609342	0.0	0.0	0.236842	0.833333	1
1010	0.034529	0.273381	0.607219	0.066246	0.0	0.157895	0.944444	2
16850	0.841965	0.346351	0.602972	0.366982	0.544137	0.394737	0.777778	3
47550	0.837981	0.417266	0.0	0.0	0.0	0.289474	0.833333	4
53563	0.830013	0.191161	0.755839	0.107256	0.050066	0.394737	0.263889	1

Normalization calculation was made with the min and max values found. From the dataset, 0.1% of data was removed that contradicted the means value of each sensor. Then, the models were developed.

2.2 Electronics Components Used In Device

Arduino microprocessor has been used primarily as a control card in order to enable the sensors, circuits and other auxiliary materials. Arduino is an open source physical programming platform that includes an Atmel AVR microcontroller and additional peripherals. It can perform basic input and output applications using the Processing/wiring programming language, stands out with its features such as being open source, easy to use libraries, and easy availability. In the study, Arduino Uno R3 board based on Atmega328 microprocessor was used.

The device has been developed by integrating Grove - UV ultraviolet sensor (SeeedStudio, Shenzhen, China), (Figure 2.a), DHT11 temperature and humidity sensor (Aosong Electronic Co., Guangzhou, China), (Figure 2.b), LDR light detection sensor (Robotistan, Başakşehir, İstanbul), (Figure 2.c), 100K NTC thermistor (Shiheng Electronics, Nanjing City, China), Arduino rain sensor (Robotistan, Başakşehir, İstanbul), (Figure 2.d), capacitive soil moisture sensor (DFRobot, Shangai, China), (Figure 2.e) and SIM900 GSM/GPRS module (Elecrow, Shenzhen, China) to Arduino Uno R3 microcontroller (Arduino LCC, Boston, Massachusetts, USA). The picture of the developed system in operation is shown in Figure 3.

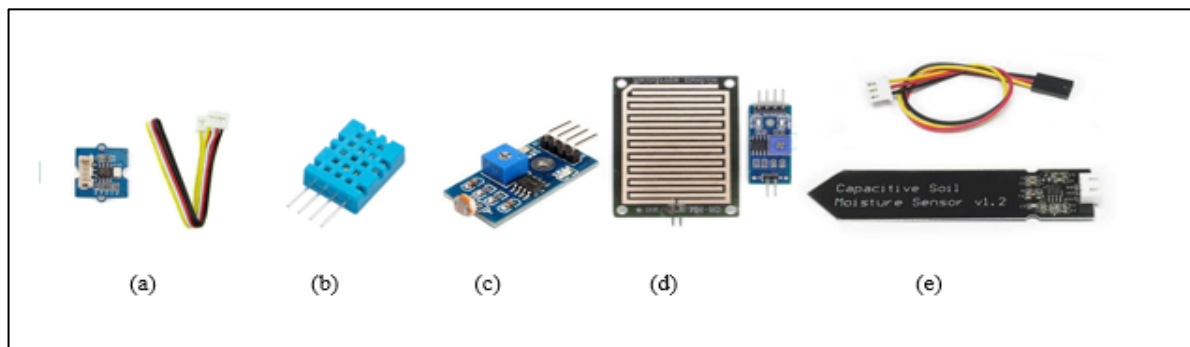


Figure 2. Grove-uv sensor (a), temperature and humidity sensor (b), ldr sensor (c), rain sensor (d), soil moisture sensor (e)



Figure 3. The developed device

A schematic representation of the data transfer and database management steps is given in [Figure 4](#).

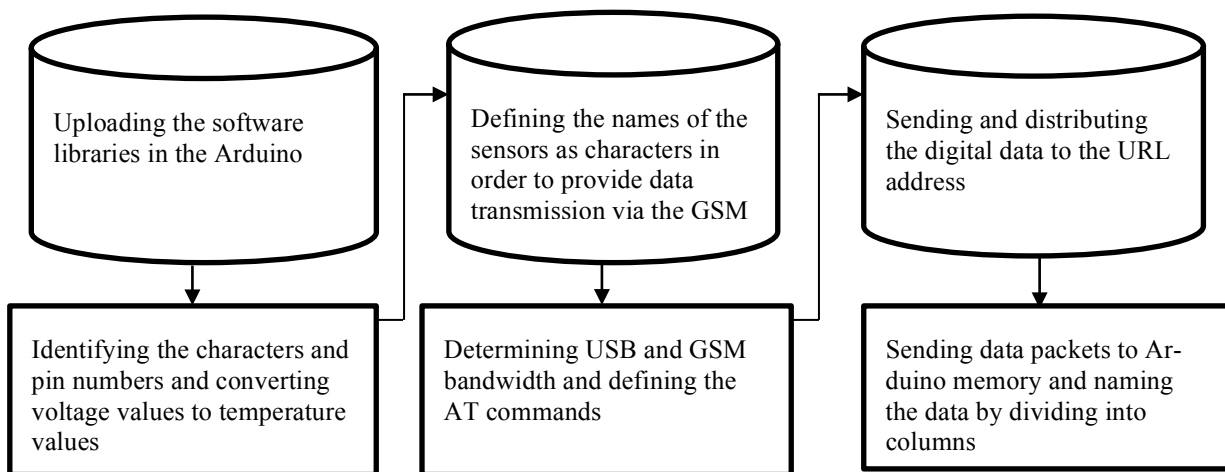


Figure 4. Data transfer and database development steps

2.3 Decision Tree

This method is a tool that approximates the goal functions and shows the learning function. A DT is a descriptive and predictive model in tree view. This model helps the decision maker to consider which factors to consider when making a decision, and to determine how each factor relates to the different outcomes of the decision in the past. The DTs are widely used among data mining classification models since they are cheap to set up in data mining, easy to interpret, easy to integrate with database systems, and satisfactory reliability ([Pal and Mather, 2003](#)).

In order to create a classification tree, there is a feature that best determines the examples in the learning set. With this feature, a branch and leaves of the tree are decomposed and a new sample set is created. From the examples on this decomposed branch, a new determinant feature is found and new branches are created ([Covert and Thomas, 1991](#)).

Entropy measurement is used to find the gain of information. Entropy is randomness, uncertainty, and the probability of an unexpected occurrence. To calculate the information gain of a system, let's say if S contains records from Ci class $i = (1, \dots, n)$, the information required to classify a record is calculated by [equation 2.1](#).

$$Information (s_1, s_2, \dots, s_n) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{s_i}{s}\right) \left(\log_2 \left(\frac{s_i}{s}\right)\right) \tag{2.1}$$

[Equation 2.2](#) is used to find the entropy of a variable A with the values (a1, a2, ..., av) it can take as many as (j = 1,2, ..., v).

$$Entropy (A) = \sum_{j=1}^v \left(\frac{s_{1j} + \dots + s_{nj}}{s}\right) \times Information (s_1, s_2, \dots, s_n) \tag{2.2}$$

The information gain obtained by branching the tree using variable A is found by [equation 2.3](#).

$$Gain (A) = Information (s_1, s_2, \dots, s_n) - Entropy(A) \tag{2.3}$$

The Gini index assumes that all variables are continuous. The division is made over the variable with the discrimination that gives the lowest gini index value that disrupts this continuity. If a data set T contains

N records in n different classes, p_i determines the relative frequency of class j in T and the Gini index is calculated by [equation 2.4](#).

$$Gini(T) = 1 - \sum_{j=1}^n p_j^2 \quad (2.4)$$

If the data set T1 and T2 are divided into two parts of size N1 and N2, respectively, the gini index is chosen from the variable with the lowest separation according to [equation 2.5](#).

$$Gini_{separation} = \frac{N_1}{N} \times Gini(T_1) + \frac{N_2}{N} \times Gini(T_2) \quad (2.5)$$

Within the scope of the study, the flow chart of the decision tree model is given in [Figure 5](#).

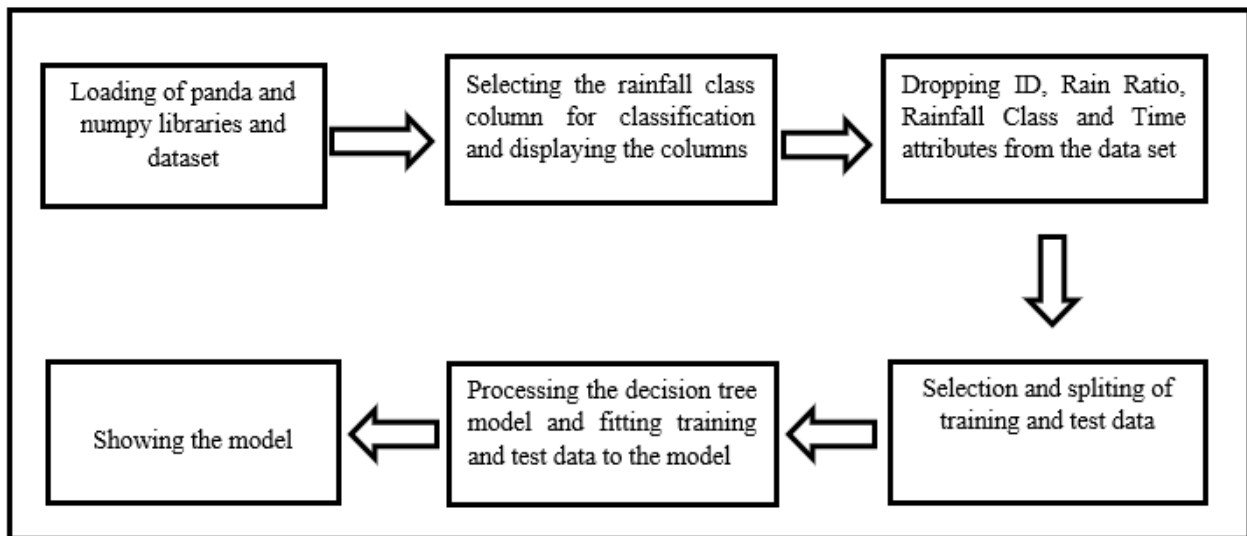


Figure 5. The flowchart of the decision tree

In the study, using the `sklearn.model_selection` library, 80% of the whole data set was chosen as training data and 20% as test data.

2.4 Artificial Neural Networks

The ANNs process the incoming data, compare it with the previously trained information and calculate how much the trained information and the incoming data correspond to each other. The success of the system increases in direct proportion to the success of introducing the examples related to the subject or problem. The networks are trained with pre-selected examples that have the characteristics of the problem to be defined. The response of the system is then reviewed. Training continues until the desired accuracy is reached. The networks increase their accuracy by using the information they learn not only during the training phase but also when it is used ([Dongare, Kharde & Kachare, 2012](#)).

An ANN consists of three segments including input, hidden, and output layers. Input layer is the input variables presented to model. Hidden layers are the collection of data processing units followed by y, output, layer. Data processing elements in the hidden layers process the data reaching the network and provide the desired outputs. Results vary depending on the characteristics and weights of the data processing units and their interconnections ([Anitescu, Atroshchenko, Alajlan & Rabczuk, 2019](#)). This process can be mathematically expressed and is found by [equation 2.6](#).

$$y = f(\sum_{i=1}^m w_i x_i + b w_i x_i + b) \quad (2.6)$$

Where; w_i is the weight vector, i is the number of the vectors (inputs), x_i is the input vector, b is the bias, f is the transfer function and y is the output.

All models were developed in the Jupyter Notebook web-based Python program. Libraries run in DT model are pandas, numpy, sklearn.model_selection, DecisionTreeClassifier, sklearn.metrics, matplotlib and seaborn packages. In the ANN deep learning model, 80% of the dataset as training, 10% as test, and the remaining 10% as validation data was used. Libraries run in the ANN model are absolute_import, division, print_function, unicode_literals, tensorflow, tensorflow.keras, sklearn.model_selection, seaborn, tf.keras.utils.to_categorical, tf.keras.Sequential, tf.keras.layers.Dense, tf.keras.losses.BinaryCrossentropy, matplotlib packages.

3. Results and Discussion

The data obtained from the sensors were recorded temporally in Microsoft Excel format on the internet. Noisy data was eliminated with data pre-processing steps on Excel, and then the data set was converted to csv format. With this format, Decision Tree and Artificial Neural Networks models were created in the online interface of Jupyter Notebook. In both methods, alternative models were created with different parameters. The model with the lowest error between the dates of 14.01.2021-23.02.2021 and the combination including all sensor data were finally selected. In addition, maximum depth success was tested according to the new data sets in the study. The relationship between the data received from the sensors and the rain class outputs is given in Figure 6.

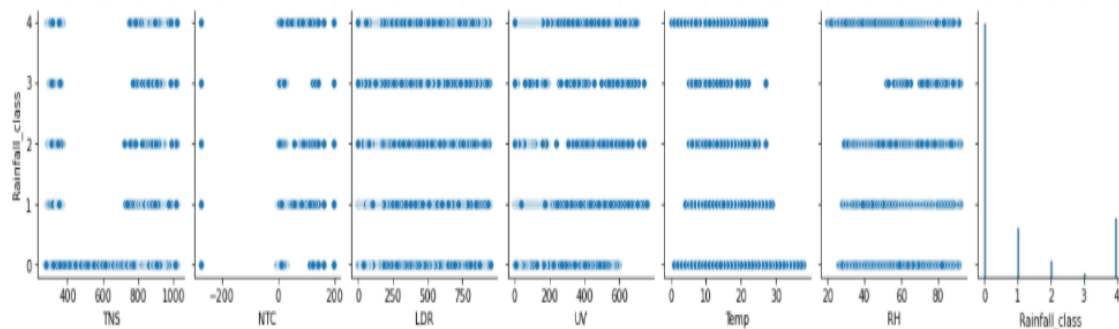


Figure 6. Relationship between sensor data and precipitation classes

As can be seen in Figure 6, the precipitation class mostly coincided with 0 and 4 classes during the measurement period. The reason for this is that the device is sensitive to wet and dry conditions. Thus, it will contribute to the determination of the precipitation intensity and later to increase the accuracy score in the modelling phase.

For the Decision Tree Model, all attribute values are defined in variable X of the model, and rainfall_class values are defined in variable y, as provided in Table 1. The DT is formed as given in Figure 7.

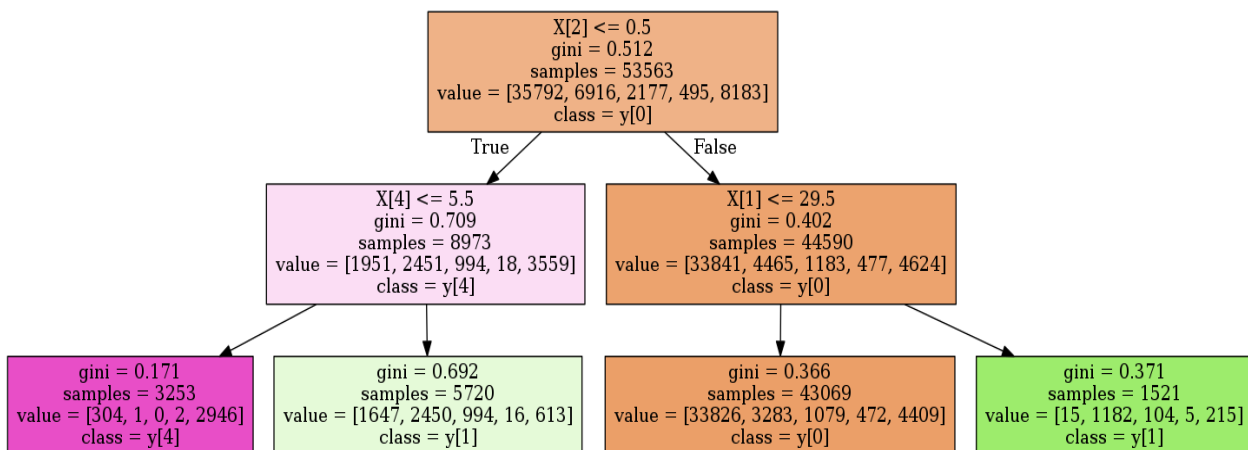


Figure 7. The schematic representation of the decision tree

Gini represents the probability of occurrence of the class, sample values represent the number of samples, and class represents the classification. The reason why the root of the tree starts from the 0 class in the [Figure 7](#) is that there is a precipitation parameter that corresponds to the 0 class at most in the data set. The lowest gini values of the 0 and 4 classes in the leaves of the tree structure show that these classes are correctly separated in the model according to their frequencies.

In comparing the classification algorithms included in the test set, the performance report is shown in [Table 4](#). The performance of the Decision Tree model between precipitation forecast outputs and actual values is compared. The resulting confusion matrix is given in [Figure 8](#).

Table 4

Model report of decision tree

Accuracy	Precision	Recall	F-1 Score	Model Score	Cohen-Kappa Score
0,94	0,98	0,97	0,97	0,96	0,99

As can be seen from [Table 4](#), the performance indicators of the model, such as accuracy, precision recall F-1 score and cohen score, all took high values between 0.94-0.99, showing that the model gave successful results in classification.

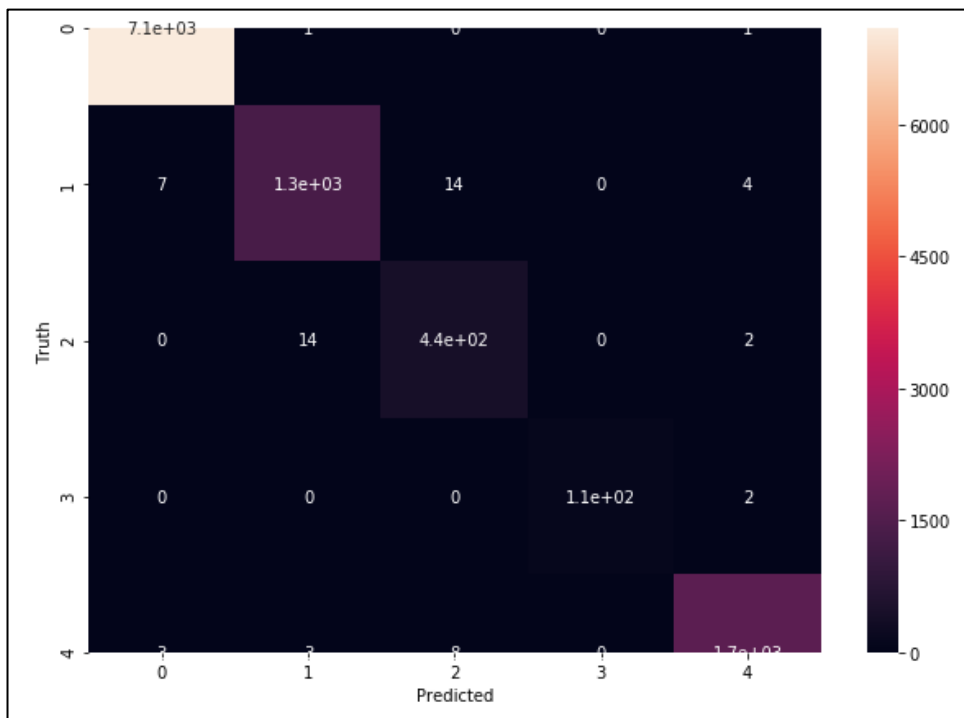


Figure 8. The confusion matrix of the model

The performance of the Decision Tree model between precipitation predicted outputs and truth values is compared. Precipitation forecasts in classes 0, 1 and 4 with the highest frequencies were also correctly reflected in the confusion matrix metric, showing that the classification performance of the model was high.

ANN deep learning classification was made according to the classes in [Table 1](#). Four hidden layers with varying numbers of neurons were created. The number of neurons at each hidden layer and activation functions of the layers are given in [Figure 9](#). These parameters were selected based on trial and error method. The combination of model parameters that yielded the best accuracy was selected.

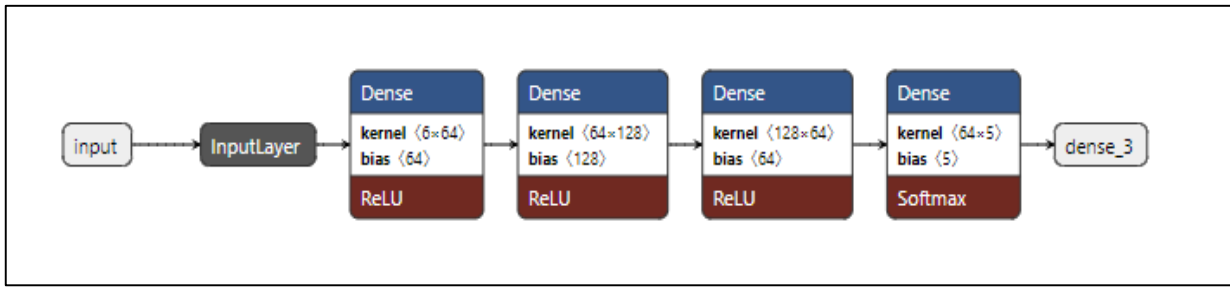


Figure 9. Neural network structure

In the fitting phase of the model, the epoch number of 100 and BinaryCrossentropy are chosen as the loss function. In addition, the data were distributed in 32 groups. The relationship of training and validation data to epoch and accuracy rates is shown in [Figure 10](#).

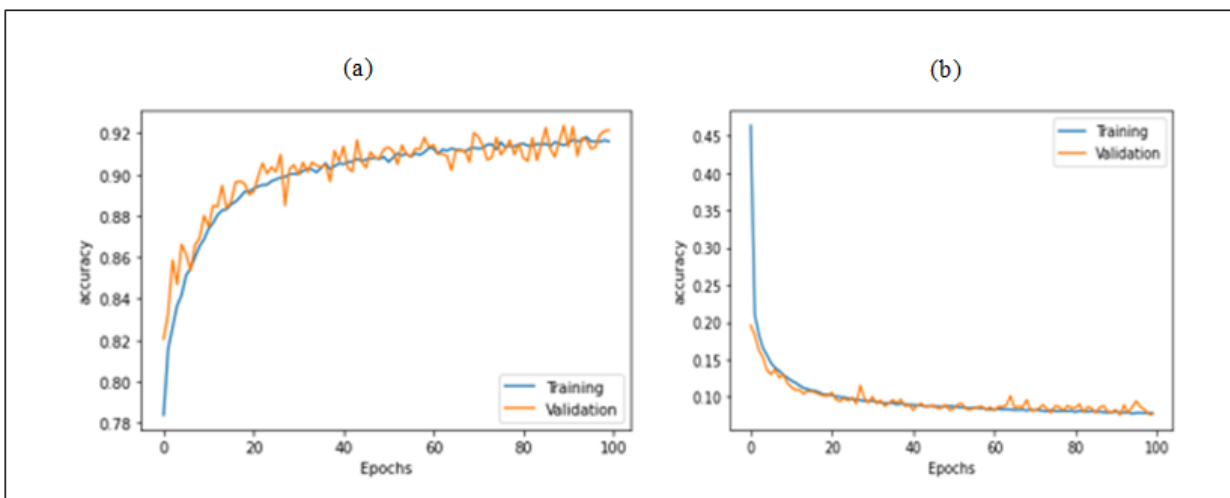


Figure 10. The relationship of training and validation values with accuracy and epoch number (a), The relationship of training and validation loss values to accuracy and epoch number (b)

Epoch is the number of iterations during the training phase of the model. As can be concluded from [Figure 10](#), around 100 epochs the accuracy of the model becomes consistent at 0.92. Obtained accuracies were determined using test data. Comparison table with similar studies was given in [Table 5](#).

Table 5

Comparison table with similar studies

Author	Gagne, McGover, & Xue (2014)	Huang, Lin, Huang & Xing (2017)	Young & Liu (2015)	Manandhar, Dev, Lee, Meng & Winkler (2019)	Ortiz-Garcia, Salcedo-Sanz & Casanova-Mateo (2014)	Shah, Garg, Sisodiya, Dube & Sharma (2018)
Dataset	Center for Analysis and Prediction of Storms (CAPS) 2010 SSEF system	Beijing Meteorological Information Center	Water Resources Agency, Taiwan	The weather station in Singapore	Madrid-Barajas International Airport automatic station	National Centers for Environmental Prediction
Year	2014	2014	2015	2019	2014	2018
Study Group (Model)	Logistic Regression and Random Forest	K-nearest neighbor (KNN)	ANN	Support Vector Machine (SVM)	Support Vector Machine (SVM)	Random Forest
Accuracy	0.78 and 0.77	0.49	0.92	0.80	0.80	0.71

As seen in [Table 5](#), precipitation forecasts were made using different datasets and models. As a result of 6 studies, the highest accuracy was found to be 0.92 in Young & Liu (2015). When the said study and this study were compared, the Decision Tree model, which had a higher model score, was found to be 0.96.

4. Conclusion

Developing sensor and artificial intelligence technologies provide many conveniences in agriculture and environmental sectors as well as in other sectors. In this context, sensing environmental parameters with sensors, processing and making them meaningful with artificial intelligence helps in solving many agricultural problems. Agriculture is a production system that is largely dependent on natural conditions. Therefore, it is vital to measure natural or environmental factors and store these measurements in a database. The most important of these environmental factors are temperature, relative humidity and precipitation. Another important issue in agricultural studies is the development of methods, models or systems that will provide estimation of these environmental factors. In this study, a portable weather station is developed that will measure the main climatic parameters affecting agricultural production systems, transfer these data via wireless systems and store them in the cloud database. It is aimed develop a system and the database working together and also low cost. In addition, meteorological data obtained from the developed prototype system are evaluated in popular artificial intelligence models and precipitation forecasts are made. At the end of the study, The DR score was 0.96 and the ANN score was 0.92. The obtained accuracies were reached by using the test data. The results of the research revealed that both ANN deep learning and DT models can predict precipitation using the aforementioned sensor data. It has been demonstrated that the devices and models developed with this study can make precipitation predictions with high scores and instantly. In the next stage, it is aimed to increase the number and quality of sensors in the developed system, to collect data in a longer period and to make it more functional by integrating it with irrigation systems.

Author Contributions

Hakkı Fırat Altınbilek: Performed ANN and DT analysis.

Hakan Nar: Collected data.

Sefa Aksu: Designed the hardware component.

Ünal Kızıl: Planned the study wrote the manuscript.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

References

- Abyaneh, H.Z., Varkeshi, M.B., Golmohammadi, G., & Mohammadi, K. (2016). Soil temperature estimation using an artificial neural network and co-active neuro-fuzzy inference system in two different climates. *Arabian Journal of Geosciences*, 9(5), 377. <https://doi.org/10.1007/s12517-016-2388-8>
- Anitescu, C., Atroshchenko, E., Alajlan, N., & Rabczuk, T. (2019). Artificial neural network methods for the solution of second order boundary value problems. *Computers, Materials & Continua*, 59(1), 345–359. <https://doi.org/10.32604/cmc.2019.06641>
- Ardiansyah, A. Y., Sarno, R., & Giandi, O. (2018). Rain detection system for estimate weather level using Mamdani fuzzy inference system. *International conference on information and communications technology* (pp. 848-854). Yogyakarta, Indonesia. Retrieved from: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=8350711>
- Bhagat, S.K., Tung, T.M., & Yaseen, Z.M. (2020). Development of artificial intelligence for modeling wastewater heavy metal removal: state of the art, application assessment and possible future research. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119473. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119473>

- Bochtis, D., Liakos, G.K., Busato, P., Moshou, D., & Pearson, S. (2018). Machine learning in agriculture: a review. *Sensors*, 18(8), 2674. <https://doi.org/10.3390/s18082674>
- Bounsaythip, C., & Esa, R.R. (2001). Overview of data mining for customer behavior modeling. *VTT Information Technology Research Report*, 1, 1-53.
- Covert, T. M., & Thomas, J. A. (1991). *Elements of information theory*. New York: Wiley & Sons.
- Dongare, A.D., Kharde, R.R., & Kachare, A.D. (2012). Introduction to artificial neural network. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 2(1), 189-194. Retrieved from: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1082.1323&rep=rep1&type=pdf>
- Durrani, A., Khurram, M., & Khan, H. R. (2019). Smart weather alert system for dwellers of different areas, in Proc. *16th International Bhurban Conference Applied Sciences & Technology* (pp. 333-339). Islamabad, Pakistan. <https://doi.org/10.1109/ibcast.2019.8667190>
- Gagne, D. J., McGovern, A., & Xue, M. (2014). Machine learning enhancement of storm-scale ensemble probabilistic quantitative precipitation forecasts. *Weather and Forecasting*, 29(4), 1024-1043. <https://doi.org/10.1175/WAF-D-13-00108.1>
- Huang, M., Lin, R., Huang, S., & Xing, T. (2017). A novel approach for precipitation forecast via improved K-nearest neighbor algorithm. *Advanced Engineering Informatics*, 33, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.aei.2017.05.003>
- Hwang, J., Orenstein, P., Cohen, J., Pfeiffer, K., & Mackey, L. (2019). Improving subseasonal forecasting in the western U.S. with machine learning. *The 25th ACM SIGKDD Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (KDD '19)* (pp. 2325-2335). New York, USA. <https://doi.org/10.1145/3292500.3330674>
- Joshi, P., Mistry, N., Khan, A., Motekar, H., & Chaugule, A. (2021). Weather data accumulation using Arduino. *International Journal of Innovative Research in Computer and Communication Engineering*. 9(4), 1880-1887.
- Kumari, S., Kasliwal, M. H., & Valakunde, N. D. (2018). An android based smart environmental monitoring system using IoT. In Singh M., Gupta P., Tyagi V., Flusser J., & Ören T. (Eds.), *Advances in Computing and Data Sciences. ICACDS 2018. Communications in Computer and Information Science*, vol 906 (pp. 535-544). Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1813-9_53
- Manandhar S., Dev, S., Lee, Y.H., Meng, Y.S., & Winkler S. (2019). A data-driven approach for accurate rainfall prediction. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 11, 9323-31.
- Mehr, A. D. (2021). Drought classification using gradient boosting decision tree. *Acta Geophysica*, 69, 909–918. <https://doi.org/10.1007/s11600-021-00584-8>
- Mohapatra, G., Rakesh, V., Purwar, S., & Dimri, A.P. (2021). et al. Spatio-temporal rainfall variability over different meteorological subdivisions in India: analysis using different machine learning techniques. *Theoretical and Applied Climatology*, 145(1-2), 673-686. <https://doi.org/10.1007/s00704-021-03644-7>
- Murray J., & Mackinnon, N.G. (1999). Data mining and knowledge discovery in databases- an overview. *Australian and New Zealand Journal of Statistics*, 41(3), 255-275. p.260. <https://doi.org/10.1111/1467-842X.00081>
- Ortiz-García, E.G., Salcedo-Sanz, S., & Casanova-Mateo, C. (2014). Accurate precipitation prediction with support vector classifiers: A study including novel predictive variables and observational data. *Atmospheric Research*, 139, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.01.012>
- Pal, M., & Mather, P.M. (2003). Support vector machines for classification in remote sensing. *International Journal of Remote Sensing*, 26, 1007-1011. <https://doi.org/10.1080/01431160512331314083>
- Shah, U., Garg, S., Sisodiya, N., Dube, N., & Sharma, S. (2018). Rainfall Prediction: Accuracy Enhancement Using Machine Learning and Forecasting Techniques. *Fifth International Conference on Parallel, Distributed and Grid Computing (PDGC)* (pp.776-782). Solan, India. Retrieved from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8745763>

- Sirohi, K., Tanwar, A., Himanshu, Jindal, P. (2016). Automated irrigation and fire alert system based on Hargreaves equation using weather forecast and Zigbee protocol. *IEEE 2nd International Conference on Communication, Control and Intelligent Systems (CCIS)* (pp. 13-17). Mathura, India. <https://doi.org/10.1109/CCIntelS.2016.7878191>
- Teanby, N. A. (2006). An icosahedron-based method for even binning of globally distributed remote sensing data. *Computers & Geosciences*, 32(9), 1442–1450. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2006.01.007>
- Ucgun, H., & Kaplan, Z.K., (2017). Arduino Based Weather Forecasting Statio. *2nd International Conference on Computer Science and Engineering* (pp. 972-977). Guilin, China. <https://doi.org/10.1109/UBMK.2017.8093397>
- Tian, X., & Chen, M. (2021). Descriptor selection for predicting interfacial thermal resistance by machine learning methods. *Scientific Reports*, 11, 739 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80795-z>
- Valada, A., Kohanbash, D., & Kantor, G.A. (2010). Design and Development of a Wireless Sensor Network System for Precision Agriculture. *Technical Report:CMU-RI-TR-10- 21, Robotics Institute, Carnegie Mellon University, USA*. Retrieved from: <https://www.ri.cmu.edu/publications/design-and-development-of-a-wireless-sensor-network-system-for-precision-agriculture/>
- Yeditha, P. K., Kasi, V., Rathinasamy, M., & Agarwal, A. (2020). Forecasting of extreme flood events using different satellite precipitation products and wavelet-based machine learning methods. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 30(6), 063115. <https://doi.org/10.1063/5.0008195>
- Young, C.-C., & Liu, W.-C. (2015). Prediction and modelling of rainfall–runoff during typhoon events using a physically-based and artificial neural network hybrid model. *Hydrological Sciences Journal*, 60(12), 2102–2116. <https://doi.org/10.1080/02626667.2014.959446>
- Zhang, N., Wang, M., & Wang, N. (2002). Precision agriculture-a worldwide overview. *Computers and Electronics in Agriculture*, 36(2-3), 113–132. [https://doi.org/10.1016/S0168-1699\(02\)00096-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1699(02)00096-0)



Sulu Çözeltilerden Nikel(II) İyonlarının Uzaklaştırılmasında Portakal Kabuğu Atığının Kullanılması: Denge, Kinetik Ve Termodinamik Çalışmalar

Mutlu Canpolat¹, Yalçın Altunkaynak^{1*}

¹Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Batman Üniversitesi, Batman, Türkiye

Makale Tarihi

Gönderim: 24.09.2021

Kabul: 28.11.2021

Yayın: 10.06.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışma, sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması için portakal kabuğu atığının (PKA) değerlendirmesini anlatmaktadır. Adsorpsiyon verimi için; pH, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkileri araştırıldı. Ni (II) iyonu için, en iyi başlangıç konsantrasyonunun 150 mg/L, adsorpsiyon temas süresinin 100 dakika ve çözelti pH'ının 6.27 olduğu şartların en uygun çalışma koşulları olduğu belirlendi. Portakal kabuğu atığının yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak araştırıldı. Sonuçlar, izoterm verilerinin, kimyasal adsorpsiyona ve işlemin olası tersinmezliğine karşılık gelen Langmuir izoterm modeline (Freundlich, Dubinin- Radushkevich ve Temkin modelleriyle karşılaştırıldığında) uyduğunu gösterdi. Ni (II) için adsorpsiyon kapasitesi 298 K, 308 K ve 318 K'de sırasıyla 4.92, 5.90 ve 8.04 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri sonucunda Ni (II) metal iyonunun kinetiği incelendiğinde, (Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece, Weber- Morris ve Elovich kinetik modelleri) adsorpsiyonunun Yalancı ikinci derece kinetik modele (pseudo-second-order) uyduğunu belirlendi. Termodinamik çalışmalar portakal kabuğu üzerinde Ni(II) iyonunun adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Atık portakal kabuklarının, yüksek uzaklaştırma kapasitesi, kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti, kullanılabilir bir tarımsal atık olması, geri dönüşümü ve çevreye zarar vermemesi gibi nedenlerle sulu ortamdan Ni(II) iyonlarının alınmasında farklı adsorbanlarla karşılaştırıldığında, etkili ve alternatif bir malzeme olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler – Adsorpsiyon, izoterm, nikel, kinetik, portakal kabuğu,

Use of Orange Peel Waste in Removal of Nickel(II) Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies

¹Department of Chemistry and Chemical Processing Technology, Technical Sciences Vocational School, Batman University, Batman, Türkiye

Article History

Received: 24.09.2021

Accepted: 28.11.2021

Published: 10.06.2022

Research Article

Abstract – This study describes the evaluation of orange peel waste (PKA) for the removal of Ni(II) ions from aqueous solutions. The effects of different parameters such as pH, initial metal ion concentration, contact time were investigated for adsorption efficiency. It was determined that the best initial Ni (II) ion concentration was 150 mg/L, adsorption contact time was 100 min, and solution pH was 6.27. The surface properties of the orange peel waste were investigated using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy, scanning and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the isotherm data fit the Langmuir isotherm model, which corresponds to chemisorption and possible irreversibility of the process. The adsorption capacity for Ni (II) was calculated to be 4.92, 5.90 and 8.04 mg/g at 298 K, 308 K and 318 K, respectively. As a result of the adsorption kinetic data, it was determined that the adsorption of Ni (II) metal ion fits the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic studies showed that the adsorption of Ni(II) ion on orange peel is spontaneous and endothermic. It has been seen that OPW is an effective and alternative material for the uptake of Ni (II) ions from the aqueous medium due to its high removal capacity, availability and low cost.

Keywords – Adsorption, isotherm, kinetic, nickel, orange peel,

¹ drmutlucanpolat@gmail.com

² altunkaynak4772@gmail.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

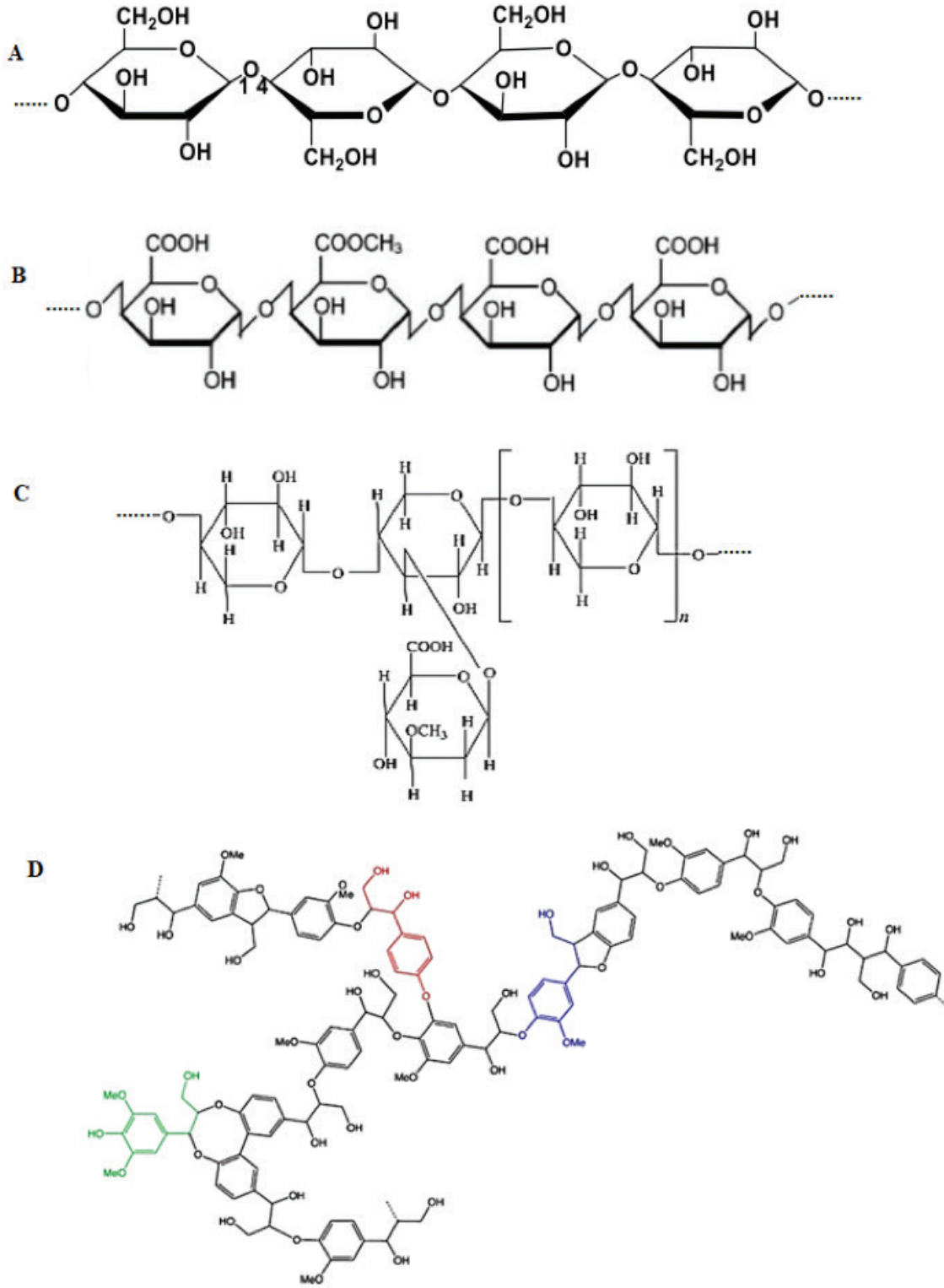
Dünya genelinde artan sanayileşme ve kentleşme ile birlikte ağır metal kirliliğinin artması insan ve canlı yaşamını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir (Riaz, Murtaza, Saifullah, ve Farooq, 2018). Bu nedenle özellikle içme suyu kaynaklarında, tarım topraklarında, gıda maddelerinde ve hatta atık sularda ağır metaller düzeyinde kısıtlayıcı düzenlemeler getirilmiştir. Bilinen uzaklaştırma yöntemleri arasında daha ucuz ve kullanışlı olanları tercih edilmektedir. Madencilik ve elektronik gibi birçok endüstri, yüksek ağır metal içeriğine sahip atıklar üretir. Bu endüstriyel atıklar genellikle su kaynaklarının ağır metallerle kirlenmesinden sorumludur (Ofudje vd., 2017). Bazı metaller biyokimyasal faaliyetler için gerekli olmakla birlikte, Cu, Ni, Mn, Co, Pb, Cd ve Zn gibi bazı ağır metallerin fazlalığı ve hatta eser seviyeleri insan, hayvan ve bitkilerin yaşamını ciddi şekilde etkileyebilir (Ofudje, Williams, Asogwa ve Awotula, 2013).

Sanayi sektöründeki artış aynı zamanda ağır metal iyonlarının kullanımında da artışa neden olduğundan, ağır metaller endüstriyel faaliyetlerle dere yatağı, akarsu, nehir gibi ortamlara belirtilen sınırın üzerinde boşaltılmaktadırlar. Bu da su akıntılarının gün geçtikçe kirlenmesine yol açmaktadır (Manikandaraja ve Senthilkumaran, 2014). Nikel, elektrokaplama, madencilik, arıtma ve boya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan toksik bir ağır metal iyonudur. Aşırı dozda nikel insan vücudunda biriktiğinde kronik astım, prostat ve gırtlak kanseri gibi tehlikeli sağlık sorunlarına neden olur (Bhattacharyya ve Gupta, 2008; Yavuz, Altunkaynak ve Güzel, 2003). Ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler arasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal teknikler, membran filtrasyonu, biyolojik işlemler ve adsorpsiyon yer alır (Tümsek ve Karabacakoglu, 2012). Adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde biriktiğinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olaylara dayanan adsorpsiyon yöntemleri, başta düşük yatırım maliyetleri, kolay ve yüksek uzaklaştırma kapasiteleri, çevre dostu, doğal adsorbanlar kullanma olasılığı nedeniyle diğer yöntemlere göre bazı avantajlar sunar. Canlı organizmalar için zararlı olan ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar geliştirilmiştir (Tamjidi, Esmaili ve Moghadas, 2019). Bu amaçla, Zeolit, kil diatomit, buğday samanı, aktif karbon, montmorrillonit, atık biyokütle vb. birçok doğal adsorban kullanılmaktadır (Bhatnagar ve Minocha, 2010; Guiza, 2017; Hanif, Bhatti ve Hanif, 2009; Sales, de Melo Camargo, Araújo, Carvalho-Silva ve Signini, 2021).

Çevresel doğal tarımsal atıkların ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı hem maliyetlerinin düşük olması, hem de ikincil atık oluşturmamaları nedeniyle kullanımı günden güne daha da artmaktadır. Dünyanın birçok bölgesinde, özellikle Çin’de, portakal ağaçlarının geniş bir ekimi vardır. Portakal meyve tüketimi, tüm narenciye üretiminin %75’ini oluşturmaktadır (Lasheen, Ammar ve Ibrahim, 2012). Bu, özellikle gelişmekte olan ülkelerde ciddi bir atık sorununa neden olur. Örneğin, 2012 yılında yalnızca Çin 32,7 milyon ton atığa neden olmuştur (Abdelhafez ve Li, 2016). Şekil 1’de görüldüğü gibi Portakal kabuğu, adsorban materyal olarak uygun olan selüloz, pektin (galakturonik asit), hemiselüloz, lignin ve çeşitli düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonları içermektedir (Husoon, Al-Azzawi, Al-Hiyaly, 2013). Pektin, birçok karboksil grubuna sahip galakturonik asit içeren hücre duvarı polisakaritidir ve çift değerli katyonlara bağlanma kapasitesine sahiptir (Schiewer ve Balaria, 2009).

Portakal kabuğu atıkları, gıda işleme endüstrilerinden, meyve suyu üretim tesisleri ve evsel atıklardan, ücretsiz bir şekilde temin edilebilir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında en çok tercih edilen adsorbanlardan biridir (Bhatnagar, Sillanpää ve Witek-Krowiak, 2015). Ekonomik değeri çok düşük olan portakal kabuğu genellikle çevreye atılarak çevre kirliliğine neden olur. Etkinliği, fiyatı ve çevreye karşı davranışı göz önüne alındığında su ortamından metal ayırma için alternatif bir adsorban olarak kullanılabilir. Karbonca zengin tarımsal atıklar düzenli olarak depolanır ve ağır metal iyonlarını atık sulardan uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılırsa tarımsal atıkların ekonomik değeri artacak ve bu atıkların çevre kirliliği üzerindeki olumsuz etkileri azalacaktır (Rafatullah, Sulaiman, Hashim ve Ahmad, 2010).

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak atık portakal kabuğunun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Başlangıç metal iyon konsantrasyonu, çözelti pH’ı, temas süresi ve sıcaklık gibi çalışma değişkenlerinin portakal kabuğu tarafından metal iyonlarının uzaklaştırılma kapasitesi üzerindeki etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon kapasitesi, denge izoterm, kinetik ve termodinamik parametreler değerlendirilerek belirlendi.



Şekil 1. Portakal Kabuğu yapısında bulunan bazı moleküller A. Selüloz B. Hemiselüloz C. Pektin D. Lignin (Sun, Sun, Fowler ve Baird, 2005; Valenzuela, Jones ve Agrawal, 2006).

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Portakal Kabuğu

Çalışmada kullanılan portakal kabuğu atıkları Türkiye'nin Antalya bölgesindeki market ve pazarlardan rastgele alınmıştır. Toplanan atık portakal kabukları önce saf su ile yıkayıp kurutulduktan sonra öğütücüde

ince toz haline getirilerek 100 mikronluk elekten geçirilmiştir. Hazırlanan portakal kabuğu atıkları hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan deneylerde kullanılmıştır.

2.2. Adsorbat Çözeltileri

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma Aldrich'ten temin edilirken $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak farklı konsantrasyonlardaki metal iyon çözeltileri için gerekli miktarda $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ı 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

2.3. Seri Çalışmalar

Adsorpsiyon deneyleri, 100-1000 mg/L konsantrasyon aralığında 25 mL çözelti kullanılarak 100 rpm karıştırma hızında 250 mL konik şişelerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyondan sonra karışımın süzülerek, sıvı ortamda kalan Ni(II) iyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlendi. AAS ile ölçüm yapılmadan önce 100-500 mg/L derişim aralığında standart Ni(II) çözeltileri ile AAS'de ölçümler yapılarak cihaz ayarlandı. Yapılan bu ön işlemten sonra derişimi bilinmeyen numunelerin ölçümü yapıldı. Gerçekleştirilen bu işlem sonucunda derişimi belli olan standartlara karşı Ni(II) çözeltilerinin derişimi belirlendi.

Dengede PKA üzerinde adsorbe edilen Ni(II) iyonlarının miktarı, q_e (mg/g), aşağıdaki [Denklem 2.1](#) ile hesaplandı:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{W} V \quad (2.1)$$

Burada C_i ve C_e (mg/L) sırasıyla Ni(II) iyonunun başlangıç ve denge konsantrasyonu, V (L) metal iyonları çözeltisinin hacmive W(g) PKA kütlesidir.

2.3.1. Ni (II) İyonlarının Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi ile ilgili yaptığımız literatür taramasında kullanılan adsorban miktarları genellikle farklılık göstermektedir. Örneğin bis (hidroksietil) tereftalatta renklendiricilerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için 0.1 g iyon değiştirici reçineler adsorban kullanılmışken ([Huang vd., 2021](#)) yapılan farklı bir çalışmada ise bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasında 1 g kaolin adsorban olarak kullanılmıştır ([Yavuz vd., 2003](#)). Literatürdeki bu çalışmalardan yola çıkarak çalışmamızda bu değerlerin arasında bir değer olan 0.5 g adsorbanla çalıştık. Bu işlem için; 100 ile 1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 25 mL Ni(II) metal iyonu çözeltileri alınarak 0.5 g portakal kabuğuna ilave edildi ([De Souza vd., 2012](#)) ve bir çalkalayıcıda 298, 308 ve 318 K'de 120 dakika çalkalandı. Daha sonra adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü ve birim kütle başına adsorbe edilen Ni(II) iyonu miktarı [Denklem 2.1](#) kullanılarak hesaplandı. Bu şekilde, maksimum adsorpsiyonun meydana geldiği optimal başlangıç Ni(II) iyon konsantrasyonu belirlendi.

2.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Çalkalama süresinin etkisini belirlemek için deney 10-120 dakikalık bir zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Doğal pH'ı 6.27 olan 25 mL 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi alındı ve 0.5 g PKA üzerine ilave edildi. 10 dakikalık aralıklarla alınan numunelerde adsorbe edilmemiş halde kalan Ni(II) iyon konsantrasyonları AAS cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen verilerle adsorbe edilen miktar (q_e) hesaplanarak, doyunluğa ulaşılan adsorpsiyon süreleri belirlenmiştir.

2.3.3. Adsorpsiyona pH'ın etkisi

Sıfır yük noktası (PZC), adsorban yüzeyinin nötr bir yüke sahip olduğu pH olarak tanımlanır. Bu çalışmada, PZC'yi belirlemek için 0,5 g PKA (30 °C), farklı başlangıç pH değerlerinde (1.93, 3.04, 3.98, 4.95, 5.93, 6.96, 8.04, 9.07, 9.95 ve 11.22) hazırlanan 50 mL çözelti ile karıştırılmıştır. HCl ve NaOH çözeltileri

kullanılarak çözeltinin iyonik gücü 0.1 mol/L KCl eklenerek değiştirildi. Dengeye ulaştıktan sonra (24 saat), son pH değeri ölçüldü, bu verilere dayalı olarak, son pH'a karşı ilk pH grafiği çizilerek son pH sabit değerine karşılık gelen PZC'nin pH'ı belirlendi (Guilarduci, Mesquita, Martelli ve Gorgulho, 2006).

pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek için 0.5 g PKA üzerine 25 mL 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında deneyler yapılmıştır. Belirlenen optimum çalkalama süreleri içinde çalkalandıktan sonra AAS cihazı ile adsorbe edilmemiş metal iyonlarının konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen verilerle adsorbe edilen miktar (qe) hesaplanmış ve doygunluğa ulaştığı optimum pH değeri belirlenmiştir. İstenilen pH değeri, HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

2.4. Adsorban karakterizasyonu

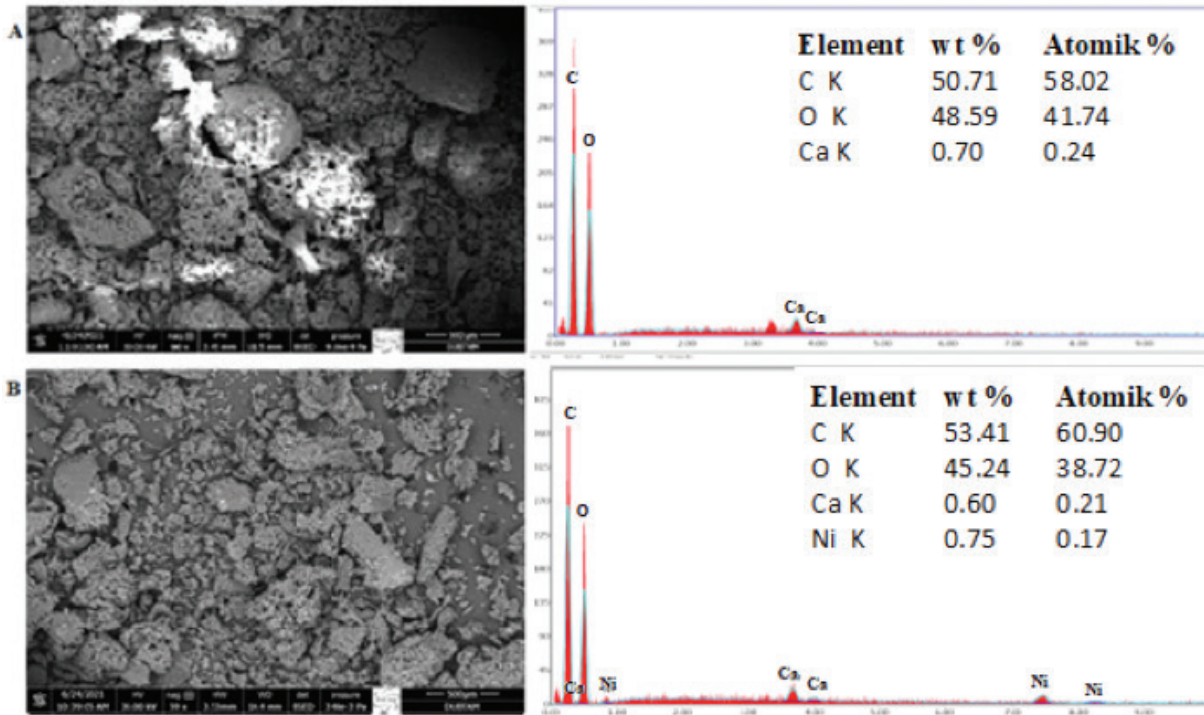
PKA'da bulunan farklı fonksiyonel grupları tanımlamak ve PKA'ya Ni(II) iyonunun bağlanmasından hangi grupların sorumlu olduğunu belirlemek için Fourier transform IR spektrometrisi (FTIR) analizi kullanıldı. Yüzey morfolojisi ve temel analiz, taramalı elektron mikroskobu (SEM) JEOL (model JSM-6010LA) ile enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak incelenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Adsorbanın Karakterizasyonu

3.1.1. SEM/EDS ve Spesifik Yüzey Alanı Analizi

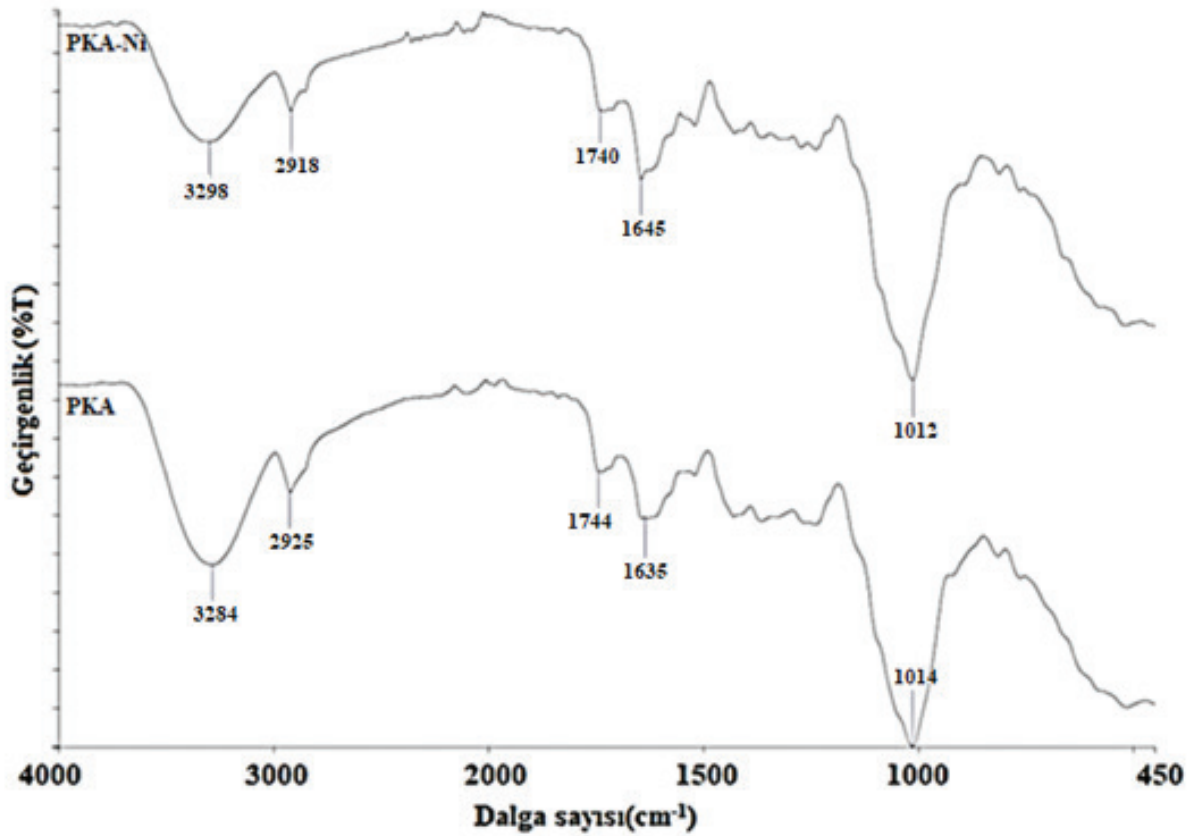
Adsorban malzemenin yüzey morfolojisi, uzaklaştırma işlemi sırasında yüzey değişikliklerini gözlemlemek için taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 2(A) malzemenin adsorpsiyondan önceki SEM mikrografları, düzensiz ve açısız şekillere ve geniş bir boyut aralığına sahip iyi tanımlanmış parçacıkların varlığını göstermektedir. Ni(II) alımından sonra, PKA'nın morfolojisi biraz değişti ve daha büyük kristaller üzerinde dağılmış küçük topaklanma meydana gelmiştir, bu da Ni(II) adsorpsiyonu için Şekil 2(B)'de gösterildiği gibi yüzeyde yeni kimyasal türlerin oluştuğunu gösterir. PKA yüzeyindeki bu yeni doku, metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması sırasında bir çözünme-çökme mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir (De Angelis, Medeghini, Conte ve Mignardi, 2017).



Şekil 2. PKA'nın SEM mikrografı ve EDS'si: a) adsorpsiyondan önce b) adsorpsiyondan sonra

3.1.2. FTIR analizi

FTIR spektrumları, portakal kabuğu yüzeyinde, metal iyonlarının adsorbana bağlanmasından sorumlu karbonil, amin, amid, hidroksil gibi potansiyel adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kullanıldı. FTIR spektrumları, Şekil 3'te gösterildiği gibi, Ni(II) adsorpsiyonundan önce ve sonra kaydedildi. PKA, 3284 cm^{-1} de O-H titreşimleri olarak tanımlanan tepe noktası olan farklı fonksiyonel gruplar gösterirken, 2925 cm^{-1} tepe noktası, Alkanlar grubu (-CH) gerilmesi olarak tanındı. 1635 cm^{-1} tepe noktası, karbonil(C=O) gruplarının gerilmesidir. 1014 cm^{-1} 'de gösterilen pik, esterlerin ve karboksilik asit gruplarının C-O bağına atıfta bulunulabilir (Ofudje, Williams, Asogwa ve Awotula, 2013). Ni(II) iyonlarının alınması üzerine, bu fonksiyonel grupların olası katılımını gösteren tepe konumlarında kaymalar gözlemlendi. Örneğin, 2925 ve 1014 cm^{-1} de görülen pikler sırasıyla 2918 ve 1012 cm^{-1} e kayarken, 3284 ile 1635 cm^{-1} deki pikler ise sırasıyla 3298 ve 1645 cm^{-1} şeklinde kayma meydana gelmiştir.



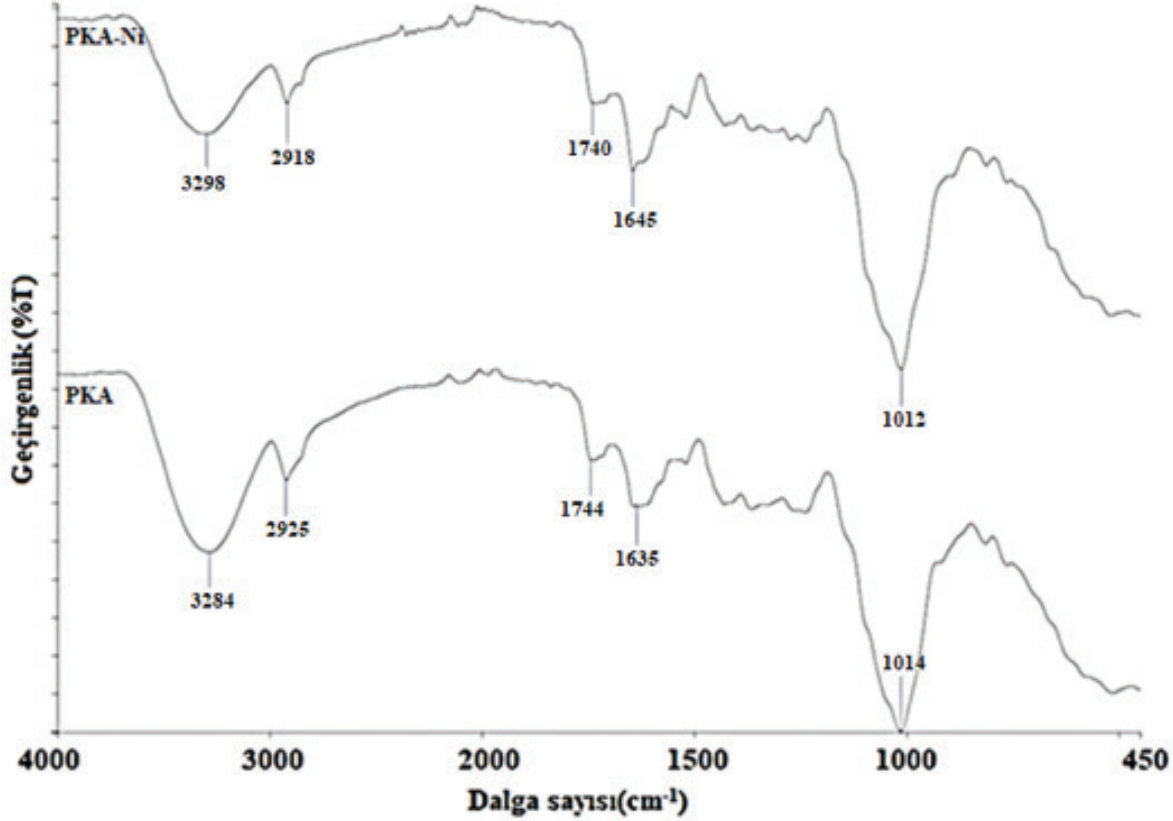
Şekil 3. PKA ve PKA-Ni'in FTIR spektrumları

3.2. Seri Deneyler

3.2.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada, kinetik parametrelerin, adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak adsorpsiyon oranlarında olası değişiklikler gösterdiği düşünülmektedir (Lopes, Dos Anjos, Vieira ve Cestari, 2003; Vargas, Cazetta, Kunita, Silva ve Almeida, 2011). Bu etkiyi belirlemek için; 100 ile 1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 25 mL Ni(II) metal iyonu çözeltileri alınarak 0.5 g portakal kabuğuna ilave edildi ve bir çalkalayıcıda 298, 308 ve 318 K'de 120 dakika süreyle çalkalandı. Daha sonra adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü. PKA ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına başlangıç konsantrasyonunun etkisi Şekil 4'te gösterilmektedir. Metal iyon çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu belli bir derişime kadar artarken sonrasında sabit kaldığı görülmüştür. Bu muhtemelen, PKA'nın aktif bölgelerinin

Ni(II) iyonlarıyla doygunluğa ulaşmasından dolayıdır (Mondal, Janardhan, Meena ve Biswas, 2017). Şekil 4'te de görüldüğü gibi, 298, 308, 318 K'de adsorplanan metal iyonu derişimi sırasıyla 82.55, 85.07 ve 93.73 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını gösterir. Elde edilen bu verilere dayanarak çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi ile çalışılmıştır.



Şekil 4. PKA ile Ni (II)'nin uzaklaştırılmasında başlangıç konsantrasyonunun etkisi (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 100 - 1000$ mg/L ve $V = 25$ mL)

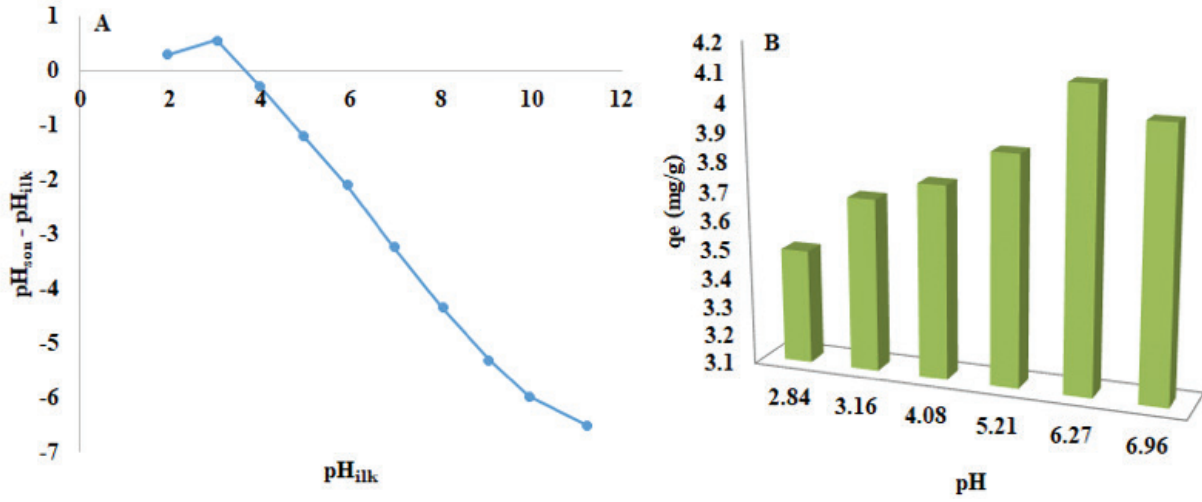
3.2.2. pH'ın Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

PZC, bir yüzeydeki elektrik yükü yoğunluğunun sıfır olduğu durumu tanımlar ve adsorban yüzey yükünün ağırlıklı olarak pozitiften negatife değiştiği pH'ı kontrol etmek için belirlenir. Portakal kabuğu numunelerinin adsorpsiyon kapasitesi, iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyon ile ilgilidir (Ilhan, Cabuk, Filik ve Caliskan, 2004). Bu mekanizmalar genellikle, adsorpsiyon sürecini etkileyen pH değişimi ile değiştirilebildikleri sulu bir ortamda metal türlerini yakalayıp tutabilen yüzey gruplarını içerir (Aksu ve İsoğlu, 2005). Bu nedenle, portakal kabuğunun asit-baz davranışına ilişkin bir ön çalışma, PZC tayini yoluyla gerçekleştirilmiştir Şekil 5A.

PZC pH değeri 3.66 olarak bulundu. PZC'den daha düşük pH değerlerinde çözeltiler için, adsorban genel olarak pozitif yüzey yükleri ve daha yüksek pH değerlerinde yüzey yükleri negatif olacaktır (De Souza vd., 2012). PKA için, çoğunlukla PZC'nin pH 5.0'ın altında olduğu gözlemlendi ve pozitif metal iyonlarını ağırlıklı olarak çeken negatif yüzey yükleri gösterdi.

Çözeltinin pH'ı, metal iyonlarının çözünürlüğü ve adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. PKA ile sulu çözeltiden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına çözelti pH'ının etkisi Şekil 5B'de gösterilmektedir. Metal iyon çözeltisinin pH'ı azaldıkça Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon miktarı azalır. Bu muhtemelen, PKA'nın aktif bölgeleri için Ni(II) iyonlarıyla rekabet eden düşük pH'ta fazla H⁺ iyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Yüksek pH'da adsorpsiyon verimindeki azalma, esas olarak çözünür hidroksil komplekslerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Vimala ve Das, 2009). Bu işlem için, 0.5 g PKA

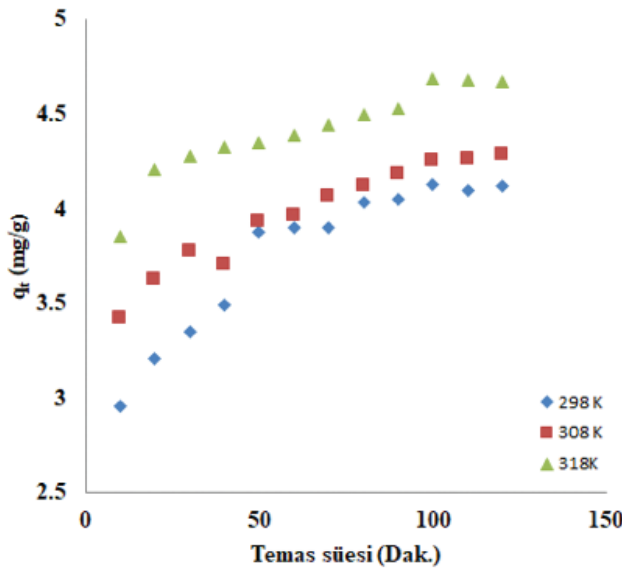
üzerine 25 mL 150 mg/L Ni(II) iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin 3.49 ile 4.12 mg/g arasında değiştiği hesaplanmıştır. Komplekslerin oluşumunu önlemek için tüm deneyler, 6.27'lik doğal çözelti pH'ında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. A) PKA sıfır yük noktası (PZC) karakterizasyonu. B) PKA ile Ni (II)'nin uzaklaştırılmasında pH'ın etkisi, pH 2.0–7.0 (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 150$ mg/L ve $V = 25$ mL)

3.2.3. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında önemli parametrelerden biri, adsorban ile çözeltideki metal iyonları arasındaki temas süresidir. PKA ile Ni(II) giderimi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Adsorpsiyon, 150 mg/L Ni(II) çözeltisi ve 0.5 g adsorban alınarak optimum pH'da ve 298, 308, 318 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi 10-120 dakikalık bir zaman aralığında elde edilen verilerle q_t grafiğinin zamana karşı grafiği çizilerek denge süresinin 100 dakika olduğu belirlendi. Ni(II) giderimi başlangıçta 100 dakikaya kadar düzgün bir artış gösterdi. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki artışın 100 dakika sonra sabit kalma eğiliminde olmasının nedeni mevcut alanların doygunluğundan kaynaklanmaktadır (Li, Zhang, Sheng ve Qing, 2018). Şekil 6'da, 150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 298, 308, 318 K çalışma sıcaklıklarında dengede tutulan Ni(II) iyonlarının miktarı sırasıyla 4.13 mg/g, 4.23 mg/g ve 4.69 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. PKA ile Ni (II)'nin uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 150$ mg/L, $V = 25$ mL ve pH = 6.27)

3.2.4. Kinetik Çalışmalar

Portakal kabuğu atığı üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda zaman ve hız sınırlayıcı adımın etkisini belirlemek için çeşitli kinetik modeller kullanıldı. Bunlar; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve Weber-Morris kinetik modelleridir. Lagergren'in yalancı birinci dereceden denklemi [Denklem 3.1](#) aşağıdaki gibi ifade edilir ([Guo ve Wang, 2019](#)).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$$

Burada q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarlardır. k_1 (dak^{-1}) yalancı birinci dereceden hız sabitidir. k_1 sabiti ve q_e değeri, $\ln(q_e - q_t)$ ve t arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Ho-McKay'in yalancı ikinci mertebeden denklemi aşağıdaki [Denklem 3.2](#)'deki gibi ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2(q_e)^2} \quad (3.2)$$

Burada, k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{dak}$) yalancı ikinci dereceden hız sabiti ve q_e denge adsorpsiyon kapasitesidir. q_e değeri ve k_2 sabiti, $t/q_t - t$ grafiğinin eğim ve kayma değerinden hesaplanır ([Ho ve McKay, 1998](#)).

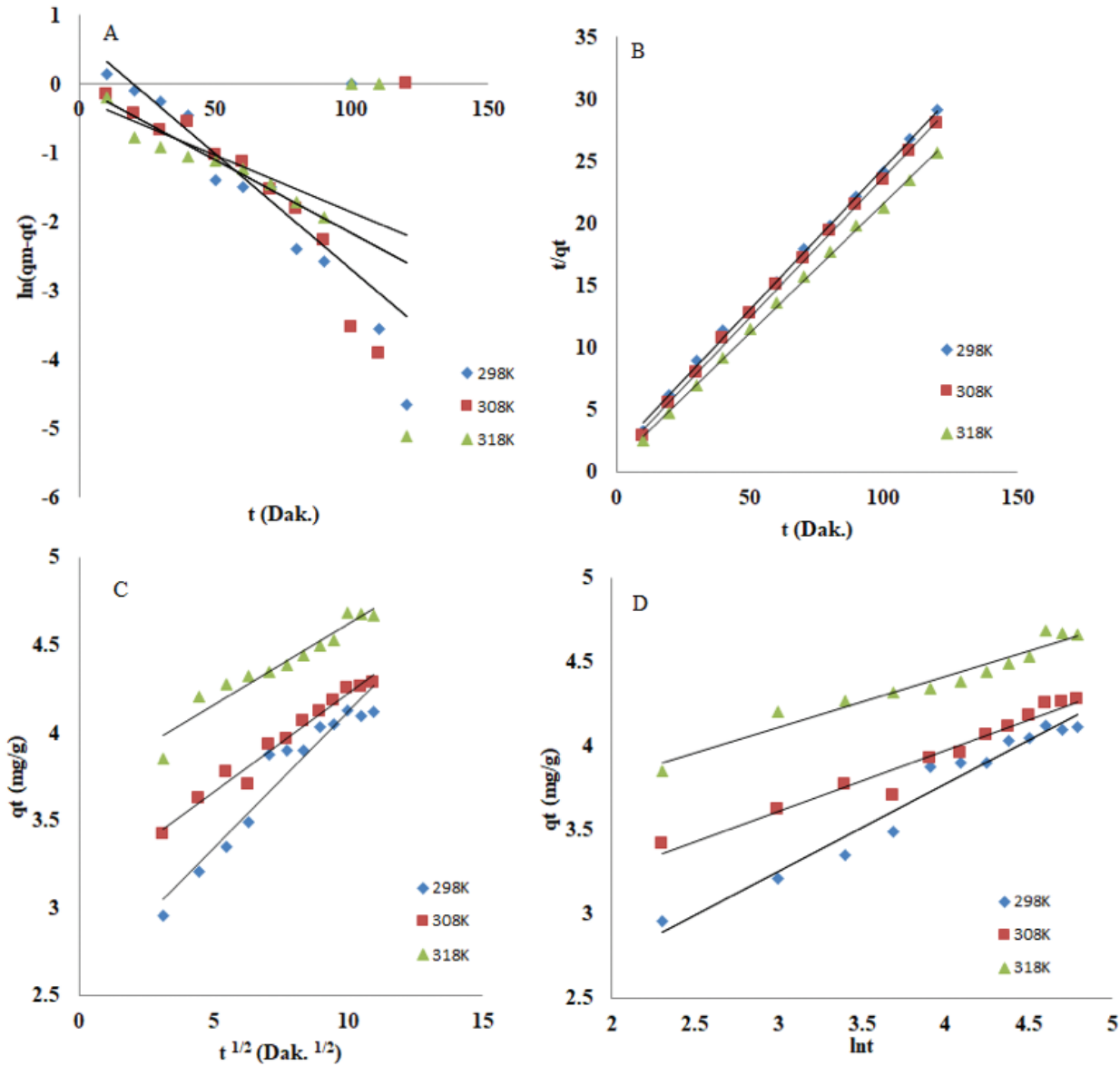
Elovich denklemi [Denklem 3.3](#)'teki gibi ifade edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.3)$$

Burada α (mg/g.dak.) başlangıç sorpsiyon hızıdır ve β (g/mg) kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ve yüzey kaplaması ile ilgilidir. $1/\beta$, serbest adsorpsiyon bölgelerini temsil eder; grafik q_t 'ye karşı $\ln t$ 'dir ve genel Elovich denklemi adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonu tanımlar ([Wu, Tseng ve Juang, 2009a](#)). Parçacık içi difüzyon (Weber-Morris) kinetik modeli [Denklem 3.4](#)'te olduğu gibi ifade edilir ([Abukhadra, Dardir, Shaban, Ahmed ve Soliman, 2018](#)).

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (3.4)$$

Burada K_d ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) reaksiyon hız sabiti, C ise oluşan sınır tabakasının kalınlığına bağlı olarak elde edilebilecek kesişim noktasıdır. Weber-Morris modeline ([Wu, Tseng ve Juang, 2009b](#)) göre, K_d , q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ grafiğinin eğiminden hesaplanır ve C , kesişme noktasından hesaplanır (Şekil 7C). Grafiklerdeki eğriler tam olarak doğrusal değildir ve başlangıç noktasından sapmıştır. Bu, adsorpsiyon işleminin iki farklı adımda gerçekleştiğini gösterir. İlk adımda yüzey adsorpsiyonu (sınır tabakası etkisi) gerçekleşirken, ikinci adımda partikül içi veya gözenek difüzyonu gerçekleşir ([Kumar ve Gaur, 2011](#)). İlk aşamadaki düz çizginin Şekil 7'deki grafikte başlangıç noktasından geçmemesi, PKA tarafından Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun tek kontrol adımı olmadığını göstermektedir ([Wu, Tseng ve Juang, 2009b](#)). İyonların adsorban yüzeye doğru hareketliliğini varsayan partikül içi difüzyon modeline göre, Ni (II) için K_d değeri 298, 308 ve 318 K'te sırasıyla 0.15, 0.12 ve 0.09 $\text{mg/g.dak}^{0.5}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışma şartlarında Ni(II) için C parametresi sırasıyla 2.55, 3.09 ve 3.69 mg/g 'dir. C değeri, hız sınırlayıcı adımı önemli ölçüde etkileyen sınır tabakanın kalınlığını gösterdiğinden, C değeri daha büyük olduğunda dış kütle transferine karşı bir direnç olma olasılığı vardır.



Şekil 7. PKA üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için (A) Yalancı birinci derece (B) Yalancı ikinci derece (C) Weber- Morris (D) Elovich modeli grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 150$ mg/L ve $V = 25$ mL)

Ni (II)'in PKA üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler Tablo 1'de gösterilmektedir. R^2 belirleme katsayısının düşük değerleri ve $q_{Deneysel}$ ve q_{Teorik} arasındaki fark yalancı birinci dereceden, partikül içi difüzyon ve Elovich modellerinin bu çalışmada kullanılan katyonların adsorpsiyonunu açıklamak için uygun olmadığını gösterir. Öte yandan, deneylerle belirlenen değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi ve nispeten yüksek R^2 değerleri, yalancı ikinci dereceden modelin PKA tarafından metal katyonları adsorpsiyonunun kinetiğini tatmin edici bir şekilde tanımladığını gösterir. Hesaplanan k_2 Ni (II) değerleri sıcaklık 298'den 318 K'ne yükseldikçe artar ve bu da etkileşimlerin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir.

Yalancı ikinci dereceden model tarafından iyi temsil edilen iyon metallerinin benzer bir adsorpsiyon kinetiği, diğer adsorbanlarda da gözlenmiştir. Bu çalışmalara demir oksit kaplı yumurta kabuğu tozu üzerine Cu (II) (Ahmad ve Kumar, 2012), ve Na ile aktifleştirilmiş Mısır bentoniti üzerinde Pb(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin çok bileşenli adsorpsiyonu (Taha, Shreadah, Ahmed ve Heiba, 2016) örnek olarak verilebilir.

Tablo 1; adsorpsiyonun reaksiyon hız sabitlerinin (k_2) sıcaklıktaki artışla arttığını göstermektedir ve bu değerler, lineerleştirilmiş Arrhenius denklemi Denklem 3.5 ile aktivasyon enerjisi E_a (J/mol)'yü belirlemek için kullanılmıştır. Bu denklemde, A Arrhenius üstel faktörü, R gaz sabiti ve T (K) çözeltinin sıcaklığıdır. Aktivasyon enerjileri, Arrhenius grafiğinin ($\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$) düz çizgilerinin eğimlerinden ($-E_a/R$) ko-

layca belirlenebilir. PKA üzerinde Ni (II) adsorpsiyonu için E_a 'nın sonucu 22.47Kj/mol'dir. Adsorpsiyon sürecinin doğası dikkate alındığında, zayıf kuvvetler baskın olduğundan fiziksel soğurma için aktivasyon enerjisi 4,2 KJ/mol'den daha azdır (Taha, Shreadah, Ahmed, ve Heiba, 2016). Öte yandan, kemisorpsiyonda yer alan daha güçlü kuvvetler, aktive edilmiş işlemler için 8.4 ile 83.7 KJ/mol arasında aktivasyon enerjisi değerlerine yol açar. Bu nedenle, bu çalışmada hesaplanan E_a değerleri, PKA üzerindeki metal iyonlarının adsorpsiyonunu kontrol eden ana olay olarak aktifleştirilmiş kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ek olarak, E_a 'nın pozitif değeri, sıcaklıktaki artışın adsorpsiyonu desteklediğini göstermektedir.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.5)$$

Tablo 1

Ni (II)'in farklı sıcaklıklarda PKA üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler.

Yalancı Birinci Derece Modeli					Yalancı İkinci Derece Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	k ₁	Inqm	Doğru denklemi	R ²	k ₂	qm
298	y=-0.0336x+0.6638	0.62	0.03	0.66	y=0.2283x+1.6959	0.99	0.03	4.38
308	y=-0.0214x-0.0302	0.36	0.02	-0.03	y=0.225x+1.255	0.99	0.04	4.44
318	y=-0.0166x-0.2144	0.19	0.01	-0.21	y=0.2089x+0.8224	0.99	0.05	4.78
Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon) Modeli					Elovich Modeli			
	Doğru denklemi	R ²	K _d	C	Doğru denklemi	R ²	β	α
298	y=0.1569x+2.5515	0.93	0.15	2.55	y=0.5205x+1.6956	0.95	1.92	13.53
308	y=0.1125x+3.0978	0.97	0.12	3.09	y=0.3646x+2.5185	0.95	2.74	364.51
318	y=0.0925x+3.6942	0.92	0.09	3.69	y=0.3053x+3.1958	0.94	3.27	10736.15

3.2.5. Denge Çalışmaları

Atık portakal kabuğunun denge davranışını araştırmak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm modelleri, adsorban malzemenin yüzey özelliklerini ve adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarı ile çözeltide adsorbe edilmeden kalan adsorbat miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder (Foo ve Hameed, 2010). Langmuir izoterm modeli, PKA üzerinde Ni(II) iyonlarının tek tabakalı adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izotermine lineer formu Denklem 3.6'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.6)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L); denge anında çözeltide bulunan metal iyon derişimi, q_{max} (mg/g); maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L (L/mg); bağlanma bölgelerinin afinitesine ve adsorpsiyon enerjisine karşılık gelen ampirik sabittir. K_L ve q_{max} değeri, C_e/q_e ve C_e arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Freundlich izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojenliği ve adsorban ile adsorbat arasındaki moleküler etkileşimleri dikkate alır. Freundlich izoterm modelinin lineer formu aşağıda verilen Denklem 3.7 ile ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (3.7)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L); dengede çözültide kalan metal iyon konsantrasyonu, K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon yoğunluğunu ve adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabitleridir.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen ve heterojen yüzeylerde meydana gelebileceğini öngörerek fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilmesini sağlar (Nguyen ve Do, 2001). Bu model Denklem 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.9)$$

Burada K_{DR} , Dubinin-Radushkevich sabitidir, q_e dengede adsorbe edilen maksimum adsorbat miktarıdır, q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon miktarıdır, ε Polanyi potansiyelidir, R gaz sabiti ve T sıcaklığı (K) ifade eder.

Temkin izoterm modeli, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının artan yüzey kaplaması ile lineer olarak azaldığını varsayarak, heterojen sistemlerde adsorban-adsorbat etkileşimlerini hesaba katar (Wu vd., 2016). Ek olarak, maksimum bağlanma enerjisine kadar düzgün bir bağlanma enerjisi dağılımı Temkin modelini karakterize eder. Bu özellikler, Denklem 3.10'da verilen matematiksel modelde maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti A_T (L/mg) ve adsorpsiyon ısısıyla ilgili b_T (J/mol) ile temsil edilir.

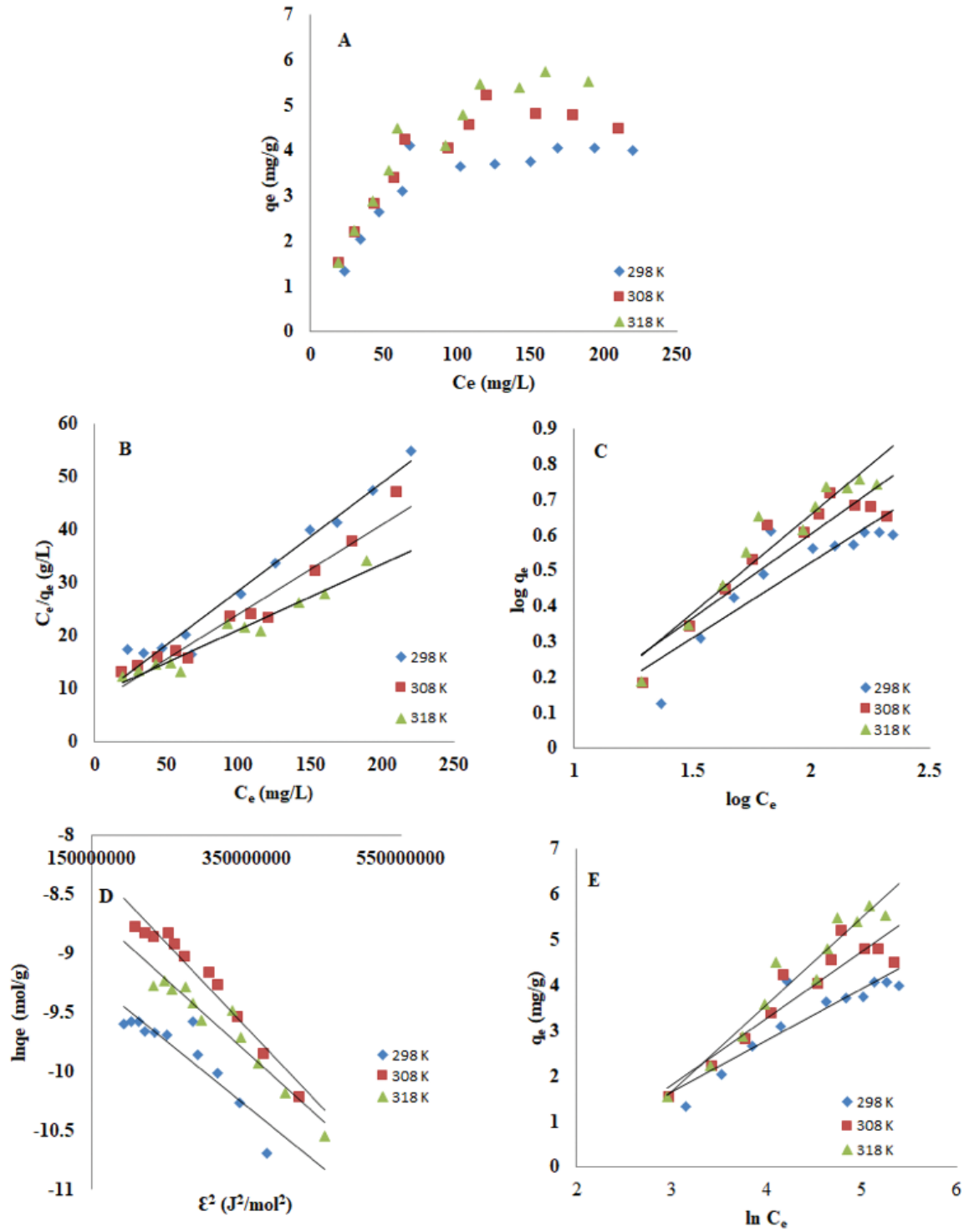
$$q_e = \frac{RT}{b_T} + \ln (A_T C_e) \quad (3.10)$$

Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izoterm modellerinin adsorpsiyon denge verileri Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu 4 farklı izoterm modelinin hesaplanan parametreleri de Tablo 2'de listelenmiştir. R^2 değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir modeli, PKA üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelidir. Bu modelin uygunluğu aynı zamanda işlemin kimyasal adsorpsiyonunu ve olası tersinmezliğini de doğrular. Ni(II)'nin PKA üzerindeki Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 4.92, 5.90 ve 8.04 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu, tek katmanlı bir kaplamaya karşılık geldi. Bu özellik, PKA'nın Ni(II) iyonu için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Tablo 2

Ni(II) iyonlarının PKA üzerine adsorpsiyonu için izoterm parametreleri.

İzoterm modeli	Sabitler	298 K	308 K	318 K
Langmuir	K_L (L/mg)	0.02	0.02	0.01
	q_{max} (mg/g)	4.92	5.90	8.04
	R^2	0.96	0.95	0.95
Freundlich	n	2.35	2.10	1.78
	K_f	0.47	0.45	0.34
	R^2	0.77	0.85	0.91
Temkin	A_T (L/mg)	0.21	0.17	0.11
	b_T (J/mol)	2197.21	1747.11	1386.52
	R^2	0.81	0.86	0.94
Dubinin-Radushkevich	K_{D-R}	5.10^{-9}	7.10^{-9}	6.10^{-9}
	E (kJ/mol)	10	8.45	9.12
	R^2	0.81	0.95	0.93



Şekil 8. (A) Ni (II) adsorpsiyon konsantrasyonunun PKA üzerindeki etkisi. (B) Langmuir izoterm grafikleri; (C) Freundlich izoterm grafikleri; (D) Dubinin- Radushkevich izoterm grafikleri; (E) Temkin izoterm grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 50 - 300$ mg/L ve $V = 25$ mL)

Ni (II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için daha önce benzer çalışmalar yapılmıştır (Tablo 3). Bu çalışmada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerini literatürde bildirilen diğer bazı değerlerle karşılaştırmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, PKA kullanılarak sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon kapasitesinin, benzer adsorbanlar kullanılarak bulunan değerlerin bazılarında daha iyi olduğu görülmüştür. Ancak adsorpsiyon kapasitesinin modifikasyon işlemi uygulanan adsorbanların bazılarında daha düşük olduğu da görülmektedir.

Tablo 3

Ni(II) giderimi için farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Pirinç samanı	3.95	(Wu vd. 2016)
Kaolin	1.67	(Yavuz vd., 2003)
Siyah Havuç	6.49	(Güzel, Yakut ve Topal, 2008)
Demlenmiş çay atıkları	1.16	(Çelebi, Gök ve Gök, 2020)
Oksitlenmiş MWCNT'ler (Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler)	7.94	(Chen ve Wang, 2006)
Aktifleştirilmemiş protonlanmış maya	9.01	(Padmavathy, 2008)
Meranti talaşı	35.97	(Rafatullah vd., 2009)
Grafen oksit (GO)	38.61	(Najafi vd., 2015)
jatobá-do-cerrado (<i>Hymenaea stigonocarpa</i>) meyvesinin ezilmiş kabuğu	17.86	(Sales vd., 2021)
Nar kabukları	52.00	(Bhatnagar ve Minocha, 2010)
Atık portakal kabuğu	4.92 (298K) 5.90 (308K) 8.04 (318K)	Bu Çalışma

3.2.6. Termodinamik Çalışmalar

Sıcaklığın Ni(II)'nin PKA ile adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı ve termodinamik sabitler Tablo 4'te verildi. Serbest enerji değişim değerleri (ΔG°) Denklem 3.11'deki ilişkiden hesaplandı.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_e^0 \quad (3.11)$$

Burada R ideal gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve denge sabitidir ve Denklem 3.12'den (Lima, Hosseini-Bandegharaei, Moreno-Piraján ve Anastopoulos, 2019) hesaplanabilir. Bu denklem, denge sabitini (K) en iyi izoterm modelinden boyutsuz bir termodinamik denge sabitine dönüştürür.

$$K_e^0 = \frac{(1000KM)[\text{Adsorbat}]^0}{\gamma} \quad (3.12)$$

Denklem 3.13'te, M adsorbat molekül ağırlığı, [Adsorbat]₀ standart adsorbat konsantrasyonu (1 mol/L) ve γ , adsorbat çözeltisi seyreltildiğinde üniter olan aktivite katsayısıdır (boyutsuz) (Lima, Hosseini-Bandegharaei, Moreno-Piraján ve Anastopoulos, 2019).

Entalpi ve entropi değişiklikleri, Denklem 3.13'teki Langmuir denge sabiti ile ilgilidir. ΔS° ve ΔH° , \ln ile $1/T$ arasındaki grafiğin keşişiminden ve eğiminden elde edilebilir (Şekil 6).

$$\ln K_e^0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.13)$$

Beklendiği gibi, dağılım sabiti ($\ln K_d$) sıcaklığa güçlü bir bağımlılık gösterdi ve sıcaklık arttıkça Ni(II) adsorpsiyonu için daha yüksek değerler elde edildi. ΔS° , bir sistemin kaos derecesini tanımlar. Bu parametrenin pozitif değeri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyindeki serbestlik derecesinin arttığını gösterir (Gupta, 1998). Ni(II) için pozitif bir ΔH° (+7.18 KJ/mol) değeri, PKA üzerinde Ni (II) adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu gösterir. Negatif ΔG° değerleri, PKA üzerinde Ni(II) adsorpsiyonunun termodinamik olarak kendiliğinden ve doğal olduğunu gösterdi. Ayrıca artan sıcaklıkla ΔG° 'deki azalma, Ni(II) adsorpsiyon işleminin daha yüksek sıcaklıklarda daha uygun hale geldiğini göstermektedir.

Tablo 4

PKA üzerine Ni (II) adsorpsiyonunun hesaplanan Gibbs serbest enerjisi, entalpisi ve entropisi.

Metal	Sıcaklık (K)	$\ln K_d$	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Ni (II)	298	5.50	-13.63	7.18	70.01
	308	5.65	-14.18		
	318	5.68	-15.08		

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, portakal kabuğu atığı üzerine Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu kapsamda optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için; pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık etkisi gibi farklı parametreler için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Ni(II)'nin sudan uzaklaştırılmasında başlangıç çözelti konsantrasyonu, zaman ve pH'ın etkileri belirlendi. 0.5 g PKA kullanılarak sulu çözeltilerden maksimum Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması için en uygun çalışma koşulları; başlangıç metal iyon konsantrasyonu 150 mg/L, ortam pH'sının çözeltinin doğal pH değeri olan 6.27 ve temas süresi 100 dakika olarak belirlendi. PKA, Ni(II) iyonu (4.92 (298K), 5.90 (308K), 8.04 (318K) mg/g) için iyi uzaklaştırma kapasitesi sundu. 120 dakikalık bir temas süresi ve 25 mL Ni(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen denge çalışması sonucunda, Langmuir izotermi kullanılarak Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler, Ni(II)'nin PKA üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik denklem ile modellenebileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra PKA'nın SEM ve FTIR analizleri ile yüzey özellikleri incelendi. Bu analizler sonucunda Ni(II) iyonlarının PKA yüzeyinde kümelenildiği görüldü. Hesaplanan termodinamik parametreler ile Ni(II) iyonlarının PKA üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğu belirlendi. Bu çalışmanın sonuçları portakal kabuğu atığının sulu çözeltilerden Ni(II) giderimi için ekonomik, çevre dostu ve bol miktarda kolay bulunabilen bir kaynak olarak kullanılabilirliği gibi yüksek maliyetli adsorbanlara da alternatif olabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Yazar Katkıları

Mutlu CANPOLAT: Çalışma için gerekli verileri toplayıp çalışmanın istatistiksel analizlerini yapmıştır.

Yalçın ALTUNKAYNAK: Çalışma için gerekli verileri toplayıp, analizleri yapmış ve makaleyi yazmıştır.

Çıkar Çatışması

Çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Abdelhafez, A. A. ve Li, J. (2016). Removal of Pb (II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 367-375. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.005>
- Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A. ve Soliman, M. F. (2018). Superior removal of Co²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate–fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 358-368. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.085>
- Ahmad, R., Kumar, R. ve Haseeb, S. (2012). Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 353-359. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.003>
- Aksu, Z. ve İšoğlu, İ. A. (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(9), 3031-3044.
- Bhatnagar A, Minocha AK (2010) Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids Surf B: Biointerfaces* 76:544–548. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.12.016>
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M. ve Witek-Krowiak, A. (2015). Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- Bhattacharyya, K. G. ve Gupta, S. S. (2008). Influence of acid activation on adsorption of Ni (II) and Cu (II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 136(1), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.005>
- Chen, C. ve Wang, X. (2006). Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(26), 9144-9149.
- Çelebi, H., Gök, G. ve Gök, O. (2020). Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead (II), cadmium (II), nickel (II), and zinc (II) heavy metal ions. *Scientific reports*, 10(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74553-4>
- De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M. ve Mignardi, S. (2017). Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1497-1506. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.085>
- De Souza, J. V. T. M., Diniz, K. M., Massocatto, C. L., Tarley, C. R. T., Caetano, J. ve Dragunski, D. C. (2012). Removal of Pb (II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, 7(2), 2300-2318.
- Foo, K. Y. ve Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Guilarduci, V. V. D. S., Mesquita, J. P. D., Martelli, P. B. ve Gorgulho, H. D. F. (2006). Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. *Química Nova*, 29(6), 1226-1232.
- Guiza, S. (2017). Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Ecological Engineering*, 99, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.043>
- Guo, X. ve Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Gupta, V. K. (1998). Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 192-202.
- Güzel, F., Yakut, H. ve Topal, G. (2008). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of hazardous materials*, 153(3), 1275-1287.

- Hanif, A., Bhatti, H. N. ve Hanif, M. A. (2009). Removal and recovery of Cu (II) and Zn (II) using immobilized *Mentha arvensis* distillation waste biomass. *Ecological Engineering*, 35(10), 1427-1434.
- Ho, Y. S. ve McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, 76(4), 332-340.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.070>
- Huang, R., Zhang, Q., Yao, H., Lu, X., Zhou, Q. ve Yan, D. (2021). Ion-Exchange Resins for Efficient Removal of Colorants in Bis (hydroxyethyl) Terephthalate. *ACS omega*, 6(18), 12351-12360. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01477>
- Husoon, Z. A., Al-Azzawi, M. N. A. ve Al-Hiyaly, S. A. K. (2013). Investigation biosorption potential of copper and lead from industrial waste-water using orange and lemon peels. *Al-Nahrain Journal of Science*, 16(2), 173-179. <http://138.124.158.72/index.php/anjs/article/view/687>
- Ilhan, S., Cabuk, A., Filik, C. ve Caliskan, F. (2004). Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass. *Trakya Univ J Sci*, 5(1), 11-17.
- Kumar, D. ve Gaur, J. P. (2011). Chemical reaction-and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresource Technology*, 102(2), 633-640. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.014>
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S. ve Ibrahim, H. S. (2012). Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), 202-210. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.029>
- Li, X., Zhang, D., Sheng, F. ve Qing, H. (2018). Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.058>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C. ve Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of molecular liquids*, 273, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Lopes, E. C., dos Anjos, F. S., Vieira, E. F. ve Cestari, A. R. (2003). An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and interface Science*, 263(2), 542-547. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00326-6).
- Manikandaraja, P. ve Senthilkumaran, R. (2014). A study on degradation and characterization of heavy metals in industrial effluents waste using *Pseudomonas* sp. isolated from soil samples. *Int. J. Advan. Multi. Res*, 1(1), 63-72.
- Mondal, S., Janardhan, R., Meena, M. L. ve Biswas, P. (2017). Highly active Cu-Zn-Mg-Al-O catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) precursor for selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 5695-5706.
- Najafi, F., Moradi, O., Rajabi, M., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S. ve Gupta, V. K. (2015). Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. *Journal of molecular liquids*, 208, 106-113.
- Nguyen, C. ve Do, D. D. (2001). The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, 39(9), 1327-1336. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00265-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7).
- Ofudje, E. A., Awotula, A. O., Hambate, G. V., Akinwunmi, F., Alayande, S. O. ve Olukanni, O. D. (2017). Acid activation of groundnut husk for copper adsorption: kinetics and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*, 86, 240-251. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21339>
- Ofudje, E. A., Williams, O. D., Asogwa, K. K. ve Awotula, A. O. (2013). Assessment of Langmuir, Freundlich and Rubinin-Radushkevich Adsorption Isotherms in the study of the biosorption of Mn (II) ions from aqueous solution by untreated and acid-treated corn shaft. *Int. J. Sci. and Eng. Res*, 4(7), 1628-1634.

- Padmavathy, V. (2008). Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, 99(8), 3100-3109.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 969-977. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.066>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- Riaz, U., Murtaza, G., Saifullah, F. M. ve Farooq, M. (2018). Comparable effect of commercial composts on chemical properties of sandy clay loam soil and accumulation of trace elements in soil-plant system. *Int J Agric Biol*, 20, 85-92. <https://doi.org/10.17957/IJAB/15.0433>
- Sales, C. S., de Melo Camargo, L. T. F., Araújo, C. S. T., Carvalho-Silva, V. H. ve Signini, R. (2021). Efficiency of water treatment with crushed shell of jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) fruit to adsorb Cu (II) and Ni (II) ions: experimental and quantum chemical assessment of the complexation process. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14868-5>
- Schiewer, S. ve Balaria, A. (2009). Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 211-219.
- Sun, X. F., Sun, R., Fowler, P. ve Baird, M. S. (2005). Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), 860-870. <https://doi.org/10.1021/jf040456q>
- Taha, A. A., Shreadah, M. A., Ahmed, A. M. ve Heiba, H. F. (2016). Multi-component adsorption of Pb (II), Cd (II), and Ni (II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1166-1180. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.025>
- Tamjidi, S., Esmacili, H. ve Moghadas, B. K. (2019). Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Materials Research Express*, 6(10), 102004.
- Tümsek, F. ve Karabacakoğlu, B. (2012). Nikel (II) iyonlarının sulu çözeltiden granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonu. *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(2), 1-6.
- Valenzuela, M. B., Jones, C. W. ve Agrawal, P. K. (2006). Batch aqueous-phase reforming of woody biomass. *Energy & Fuels*, 20(4), 1744-1752. <https://doi.org/10.1021/ef060113p>
- Vargas, A. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L. ve Almeida, V. C. (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 722-730.
- Vimala, R. ve Das, N. (2009). Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, 168(1), 376-382.
- Wu, F. C., Tseng, R. L. ve Juang, R. S. (2009a). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
- Wu, F. C., Tseng, R. L. ve Juang, R. S. (2009b). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.
- Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A. ve Fang, P. (2016). Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems. *Biochemical Engineering Journal*, 105, 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.017>
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. ve Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water research*, 37(4), 948-952. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00409-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8)