



# YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ

## Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

# YUZUNCU YIL UNIVERSITY

## Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences

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

**ISSN: 1300 - 5413 / e-ISSN: 2667-467X**

**Yıl / Year : 2022**

**Cilt / Volume : 27**

**Sayı / Issue : 2**

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

**SAHİBİ / OWNER**

Prof. Dr. Hamdullah ŞEVLİ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörü / Rector of Van Yuzuncu Yil University

**EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF**

Prof. Dr. Harun AKKUŞ

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü /  
Director of Van Yuzuncu Yil University the Institute of Natural and Applied Sciences

**YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSOCIATE EDITORS**

Doç. Dr. Ferda KARAKUŞ

Dr. Öğr. Üyesi Dilara ÖZTÜRK

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÇELİKYÜREK

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk ÖZDEMİR

**YAYIN KURULU / EDITORIAL BOARD**

Prof. Dr. Burak DİKİCİ, Atatürk Üniversitesi

Prof. Dr. Burak ORDİN, Ege Üniversitesi

Prof. Dr. Cemil TUNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Csaba SZABO, Debrecen University

Prof. Dr. Çağdaş Hakan ALADAĞ, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Esin İSPİR, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Fatih ÖZ, Atatürk Üniversitesi

Prof. Dr. Feyyaz DURAP, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan BULUT, Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin MERDAN, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Prof. Dr. Hüsnü KOÇ, Siirt Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail KASAP, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Prof. Dr. Kenan SÖĞÜT, Mersin Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Emin MERAL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Sait TAYLAN, Hakkâri Üniversitesi

Prof. Dr. Mubariz KARAEV, King Saud University

Prof. Dr. Naci GENÇ, Yalova Üniversitesi

Prof. Dr. Özdemir ADIZEL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem SELÇUK ZORER, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Sedat YAYLA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Semra DEMİR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Alper HAMZADAYI, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Baran YOĞURTÇUOĞLU, Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Barış ERDİL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Çeknas ERDİNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Ekrem MUTLU, Kastamonu Üniversitesi

Doç. Dr. Erdal AĞLAR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Doç. Dr. Ferhat KIZILGEÇİ, Mardin Artuklu Üniversitesi

Doç. Dr. Harun AYDIN, Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin KARAKUŞ, Dumlupınar Üniversitesi

Doç. Dr. Mohammed J. K. BASHİR, University of Tunku Abdul Rahman

Doç. Dr. Nergiz YILDIZ YORGUN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Doç. Dr. Onur ŞATIR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Doç. Dr. Özal YILDIRIM, Fırat Üniversitesi  
Doç. Dr. Reza ABDİ-GHALEH, University of Bonab  
Doç. Dr. Sabri GÜL, Mustafa Kemal Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Altuğ KARABEY, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Atabak ELMİ, Deakin University  
Dr. Öğr. Üyesi Zehra Funda AKBULUT, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Danielle RODRIGUES MAGALHAES, Zaragoza University  
Dr. Madhumita MUKHOPADHYAY, Maulana Abul Kalam Azad University of Technology  
Dr. Müge ÜNAL ÇİLEK, Fırat Üniversitesi

**İSTATİSTİK EDİTÖRÜ / STATISTICS EDITOR**

Prof. Dr. Abdullah YEŞİLOVA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

**DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS**

Doç. Dr. Selçuk TOPAL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Arş. Gör. Dr. Gül ŞEN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Arş. Gör. Murat TURAN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

**MİZANPAJ EDİTÖRÜ / LAYOUT EDITOR**

Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÇELİKYÜREK

**SEKRETER / SECRETARY**

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

**YAZI İŞERİ / EDITORIAL AFFAIRS**

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

**YAZIŞM ADRESİ / CORRESPONDENCE ADDRESS**

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

**Telefon / Telephone:** +90 432 225 10 97

**Belgegeer / Fax:** +90 432 225 11 23

**E-posta / E-mail:** fbedergi@yyu.edu.tr

**Cilt / Volume:** 27

**Sayı / Issue:** 2

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

**Basım Yeri ve Tarih / Published in:** Van, 2022

**DERGİ BİLGİLERİ / INFORMATION**

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

## İçindekiler / Contents

### Araştırma Makaleleri / Research Articles

- 
- ◆ Dengesiz Veri Kümelerinin Sınıflandırılmasında Poligon Alan Metriğinin Sınıflandırıcı Performans Değerlendirilmesi için Kullanılması 194-205  
*Önder AYDEMİR*
  
  - ◆ Koçköprü Barajının Ornitofaunası (Erciş / Van) 206-218  
*Gökhan GÖK, Özdemir ADIZEL*
  
  - ◆ SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nano Partikül Katkılı Alüminyum Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin ve Mikroyapılarının Karşılaştırılması 219-232  
*Mahmut Can ŞENEL, Muzaffer ÜSTÜN*
  
  - ◆ Deprem Kayıtlarından Elde Edilen Yatay/Düşey Spektral Oranların Ters Çözümüyle Kayma Dalga Hız Yapısının Belirlenmesi: Van Gölü Doğusu Örneği 233-247  
*Hamdi ALKAN, İsmail AKKAYA*
  
  - ◆ Fuzzy Based Tool Wear Monitoring of the CNC Milling Machine 248-256  
*İsmet GÜCÜYENER*
  
  - ◆ Sismik Taban İzolatörlü Yapıların Yakın ve Uzak Fay Depremleri Altındaki Davranışlarının Dalgacık Dönüşümü ile İncelenmesi 257-268  
*Elif Çağda KANDEMİR*
  
  - ◆ Cevap Yüzey Yöntemi Kullanılarak Eosin Sarısının Renksizleştirilmesi için Aloe Vera Destekli Gümüş Katalizörün Araştırılması 269-285  
*Şakir YILMAZ*
  
  - ◆ Effects of Corrugated Plates on Separation Performance 286-302  
*Mehmet ORUÇ, Sedat YAYLA*
  
  - ◆ Physical, Chemical and Bioactive Properties of Four Different Pears (*Pyrus communis* L.) Varieties Grown in Turkey 303-314  
*Fatma COŞKUN TOPUZ, Emre BAKKALBAŞI*

- ◆ Ekmeklik Buğdaya Salisilik Asit Uygulamasının Çimlenme Döneminde Kuraklık Stresine Etkisinin Belirlenmesi 315-322  
*Melikşah YILMAZ, Ferhat KIZILGEÇİ*
- ◆ The Effects of Ultrasound Times and Amplitudes on the Particle Size and Emulsifying Properties of Whey Protein Concentrate 323-329  
*Menekşe BULUT*
- ◆ Numerical Solutions of the Singularly Perturbed Semilinear Delay Differential Equations 330-343  
*Hakkı DURU, Bahar GÜRBÜZ*
- ◆ Diyarbakır İli Kulp İlçesi Koşullarında İpekböceği Yetiştiriciliği Yapan İşletmelerde Kimi Çevre Faktörlerinin Koza Kalite Özelliklerine Etkisi 344-353  
*Rıdvan YAKIŞAN, Ayhan YILMAZ*
- ◆ Rizobakteri Uygulamalarının Kuraklık Stresi Altında Yetiştirilen Fasulyenin (*Phaseolus vulgaris* L.) Bitki Gelişimi Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi 354-364  
*Mustafa ÇIRKA, Haluk KULAZ, Rüveyde TUNÇTÜRK*
- ◆ Dynamic Simulation of a Reactive Distillation Column for Ethyl Acetate Production: Optimization of Operating Conditions Using Response Surface Methodology 365-379  
*Adnan ALDEMİR, Dilan ERSİNGÜN, İsmail BAYRAM*
- ◆ Akın ve Taşkonak Köyleri (Van) Çevresinde Yüzeyleyen Orta-Geç Miyosen Yaşlı Killi Kayaçların Mineralojik Özellikleri ve Paleoklimsel İpuçları 380-399  
*Türker YAKUPOĞLU, Müzeyyen KAZAK TAŞTAN*
- ◆ Benders Decomposition Algorithm for Solving the Type-II Simple Assembly Line Balancing Problem with Zoning Restrictions 400-415  
*Alper HAMZADAYI*
- ◆ Zilan Jeotermal Alanının (Erciş-Van) Jeolojisi ve Aktif Tektonik Özellikleri 416-435  
*Azad SAĞLAM SELÇUK*
- ◆ Bisfenol F'nin Sıçan Pankreası Üzerindeki Toksik Etkileri 436-451  
*Emine DOĞAN, Burak KAPTANER, Abdulahad DOĞAN*

- 
- ◆ Van Gölü'nde Sintine Suyu Kaynaklı Kirliliğin İncelenmesi 452-465  
*Rasim AKMAN, Ataman Altuğ ATICI*
-



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Dengesiz Veri Kümelerinin Sınıflandırılmasında Poligon Alan Metriğinin Sınıflandırıcı Performans Değerlendirilmesi için Kullanılması

Önder AYDEMİR

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

Önder AYDEMİR, ORCID No: 0000-0002-1177-8518

Sorumlu yazar e-posta: onderaydemir@ktu.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 01.02.2022

Kabul: 26.04.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1066340

#### Anahtar Kelimeler

Dengesiz veri,

Poligon alan metriği,

Sınıflandırıcı performansı

**Öz:** Son yıllarda makine öğrenmesi yöntemleri birçok disiplinde kullanılmaktadır. Araştırmacılar en uygun sınıflandırıcıyı belirlemek için birçok yöntemi yine birçok metrik ile birlikte test etmektedir. Özellikle düzensiz veri setleri için sınıflandırıcı performanslarını karşılaştırmak için kullanılan klasik metrikler (sınıflandırma doğruluğu, özgüllük, duyarlılık, eğri altında kalan alan, Jaccard indeksi ve F metriği) büyük tabloların oluşması ile birlikte takip edilebilirliği zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan ise bir sınıflandırıcı bir metrik açısından yüksek performans sağlarken başka bir metrik açısından düşük performans sağlayabilmektedir. Tüm bunlar en uygun sınıflandırıcının belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada düzensiz veri setlerinde sınıflandırıcı performanslarını karşılaştırabilmek için poligon alan metriğinin (PAM) kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu metrik sınıflandırma doğruluğu, özgüllük, duyarlılık, eğri altında kalan alan, Jaccard indeksi ve F metriğinin düzgün bir altıgen üzerinde oluşturdukları poligonun alanı üzerinden hesaplanırken, klasik metriklerin değerlerini de bu düzgün altıgen üzerinde görselleştirme esasına dayanmaktadır. Bu yöntem ile sınıflandırıcı performanslarının etkin bir biçimde karşılaştırılabileceği sonucuna varılmıştır.

### Using the Polygon Area Metric for Evaluation of Classifier Performance in the Classification of Unbalanced Datasets

#### Article Info

Received: 01.02.2022

Accepted: 26.04.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1066340

#### Keywords

Classifier performance,

Polygon area metric,

Unbalanced data

**Abstract:** In recent years, machine learning methods have been used in many disciplines. Researchers test many methods together with many metrics to determine the most suitable classifier. Classical metrics (classification accuracy, specificity, sensitivity, area under the curve, Jaccard index and F metric) used to compare classifier performances, especially for irregular data sets, make traceability difficult with the formation of large tables. On the other hand, while a classifier provides high performance in terms of one metric, it may provide low performance in terms of another metric. All this complicates the determination of the most suitable classifier. In this study, it has been shown that polygon area metric (PAM) can be used to compare classifier performances, in irregular data sets. While this metric is calculated over the classification accuracy, specificity, sensitivity, area under the curve, Jaccard index and the area of the polygon formed by the F metric on a regular hexagon, it is based on visualizing the values of classical metrics on this regular hexagon. It has been concluded that this method can perform classifier performances effectively.

## 1. Giriş

Makine öğrenmesi algoritmaları günümüzün hemen her disiplinde kullanılan, zaman kazandıran, performans arttıran ve çeşitli açılardan kazanç sağlayan yöntemlerdir (Alsheikh ve ark., 2014; Al-Garadi ve ark., 2019). Araştırmacılar ele aldıkları probleme en uygun ve en yüksek performansı sağlayan makine öğrenmesi (sınıflandırıcı) yöntemini belirlemek için birçok deney gerçekleştirirler. Bu seçim, büyük oranda hem dikkate alınan öznelitek uzayına hem de sınıflandırıcı performansını belirlemede kullanılan metriğe bağlıdır. En yaygın kullanılan metrik sınıflandırma doğruluğu (classification accuracy) olmakla birlikte duyarlılık (sensitivity), özgüllük (specificity), eğri altında kalan alan (area under curve), Jaccard indeksi, F-ölçütü (F-measure) ve Kappa istatistiği de sınıflandırıcı performanslarını değerlendirmede kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2022; Rodríguez-de-Vera ve ark., 2022). Sınıflandırıcı modelinin oluşturulmasında dikkate alınan performans metriği çok önemlidir.

Her biri farklı bir anlam ifade etse de çok sayıda metrik kullanmak en uygun sınıflandırıcıyı belirlemede zorluk çıkarmakta ve aynı zamanda büyük tabloların ortaya çıkmasına sebebiyet vermektedir. Ancak yine de bazı durumlarda, özellikle dengesiz dağılıma (sınıfların içerdiği örnek sayılarının birbirine eşit olmadığı veri setleri) sahip sınıflandırma problemlerinde (Liu ve ark., 2014; Hossin ve ark., 2015; Huang ve ark., 2021; Vuttipittayamongkol ve ark., 2021), tek başına bir metrik kullanmakta yeterli olmayabileceği gibi anlamsız da kalabilmektedir. Örneğin, bir grubunda (*sınıf 1*) 900 ve diğer grubunda (*sınıf 2*) 100 örnek olan iki sınıflı bir test kümesi ele alınsın. Modellenen sınıflandırıcının, tüm örnekleri (900+100=1000) *sınıf 1* olarak tahmin ettiği varsayılınsın. Bu durumda kullanılan sınıflandırıcıya ait sınıflandırma doğruluğu (SD)  $900/1000=0.9$  ya da yüzde cinsinden verilecek olursa %90 olarak hesaplanır ki bu değer, hiçbir şekilde bu sınıflandırıcının gerçek performansını yansıtmayacaktır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için en az duyarlılık ve özgüllük metriklerini de hesaplamak gerekir. Verilen bu örnek için bu metriklerden biri %0 ve diğeri %100 olarak hesaplanacaktır ve böylece sınıflandırıcının aslında hiçbir başarısının olmadığı anlaşılacaktır. Araştırmacılar buna benzer problemlerin önüne geçebilmek ve sınıflandırıcı performanslarını doğru analiz edebilmek için birden fazla metrik kullanma yoluna giderler. Ancak bu da beraberinde iki sorunu getirmektedir. Bunlardan biri büyük ve takip edilebilirliği zor kıyaslama tablolarının oluşması, ikincisi ise bir sınıflandırıcının bir metrik için yüksek diğeri bir metrik için düşük performans sergileyebilmesidir (Liu ve ark., 2014; Hossin ve ark., 2015)

Özellikle dengesiz dağılıma sahip verilerin sınıflandırılmasında sınıflandırıcı performanslarının değerlendirilmesi için Fawcett (2006) duyarlılık (D) ve özgüllük (Ö) metriklerini birlikte kullanarak eğri altında kalan alanı (EAKA) metriğini türetmiştir (Fawcett, 2006). Bu metrik tıbbi veri setlerinin sınıflandırılmasında performans değerlendirilmesi için sıklıkla kullanılır (Shia & Chen, 2021; Yin ve ark., 2021). İstatistiksel bir yaklaşım olan Jaccard indeksi (Jİ) ise tahmin edilen etiketler ile gerçek etiketlerin benzerlik oranını bulurken, en önemli dezavantajı *doğru negatif* oranını dikkate almamasıdır (Mun ve ark., 2017). Bu metrik daha çok görüntü segmentasyon performans değerlendirmelerinde kullanılır (Roy ve ark., 2022; Militello ve ark., 2022; Yeung ve ark., 2022). Literatür yakından incelendiğinde aynı ya da farklı tip sınıflandırma problemlerinde belirlenmiş bir metrik kullanımı mevcut değildir. Araştırmacılar sınıflandırıcı performansını ölçmede ya birden fazla metrik kullanımına ya da yeni bir metrik önermeye yönelmektedir. Önerilecek yeni bir metriğin şu özelliklere sahip olması beklenmektedir: 1) İki sınıflılarla birlikte çok sınıflı problemlere de uygulanabilme, 2) Hesaplama karmaşıklığı ve süresinin düşük olması, 3) Performans karşılaştırması için ayırt edici olma, 4) Sınıflandırıcı performansı hakkında olabildiğince bilgilendirici olmalı, 5) Azınlık sınıfının performans içerisindeki yerini anlamlı olmalı, 6) Olası tüm senaryolar (en kötü, en iyi veya tam tersi sınıflandırma gibi) için hesaplanabilmeli.

Bu çalışmada dengesiz veri kümelerinin sınıflandırılmasında poligon alan metriğinin (PAM) (MATLAB, 2018; Aydemir, 2021) sınıflandırıcı performans değerlendirilmesi için kullanılmasının hem büyük tabloların oluşmasının önüne geçeceği hem de sınıflandırıcıların performans karşılaştırılması için kullanılarak en uygun sınıflandırıcıyı belirlemek için kullanılabilmesi önerilmektedir. PAM'ın etkinliğini ortaya koymak için gerçek ve yapay olarak üretilmiş dengeli ve dengesiz dağılıma sahip toplam dört adet veri seti kullanılmıştır. Bunlara ek olarak sınıflandırmada en iyi, en kötü ve tüm örnekleri diğeri sınıf olarak etiketleme senaryoları da değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar PAM'ın



sınıflandırıcı performanslarını ortaya koymada çok sayıda metrik kullanılmadan tek başına yeterli olabileceğini göstermiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu bölümde kullanılan veri setleri tanıtılmış, ardından sınıflandırıcı metrikleri ve PAM matematiksel olarak açıklanmıştır.

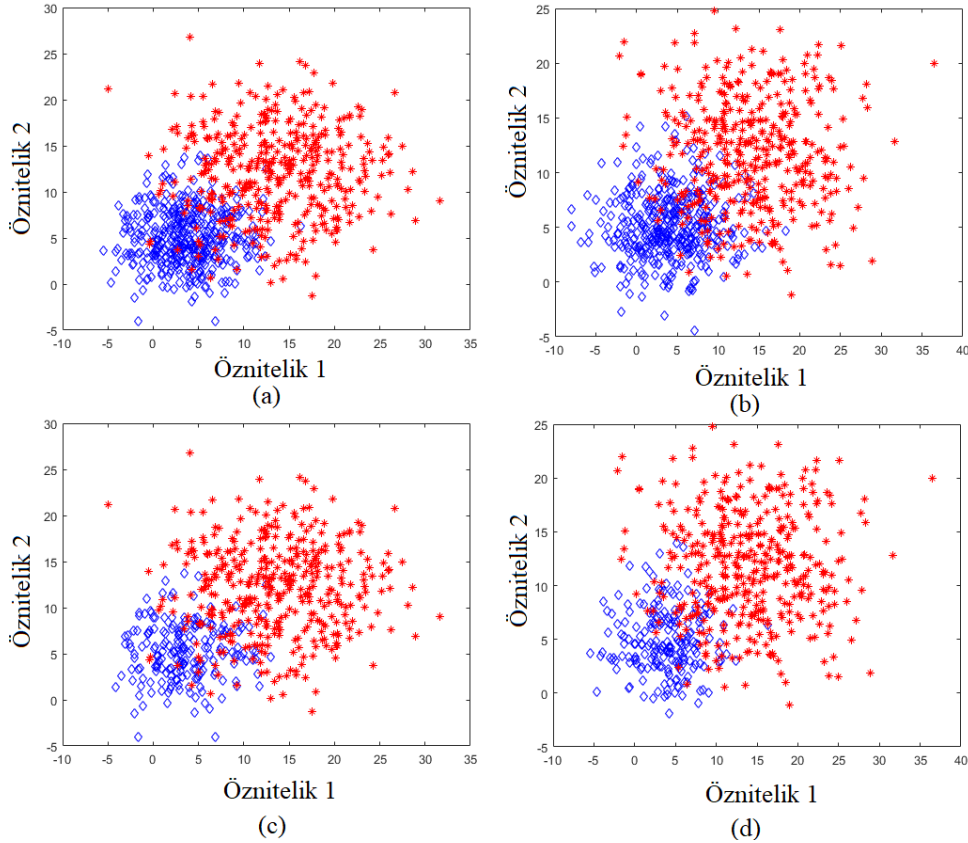
### 2.1. Veri setleri

#### 2.1.1. Yapay veri setleri

Yapay veri setleri Matlab ortamında *randn* fonksiyonu kullanılarak türetilmiştir. PAM'ın düzensiz veri dağılımlarında etkinliğinin anlaşılabilmesi için oluşturulan düzenli ve düzensiz veri setlerinin özellikleri Çizelge 1'de ve dağılımları Şekil 1'de verilmiştir. Bu istatistiksel özellikler sınıflandırma aşamasında %50 ile %100 arasında sınıflandırma doğruluğu hesaplayabilecek şekilde seçilmiştir. Veri seti 1'de her bir sınıftan 800 adet örnek sayısı (ÖS) üretilirken, düzensiz olan veri seti 2'de *sınıf 1* ve *sınıf 2* için sırasıyla 400 ve 800 ÖS üretilmiştir. Bu sayıların yarısı eğitim yarısı da test kümesi için rastgele olarak seçilmiştir. Şekil 1'de mavi noktalar *sınıf 1* ve kırmızı noktalar ise *sınıf 2* örneklerini göstermektedir.

Çizelge 1. Yapay veri seti özellikleri

Veri Seti	Sınıf 1				ÖS	Veri Seti	Sınıf 2				ÖS
	x-ekseni		y-ekseni				x-ekseni		y-ekseni		
	Ortalama	Varyans	Ortalama	Varyans			Ortalama	Varyans	Ortalama	Varyans	
Veri Seti 1	4	14	5	9.6	800	Veri Seti 1	14	37.9	12	24.6	800
Veri Seti 2	4	14	5	9.6	400	Veri Seti 2	14	37.9	12	24.6	800



Şekil 1. Yapay veri seti dağılımı, (a): Yapay veri seti 1 eğitim verisi, (b): Yapay veri seti 1 test verisi, (c) Yapay veri seti 2 eğitim verisi, (d) Yapay veri seti 2 test verisi.

## 2.1.2. Gerçek veri setleri

Bu çalışmada gerçek veri seti olarak sağlıklı bir katılımcıya gözleri kapalı olduğu sırada 4 farklı kokunun koklatılmasıyla elde edilen EEG işaretleri kullanılmıştır (Kroupi ve ark., 2014). Bu deney için etik izin ilgili araştırma grubu tarafından alınmıştır. Kullanılan kokular ile bunlardan kaydedilen örnek sayıları şöyledir: 1- 17 örnek kediotu (KO), 2- 21 örnek nilüfer çiçeği (NÇ), 3- 19 örnek peynir kokusu (PK), 4- 23 örnek gül suyu (GS). Veriler rahat bir koltukta oturmakta olan katılımcının deney esnasında yaklaşık 1 metre uzaklıkta bulunan bir ekrana baktığı sırada ekrandan takip ettiği komutlara uyması istenmiştir. İçini göstermeyen şişelerin içerisinde bulunan kokular kişilere 1-2 cm uzakta tutulurken ekranda “Kokla” komutunu görmesiyle otomatik ve rastgele kapağı açılan şişedeki kokuyu 2 saniye boyunca katılımcı koklamıştır. EEG sinyalleri 250 Hz örnekleme frekansı ve toplam 216 elektrot ile kaydedilmiştir. Katılımcının 2 saniye kokladığı verinin son 1 saniyelik kısmı tüm veriden çıkartılmıştır ve işaretler bir koku kaydı için 250 örneğe düşürülmüştür. Dengeli veri seti için KO ile GS örnekleri birleştirilerek bir sınıf ve NÇ ile PK birleştirilerek diğer sınıf oluşturulmuştur. Dengesiz veri seti için ise GS bir sınıfı oluştururken diğer üçüne ait örnekler diğer sınıfı oluşturmuştur. Bu durum Çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Gerçek veri seti özellikleri

Veri Seti	Sınıf 1	Sınıf 2
Gerçek Veri Seti 1	KO+GS (ÖS=40)	NÇ+PK (ÖS=40)
Gerçek Veri Seti 2	GS (ÖS=23)	KO+NÇ+PK (ÖS=57)

## 2.2. Sınıflandırıcı metrikleri

Sınıflandırıcı metrikleri bir makine öğrenmesi uygulamasının performansını değerlendirmek için kullanılan sayısal değerlerdir. Bu metriklerin birçoğu 0 ile 1 arasında bir değere sahiptir ve yüzde cinsinden de %0 ile %100 arasında hesaplanabilirler. Genel olarak bu değerler büyüdükçe sınıflandırıcı performansı da artmış olur. İki sınıflı bir problemde birçok metrik Çizelge 3’te verilen hata matrisinden hesaplanır. Bu tabloda ele alınan sınıflardan biri “pozitif” ve diğeri “negatif” olarak isimlendirilmek üzere; *doğru pozitif (DP)*: doğru tahmin edilen pozitif örneklerin sayısını, *yanlış pozitif (YP)*: yanlış tahmin edilen (hatalı olarak pozitif sınıfa atanan) negatif örneklerin sayısını, *doğru negatif (DN)*; doğru tahmin edilen negatif örnek sayısını ve *yanlış negatif (YN)*: yanlış tahmin edilen (hatalı olarak negatif sınıfa atanan) pozitif örneklerin sayısını ifade etmektedir.

Çizelge 3. Hata matrisi

		Tahmin Edilen Etiket	
		Pozitif	Negatif
Gerçek Etiket	Pozitif	Doğru Pozitif	Yanlış Negatif
	Negatif	Yanlış Pozitif	Doğru Negatif

Bu değişkenler kullanılarak SD, D, Ö, Jİ ve F-ölçütü (F) sırasıyla aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmaktadır (Militello ve ark., 2022).

$$\text{Sınıflandırma Doğruluğu} = \frac{DP + DN}{DP + DN + YP + YN} \quad (1)$$

$$\text{Duyarlılık} = \frac{DP}{DP + YN} \quad (2)$$

$$\text{Özgüllük} = \frac{DN}{DN + YP} \quad (3)$$

$$Jaccard\ indeks = \frac{DP}{DP + YP + YN} \quad (4)$$

$$F\ ölçütü = \frac{2DP}{2DP + YP + YN} \quad (5)$$

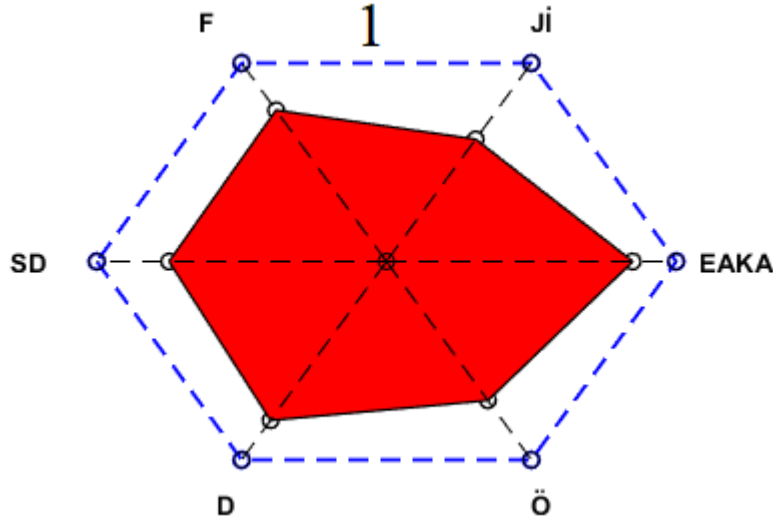
Bu metriklerden başka EAKA metriği Eşitlik 6’da verildiği gibi hesaplanır.

$$Eğri\ altında\ kalan\ alan = \int_0^1 f(x) dx \quad (6)$$

Bu eşitlikte  $f(x)$ , farklı kesme noktaları için yanlış pozitif oranın ( $I-\bar{O}$ ) fonksiyonunda gerçek pozitif oranın ( $D$ ) çizildiği bir alıcı işletim karakteristik eğrisidir. PAM ise Şekil 2’de gösterildiği gibi ayırıt uzunluğu 1 olan düzgün bir altıgenin merkezinden köşelerine çizilen doğrular üzerine düşen SD, D, Ö, Jİ, F ve EAKA metriklerinin oluşturduğu kırmızı alandan (KA) hesaplanır. KA bir açısı 60 derece olan 6 adet üçgenden oluşmaktadır. Her bir üçgenin alanı iki kenar uzunluğu ile bu kenarlar arasındaki açının (60 derece) sinüsünün çarpımının yarısına eşittir. Buradan hareketle KA, Eşitlik 7’de verildiği gibi hesaplanabilir. Bu eşitlikte  $a_i$  ve  $b_i$ ;  $i$ . üçgenin 60 derecelik açısına komşu olan kenarları ifade etmektedir. Ayırıt uzunluğu 1 olan düzgün altıgenin alanı 2.59807 olduğundan ve PAM değerinin 0-1 arasına normalize edilmesinden dolayı şekildeki kırmızı alan Eşitlik 8’de verildiği gibi 2.59807 değerine bölünmüştür.

$$KA = \frac{\sqrt{3}}{4} \sum_{i=1}^6 a_i \cdot b_i \quad (7)$$

$$PAM = \frac{KA}{2.59807} \quad (8)$$



Şekil 2. PAM’ın hesaplanması.

### 3. Bulgular

Bu çalışmada PAM’ın sık kullanılan altı metriği birlikte görselleştirip bir de bunların oluşturduğu poligon alanını metrik olarak hesaplaması özelliği bu metriğin düzensiz veri setlerinde sınıflandırıcı performanslarının değerlendirilmesinde etkin olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Bunun için yapay ve gerçek düzenli ve düzensiz veri setleri kullanılmıştır. Yapay veri setleri için öznelilikler Matlab ortamında üretilirken, gerçek veri seti için öznelilikler (Aydemir, 2017) çalışmasında önerilen gama bandı güçleri kullanılmıştır. Bu öznelilikler literatürde sıklıkla kullanılan *k*-en yakın komşuluk (*k*-EYK) (Mahami ve ark., 2021), destek vektör makineleri (DVM) (Sadiq ve ark., 2020), Bayes (Al-Salman ve ark., 2022) ve karar ağacı (KA) (Yuvaraj ve ark., 2021) algoritmaları ile sınıflandırılmıştır. Yapay ve gerçek veri setlerine ait klasik metrik sonuçları Çizelge 4, Çizelge 5, Çizelge 6 ve Çizelge 7’de verilmiştir.

Çizelge 4. Yapay veri seti 1’e ait klasik metrik sonuçları

Sınıflandırıcı	SD	D	Ö	EAKA	Jİ	F
<i>k</i> -EYK	0.89	0.89	0.91	0.89	0.80	0.89
DVM	0.90	0.89	0.91	0.90	0.81	0.90
Bayes	0.90	0.90	0.90	0.90	0.82	0.90
KA	0.85	0.87	0.84	0.85	0.75	0.86

Klasik metrik sonuçlarına bakıldığına hangi sınıflandırıcının diğerine göre üstün olduğuna karar verebilmek için tüm metrikler birbiri ile kıyaslanmalıdır. Ancak, görüldüğü gibi bir metrik bir sınıflandırıcı da daha yüksek olabilirken, diğer metrik bakımından düşük kalabilmektedir. Örneğin Çizelge 4’te *SD* metriği açısından DVM ve Bayes en yüksek sonuca sahipken, *Ö* metriği bakımından *k*-EYK ve DVM en yüksek sonuca sahiptir.

Çizelge 5. Yapay veri seti 2’ye ait klasik metrik sonuçları

Sınıflandırıcı	SD	D	Ö	EAKA	Jİ	F
<i>k</i> -EYK	0.91	0.90	0.92	0.91	0.87	0.93
DVM	0.90	0.92	0.87	0.90	0.86	0.93
Bayes	0.9	0.91	0.91	0.91	0.87	0.93
KA	0.85	0.89	0.78	0.83	0.80	0.89

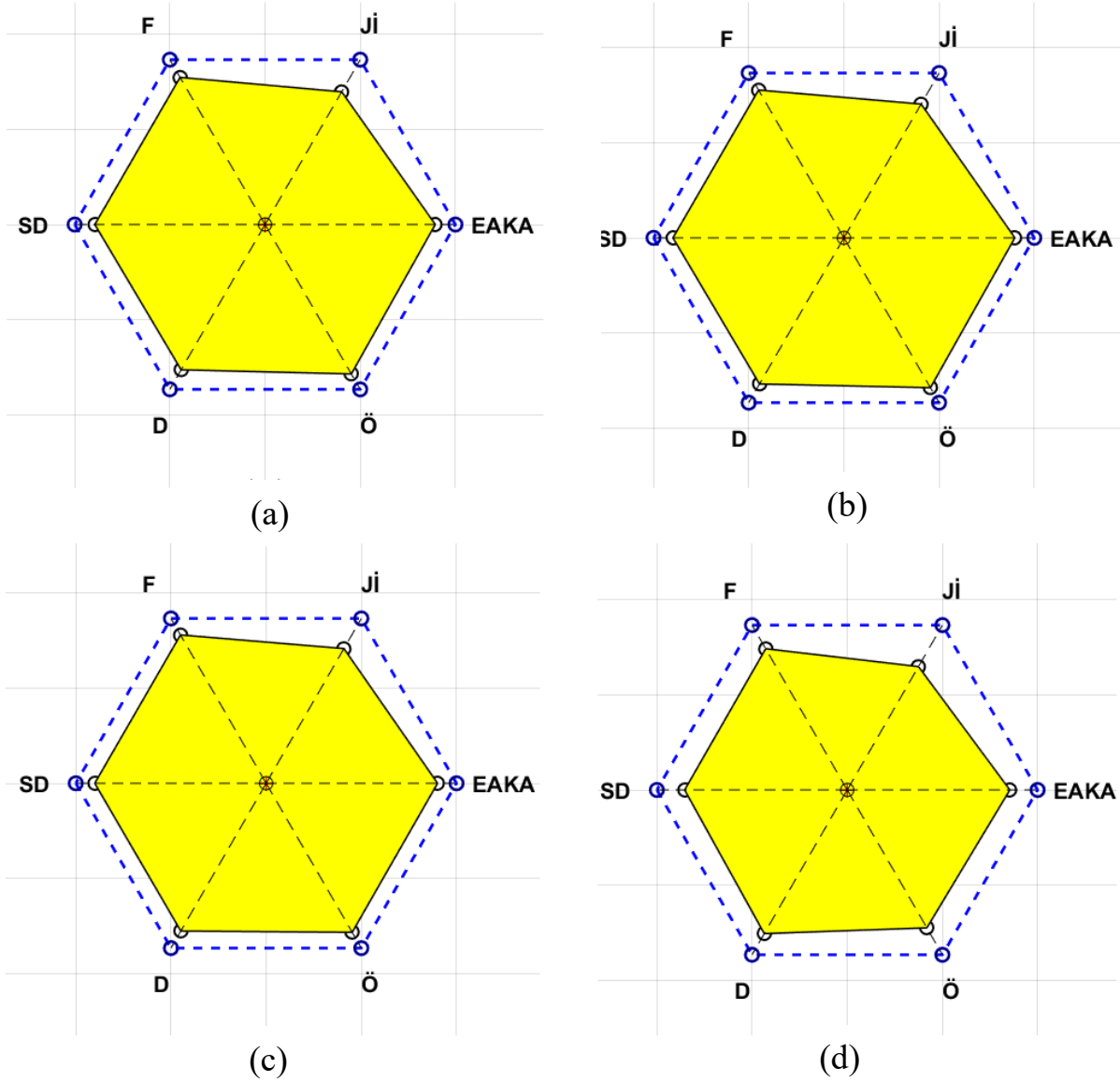
Benzer biçimde Çizelge 5’te *SD* bakımından en yüksek performans 0.91 ile *k*-EYK için elde edilmişken, *D* bakımından en yüksek performans 0.92 ile DVM için, *Jİ* bakımından 0.87 ile *k*-EYK ve Bayes en yüksek performansı sağlamıştır. Benzer durumlar diğer klasik metrik sonuçlarına ait diğer tablolarda da görülmektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi, her bir klasik metrik farklı bilgiler sağlıyor olsa da sınıflandırıcı karşılaştırmasında ve en başarılı sınıflandırıcıyı belirlemede zorluklara neden olmaktadır.

Çizelge 6. Gerçek veri seti 1’e ait klasik metrik sonuçları

Sınıflandırıcı	SD	D	Ö	EAKA	Jİ	F
<i>k</i> -EYK	0.93	0.95	0.90	0.93	0.86	0.93
DVM	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Bayes	0.70	0.40	1.00	0.70	0.40	0.57
KA	0.63	0.50	0.75	0.63	0.40	0.57

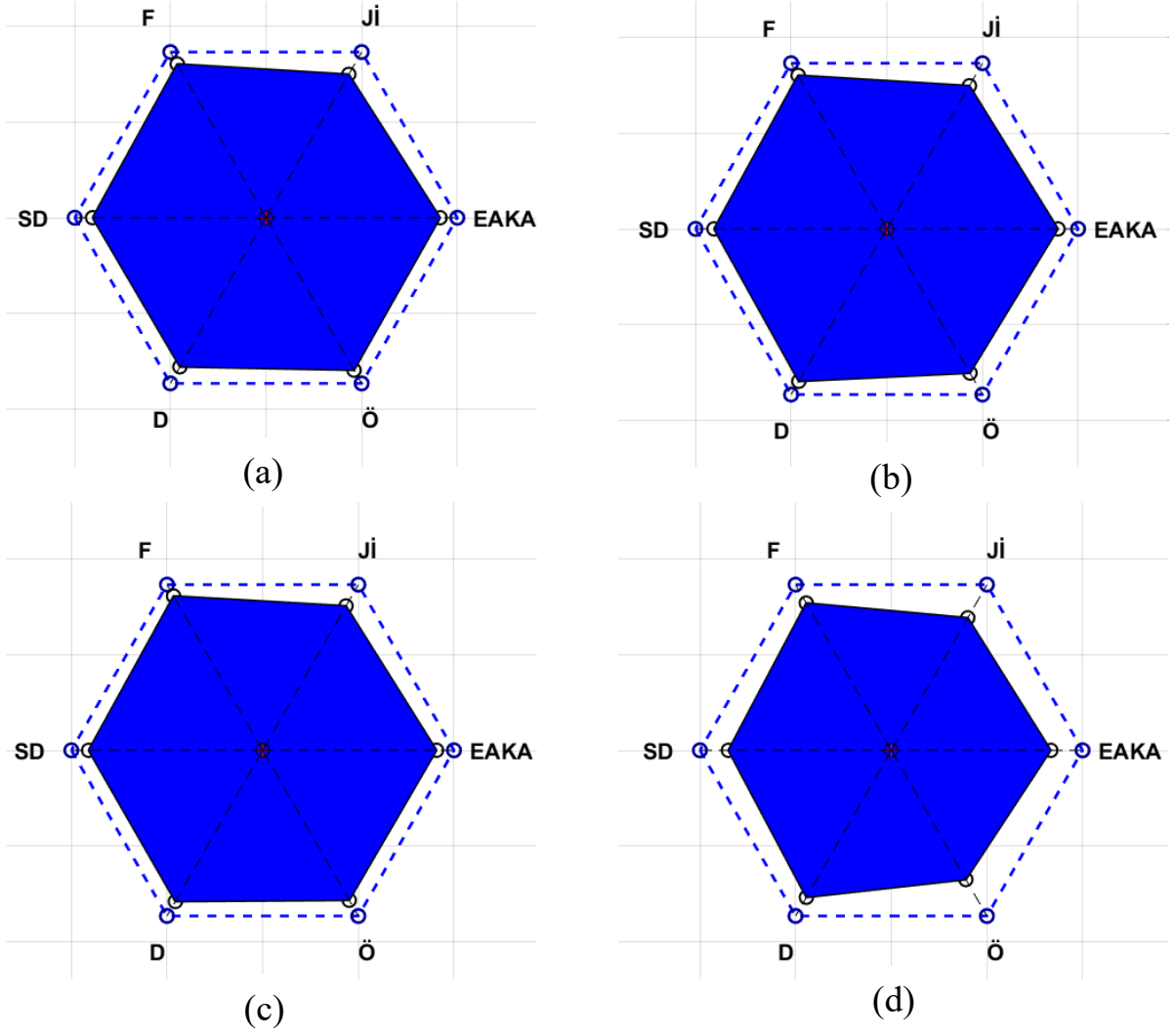
Çizelge 7. Gerçek veri seti 2’ye ait klasik metrik sonuçları

Sınıflandırıcı	SD	D	Ö	EAKA	Jİ	F
<i>k</i> -EYK	0.85	0.93	0.67	0.80	0.82	0.90
DVM	0.81	0.90	0.58	0.74	0.77	0.87
Bayes	0.59	0.52	0.75	0.63	0.47	0.64
KA	0.63	0.66	0.58	0.62	0.56	0.72



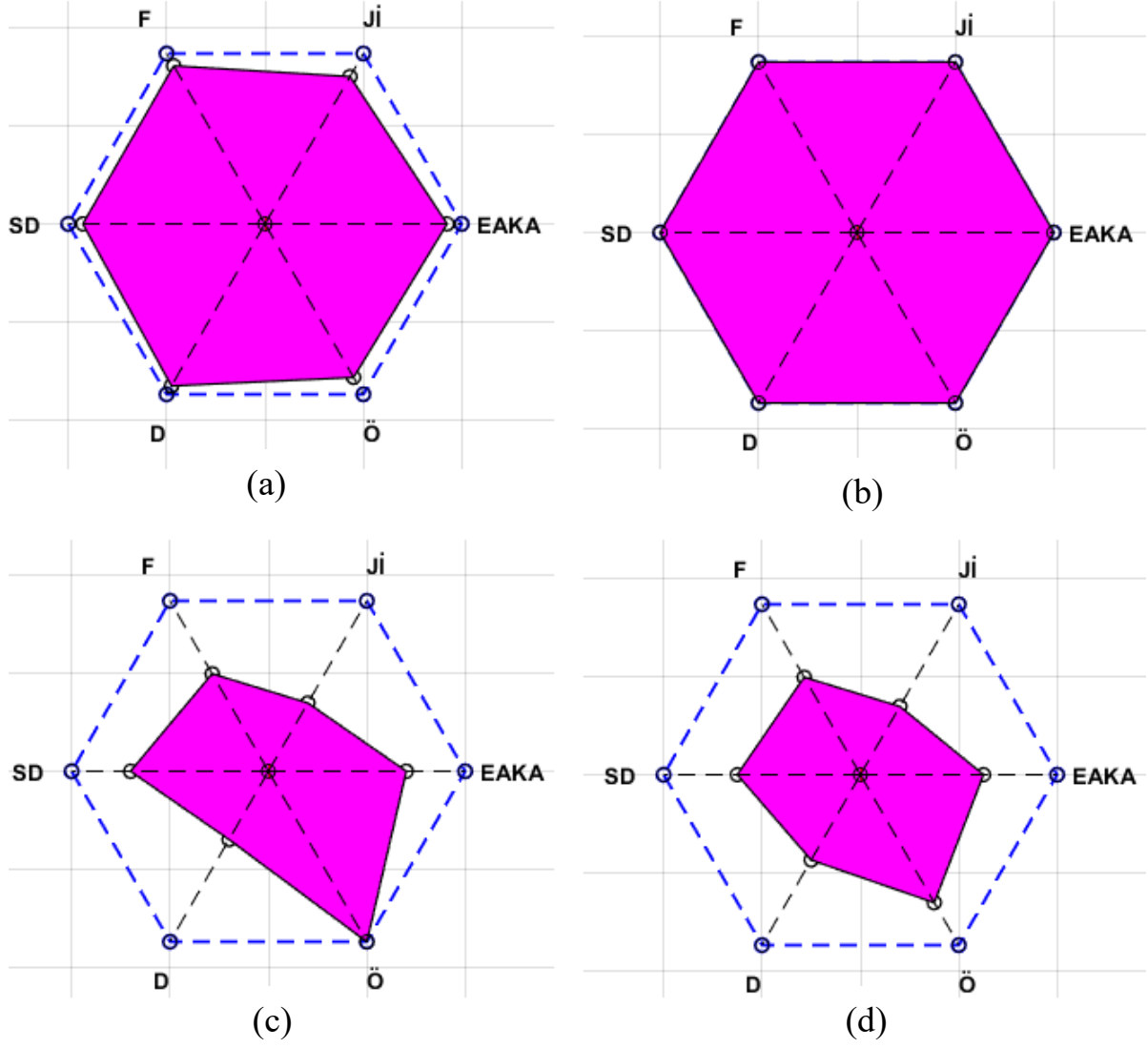
Şekil 3. Yapay veri seti 1'e ait PAM grafiği sonuçları, a) k-EYK, b) DVM, c) Bayes, d) KA.

Bunlara karşılık düzensiz veri setleri için sınıflandırıcı karşılaştırması için önerilen PAM'a ait sonuçlar ise Çizelge 8'de ve Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Özellikle bu şekiller bir sınıflandırıcının hangi klasik metrik açısından güçlü ve zayıf olduğunu hızlı bir şekilde görselleştirirken, bu metriklerin oluşturduğu poligonun alanı da sınıflandırıcının genel başarısını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Örneğin Şekil 3'te Ji'nin diğer metriklerle göre daha düşük başarıya olduğu, Şekil 5-c'de ise Ö bakımından en yüksek başarıya sahip olduğu hızlıca görülebilmektedir.



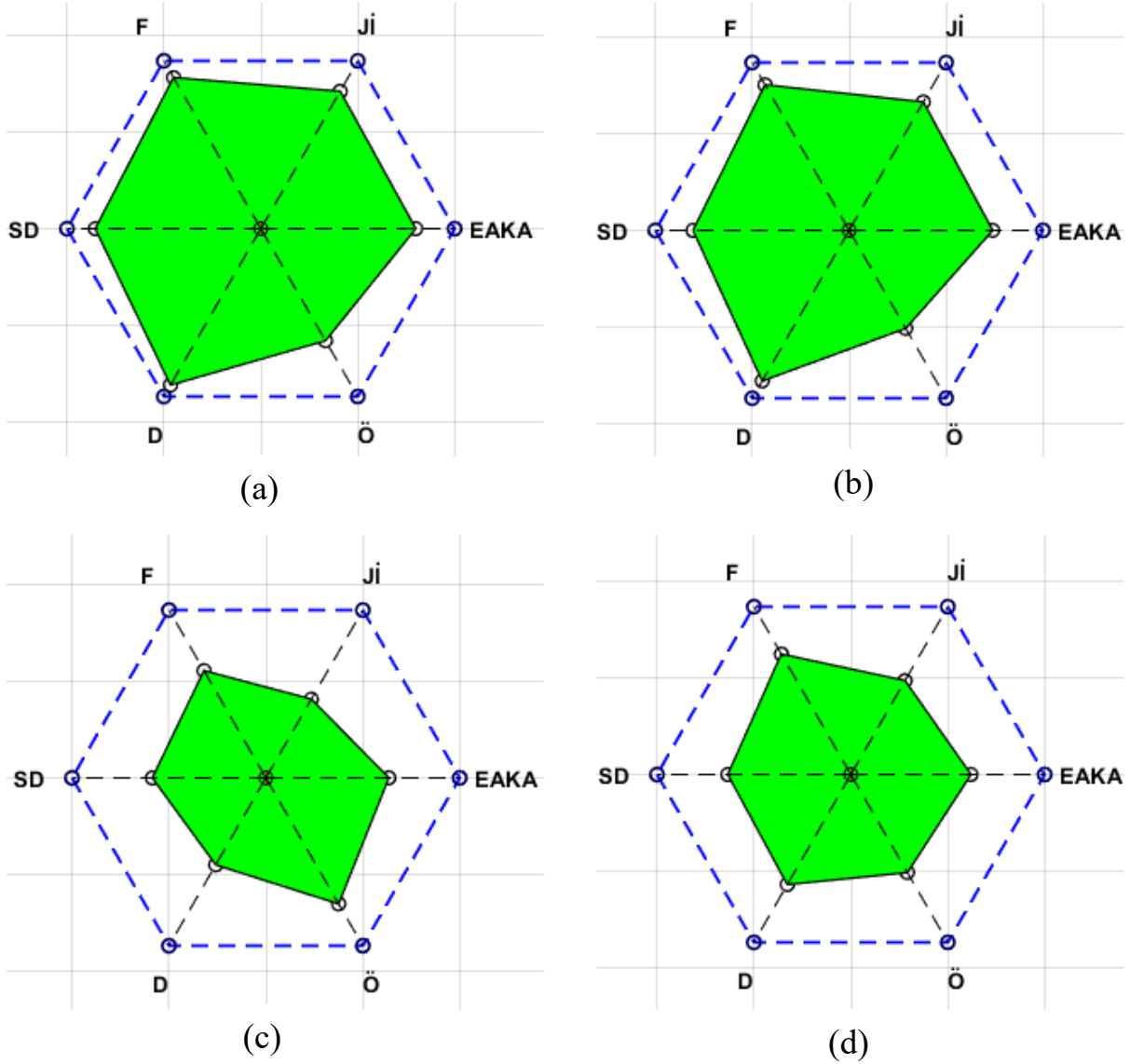
Şekil 4. Yapay veri seti 2'ye ait PAM grafiği sonuçları, a) k-EYK, b) DVM, c) Bayes, d) KA.

Düzensiz veri setlerinin sınıflandırıcı değerlendirilmesinde özellikle SD metriğinin tek başına yeterli anlam taşımadığı daha önce ifade edilmişti. Bu durum Şekil 4-d'de ve Şekil 6-a'da net olarak görülmektedir. Bu şekillerde SD yüksek performans sağlamış gibi görünse de aslında bu ilgili sınıflandırıcının Ö bakımından düşük performansta kaldığı görülmektedir.



Şekil 5. Gerçek veri seti 1'e ait PAM grafiği sonuçları, a)  $k$ -EYK, b) DVM, c) Bayes, d) KA.

Sınıflandırıcı karşılaştırmasında ise Çizelge 8'e bakıldığında yapay veri seti 1 için DVM ve Bayes'in, yapay veri seti 2 için  $k$ -EYK ve Bayes'in, gerçek veri seti 1 için  $k$ -EYK ve DVM'nin ve gerçek veri seti 2 için ise sadece  $k$ -EYK'nın en iyi performansa sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6. Gerçek veri seti 2'ye ait PAM grafiği sonuçları, a)  $k$ -EYK, b) DVM, c) Bayes, d) KA.

Çizelge 8. Tüm veri setleri için PAM sonuçları

Sınıflandırıcı	Yapay veri seti 1	Yapay veri seti 2	Gerçek veri seti 1	Gerçek veri seti 2
$k$ -EYK	0.77	0.82	0.89	0.75
DVM	0.78	0.80	1.00	0.74
Bayes	0.78	0.82	0.62	0.50
KA	0.70	0.71	0.64	0.69

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada sınıflandırıcıların birbirleriyle ve kendi içinde klasik metrikler bakımından kolayca karşılaştırılmasına imkân veren PAM'ın düzensiz veri setlerinde kullanılabileceği gösterilmiştir. PAM sunduğu görsel ile hem SD, Ö, D, EAKA, Jİ ve F klasik metriklerinin değerlerini sunmakta hem de bu metriklerin oluşturduğu poligonun alanı ile sınıflandırıcının genel performansını ortaya koymaktadır. Böylece klasik metriklerin oluşturduğu büyük tablolar ve sınıflandırıcı



karşılaştırmasındaki zorluklar da ortada kalkmaktadır. PAM'a alternatif olarak aritmetik ortalama, geometrik ortalama veya harmonik ortalama gibi yöntemlerde kullanılabilir ancak bu yöntemler bazı özel durumlar için yanıltıcı sonuçlar üretebilir. Örneğin, geometrik ortalama da herhangi bir çarpan sıfır değerine sahip olursa sonuç da sıfır olur ki bu istenilen bir performans değerlendirme sonucu olmayacaktır. Benzer durum harmonik ortalama da ise tanımsız durum ortaya çıkarır ve ortalama hesaplanamaz. Aritmetik ortalama ise bir veri dizi içerisinde aşırı küçük ya da aşırı büyük değerler var ise aritmetik ortalama o aşırı değere yaklaşma gösterir ki bu da sınıflandırıcı performansını ölçmede yanıltıcı bir durum ortaya koyar. Bunlar yerine klasik metriklerin durumunu bir altıgen üzerinde radar çizimi gibi görselleştirerek özel durumlar (modelin tüm örnekleri tek bir sınıfa atması, hiç doğru sınıflandırma yapılamaması vb.) da dahil olmak üzere tüm durumlar hakkında bilgi sağlanması bakımından PAM önemli bir avantaj sağlamaktadır.

## Kaynakça

- Al-Garadi, M. A., Hussain, M. R., Khan, N., Murtaza, G., Nweke, H. F., Ali, I., Mujtaba, G., Chiroma, H., Khattak, H. A., & Gani, A. (2019). Predicting cyberbullying on social media in the big data era using machine learning algorithms: Review of literature and open challenges. *IEEE Access*, 7, 70701-70718. doi: 10.1109/ACCESS.2019.2918354
- Al-Salman, W., Li, Y., Wen, P., Miften, F. S., Oudah, A. Y., & Al Ghayab, H. R. (2022). Extracting epileptic features in EEGs using a dual-tree complex wavelet transform coupled with a classification algorithm. *Brain Research*, 147777. doi: 10.1016/j.brainres.2022.147777
- Alsheikh, M. A., Lin, S., Niyato, D., & Tan, H. P. (2014). Machine learning in wireless sensor networks: Algorithms, strategies, and applications. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 16(4), 1996-2018. doi: 10.1109/COMST.2014.2320099
- Aydemir, O. (2021). A new performance evaluation metric for classifiers: polygon area metric. *Journal of Classification*, 38(1), 16-26. doi: 10.1007/s00357-020-09362-5
- Aydemir, O. (2017). Olfactory recognition based on EEG gamma-band activity. *Neural Computation*, 29(6), 1667-1680. doi: 10.1162/NECO\_a\_00966
- Fawcett, T. (2006). An introduction to ROC analysis. *Pattern Recognition Letters*, 27(8), 861-874. doi: 10.1016/j.patrec.2005.10.010
- Huang, B., Zhu, Y., Wang, Z., & Fang, Z. (2021). Imbalanced data classification algorithm based on clustering and SVM. *Journal of Circuits, Systems and Computers*, 30(2), 2150036. doi: 10.1142/S0218126621500365
- Hossin, M., & Sulaiman, M. N. (2015). A review on evaluation metrics for data classification evaluations. *International Journal of Data Mining & Knowledge Management Process*, 5(2), 1. doi: 10.5121/ijdkp.2015.5201
- Kroupi, E., Yazdani, A., Vesin, J. M., & Ebrahimi, T. (2014). EEG correlates of pleasant and unpleasant odor perception. *ACM Transactions on Multimedia Computing, Communications, and Applications*, 11(1), 1-17. doi: 10.1145/2637287
- Liu, H., Li, J., Cao, H., Xie, X., & Wang, Y. (2022). Prediction modeling of geogenic iodine contaminated groundwater throughout China. *Journal of Environmental Management*, 303, 114249. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114249
- Liu, Y., Zhou, Y., Wen, S., & Tang, C. (2014). A strategy on selecting performance metrics for classifier evaluation. *International Journal of Mobile Computing and Multimedia Communications*, 6(4), 20-35. doi: 10.4018/IJMCMC.2014100102
- Mahami, A., Rahmoune, C., Bettahar, T., & Benazzouz, D. (2021). Induction motor condition monitoring using infrared thermography imaging and ensemble learning techniques. *Advances in Mechanical Engineering*, 13(11). doi: 10.1177/16878140211060956
- MATLAB. (2018). MathWorks web sayfası: [www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/74136-polygon-area-metric-for-classifier-evaluation](http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/74136-polygon-area-metric-for-classifier-evaluation)
- Militello, C., Ranieri, A., Rundo, L., D'Angelo, I., Marinozzi, F., Bartolotta, T. V., ... & Russo, G. (2022). On unsupervised methods for medical image segmentation: investigating classic approaches in breast cancer DCE-MRI. *Applied Sciences*, 12(1), 162. doi:10.3390/app12010162

- Mun, J., Jang, W. D., Sung, D. J., & Kim, C. S. (2017, September). *Comparison of objective functions in CNN-based prostate magnetic resonance image segmentation*. IEEE International Conference on Image Processing (ICIP), 3859-3863. doi: 10.1109/ICIP.2017.8297005
- Rodríguez-de-Vera, J. M., Bernabé, G., García, J. M., Saura, D., & González-Carrillo, J. (2022). Left ventricular non-compaction cardiomyopathy automatic diagnosis using a deep learning approach. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 214. doi:10.1016/j.cmpb.2021.106548
- Roy, A., Singh, B. K., Banchhor, S. K., & Verma, K. (2022). Segmentation of malignant tumours in mammogram images: A hybrid approach using convolutional neural networks and connected component analysis. *Expert Systems*, 39(1). doi: 10.1111/exsy.12826
- Sadiq, M. T., Yu, X., Yuan, Z., & Aziz, M. Z. (2020). Identification of motor and mental imagery EEG in two and multiclass subject-dependent tasks using successive decomposition index. *Sensors*, 20(18). doi: 10.3390/s20185283
- Shia, W. C., & Chen, D. R. (2021). Classification of malignant tumors in breast ultrasound using a pretrained deep residual network model and support vector machine. *Computerized Medical Imaging and Graphics*, 87. doi: 10.1016/j.compmedimag.2020.101829
- Vuttipittayamongkol, P., Elyan, E., & Petrovski, A. (2021). On the class overlap problem in imbalanced data classification. *Knowledge-Based Systems*, 212. doi: /10.1016/j.knosys.2020.106631
- Yeung, H. W. F., Zhou, M., Chung, Y. Y., Moule, G., Thompson, W., Ouyang, W., Cai, W., & Bennamoun, M. (2022). Deep-learning-based solution for data deficient satellite image segmentation. *Expert Systems with Applications*, 191. doi: 10.1016/j.eswa.2021.116210
- Yin, L., Lin, X., Liu, J., Li, N., He, X., Zhang, M., 2021. Investigation on Nutrition Status and Clinical Outcome of Common Cancers (INSCOC) Group. Classification tree-based machine learning to visualize and validate a decision tool for identifying malnutrition in cancer patients. *Journal of Parenteral and Enteral Nutrition*, 45(8), 1736-1748. doi: 10.1002/jpen.2070
- Yuvaraj, N., Chang, V., Gobinathan, B., Pinagapani, A., Kannan, S., Dhiman, G., & Rajan, A. R. (2021). Automatic detection of cyberbullying using multi-feature based artificial intelligence with deep decision tree classification. *Computers & Electrical Engineering*, 92, 107186. doi: 10.1016/j.compeleceng.2021.107186



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Koçköprü Barajının Ornitofaunası (Erciş / Van)<sup>#</sup>

Gökhan GÖK<sup>\*1</sup>, Özdemir ADİZEL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Hakkâri Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Hakkâri, Türkiye

<sup>2</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Van, Türkiye

Gökhan GÖK, ORCID No: 0000-0001-8956-9436, Özdemir ADİZEL, ORCID No: 0000-0002-0432-0277

\*Sorumlu yazar e-posta: gokhangok@hakkari.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 03.11.2021

Kabul: 10.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1018717

#### Anahtar Kelimeler

Avifauna,  
Koçköprü Barajı,  
Ornitofauna,  
Tür,  
Van

**Öz:** Bu araştırmanın amacı Koçköprü Barajı'nda görülen kuş türlerinin varlığını ortaya koymaktır. 2018 Mart ve 2019 Haziran ayları arasında yapılan saha çalışmaları neticesinde 18 takımdan 43 familya içerisinde yer alan 141 kuş türü belirlenmiştir. IUCN ölçütlerine göre bölgede yaşadığı tespit edilen kuş türlerinin statüleri; 1 tür tehlike altında (Endangered), 3 tür yakında nesli tehlikeye girebilecek (Near Threatened), 2 tür hassas (Vulnerable), 133 tür düşük riskli (Least Concern) ve 2 tür ise kapsama dahil edilmemiştir. BERN sözleşmesine göre 95 tür Ek liste II içinde, 38 tür Ek liste III içinde ve 8 tür ise kapsam dışıdır. Biyolojik materyallerin uluslararası ticaret kurallarını belirleyen CITES'e göre belirlenen türlerin 16'sı Ek liste II içinde yer alırken, geriye kalan 125 tür listede yer almamaktadır. Koçköprü Barajı'nda görülen kuş türlerinin alan kullanım durumlarına bakıldığında ise: 7 türün Kış Ziyaretçisi, 28 türün Transit göçer, 42 türün Yerli ve 64 türün ise Yaz Ziyaretçisi olduğu görüldü. Yerli ve Yaz Ziyaretçi türlerinden 94'ü Koçköprü Barajı ve etrafında üreyebilmektedir. Bunlar incelenen türlerin %66'sını kapsamaktadır. Bu sonuç Koçköprü Barajı Gölü ve çevresinin kuş türlerinin üremesi bakımından önemini ortaya koymaktadır.

### Ornithofauna of Koçköprü Dam (Erciş / Van)

#### Article Info

Received: 03.11.2021

Accepted: 10.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1018717

#### Keywords

Avifauna,  
Koçköprü dam,  
Ornithofauna,  
Species,  
Van

**Abstract:** The aim of this investigation was to research existence of bird species in the Koçköprü Dam. A total of 141 species of birds, belonging to 43 families and 18 orders, were identified between March 2018 and June 2019. According to the IUCN standards, the following was the conservation status of the identified bird species: Only one Endangered, three Near Threatened, two Vulnerable, 133 Least Concern and two species are not included in the scope. According to the BERN contract, 95 species were classified in Appendix II and 38 in Appendix III, while eight species were excluded. According to CITES, which governs the laws regulating the trade in biological materials, 16 of the identified species were included in Appendix II, while the rest 125 were not listed. Considering the field use cases, there were 7 species of Winter Visitors, 28 species of Passage Migrants, 42 species of Resident, and 64 species of Migrants. 94 of resident and migrant species are reproduce in and around the Koçköprü Dam. These account for 66% of identified species. This result demonstrates the importance of the Koçköprü Dam and the surrounding area for bird species reproduction.

<sup>#</sup> Bu makale, birinci yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

## 1. Giriş

Kuşlar renk çeşitliliği ve güzel sesleriyle insanların dikkatini çekmiştir. Diğer canlılara göre daha kolay gözlenebildikleri için insanlık tarihinin başlangıcından beri sürekli incelenmişlerdir (Kızıroğlu, 2015a). Türkiye, kuş çeşitliliği bakımından oldukça zengin bir ülkedir (Kızıroğlu, 2009; Anonim, 2016). Bunun sebepleri arasında; Paleartik Bölge içerisinde sahip olduğu coğrafik konumu ile Avrupa, Asya ve Afrika kıtaları arasındaki kuş göç yolları üzerinde önemli bir geçiş noktası olması sayılabilir. Bunun yanı sıra, üç tarafı denizlerle çevrili olup, farklı iklim koşullarına ve değişik habitatlara sahip olması da gösterilebilir (Durmuş & Adızel, 2011).

Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü tarafından bugüne kadar yapılan çalışmalar neticesinde; Türkiye'de 93 önemli kabul edilen sulak alan vardır. Bunlardan 14'ü Ramsar Alanı, 59'u Ulusal Öne Hız Sulak Alan ve 20'si yerel öneme sahip sulak alandır (Anonim, 2021). Sulak alanlar başta kuşlar olmak üzere birçok canlının beslenmesi, barınması, korunması ve üremesi açısından büyük öneme sahiptirler (Adızel & Durmuş, 2009). Van Gölü Havzası yaklaşık olarak Türkiye'deki sulak alanların 1/5'ine (418.560 hektar) sahiptir (Aslan ve ark., 2009).

Van Gölü Havzası'nda sulak alanlara ve ornitolojik varlığa yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar havzanın avifaunistik açıdan ne kadar önemli olduğunu ortaya çıkarmıştır (Adızel ve ark., 2017a, 2017b ve 2018; Azizoğlu & Adızel, 2017a ve 2017b; Durmuş ve ark., 2018).

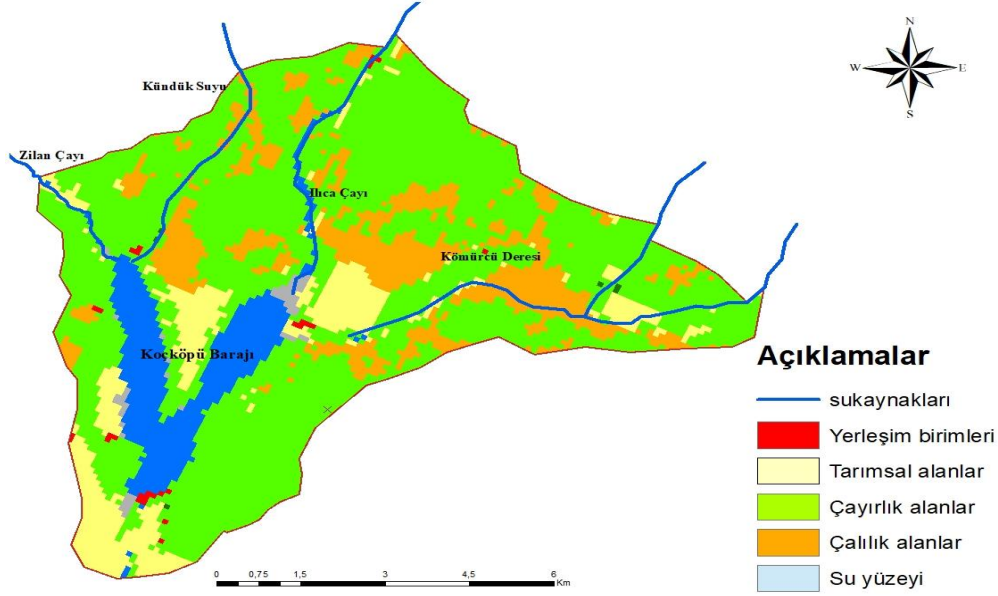
Kuş türlerini ve yaşam alanlarını belirlemek, yaşam alanlarıyla ilişkilendirmek ve buna bağlı olarak sürdürülebilir koruma stratejileri geliştirmek önemlidir. Bundan dolayı, Türkiye barındırdığı sulak alan potansiyeli ve kuş türleri açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle Van Gölü Havzası'nda yer alan Koçköprü Baraj Gölü'nün araştırılması ve ornitolojik potansiyelinin belirlenmesi önemli bulunmuştur.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmanın materyali; Koçköprü Baraj Gölü ve etrafında bulunan kuş türleridir. Göl ve çevresinde yaşayan kuş türleri, mevsimsel hareketleri ve kırmızı listelerdeki yerleri tespit edilmeye çalışıldı. Ayrıca kuşları ve habitatlarını olumsuz yönde etkileyen faktörlerin belirlenmesi, çözüm önerilerinin ortaya konması da çalışmanın bir diğer hedefi olarak planlanmıştır.

Arazi çalışmaları 2018 Mart ayında başladı ve 2019 Haziran ayında bitirildi. Bu süreçte ayda iki sefer olmak üzere arazi çalışması yapıldı. Gözlem yapmaya kuşların ilk beslenme vakti olan gün ışığı ile başladı ve gecelik türlerin tespiti için karanlık çöktükten sonra da yaklaşık bir saat kadar arazide çalışıldı.

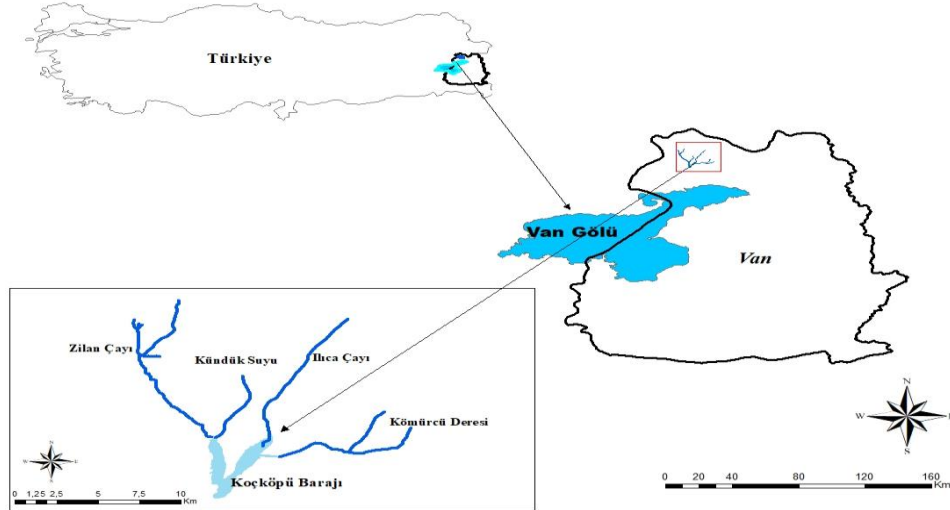
Alandaki kuşların tespitinde Dobinson'un (1976) "Kareler (Raster Kartlama)" yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla çalışma alanının 1/5000 ölçekli haritası grid karelerine bölünmüştür. Kızıroğlu (2015b) ile Svensson ve ark. (2009)'nın eserlerinden tür teşhislerinde faydalanılmıştır. Gözlemler daha çok hâkim noktadan optik aletler yardımı ile yapılmıştır. Arazi durumuna göre yer yer belli bir genişlik göz önüne alınarak transekt izleme de gerçekleştirilmiştir. Gözlenen bütün türler fotoğraflanmaya çalışılmıştır. Çalışmalarda; alanın 1/5000'lik dijital haritası, dürbün (10 x 25), teleskop, numarator, fotoğraf makinesi (50-500 mm lens) kullanılmıştır. Türlerin güncel Latince isimleri international ornithological committee (IOC), en sık kullanılan Türkçe (yerel) isimleri ise eBird ve Trakus veritabanları baz alınarak sunulmuştur (Anonim, 2022a, 2022b ve 2022c).



Şekil 1. Çalışma alanı habitat çeşitliliği.

## 2.1. Çalışma alanının genel özellikleri

Koçköprü Baraj Gölü, Van ilinin, Erciş ilçesinin kuzeyinde, 1750 m rakımda, Zilan Çayı üzerinde  $39^{\circ} 7' 19''$  Kuzey ile  $43^{\circ} 19' 30''$  Doğu koordinatlarında bulunmaktadır. Koçköprü Barajı 1992'de faaliyete geçmiştir Baraj, sulama, taşkın kontrolü ve enerji üretmek amacıyla yapılmıştır. Barajın gövde hacmi  $2.025.000 \text{ m}^3$ , akarsu yatağından yüksekliği 74.0 m.'dir. Baraj yaklaşık olarak 13.740 hektarlık alana sulama hizmeti vermektedir. Bununla birlikte 9 MW güç ile yıllık 44 GWh'lik enerji üretmektedir. Baraj gölünü Zilan Çayı, İlica Çayı, Kömürçü Deresi ve Kündüksuyu Çayı beslenmektedir. Baraj Gölü'nü besleyen bu dört akarsu, kuzeyde yer alan Aladağlardan kaynaklanmaktadır (Sarı & Akkuş, 2015).



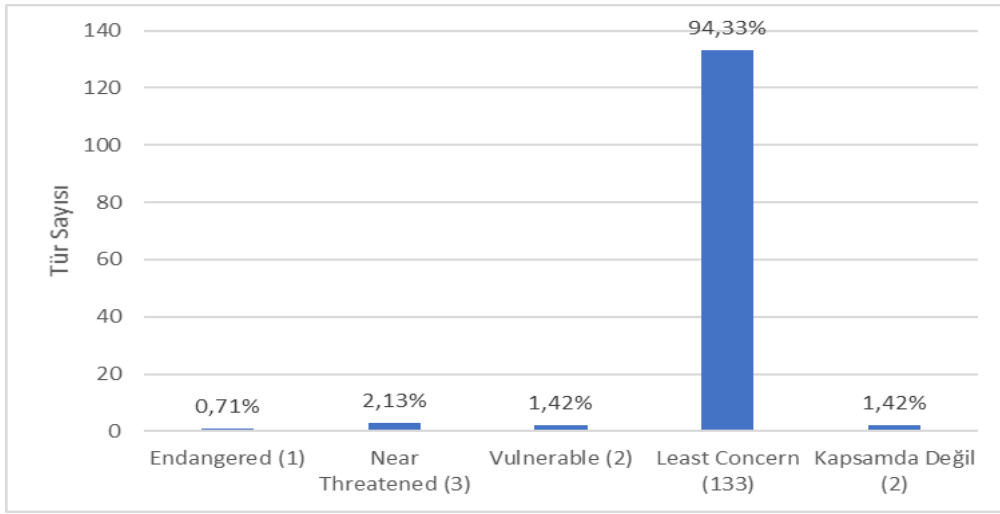
Şekil 2. Çalışma alanının konumu ve önemli su kaynakları.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Türkiye ornitofaunası üzerine yakın zamanda yapılan çalışmalara bakıldığında, Kiziroğlu (2008; 2009 ve 2015b), yaptığı araştırmalar sonucu Türkiye'nin sahip olduğu kuş türü sayısını rastlantısal türler ile birlikte 513 olarak ifade etmiştir. Türkiye'de ornitolojik çalışmaların artmasıyla

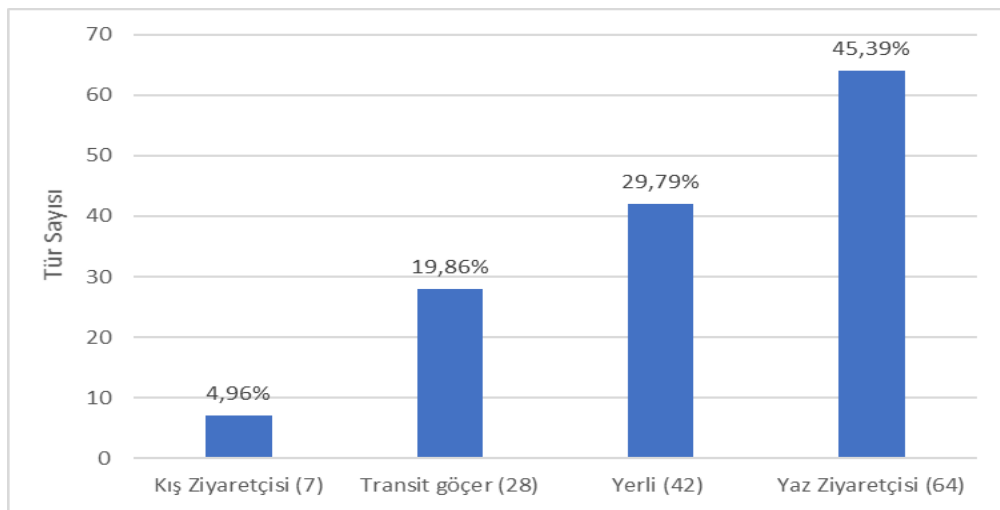
birlikle Van Gölü Havzasında da kuş türlerine ve sulak alanlara yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda Van ili kuş türü sayının 233 olduğu belirtilmiştir (Adızel ve ark., 2016; Adızel ve ark., 2017a, 2017b ve 2018; Azizoglu & Adızel, 2017a ve 2017b; Çelik & Durmuş, 2017). Koçköprü Barajı'nda kuş türlerinin tespiti çalışmasının neticesinde 18 takımında bulunan 43 familyaya ait 141 kuş türü tespit edildi. Yapılan çalışmada tespit edilen türlerin hemen hemen hepsinin bölgede yapılmış çalışmalar ile büyük oranda benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Çalışmada tespit edilen kuş türleri ulusal ve uluslararası değerlendirme statülerine göre ayrı ayrı değerlendirildi. IUCN kıyaslamasında 1 tür Tehlike altında (EN=Endangered) statüsündedir. Bu tür *Neophron percnopterus* (Küçük akbaba)'tur. Türün alan üzerinde beslenme uçuşu yaptığı gözlemlendi. İki türün hassas (VU=Vulnerable) statüsünde olduğu görüldü. Çalışma alanındaki türlerden 3'ü Tehlikeye yakın (NT=Near Threatened) statüsündedir. Bu türler *Haematopus ostralegus* (Poyraz kuşu), *Vanellus vanellus* (Kızkuşu), *Circus macrourus* (Bozkır delicesi) türleridir. Poyraz kuşu ve Kızkuşu yaz ziyaretçisi olup, bu türler bölgede üremektedir. IUCN kriterlerine göre Düşük Riskli (LC=Least Concern) statüsünde 133 tür yer almaktadır. Bu türler her ne kadar düşük risk taşısa da popülasyon durumları için gerekli özen gösterilmelidir (Şekil 3).



Şekil 3. Alandaki kuş türlerinin IUCN kriterlerine göre tür sayıları ve yüzdeleri oranları.

BERN kriterlerine göre 95 tür Ek liste II, 38 tür Ek liste III içinde ve 8 tür ise liste kapsamına girmemektedir. Biyolojik materyallerin uluslararası ticaret kurallarını belirleyen CITES'e göre tespit edilen türlerin 16'sı Ek liste II içinde yer alırken, geriye kalan 125 tür listenin kapsamı dışındadır.



Şekil 4. Alandaki kuş türlerinin bölge statülerine göre tür sayıları ve yüzdeleri oranları.

Bölgede bulunan kuş türlerinin alan kullanım durumları incelendiğinde 7 tür Kış Ziyaretçisi (KZ), 28 tür Transit (T), 42 tür Yerli (Y) ve 64 türün ise Yaz Ziyaretçisi (YZ) olduğu görülmüştür (Şekil 4). Yerli ve Yaz Ziyaretçisi türleri çalışma bölgesinde veya etrafında üreyen türlerdir. Bu durumda 94 türün Koçköprü Barajı ve çevresinde ürediği söylenebilir. Bu rakam tespit edilen türlerin %66'sını teşkil etmektedir. Bu sonuç Koçköprü Baraj Gölü'nün kuş türlerinin üreyebilmesi açısından önemini kesinlikle ortaya koymaktadır.

Çizelge 1. Koçköprü Barajı tür listesi

TÜR ADI		IUCN	BERN	CITES	ÜREME DURUMU	BÖLGEDEKİ STATÜSÜ
LATİNCE	TÜRKÇE					
<b>Podicipediformes</b>						
<b>Podicipedidae</b>						
<i>Tachybaptus ruficollis</i>	Küçük batağan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	Y
<i>Podiceps cristatus</i>	Bahri	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Pelecaniformes</b>						
<b>Ardeidae</b>						
<i>Nycticorax nycticorax</i>	Gece balıkçılı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Ardeola ralloides</i>	Alaca balıkçıl	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	YZ
<i>Bubulcus ibis</i>	Sığır balıkçılı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	YZ
<i>Egretta garzetta</i>	Küçük akbalıkçıl	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Ardea alba</i>	Büyük akbalıkçıl	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Ardea cinerea</i>	Gri balıkçıl	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Ardea purpurea</i>	Erguvani balıkçıl	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	YZ
<b>Suliformes</b>						
<b>Phalacrocoracidae</b>						
<i>Phalacrocorax carbo</i>	Karabatak	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	YZ
<b>Threskiornithidae</b>						
<i>Platalea leucorodia</i>	Kaşıkçı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	YZ
<b>Ciconiiformes</b>						
<b>Ciconiidae</b>						
<i>Ciconia ciconia</i>	Leylek	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	YZ
<b>Anseriformes</b>						
<b>Anatidae</b>						
<i>Tadorna ferruginea</i>	Angıt	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	Y
<i>Mareca penelope</i>	Fiyu	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Anas crecca</i>	Çamurcun	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	KZ

Çizelge 1. Koçköprü Barajı tür listesi (devamı)

TÜR ADI		IUCN	BERN	CITES	ÜREME DURUMU	BÖLGEDEKİ STATÜSÜ
LATİNCE	TÜRKÇE					
<i>Anas platyrhynchos</i>	Yeşilbaş	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Anas acuta</i>	Kılkuyruk	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Spatula querquedula</i>	Çıkrıkçın	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	KZ
<i>Spatula clypeata</i>	Kaşıkğaga	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	KZ
<i>Aythya ferina</i>	Elmabaş patka	VU	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	Y
<i>Aythya fuligula</i>	Tepeli patka	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<b>Falconiformes</b>						
<b>Accipitridae</b>						
<i>Pernis apivorus</i>	Arı şahini	LC	Ek II	Ek-II	Üreme Yok	T
<i>Milvus migrans</i>	Kara çaylak	LC	Ek II	Ek-II	Üreme Yok	Y
<i>Neophron percnopterus</i>	Küçük akbaba	EN	Ek II	Ek-II	Üreme Yok	YZ
<i>Circus aeruginosus</i>	Saz delicesi	LC	Ek II	Ek-II	Üreme Var	Y
<i>Circus macrourus</i>	Bozkır delicesi	NT	Ek II	Ek-II	Üreme Yok	T
<i>Circus pygargus</i>	Çayır delicesi	LC	Ek II	Ek-II	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Accipiter nisus</i>	Atmaca	LC	Ek II	Ek-II	Muhtemel Üreme Var	Y
<i>Buteo buteo</i>	Şahin	LC	Ek II	Ek-II	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Buteo rufinus</i>	Kızıl şahin	LC	Ek II	Ek-II	Üreme Var	Y
<i>Aquila chrysaetos</i>	Kaya kartalı	LC	Ek II	Ek-II	Muhtemel Üreme Var	Y
<i>Pandion haliaetus</i>	Balık kartalı	LC	Ek II	Ek-II	Üreme Yok	T
<b>Falconidae</b>						
<i>Falco naumanni</i>	Küçük kerkenez	LC	Ek II	Ek-II	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Falco tinnunculus</i>	Kerkenez	LC	Ek II	Ek-II	Üreme Var	Y
<i>Falco subbuteo</i>	Delicedoğan	LC	Ek II	Ek-II	Muhtemel Üreme Var	YZ
<b>Galliformes</b>						
<b>Phasianidae</b>						
<i>Alectoris chukar</i>	Kınalı keklik	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Perdix perdix</i>	Çil keklik	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	Y
<b>Gruiformes</b>						
<b>Rallidae</b>						
<i>Rallus aquaticus</i>	Su kılavuzu	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Porzana porzana</i>	Benekli suyelvesi	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T



Çizelge 1. Koçköprü Barajı tür listesi (devamı)

TÜR ADI		IUCN	BERN	CITES	ÜREME DURUMU	BÖLGEDEKİ STATÜSÜ
LATİNCE	TÜRKÇE					
<i>Gallinula chloropus</i>	Saz tavuğu	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Fulica atra</i>	Sakarmeke	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Gruidae</b>						
<i>Grus grus</i>	Turna	LC	Ek II	Ek-II	Muhtemel Üreme Var	YZ
<b>Haematopodidae</b>						
<i>Haematopus ostralegus</i>	Poyraz kuşu	NT	Ek III	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<b>Recurvirostridae</b>						
<i>Himantopus himantopus</i>	Uzun bacak	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Recurvirostra avosetta</i>	Kılıçgaga	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Charadriidae</b>						
<i>Charadrius dubius</i>	Halkalı küçük cılıbit	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Vanellus vanellus</i>	Kız kuşu	NT	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Scolopacidae</b>						
<i>Calidris minuta</i>	Küçük kumkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Gallinago gallinago</i>	Su çulluğu	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Tringa totanus</i>	Kızılbacak	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Tringa glareola</i>	Orman düdükçünü	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Tringa nebularia</i>	Yeşilbacak	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Tringa ochropus</i>	Yeşil düdükçün	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Actitis hypoleucos</i>	Dere düdükçünü	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Laridae</b>						
<i>Chroicocephalus ridibundus</i>	Karabaş martı	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Chroicocephalus genei</i>	İncegagalı martı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Larus armenicus</i>	Van Gölü martısı	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Hydroprogne caspia</i>	Hazar sumrusu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Sterna hirundo</i>	Sumru	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Chlidonias leucopterus</i>	Akkanatlı sumru	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T

Çizelge 1. Koçköprü Barajı tür listesi (devamı)

LATİNCE	TÜR ADI TÜRKÇE	IUCN	BERN	CITES	ÜREME DURUMU	BÖLGEDEKİ STATÜSÜ
<b>Pteroclitiformes</b>						
<b>Pteroclitidae</b>						
<i>Pterocles orientalis</i>	Bağırtlak	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	Y
<b>Columbidae</b>						
<i>Columba livia</i>	Kaya güvercini	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Columba palumbus</i>	Tahtalı	LC	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Streptopelia turtur</i>	Üveyik	VU	Ek III	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Spilopelia senegalensis</i>	Küçük kumru	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Cuculiformes</b>						
<b>Cuculidae</b>						
<i>Cuculus canorus</i>	Guguk	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Strigiformes</b>						
<b>Strigidae</b>						
<i>Athene noctua</i>	Kukumav	LC	Ek II	Ek-II	Üreme Var	Y
<b>Caprimulgiformes</b>						
<b>Apodidae</b>						
<i>Apus apus</i>	Ebabil	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Coraciiformes</b>						
<b>Meropidae</b>						
<i>Merops apiaster</i>	Arıkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Coraciidae</b>						
<i>Coracias garrulus</i>	Gökkuzgun	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Bucerotiformes</b>						
<b>Upupidae</b>						
<i>Upupa epops</i>	İbibik	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Piciformes</b>						
<b>Picidae</b>						
<i>Jynx torquilla</i>	Boyunçeviren	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Dendrocopos syriacus</i>	Alaca ağaçkakan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Passeriformes</b>						
<b>Alaudidae</b>						
<i>Melanocorypha calandra</i>	Boğmaklı toygur	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Galerida cristata</i>	Tepeli toygur	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Lullula arborea</i>	Orman toyguru	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Alauda arvensis</i>	Tarlakuşu	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ

Çizelge 1. Koçköprü Barajı tür listesi (devamı)

LATİNCE	TÜR ADI TÜRKÇE	IUCN	BERN	CITES	ÜREME DURUMU	BÖLGEDEKİ STATÜSÜ
<i>Riparia riparia</i>	Kum kırlangıcı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Ptyonoprogne rupestris</i>	Kaya kırlangıcı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Hirundo rustica</i>	Kır kırlangıcı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Motacillidae</b>						
<i>Anthus campestris</i>	Kır incirkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Anthus trivialis</i>	Ağaç incirkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Anthus pratensis</i>	Çayır incirkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Anthus spinoletta</i>	Dağ incirkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Motacilla flava feldegg</i>	Maskeli sarı kuyruksallayan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Motacilla cinerea</i>	Dağ kuyruksallayanı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Motacilla alba</i>	Ak kuyruksallayan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Cinclidae</b>						
<i>Cinclus cinclus</i>	Derekuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Troglodytidae</b>						
<i>Troglodytes troglodytes</i>	Çitkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	KZ
<b>Muscicapidae</b>						
<i>Muscicapa striata</i>	Benekli sinekkapan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Ficedula albicollis</i>	Halkalı sinekkapan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Ficedula hypoleuca</i>	Kara sinekkapan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Erithacus rubecula</i>	Kızılgardan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	KZ
<i>Luscinia megarhynchos</i>	Bülbül	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Luscinia svecica</i>	Mavigerdan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Irania gutturalis</i>	Taş bülbülü	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Phoenicurus ochruros</i>	Kara kızılkuyruk	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Phoenicurus phoenicurus</i>	Kızılkuyruk	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Saxicola rubetra</i>	Çayır taşkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Saxicola torquatus</i>	Afrika taşkuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ

Çizelge 1. Koçköprü Barajı tür listesi (devamı)

TÜR ADI		IUCN	BERN	CITES	ÜREME DURUMU	BÖLGEDEKİ STATÜSÜ
LATİNCE	TÜRKÇE					
<i>Saxicola maurus</i>	Sibirya taşkuşu	Kapsamda Değil	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Oenanthe isabellina</i>	Boz kuyrukkakan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Oenanthe oenanthe</i>	Kuyrukkakan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Oenanthe hispanica</i>	Karakulaklı kuyrukkakan	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Turdidae</b>						
<i>Turdus merula</i>	Karatavuk	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Turdus viscivorus</i>	Ökse ardıcı	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<b>Scotocercidae</b>						
<i>Cettia cetti</i>	Kamış bülbülü	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Acrocephalidae</b>						
<i>Hippolais languida</i>	Dağ mukallidi	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<b>Sylviidae</b>						
<i>Curruca curruca</i>	Küçük akgerdanlı ötleğen	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Curruca communis</i>	Akgerdanlı ötleğen	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Phylloscopidae</b>						
<i>Phylloscopus collybita</i>	Çıvgın	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Phylloscopus trochilus</i>	Söğüt bülbülü	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<b>Regulidae</b>						
<i>Regulus regulus</i>	Çalikuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	Y
<b>Paridae</b>						
<i>Cyanistes caeruleus</i>	Mavi baştankara	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Parus major</i>	Büyük baştankara	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Sittidae</b>						
<i>Sitta tephronota</i>	Büyük kaya sıvacısı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Sitta neumayer</i>	Kaya sıvacısı	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Tichodroma muraria</i>	Duvar tırmaşık kuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	KZ
<b>Oriolidae</b>						
<i>Oriolus oriolus</i>	Sarıasma	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Laniidae</b>						
<i>Lanius collurio</i>	Kızıl sırtlı örümcek kuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ

Çizelge 1. Koçköprü Barajı tür listesi (devamı)

LATİNCE	TÜR ADI		IUCN	BERN	CITES	ÜREME DURUMU	BÖLGEDEKİ STATÜSÜ
		TÜRKÇE					
<i>Lanius minor</i>		Kara alınlı örümcek kuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<i>Lanius senator</i>		Kızıl başlı örümcek kuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	YZ
<b>Corvidae</b>							
<i>Garrulus glandarius</i>		Ala karga	LC	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Pica pica</i>		Saksağan	LC	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Coloeus monedula</i>		Küçük karga	LC	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Corvus frugilegus</i>		Ekin kargası	LC	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Corvus cornix</i>		Leş kargası	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Sturnidae</b>							
<i>Sturnus vulgaris</i>		Sığırcık	LC	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Pastor roseus</i>		Ala sığırcık	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	YZ
<b>Passeridae</b>							
<i>Passer domesticus</i>		Serçe	LC	Kapsamda Değil	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Passer montanus</i>		Ağaç serçesi	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Petronia petronia</i>		Kaya serçesi	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<b>Fringillidae</b>							
<i>Fringilla coelebs</i>		İspinoz	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Muhtemel Üreme Var	Y
<i>Fringilla montifringilla</i>		Dağ İspinozu	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Yok	KZ
<i>Chloris chloris</i>		Florya	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Carduelis carduelis</i>		Saka	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<i>Spinus spinus</i>		Karabaşlı iskete	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Yok	T
<i>Linaria cannabina</i>		Keten kuşu	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	Y
<b>Emberizidae</b>							
<i>Emberiza hortulana</i>		Kirazkuşu	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Emberiza melanocephala</i>		Karabaşlı çinte	LC	Ek II	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ
<i>Emberiza calandra</i>		Tarla çintesi	LC	Ek III	Kapsamda Değil	Üreme Var	YZ

#### 4. Sonuç

Koçköprü Baraj Gölü dört çayın birleşme noktasındadır. Yapay bir göl olmasına rağmen alanda 141 kuş türünün bulunması, akarsuların taşıdığı besin varlığına ve habitat uygunluğuna bağlanabilir. Baraj gölü yakın zamanda yapıldığı için kıyı, kumul ve sazlık habitatların miktarı oldukça azdır. Zamanla bu habitatların artacağı ve daha fazla canlının alanda barınabileceği tahmin edilmektedir. Göl çevresi ıslak çayırlar ve tarım alanları ile çevrilidir. Yer yer bodur çalı formu ağaçlar da mevcuttur. Habitat tipleri alandaki kuş türü kompozisyonunu şekillendirmektedir. Bu sonuçla alanda üreyen kuşlar daha çok tarım alanı ve ıslak çayırlarda üreyebilen türlerden oluşmaktadır (Şekil 1).

Çalışma sahası içinde tespit edilen kuş türlerinden %4.96'sı Kış Ziyaretçisi türleridir. Bu oranın düşüklüğü, alanda kış aylarında barınma olanaklarının zayıflaması ile açıklanabilir. Erken çöken kar besin kaynaklarını büyük oranda örter. Göl aynası tamamen donar. Bu nedenlerden dolayı alandaki kuşlar, bu dönemde çevredeki alternatif sahalara kayar. Göl çevresinde sazlık ve bataklık alanların azlığı alandaki Yerli türleri de etkilemektedir. Bu türlerin oranı %29.79'dur. İlkbaharda doğanın canlanması üreme ve barınma olanaklarını artırır. Bu durum Yaz Ziyaretçisi türlerin %45.39 oranına çıkmasına sebep olur. Alandaki Transit türlerin oranı ise %19.86'dır. Bu türlerin arasında düşük yoğunlukta Arı şahini, Bozkır delicesi ve Balık kartalı gibi yırtıcıların geçişi izlenmiştir. Kara çaylak bölgede Yerli bir türdür. Fakat alan üzerinden geçiş yapan bireylere de rastlanılmıştır.

Günümüzde canlıların yaşamını sürdürdüğü doğal alanlar artan bir ivme ile tehdit altına girmektedir. Bu nedenle doğal ekosistemlerin tespiti ve korunması son derece önem arz etmektedir. Bu bakış açısı ile Koçköprü Baraj Gölü ekosisteminin araştırılması ve değerlerinin ortaya çıkarılması önemlidir.

Çalışma alanında yaşayan kuşlara yönelik başlıca tehdit aşırı avcılık olarak belirlenmiştir. Kınalı keklik ve yaban ördekleri bu durumdan en fazla etkilenen kuşlardır. Alanda tespit edilen diğer tehdit unsurları erozyon, evcil hayvan baskısı, yuva tahribi, yumurta toplama, otlatma, insan baskısı, ambalaj atıkları ve vakitsiz tarım aktiviteleri olarak sıralanabilir. Alanın çevresinde yaşayan insanlarda çevre bilincinin geliştirilmesi için çaba sarf etmek sorunların etkisinin azalmasına katkı sağlayacaktır.

Koçköprü Baraj Gölü ve yakın çevresinde yaşayan kuş türleri IUCN kriterlerine göre değerlendirildiğinde %94.33'ü LC statüsündedir. Bu türler daha ziyade ötücü ve kıyı kuşlarından ibarettir. Türlerin %0.71'i EN, %2.13'ü NT, %1.42'si VU ve %1.42'si Kapsam Dışı olarak belirlenmiştir. Oranı düşük olan kuşlar daha ziyade yırtıcı ve av kuşlarıdır.

Sonuç olarak Koçköprü Baraj Gölü yapay bir su ortamı olmasına rağmen, beklenenden daha fazla kuş türü barındırmaktadır. Alanda tespit edilen türlerin genelde popülasyon yoğunluklarının düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum sahanın yapay bir sulak alan olması sonucuna bağlanmaktadır. Doğrudan Van Gölü Havzası kuş türlerini konu alan yayınlarda yer almayan, Duvar tırnaşık kuşu (*Tichodroma muraria*) havzada ilk defa bu çalışma ile tespit edilmiştir. Bu araştırmanın doğa koruma ve Türkiye ornitofaunasına katkı sağlayacağı umulmaktadır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2018-7149 no'lu proje ile desteklenmiştir.

#### Kaynakça

- Adızel, Ö., & Durmuş, A. (2009). Sulak alan tahribatının Dönemeç (Engil) Deltası- Van örneğinde irdelenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14 (1), 42-44.
- Adızel, Ö., Durmuş, A. & Kızıroğlu, İ. (2016, Mayıs). *Lake Van Basin types of bird species*. V. International Eurasian Ornithology Congress, Çanakkale, Turkey.
- Adızel Ö., Azizoğlu E., & Kızıroğlu, İ. (2017a). A new bird species record for Turkey: Hume's wheatear (*Oenanthe albonigra*, Hume, 1872). *Natural Science and Discovery*, 3(3), 44-47. doi:10.20863/nsd.334844

- Adızel Ö., Yıldız, M.Z., Ünal, M., Azizoğlu, E., Öztürk, F., & Akman B. (2017b). Biodiversity of Van Reed, Eastern Turkey. *Commagene Journal of Biology*, 1(1), 16-26.
- Adızel Ö., Azizoğlu, E., & Yıldız, M. Z. (2018). A biological assessment on exterior reliefs of Akdamar Cathedral in Van/Turkey: Reliefs of birds. *South-Western Journal of Horticulture, Biology and Environment*, 10(1), 15-27.
- Anonim. (2016). *Ornitoloji Ders Notları*. Utku Perktas. <https://sites.google.com/site/utkuperktas/blog> Erişim tarihi 15.06.2022.
- Anonim. (2021). Sulak Alanlar. <https://www.tarimorman.gov.tr/DKMP/Menu/31/Sulak-Alanlar> Erişim tarihi 06.10.2021.
- Anonim. (2022a). Latince tür isimleri. <https://www.worldbirdnames.org/new/classification/family-index-2/> Erişim tarihi 18.04.2022.
- Anonim. (2022b). Türkçe tür isimleri. <https://ebird.org/home> Erişim tarihi 18.04.2022.
- Anonim. (2022c). Türkçe tür isimleri. [https://www.trakus.org/kods\\_bird/uye/?fsx=tur\\_arama](https://www.trakus.org/kods_bird/uye/?fsx=tur_arama) Erişim tarihi 18.04.2022.
- Aslan, L., Adızel, Ö., Karasu, A., Özkan, A., & Gençcelep, M. (2009). Van Gölü Havzası'nda 2006-2008 yılları arasında yabancı kuşlarda yaralanma ve kırık olgularının tedavileri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20 (2), 7-12.
- Azizoğlu E., & Adızel Ö. (2017a). A study on the distribution and population status of the Whooper Swan (*Cygnus cygnus* L.1758) in The Van Lake Basin. *Natural Science and Discovery*, 3(2), 25-32. doi: 10.20863/nsd.305159
- Azizoğlu, E., & Adızel, Ö. (2017b). Determination of seasonal habitat usage and population distributions of bird species detected in and around of Yüksekova Nehil Reed (Hakkâri - Turkey). *Adyütayam*, 5(1), 10-19.
- Çelik, E., & Durmuş, A. (2017). Determining the seasonal ornithological potential of the Dönemeç (Engil) Delta and generate the digital maps using geographical information systems (GIS). *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7, 73-77.
- Dobinson, H. M. (1976). *Bird Count*. Keztrell Books, Hormondsworth: Penguin Books Ltd.
- Durmuş, A., & Adızel, Ö. (2011). Gece Balıkçılı (*Nycticorax nycticorax*)'nın Van Gölü Havzasındaki beslenme ekolojisi. *Ekoloji*, 20(78), 34-40. doi: 10.5053/ekoloji.2011.786
- Durmuş, A., Yeşilova, A., Çelik, E., & Kara, R. (2018). Dönemeç Deltası'ndaki kuş populasyonları üzerine poisson ve negatif binom regresyon modelinin uygulanması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 28(1), 78-85. doi : 10.29133/yyutbd.349757
- Kızıroğlu, İ. (2008). *Türkiye Kuşları Kırmızı Listesi*. Ankara: Desen Matb.
- Kızıroğlu, İ. (2009). *Türkiye Kuşları Cep Kitabı*. Ankara: Ankamat Matbaası.
- Kızıroğlu, İ. (2015a). Türkiye ornitolojisine tarihsel süreçte genel bir bakış. *Tabiat ve İnsan*, 49 (191), 5-18.
- Kızıroğlu, İ. (2015b). *Türkiye Kuşları Cep Kitabı (The pocket book for birds of Turkey)*. İnkılap Kitabevi. ISBN: 7460010001
- Sarı, M., & Akkuş, M. (2015). Investigation of the effects on freshwater fish of flood control studies in Ilıca and Kömürcü Streams (Erciş-Van). *Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 32(3), 127-134. doi: 10.12714/egejfas.2015.32.3.02
- Svensson, L., Mullarney, K., & Zetterström, D. (2009). *Collins Bird Guide*. Fulham Palace Road, London: HarperCollins Publishers Ltd.



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nano Partikül Katkılı Alüminyum Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin ve Mikroyapılarının Karşılaştırılması

Mahmut Can ŞENEL\*, Muzaffer ÜSTÜN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 55129, Samsun, Türkiye

Mahmut Can ŞENEL, ORCID No: 0000-0001-7897-1366, Muzaffer ÜSTÜN, ORCID No:

0000-0003-3419-2816

\*Sorumlu yazar e-posta: mahmutcan.senel@omu.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 22.02.2022

Kabul: 10.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1077471

#### Anahtar Kelimeler

Alüminyum,  
Kompozit,  
Mikroyapı,  
Silisyum dioksit,  
Zirkonyum dioksit

**Öz:** Bu çalışmada, toz metalürjisi yöntemiyle ağırlıkça farklı katkı oranlarında (SiO<sub>2</sub>: %1-9, ZrO<sub>2</sub>: %1-12) nano zirkonyum dioksit (ZrO<sub>2</sub>) veya silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) katkılı alüminyum esaslı kompozitler üretilmiştir. Üretilen numunelerin faz yapısı, basma dayanımı, sertliği, yoğunluğu ve mikroyapısı sırasıyla; X-ışını kırınımı cihazıyla, basma test makinasıyla, mikro Vickers sertlik ölçüm cihazıyla, Arşimet yoğunluk ölçüm kitiyle ve taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Yürütülen testler neticesinde; en yoğun mikroyapı ve en üstün mekanik özellikler Al-%9ZrO<sub>2</sub> (basma dayanımı: 288 MPa, sertlik: 69 HV) ve Al-%6SiO<sub>2</sub> (basma dayanımı: 267 MPa, sertlik: 50 HV) kompozit yapıda elde edilmiştir. Saf alüminyuma kıyasla Al-%6SiO<sub>2</sub> kompozitin basma dayanımı ve sertliği %44.3, %66.7 oranlarında artarken; Al-%9ZrO<sub>2</sub> kompozitin basma dayanımının ve sertliğinin %55.7, %130 oranlarında arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak aynı katkı oranında kullanılan ZrO<sub>2</sub> partiküllerinin, SiO<sub>2</sub> partiküllerine kıyasla alüminyum matrisin mekanik özelliklerini iyileştirmede daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

### Comparison of Mechanical Properties and Microstructures of SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nano Particle Reinforced Aluminum Matrix Composites

#### Article Info

Received: 22.02.2022

Accepted: 10.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1077471

#### Keywords

Aluminum,  
Composite,  
Microstructure,  
Silicon dioxide,  
Zirconium dioxide

**Abstract:** In this study, nano zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>) or silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) reinforced aluminum based composites with various contribution ratios (SiO<sub>2</sub>: 1-9wt.%, ZrO<sub>2</sub>: 1-12wt.%) were produced via the powder metallurgy method. The phase structure, compressive strength, hardness, density, and microstructure of the prepared specimens are examined by X-ray diffraction device, compression testing machine, micro Vickers hardness test device, Archimedes' density measurement kit, and scanning electron microscope, respectively. As a result of the tests performed, the densest microstructure and the superior mechanical properties were obtained at the Al-9%ZrO<sub>2</sub> (compressive strength: 288 MPa, hardness: 69 HV) and Al-6%SiO<sub>2</sub> (compressive strength: 267 MPa, hardness: 50 HV) composites. Compared to pure aluminum, the compressive strength and hardness of Al-6%SiO<sub>2</sub> composite were improved by 44.3%, 66.7%. On the other hand, the compressive strength and hardness of Al-9%ZrO<sub>2</sub> composite were enhanced by 55.7%, 130%. Consequently, it was detected that ZrO<sub>2</sub> particles are more effective compared to SiO<sub>2</sub> particles for the same reinforcement ratio in improving the mechanical properties of the aluminum matrix.



## 1. Giriş

Metaller ve alaşımları, endüstride geçen yüzyılın başına kadar ihtiyaçları karşılayabilecek niteliğe sahipken, günümüzde bu ihtiyaçları karşılamak için yeni ve özel malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Hızla gelişen teknoloji ve bunun paralelinde daha iyi performansa sahip malzeme gereksinimi, geleneksel malzemelerin dışında, bu malzemelerin geliştirilmesini veya alternatif yeni malzemelerin üretimini zaruri kılmaktadır. Her iki durumda da mühendisliğin temel amacı olan ihtiyaçların ekonomik yollarla karşılanması ilkesi de rekabet açısından dikkate alınması gereken bir diğer önemli husustur. Geleneksel malzemelerin daha iyi performans ile kullanılmaları, yeni geliştirilen bazı metotlar ile mümkün olabilmektedir. Örneğin geleneksel usuller ile uygulanan bir ısıtma işleminin daha kontrollü ve istenilen hassasiyette yapılabilmesi aynı malzemenin kullanım performansının gelişmesine yardımcı olabilmektedir. Bunun yanı sıra temel mühendislik malzemeleri sınıflandırmasında yeni bir grup olan kompozit malzemeler günümüzde değişik teknolojik uygulamalarda geleneksel malzemelerin yerini almaktadır (Becker, 2002).

Kompozit malzemeler, günümüzde çok yaygın ve geniş endüstriyel alanlarda yer bulmaktadır. Basit bir tanımla; iki ya da daha çok sayıda malzemenin birleştirilmesiyle elde edilen üstün özelliklere sahip malzemeler kompozit malzeme olarak adlandırılmaktadır. Kompozit malzemelerin oluşmasını sağlayan matris ve takviye elemanları iki ayrı kısımdan oluşmaktadır. Kompozit yapıyı oluşturan malzemeler kendi içlerinde birbirlerinden ayrılmayı sağlayan ara yüzlerle kendilerine has özellikleri muhafaza etmektedirler. Kompozitler; seramik, metal, polimer gibi matrislere takviye elemanı olarak fiber, partikül veya kısa fiber gibi takviye elemanlarının eklenmesiyle meydana gelen malzemelerdir. Bu çalışmada, metal matrisli kompozitler kullanılmıştır. Metal matrisli kompozitler (MMK), son dönemde üretim endüstrisi için birçok mühendislik uygulamasında kullanılmaya başlanmıştır. Geleneksel malzemelere göre daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olması, düşük yoğunluk, yüksek tokluk, iyi darbe dayanımı ve ısıtma şoklarına karşı direncinin iyi olması nedeniyle MMK'lar birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. MMK'larda alüminyum, bakır, çinko, magnezyum, titanyum ve nikel gibi metaller ve alaşımları matris malzeme olarak kullanılmaktadır (Şenel & Gürbüz, 2020; Gireesh ve ark., 2018). Metal matrisli kompozit malzemeler arasında alüminyum, düşük yoğunluğa sahip olması sebebiyle matris malzeme olarak dikkat çekmektedir. Alüminyum matrisli kompozitlerde genellikle SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, MgO ve TiC gibi takviye malzemeleri yoğun olarak kullanılmaktadır (Öztop & Gürbüz, 2021). Bu çalışmada takviye elemanı olarak; silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) ve zirkonyum dioksit (ZrO<sub>2</sub>) kullanılmıştır.

Günümüzde Al-SiO<sub>2</sub> veya Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin özelliklerinin incelenmesine yönelik literatürde birtakım çalışmalar mevcuttur. Boppana ve ark. (2020) çalışmalarında, karıştırmalı döküm yöntemiyle üretilen nano grafen (ağırlıkça %1) ve ZrO<sub>2</sub> (ağırlıkça %0.5 ve 0.75) takviyeli alüminyum esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Yürütülen testler neticesinde; takviye oranının artmasıyla çekme dayanımının arttığı belirlenmiştir. Alüminyumun çekme dayanımı 180 MPa iken; %0.75 ZrO<sub>2</sub> ve %0.75 grafen takviyeli alüminyum esaslı kompozitin çekme dayanımının 250 MPa'a yükseldiği tespit edilmiştir. Pandiyarajan ve ark. (2017) yürüttükleri çalışmada, karıştırmalı döküm yöntemiyle ağırlıkça farklı katkı oranlarında (ZrO<sub>2</sub>: %2, 6 ve grafit %2, 6) üretilen Al6061-ZrO<sub>2</sub>-grafit kompozitlerin tribolojik ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. ZrO<sub>2</sub> katkı oranındaki artışın, kompozitin aşınma direncini, sertliğini ve çekme dayanımını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Grafit katkı oranının ağırlıkça %2'den %6'ya yükselmesi kompozitin mekanik dayanımını ve aşınma direncini önemli oranda düşürdüğü belirlenmiştir. Khan ve ark. (2020) çalışmalarında SiC (ağırlıkça %5) ve nano ZrO<sub>2</sub> (ağırlıkça %3-9) partikül katkı oranının Al-ZrO<sub>2</sub>-SiC kompozitlerin mekanik özelliklerine olan etkisini araştırmışlardır. En yüksek sertlik (67 HV), basma dayanımı (355 MPa) ve akma dayanımı (103 MPa) Al-%5SiC-%9ZrO<sub>2</sub> kompozit yapıda elde edilmiştir. Veeresh Kumar ve ark. (2019) çalışmalarında, ağırlıkça %0, 2, 4, 6 nano zirkonyum dioksit katkılı Al6061 esaslı kompozitin fiziksel, mekanik ve tribolojik özelliklerini araştırmışlardır. Testler neticesinde; ZrO<sub>2</sub> katkı oranı %0'dan %6'ya yükseldiğinde kompozitin sertliğinin %39.9 ve çekme dayanımının %47.13 oranında arttığı tespit edilmiştir. Cavaliere ve ark. (2018) yürüttükleri çalışmada, kıvılcım plazma sinterlemesiyle üretilen Al-SiO<sub>2</sub> nanokompozitlerin mikroyapısını ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Ağırlıkça %3SiO<sub>2</sub> nanopartikül ilavesiyle nanokompozitin çekme dayanımının %25'ten daha fazla arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %3'ten daha fazla nano SiO<sub>2</sub> katkısında, kompozitlerin gözenekliliğinin arttığı, yoğunluğunun ve sertliğinin azaldığı belirlenmiştir. Mokhnache ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada, SiO<sub>2</sub> ve karbon

katkı oranının alüminyum esaslı kompozitlerin tribolojik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Test sonuçlarına göre; SiO<sub>2</sub> ve karbon katkı oranının artmasıyla alüminyum esaslı kompozitin aşınma direncinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Gül & Şenel (2010) yaptıkları çalışmada, vakum infiltrasyon yöntemiyle Al<sub>10</sub>Si alaşımına 120 ve 80 µm boyutlarında SiO<sub>2</sub> partikülleri takviye ederek kompozit malzemeler üretmişlerdir. Islatılabilirliği desteklemek adına Al<sub>10</sub>Si alaşımına %5 Mg ilave edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda; takviye parçacık boyutunun artmasıyla kompozitlerin aşınma dayanımının arttığını tespit etmişlerdir. Singh ve ark. (2020) yürüttükleri çalışmada ağırlıkça farklı oranlarda (%2 ve 3) nano SiO<sub>2</sub> katkısının Al<sub>2024</sub>-SiO<sub>2</sub> kompozitlerin mekanik özelliklere olan etkisini araştırmışlardır. En yüksek çekme dayanımı (~510 MPa) ve sertlik değeri (~128 HV) AA2024-%3SiO<sub>2</sub> kompozitte elde edilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; çalışmaların ağırlıklı olarak Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlerin tribolojik, fiziksel ve termal özelliklerinin incelenmesine yönelik olduğu görülmüştür. Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlerin özellikle basma dayanımının belirlenmesine yönelik literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca nano ZrO<sub>2</sub> veya SiO<sub>2</sub> takviyeli alüminyum esaslı kompozitlerin basma dayanımlarının, sertliklerinin, gözeneklilik oranlarının ve mikroyapılarının karşılaştırmalı olarak incelendiği herhangi bir çalışmaya da literatürde rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, toz metalürjisi yöntemiyle ağırlıkça farklı katkı oranlarında (SiO<sub>2</sub>: %1-9, ZrO<sub>2</sub>: %1-12) Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitler üretilmiştir. Üretilen numunelerin gözeneklilik oranı, yoğunluğu, sertliği, basma dayanımı, faz yapısı ve mikroyapısı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada, matris elemanı olarak alüminyum tozu, takviye elemanı olarak silisyum dioksit veya zirkonyum dioksit tozları kullanılmıştır. Saf Al tozu, Alfa Aesar (ABD) firmasından temin edilmiş olup 8-15 µm boyut aralığında ve %99 saflıktadır. Takviye elemanı olarak kullanılan SiO<sub>2</sub> tozu Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiş olup %98 saflıkta ve ortalama 400 nm tanecik boyutuna sahiptir. ZrO<sub>2</sub> tozu ise Merck (ABD) firmasından temin edilmiş olup %98 saflıkta ve ortalama 70 nm partikül boyutuna sahiptir. Saf alüminyum, SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'nin bazı özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

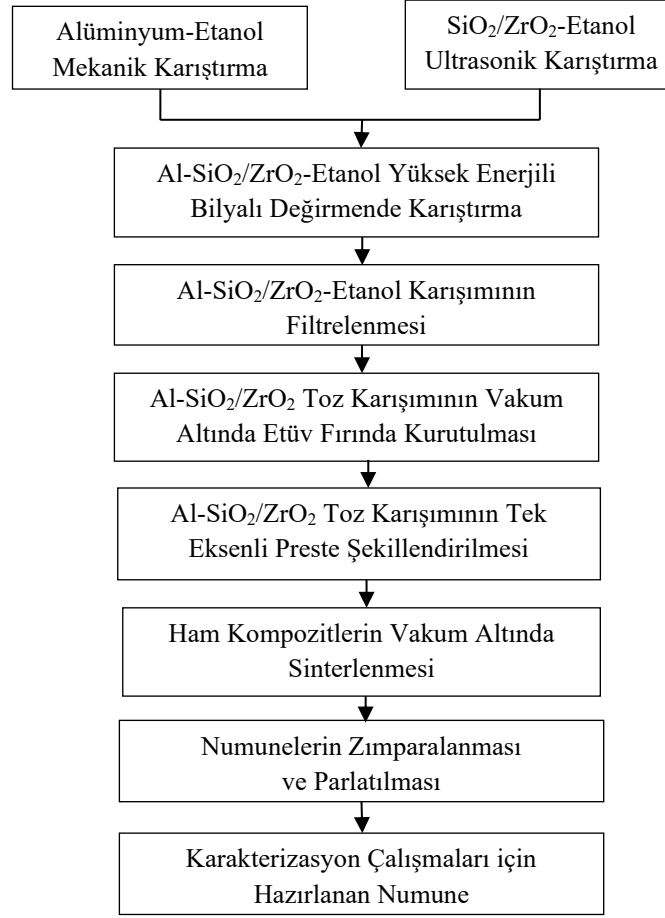
Çizelge 1. Saf alüminyum, SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'nin bazı özellikleri (Kanbur, 2008; Şahin, 2006; Garvie ve ark., 1975)

	Teorik yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Ergime sıcaklığı (°C)	Elastisite modülü (GPa)	Isıl iletkenliği (W/(mK))	Termal genleşme katsayısı (1/°K)
Saf alüminyum	2.70	660	68	237	23.8×10 <sup>-6</sup>
Silisyum dioksit	2.65	1 710	73	1.4	5.6×10 <sup>-7</sup>
Zirkonyum dioksit	5.67	2 710	132	2.5	1.1×10 <sup>-5</sup>

### 2.2. Yöntem

Bu çalışmada, toz metalürjisi yönteminden ve vakum altında sinterleme işleminden faydalanılarak nano ZrO<sub>2</sub> veya SiO<sub>2</sub> katkılı alüminyum matrisli kompozitler üretilmiştir (Şekil 1). İlk olarak, nano ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> tozları etanol içerisinde 3 saat süresince ultrasonik karıştırıcıyla dağıtılmıştır. Eş zamanlı olarak alüminyum tozları etanol içerisinde mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Daha sonra SiO<sub>2</sub>-etanol veya ZrO<sub>2</sub>-etanol çözeltisi Al-etanol çözeltisine eklenip yüksek enerjili bilyalı değirmende 3 saat süresince karıştırılmıştır. Karışım içerisindeki etanolü uzaklaştırmak için karışım filtrelenip 50°C sıcaklıkta 16 saat süresince vakuma alınabilen bir etüv fırında kurutulmuştur. Toz karışımı etüvden çıkartıldıktan sonra 700 MPa basınç altında tek eksenli preste şekillendirilmiştir. Presleme sonrasında 10×10×5 mm boyutlarında ham numuneler üretilmiştir. Ham numuneler, tüp fırın içerisinde vakum altında 5×10<sup>-2</sup> Pa vakum basıncında, 630°C sıcaklıkta ve 3 saat süresince sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin sertliğini ve yoğunluğunu ölçmek amacıyla numunelere zımparalama ve parlatma işlemi uygulanmıştır. Numuneler sırasıyla 400, 1200, 2500 gritlik zımpara kağıtlarıyla toplam 90 dk

zımparalanmıştır. Parlatma işlemi ise; elmas çuha ve elmas solüsyon kullanılarak 30 dk süresince gerçekleştirilmiştir (Şenel, 2020).



Şekil 1. Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlerin toz metalürjisi yöntemiyle üretimine yönelik akış diyagramı.

Üretilen numunelerin faz analizi ve mikroyapı analizi; Ondokuz Mayıs Üniversitesi (OMÜ) Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma Merkezi (KİTAM)'nde yer alan Rigaku Smartlab model X-ışını kırınımı (XRD) cihazıyla ve Jeol JSM7001F model taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerdeki element dağılımını görmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM)-enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) spektroskobu kullanılmıştır. Aynı merkezde yer alan Malvern Mastersizer3000 tane boyut ölçüm cihazı kullanılarak saf Al, SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> tozlarının tane boyut dağılımı tespit edilmiştir.

Numunelerin deneysel yoğunluk ölçümü, Arşimet yoğunluk ölçüm kitiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için numunelerin cam beher içerisindeki suda asılı kütlesi ( $m_A$ ), suya doymuş kütlesi ( $m_D$ ) ve kuru kütlesi ( $m_K$ ) ölçülerek numunenin deneysel yoğunluğu ( $\rho_D$ ) (Denklem (1)) belirlenmiştir (Şenel & Gürbüz, 2021).

$$\rho_D = \left[ m_K / (m_D - m_A) \right] \rho_s \quad (1)$$

Burada,  $\rho_s$  suyun yoğunluğunu ( $\text{g/cm}^3$ ) ifade etmektedir.

Numunelerin teorik yoğunluğu ( $\rho_T$ ) ise aşağıdaki denklemden faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho_T = \left[ (\%m_{Al} \times \rho_{Al}) + (\%m_{SiO_2/ZrO_2} \times \rho_{SiO_2/ZrO_2}) \right] \quad (2)$$

Bu eşitlikte, %m<sub>Al</sub> ve %m<sub>SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub></sub>; alüminyumun, SiO<sub>2</sub> veya ZrO<sub>2</sub>'nin ağırlıkça katkı oranlarını ifade etmekte olup saf alüminyumun teorik yoğunluğu ( $\rho_{Al}$ ) 2.7 g/cm<sup>3</sup>, silisyum dioksitin teorik yoğunluğu ( $\rho_{SiO_2}$ ) 2.65 g/cm<sup>3</sup> ve zirkonyum dioksitin teorik yoğunluğu ( $\rho_{ZrO_2}$ ) 5.67 g/cm<sup>3</sup> olarak alınmaktadır.

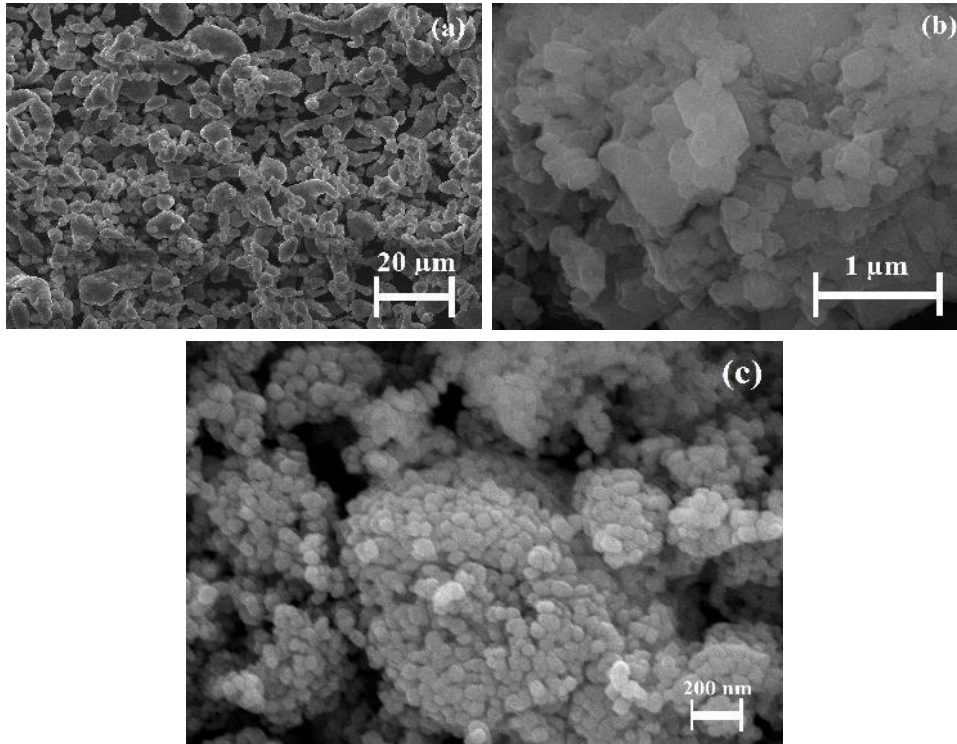
Üretilen numunelerin gözeneklilik oranı (%G<sub>s</sub>) Denklem (3)'den faydalanılarak tespit edilmiştir (Şenel & Gürbüz, 2021).

$$\%G_s = [1 - (\rho_D / \rho_T)] \times 100 \quad (3)$$

Numunelerin yüzey sertliklerinin tespiti amacıyla OMÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm laboratuvarında yer alan Tmteck marka mikro Vickers sertlik ölçme cihazı kullanılmıştır. Sertlik ölçümü 0.2 kgf yükte ve 15 s süresince gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümü için numune yüzeyinin rastgele 7 (yedi) noktasından ölçüm alınıp bu değerlerin ortalaması alınarak ortalama Vickers sertlik değeri belirlenmiştir. Kompozitlerin basma dayanımı, Mares tst-10t basma test cihazıyla belirlenmiş olup basma testlerinde ön yükleme 5 MPa, ön yük hızı 1 mm/dk ve basma hızı 3 mm/dk olarak alınmıştır.

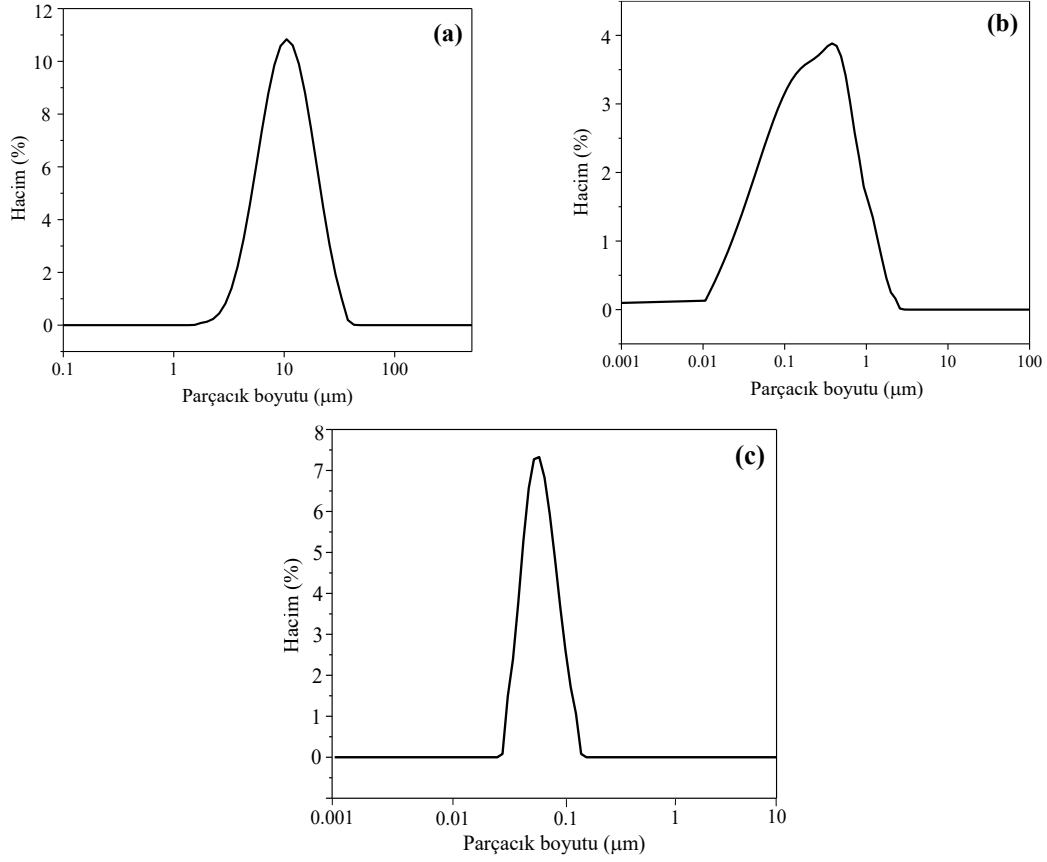
### 3. Bulgular

Tozların morfolojisini ve boyutunu incelemek amacıyla öncelikle SEM analizi gerçekleştirilmiştir. SEM analizine göre; saf alüminyum tozları düzensiz bir morfolojide olup parçacık boyutu 20 µm'den küçüktür (Şekil 2a). Silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) tozlarının ise plakamsı bir morfolojide ve 1 µm'den daha küçük bir boyutta olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2b). Zirkonyum dioksit (ZrO<sub>2</sub>) tozlarının ise 100 nm'den daha küçük bir boyutta ve küresel bir morfolojiye sahip olduğu görülebilmektedir (Şekil 2c).



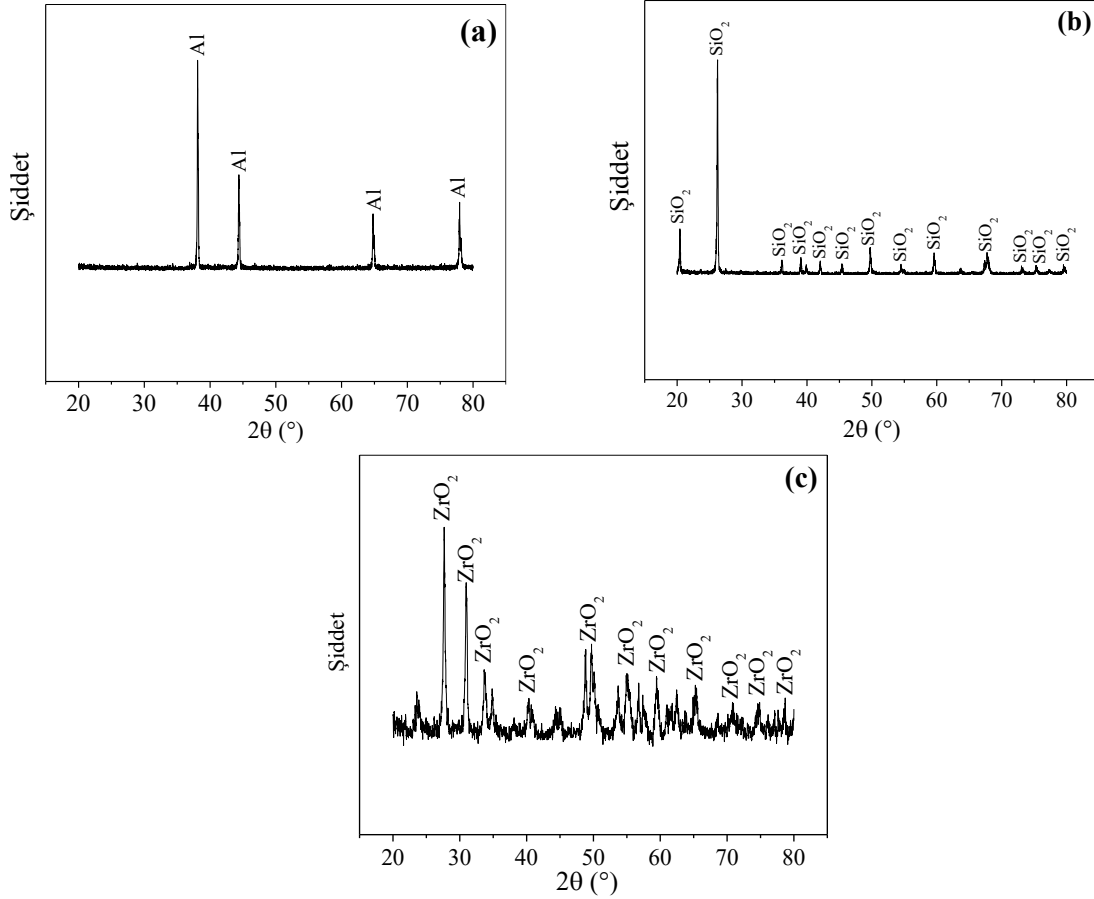
Şekil 2. (a) Saf alüminyum, (b) SiO<sub>2</sub> ve (c) ZrO<sub>2</sub> tozlarına ait SEM görüntüsü.

Ticari olarak temin edilen tozların boyutunu doğrulamak amacıyla Malvern Mastersizer3000 tane boyut ölçüm cihazıyla tozların tane boyut dağılımları elde edilmiştir. Tane boyut dağılımından da görülebileceği üzere saf alüminyumun ortalama parçacık boyutunun 10 µm, SiO<sub>2</sub>'nin ve ZrO<sub>2</sub>'nin ortalama partikül boyutunun 400 nm ve 70 nm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3). Tane boyut analizlerinin tozların SEM görüntüleriyle tutarlı olduğu görülmüştür.



Şekil 3. (a) Saf alüminyum, (b) SiO<sub>2</sub> ve (c) ZrO<sub>2</sub> tozlarının tane boyut dağılımı.

Saf alüminyum, SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> tozlarına ait XRD faz analizi sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Kırınım eğrileri incelendiğinde; saf alüminyumun, ZrO<sub>2</sub>'nin ve SiO<sub>2</sub>'nin kırınım açılarının sırasıyla;  $2\theta \sim 38.8^\circ, 45.2^\circ, 65.3^\circ, 77.8^\circ$ ;  $2\theta \sim 20.2^\circ, 27.1^\circ, 36.5^\circ, 39^\circ, 49.6^\circ, 54.2^\circ, 59.3^\circ, 67.8^\circ, 73.4^\circ, 75^\circ, 79.1^\circ$ ;  $2\theta \sim 28.2^\circ, 31.5^\circ, 33.8^\circ, 38.5^\circ, 41.2^\circ, 45.4^\circ, 50.1^\circ, 56.3^\circ, 59.8^\circ, 62.7^\circ, 65.4^\circ, 71.2^\circ, 74.8^\circ, 78.3^\circ$  olduğu tespit edilmiştir. Tozların XRD analizi, sinterleme sonrası numunelerin faz yapılarını ve ikincil faz oluşumunu tespit etmek açısından oldukça önem arz etmektedir.



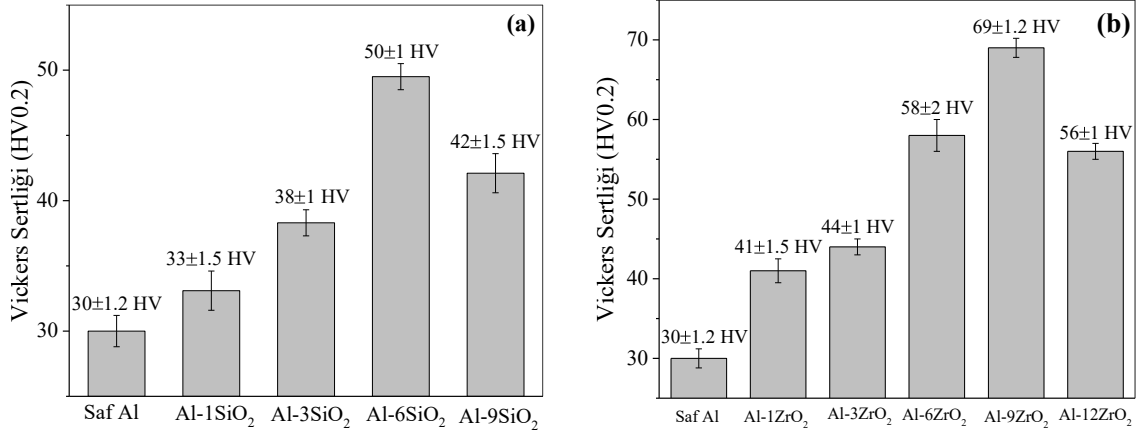
Şekil 4. (a) Saf alüminyum, (b) SiO<sub>2</sub> ve (c) ZrO<sub>2</sub> tozlarına ait XRD faz analizi.

Çizelge 2’de saf alüminyum, Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlere ait sinterleme öncesi (ham) deneysel yoğunluk ( $\rho_D$ ) ve sinterleme sonrası deneysel yoğunluk ( $\rho_{DS}$ ), gözeneklilik oranı (%G<sub>S</sub>) değerleri verilmiştir. Yürütülen testler neticesinde; en yüksek yoğunluk ve en düşük gözeneklilik oranı Al-%6SiO<sub>2</sub> (2.65 g/cm<sup>3</sup>, %1.7) ve Al-%9ZrO<sub>2</sub> (2.84 g/cm<sup>3</sup>, %4.3) kompozitte elde edilmiştir. Tüm numunelerde sinterlemenin etkisiyle yoğunluğun arttığı ve gözenekliliğin azaldığı tespit edilmiştir. Aynı katkı oranında Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin deneysel yoğunluğunun Al-SiO<sub>2</sub> kompozitlerin deneysel yoğunluğundan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, ZrO<sub>2</sub>’nin (5.67 g/cm<sup>3</sup>) SiO<sub>2</sub>’ye kıyasla (2.65 g/cm<sup>3</sup>) yüksek teorik yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozit yapılarda belli bir katkı oranından (%9ZrO<sub>2</sub> ve %6SiO<sub>2</sub>) sonra deneysel yoğunluğun düştüğü ve gözeneklilik oranının arttığı tespit edilmiştir. Bu duruma, matris yapı içerisindeki nano ZrO<sub>2</sub> veya SiO<sub>2</sub> partiküllerin yeterince iyi dağıtılamaması ve bu sebeple de ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> partiküllerin topaklanmaları sebep olmuştur.

Çizelge 2. Saf Al, Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin gözeneklilik oranı ve deneysel yoğunluğu

Malzeme	$\rho_D$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{DS}$ (g/cm <sup>3</sup> )	%G <sub>S</sub>
Saf Al	2.50	2.51	%7
Al-%1SiO <sub>2</sub>	2.60	2.62	%3
Al-%3SiO <sub>2</sub>	2.61	2.63	%2.5
Al-%6SiO <sub>2</sub>	2.63	2.65	%1.7
Al-%9SiO <sub>2</sub>	2.61	2.62	%2.8
Al-%1ZrO <sub>2</sub>	2.52	2.55	%6.6
Al-%3ZrO <sub>2</sub>	2.62	2.63	%5.7
Al-%6ZrO <sub>2</sub>	2.70	2.72	%5.5
Al-%9ZrO <sub>2</sub>	2.76	2.84	%4.3
Al-%12ZrO <sub>2</sub>	2.64	2.66	%13

Saf alüminyum, Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin Vickers sertliği Şekil 5'te verilmiştir. Al-SiO<sub>2</sub> kompozitlerin sertlikleri incelendiğinde; en yüksek sertlik değeri (50 HV) ağırlıkça %6 SiO<sub>2</sub> takviyeli Al matrisli kompozitte elde edilmiştir (Şekil 5a). Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitler içerisinde ise maksimum sertlik değeri (69 HV) ağırlıkça %9 ZrO<sub>2</sub> katkı Al matrisli kompozitte tespit edilmiştir (Şekil 5b). Ağırlıkça %6SiO<sub>2</sub> ve %9ZrO<sub>2</sub> katkı oranından sonra ise sertlik değerlerinin hızla düştüğü belirlenmiştir. Bu durum, nano ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> partiküllerin topaklanmasından ve kompozitin gözenekliliğinin artmasından kaynaklanmaktadır. Ağırlıkça aynı katkı oranında Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin Vickers sertliğinin Al-SiO<sub>2</sub> kompozitlerin Vickers sertliğinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, ZrO<sub>2</sub> partiküllerinin SiO<sub>2</sub> partiküllerine kıyasla daha yüksek sertliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. (a) Saf Al, Al-SiO<sub>2</sub> ve (b) Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin Vickers sertlik değerleri.

Zirkonyum dioksit veya silisyum dioksit takviyesiyle alüminyum esaslı kompozitlerin sertliği iyileşebilmektedir. Denklem (4)'de karışım kuralına göre kompozitin sertliğindeki artış ifade edilmiştir (Callister & Rethwisch, 2014).

$$H_k = H_m f_m + H_t f_t \quad (4)$$

Bu eşitlikte, H<sub>t</sub> ve H<sub>m</sub> takviye elemanı ve matris malzemenin sertliğini, f<sub>t</sub> ve f<sub>m</sub> ise takviye elemanı ve matris malzemenin hacimsel katkı oranını ifade etmektedir.

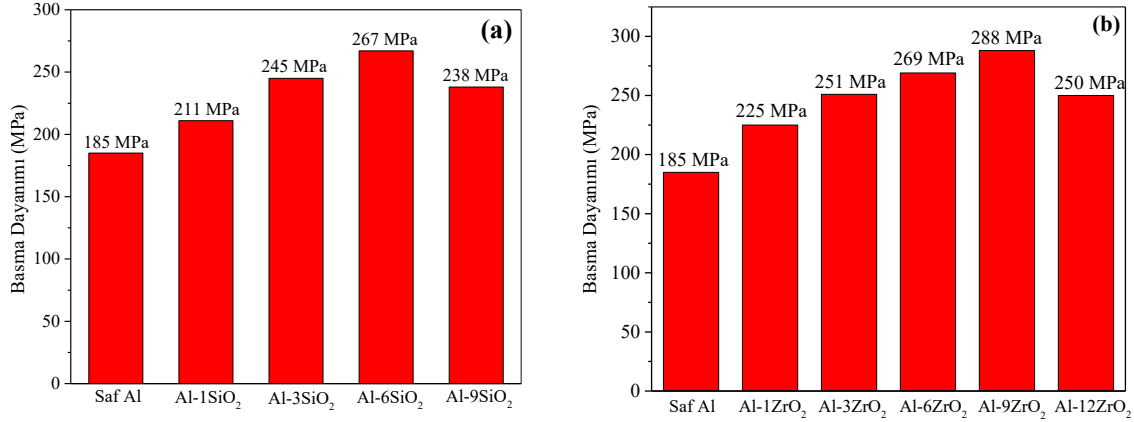
Sertlikteki artış, dislokasyon yoğunluğu mekanizmasıyla açıklanabilmektedir. Bu mekanizma, kompozitlerin sertliğini kontrol etmektedir. Alüminyum matrise nanopartikül katkısıyla birlikte dislokasyonların hareketi zorlaşır. Matris içerisindeki her bir nanopartikül bir engel görevi göreceğinden birim hacimdeki dislokasyonların sayısının artmasına dolayısıyla dislokasyon yoğunluğunun (ρ) artmasına neden olacaktır. Dislokasyon yoğunluğundaki bu artış, Al esaslı kompozitin sertliğinde de artışa neden olacaktır. Denklem (5)'de dislokasyon yoğunluğuyla (ρ) kompozitin sertliği (H<sub>k</sub>) arasındaki ilişki verilmiştir (Callister & Rethwisch, 2014; Şenel ve ark., 2018).

$$H_k = Gb\alpha\sqrt{\rho} + H^* \quad (5)$$

Burada, ρ dislokasyon yoğunluğunu, G kayma modülünü, b Burgers vektörünü, H\* ve α malzeme sabitlerini ifade etmektedir.

Şekil 6'da saf alüminyum, Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlere ait basma dayanımı değerleri verilmiştir. Maksimum basma dayanımı; Al-%6SiO<sub>2</sub> (267 MPa) ve Al-%9ZrO<sub>2</sub> (288 MPa) kompozitte elde edilmiştir. Aynı katkı oranında Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin basma dayanımının Al-SiO<sub>2</sub> kompozitlere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, takviye elemanı olarak kullanılan ZrO<sub>2</sub> partiküllerinin dayanımının SiO<sub>2</sub> partiküllerine göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ağırlıkça %6 SiO<sub>2</sub> veya %9 ZrO<sub>2</sub> katkı oranından sonra nanopartiküllerin topaklanması sebebiyle kompozitlerin gözeneklilik oranı artmış, bu durum da basma dayanımında düşüşe neden olmuştur.

Benzer durum, Cavaliere ve ark. (2018) tarafından yürütülen çalışmada da tespit edilmiş olup ağırlıkça %3 SiO<sub>2</sub> nanopartikül katkısından sonra SiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin topaklandığı ve Al-SiO<sub>2</sub> nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin bozulduğu yazarlar tarafından belirlenmiştir. Kompozit yapılarıdaki topaklanma oluşumlarını tespit etmek amacıyla bu çalışmada, Al-%12ZrO<sub>2</sub> ve Al-%9SiO<sub>2</sub> kompozitlerin kırık yüzey SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. (a) Saf Al, Al-SiO<sub>2</sub> ve (b) Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlere ait basma dayanımı değerleri.

Kompozitlerin dayanımındaki artış, Denklem (6)'dan faydalanılarak ifade edilebilmektedir (Callister & Rethwisch, 2014; AbuShanab ve ark., 2020).

$$\sigma_k = f_t \sigma_t + f_m \sigma_m \quad (6)$$

Burada,  $f_m$ ,  $f_t$  matris ve takviye malzemenin hacimsel katkı oranını,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_k$  ise matrisin, takviye malzemenin ve kompozitin mekanik dayanımını ifade etmektedir. Kompozit yapılarda nanopartikül takviyesiyle birlikte partiküller arasındaki mesafe ( $\lambda$ ) azalmakta olup bu durum Denklem (7)'de verilmiştir (Callister & Rethwisch, 2014; AbuShanab ve ark., 2020).

$$\lambda = [4r(1-f)] / (3f) \quad (7)$$

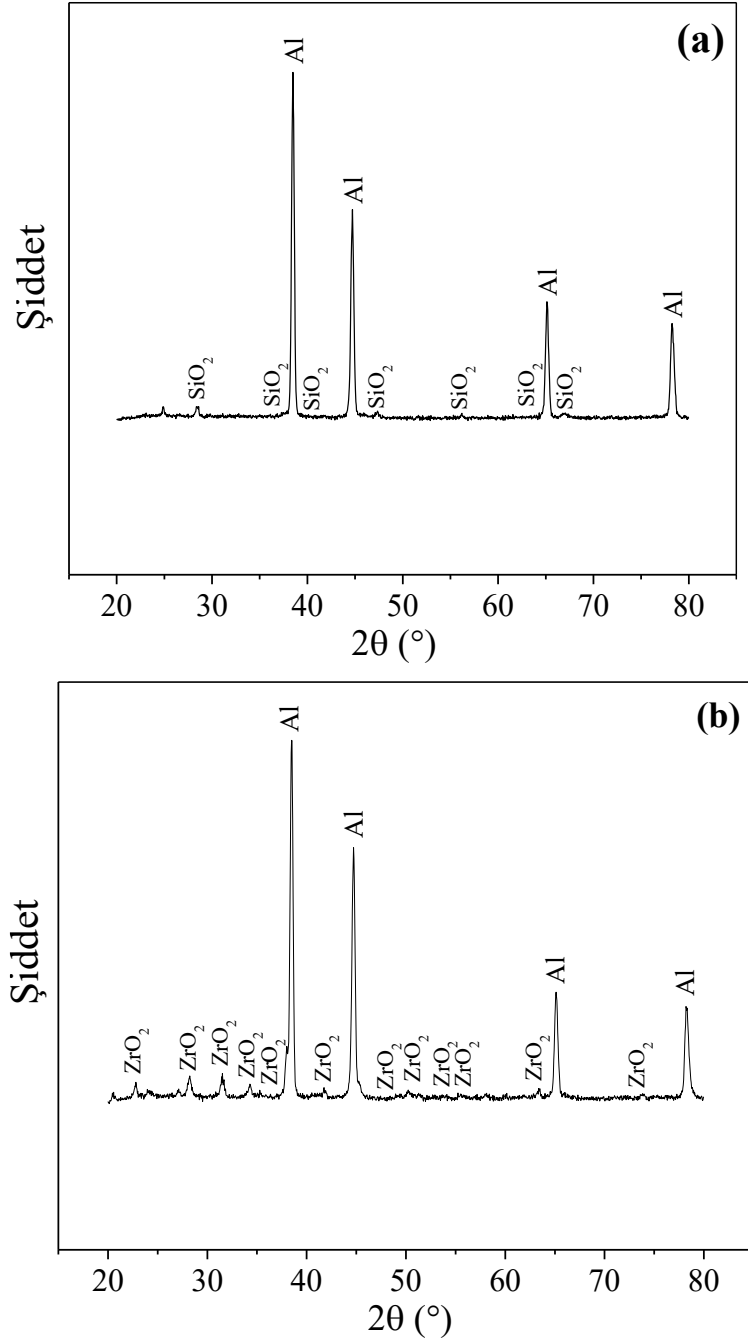
Bu eşitlikte,  $r$  nanopartikülün yarıçapı ve  $f$  ise nanopartikülün hacimsel katkı oranıdır. Deformasyon esnasında oluşan kayma gerilmesi ( $\tau_0$ ) ile partiküller arasındaki mesafe ( $\lambda$ ) Denklem (8)'deki gibi ifade edilebilmektedir (Callister & Rethwisch, 2014; AbuShanab ve ark., 2020):

$$\tau = bG / \lambda \quad (8)$$

Burada,  $G$  kayma modülünü ifade etmektedir. Eşitlikten de anlaşılacağı üzere matris yapıya nanopartikül takviyesiyle nanopartiküller arasındaki mesafe ( $\lambda$ ) azalmakta, dislokasyonların hareketi zorlaşmakta ve bu durum kayma gerilmesinde ( $\tau$ ) dolayısıyla da kompozitin dayanımında artışa yol açmaktadır.

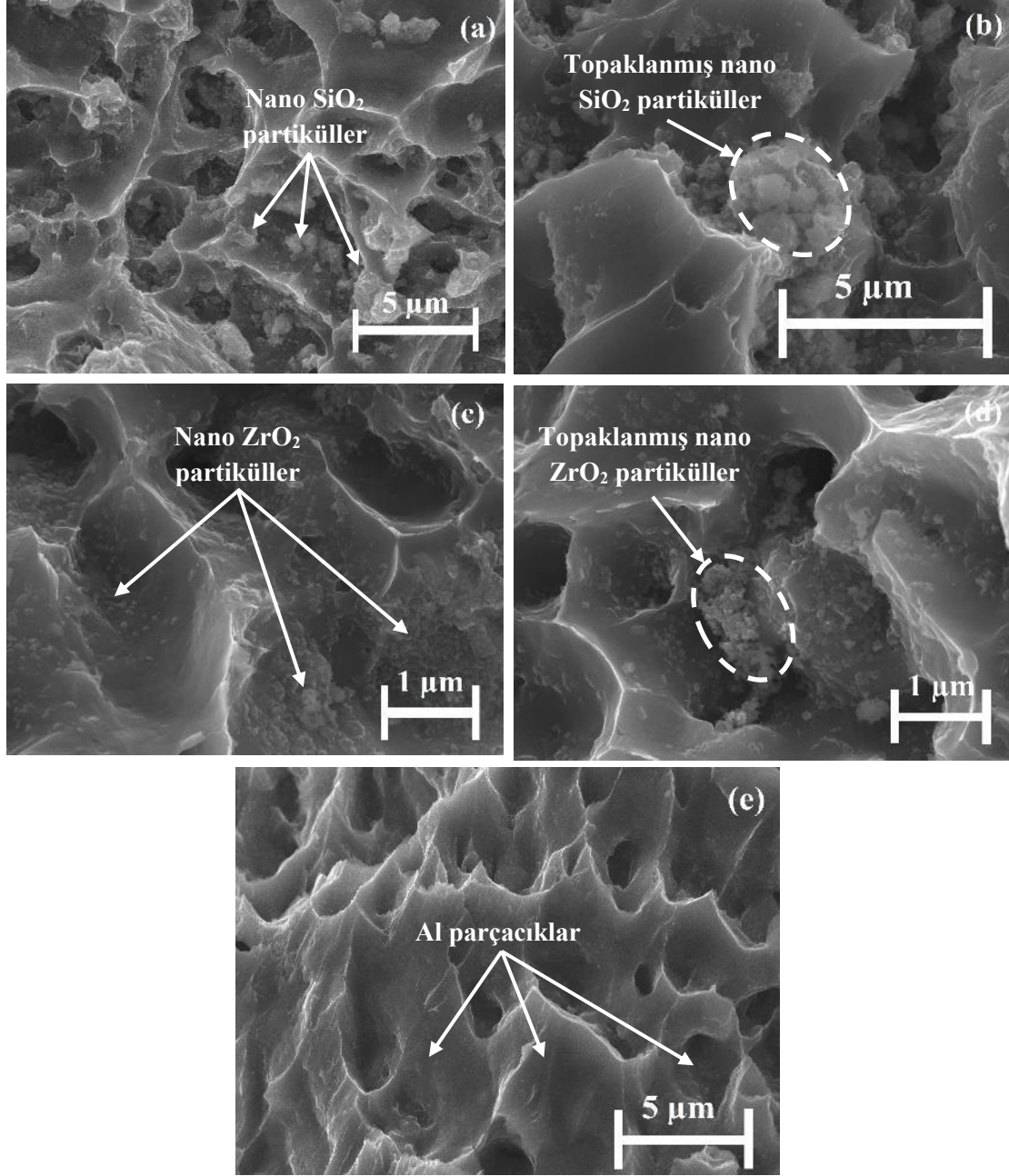
Al-%6SiO<sub>2</sub> ve Al-%9ZrO<sub>2</sub> kompozitlere ait X-ışını kırınımı (XRD) faz analizi sonuçları Şekil 7'de sunulmuştur. Şekil 7a'dan görülebileceği üzere Al-%6SiO<sub>2</sub> kompozit yapıdaki tüm fazların Al ve SiO<sub>2</sub>'ye ait olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde Al-%9ZrO<sub>2</sub> kompozit yapıdaki tüm fazların da Al ve ZrO<sub>2</sub>'ye ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 7b). Her iki faz analizinde de sinterlemenin etkisiyle oluşabilecek ikincil fazlara rastlanmamıştır. Bu faz analizleri kompozit yapılarda takviye elemanı olarak kullanılan SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> nanopartiküllerin varlığını da doğrulamaktadır.





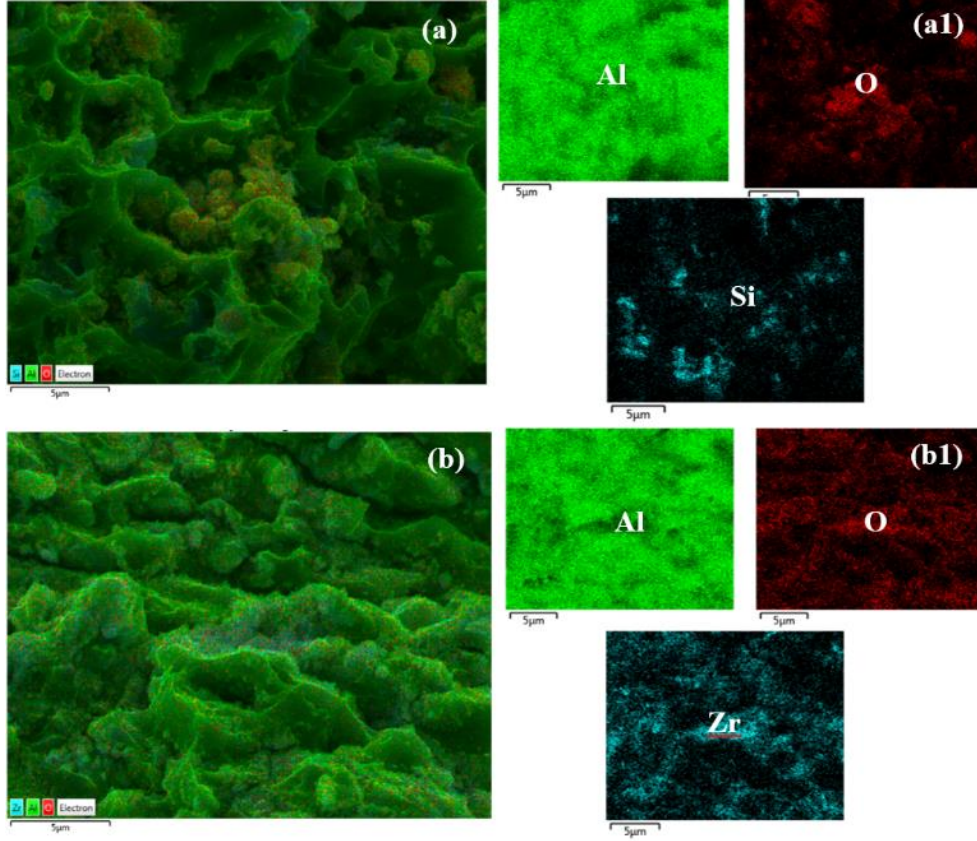
Şekil 7. (a) Al-%6SiO<sub>2</sub> ve (b) Al-%9ZrO<sub>2</sub> kompozitlere ait XRD faz analizleri.

Şekil 8'de Al-%6SiO<sub>2</sub>, Al-%9SiO<sub>2</sub>, Al-%9ZrO<sub>2</sub> ve Al-%12ZrO<sub>2</sub> kompozitlere ve saf alüminyuma ait kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Numunelerin kırık yüzeyi, numunelerin dış yüzeyine belli büyüklükte bir çentik açılıp çok sert bir çekiç darbesi sonrasında elde edilmiştir. ZrO<sub>2</sub> partiküllerini ve topaklanmalarını gözlemleyebilmek için x20000 büyütmede; SiO<sub>2</sub> partiküllerini ve topaklanmalarını görüntüleyebilmek için x10000 büyütmede SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinden tüm numunelerin boyun vererek iyi bir şekilde sinterlendiği tespit edilmiştir. Al-%9SiO<sub>2</sub> ve Al-%12ZrO<sub>2</sub> kompozit yapılarında takviye elemanı olarak kullanılan nano ZrO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> partiküllerin topaklandığı görülmektedir. Özellikle %9SiO<sub>2</sub> ve %12ZrO<sub>2</sub> katkı oranında kompozitin sertliğindeki ve basma dayanımındaki düşüşün nano partiküllerin topaklanmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.



Şekil 8. (a) Al-%6SiO<sub>2</sub>, (b) Al-%9SiO<sub>2</sub>, (c) Al-%9ZrO<sub>2</sub>, (d) Al-%12ZrO<sub>2</sub> kompozitlere ve (e) saf alüminyuma ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

Al-%9SiO<sub>2</sub> ve Al-%12ZrO<sub>2</sub> kompozit yapılarında nano partiküllerin (SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) topaklanmasını doğrulamak amacıyla SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Bu kompozit yapılara ait SEM-EDX haritalama görüntüleri ve element dağılım haritaları Şekil 9'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere yeşil renk alüminyum, kırmızı renk oksijen ve turkuaz renk silisyum/zirkonyum dağılımını ifade etmektedir. Al-%9SiO<sub>2</sub> ve Al-%12ZrO<sub>2</sub> kompozit yapılarında bölgesel topaklanmış nano ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> partiküller bu analizlerle net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu topaklanma etkisiyle de Al-%9SiO<sub>2</sub> ve Al-%12ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin basma dayanımı düşmüştür.



Şekil 9. Kompozitlerin SEM-EDX haritalama görüntüleri ve element dağılım haritaları: (a, a1) Al-%9SiO<sub>2</sub> ve (b, b1) Al-%12ZrO<sub>2</sub> kompozit.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, toz metalürjisi metodu ve vakum altında sinterleme işlemiyle ağırlıkça farklı katkı oranlarında (SiO<sub>2</sub>: %1-9, ZrO<sub>2</sub>: %1-12) nano zirkonyum dioksit veya silisyum dioksit takviyeli alüminyum matrisli kompozitler üretilmiştir. Üretilen numunelerin gözeneklilik oranı, yoğunluğu, sertliği, basma dayanımı, faz yapısı ve mikroyapısı incelenip elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Üretilen Al-SiO<sub>2</sub> kompozitler içerisinde; en düşük gözeneklilik oranı (%1.7), en yüksek yoğunluk (2.65 g/cm<sup>3</sup>), maksimum Vickers sertliği (50 HV) ve basma dayanımı (267 MPa) Al-%6SiO<sub>2</sub> kompozitte tespit edilmiştir. Al-%6SiO<sub>2</sub> kompozitin sertliğinin saf alüminyuma kıyasla %66.7 ve basma dayanımının ise %44.3 oranında arttığı belirlenmiştir.
- Saf Al ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin test sonuçları incelendiğinde; en yüksek yoğunluğa (2.84 g/cm<sup>3</sup>), maksimum Vickers sertliğine (69 HV), basma dayanımına (288 MPa) ve en düşük gözeneklilik oranına (%4.3), Al-%9ZrO<sub>2</sub> kompozitte ulaşılmıştır. Saf alüminyuma kıyasla Al-%9ZrO<sub>2</sub> kompozitin sertliğinin %130 ve basma dayanımının %55.7 oranında arttığı belirlenmiştir. Bu artışın, nanopartikül takviyesiyle taneler arası mesafenin azalmasından ve dolayısıyla dislokasyon hareketinin zorlaşmasından kaynaklandığı öngörülmektedir.
- Al-ZrO<sub>2</sub> ve Al-SiO<sub>2</sub> kompozitlere ait XRD faz analizlerinden; tüm fazların Al, SiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'ye ait olduğu görülmüştür. Sinterleme etkisiyle oluşabilecek ikincil faz oluşumlarına rastlanmamıştır.
- Alüminyum kompozit yapılarda ağırlıkça %6SiO<sub>2</sub> veya %9ZrO<sub>2</sub> katkı oranından sonra kompozitin sertliğinin ve basma dayanımının düştüğü tespit edilmiştir. SEM ve SEM-EDX mikroyapı incelemelerinden bu düşüşün nano ZrO<sub>2</sub> veya SiO<sub>2</sub> partiküllerin topaklanmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.
- Aynı takviye oranına sahip Al-SiO<sub>2</sub> ve Al-ZrO<sub>2</sub> kompozitler incelendiğinde; ZrO<sub>2</sub> takviyeli Al esaslı kompozitlerin sertliğinin ve basma dayanımının, Al-SiO<sub>2</sub> kompozitlere kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, zirkonyum dioksitin alüminyum matrisli

kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmede daha etkili bir takviye elemanı olduğunu göstermektedir.

- Üretilen malzemeler; havacılık ve otomotiv endüstrisi başta olmak üzere; motor gömleği, silindir başı, baskı plakaları, fren rotoru ve pistonlarda kullanım potansiyeline sahiptir.

## Teşekkür

Bu çalışmada, yazarlar SEM ve XRD analizleri konusunda destekleri sebebiyle Ondokuz Mayıs Üniversitesi (OMÜ) Karadeniz İleri ve Teknoloji Araştırma Merkezi'ne teşekkür etmektedir. Bu çalışma, OMÜ Proje Yönetim Ofisi tarafından PYO.MUH.1901.20.001 kodlu proje ile desteklenmektedir.

## Kaynakça

- AbuShanab, W. S., Moustafa, E. B., Ghandourah, E., & Taha, M. A. (2020). Effect of graphene nanoparticles on the physical and mechanical properties of the Al<sub>2024</sub>-graphene nanocomposites fabricated by powder metallurgy. *Results in Physics*, 19, 1-12. doi:10.1016/j.rinp.2020.103343
- Becker, W. (2002). *Failure Analysis and Prevention*. USA: ASM International.
- Boppanaa, S. B., Samuel, D., Anil Kumar, M. R., Vijee, K., & Aravinda, T. (2020). Synthesis and characterization of nano graphene and ZrO<sub>2</sub> reinforced Al6061 metal matrix composites. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 7354-7362. doi:10.1016/j.jmrt.2020.05.013
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials Science and Engineering*. UK: John Wiley&Sons.
- Cavaliere, P., Jahantigh, F., Shabani, A., & Sadeghi, B. (2018). Influence of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the microstructure and mechanical properties of Al matrix nanocomposites fabricated by spark plasma sintering. *Composites Part B: Engineering*, 146, 60-68. doi:10.1016/j.compositesb.2018.03.045
- Garvie, R. C., Hannink R., & Pascoe, R. T. (1975). Ceramic steel. *Nature*, 258, 703-704.
- Gireesh, C. H., Prasad, K. D., Ramji, K., & Vinay, P. (2018). Mechanical characterization of aluminium metal matrix composite reinforced with aloe vera powder. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 3289-3297. doi:10.1016/j.matpr.2017.11.571
- Gül, F., & Şenel, L. (2010). Takviye parçacık boyutunun SiO<sub>2</sub> takviyeli Al-Si kompozitlerin abrasiv aşınma davranışı üzerinde etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(2), 194-199.
- Kanbur, H. (2008). *Yalıtkan tabakalı Al/p-Si Schottky diyotlarda elektriksel karakteristiklerin sıcaklığa bağlı incelemesi*. (PhD), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Khan, A., Abdelrazeq, M. W., Mattli, M. R., Yusuf, M. M. Alashraf, A., Matli, P. R., & Shakoor, R. A. (2020). Structural and mechanical properties of Al-SiC-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites fabricated by microwave sintering technique. *Crystals*, 10(10), 1-12. doi: 10.3390/cryst10100904
- Mokhnache, E. Q., Wang, G., & Geng, L. (2016). Wearing resistance of in-situ Al-based composites with different SiO<sub>2</sub>/C/Al molar ratios fabricated by reaction hot pressing. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26, 917-923. doi: 10.1016/S1003-6326(16)64187-0
- Öztop, B., & Gürbüz, M. (2021). Investigation of mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reinforced composites produced from aluminum waste. *European Journal of Science and Technology*, 28, 758-765. doi:10.31590/ejosat.1010738
- Pandiyarajan, R., Maran, P., Marimuthu, S., & Ganesh, K. C. (2017). Mechanical and tribological behavior of the metal matrix composite AA6061/ZrO<sub>2</sub>/C. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 31(10), 4711-4717. doi: 10.1007/s12206-017-0917-3
- Singh, B., Chandel, S., & Singhal, P. (2020). Investigation of mechanical properties of synthesized AA2024-T351/SiO<sub>2</sub> metal matrix nano-composite. *Materials Today: Proceedings*, 26, 1082-1086.
- Şahin, Y. (2006). *Kompozit Malzemelere Giriş*. Ankara: Seçkin Yayınevi.

- Şenel, M. C., Gürbüz, M., & Koç, E. (2018). Mechanical and tribological behaviors of aluminum matrix composites reinforced by graphene nanoplatelets. *Journal of Materials Science and Technology*, 34(16), 1980-1989. doi: 10.1080/02670836.2018.1501839
- Şenel, M. C. (2020). Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen saf Al ve Al-B<sub>4</sub>C, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerin mekanik ve mikroyapı özelliklerinin karşılaştırılması. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(3), 783-795. doi:10.17714/gumusfenbil.689359
- Şenel, M. C., & Gürbüz, M. (2020). Mikron altı boyutlu alümina katkısının ve soğuk deformasyon işleminin üretilen alüminyum kompozit yapının mekanik özellikleri ve mikroyapısına etkisi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 76-85. doi:10.17714/gumusfenbil.528780
- Şenel, M. C., & Gürbüz, M. (2021). Investigation on mechanical properties and microstructure of B<sub>4</sub>C/graphene binary particles reinforced aluminum hybrid composites. *Metals and Materials International*, 27, 2438-2449. doi: 10.1007/s12540-019-00592-w
- Veeresh Kumar, G. B., Pramod, R., Guna Sekhar, C., Pradeep Kumar, G., & Bhanumurthy, T. (2019). Investigation of physical, mechanical and tribological properties of Al6061-ZrO<sub>2</sub> nano-composites. *Heliyon*, 5(11), 1-8. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e02858



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Deprem Kayıtlarından Elde Edilen Yatay/Düşey Spektral Oranların Ters Çözümüyle Kayma Dalga Hız Yapısının Belirlenmesi: Van Gölü Doğusu Örneği

Hamdi ALKAN, İsmail AKKAYA\*

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Hamdi ALKAN, ORCID No: 0000-0003-3912-7503, İsmail AKKAYA, ORCID No: 0000-0002-7682-962X

\*Sorumlu yazar e-posta iakkaya79@gmail.com

#### Makale Bilgileri

Geliş: 22.03.2022  
Kabul: 10.05.2022  
Online Ağustos 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1091678

#### Anahtar Kelimeler

Anakaya derinliği,  
Deprem,  
EHVSR,  
Kayma dalga hızı

**Öz:** Van Gölü doğusu farklı özellikteki aktif fayların varlığı sebebiyle deprem üretme potansiyeli yüksek olan bir bölgedir. Depremlere bağlı oluşan hasarların değerlendirilmesinde yeraltının fiziksel özelliklerinin ve deprem sırasındaki davranışının iyi bilinmesi gerekmektedir. Kayma dalgası hız değişimi ve anakaya derinliğinin belirlenmesi bu açıdan son derece önemlidir. Bu çalışmada 2011-2021 yılları arasında Van Gölü doğusunda meydana gelen ve farklı tipteki faylarda oluşmuş dokuz deprem verisinden yararlanılmıştır. 6 istasyonda kaydedilen depremler yatay-düşey spektral oran yöntemi ve Monte-Carlo ters çözüm algoritması ile analiz edilerek, kayma dalgası hız yapısı ve anakaya derinlikleri belirlenmiştir. İstasyonlar altında alüvyon birimlerinin kalınlığına bağlı olarak nispeten düşük frekans değerleri elde edilmişken, farklı kaya birimlerin varlığı baskın frekans değerlerini yükseltmiştir. Spektral oran eğrilerindeki farklı frekanslardaki pikler, jeolojik yapının özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. İstasyon altı anakaya derinliği 10-350 m arasındadır. Artan anakaya derinlik seviyeleri yıkıcı depremlerin hasar oranını arttıran bir faktördür.

### Determination of Shear Wave Velocity Structure by Using Inversion of Horizontal/Vertical Spectral Ratios Obtained from Earthquake Records: Example from the East of Lake Van

#### Article Info

Received: 22.03.2022  
Accepted: 10.05.2022  
Online August 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1091678

#### Keywords

Bedrock depth,  
Earthquake,  
EHVSR,  
Shear wave velocity

**Abstract:** The eastern part of the Lake Van region has a high potential to produce destructive earthquakes due to the presence of active faults with different mechanisms. To evaluate the damages of earthquakes, it is well known the physical properties of the underground and its behavior during the earthquake. Determination of the depth-dependent shear wave velocity variation and bedrock depth is extremely important in this respect. In this study, nine earthquakes data that occurred on different types of fault between 2011-2021 in the east of the Lake Van region are used. 6 station earthquake data is analyzed using the H/V spectral ratio and the Monte-Carlo inversion, and the shear wave velocity structure and bedrock depths are calculated. The low-frequency values are relatively defined depending on the thickness of the alluvial units under the stations, whilst the presence of different rock units increases the frequency values. The peaks at different frequencies in the spectral ratio curves show variability depending on the characteristics of the geological structure. The bedrock depth under the station is between 10-350 m. Increasing bedrock depth levels are a factor that increases the damage rate of destructive earthquakes.

## 1. Giriş

Van Gölü havzası jeolojik süreçler ve oluşum mekanizması gereği aktif tektonizma ve depremsellik etkisi altındadır. Bölgenin depremselliği ve bu depremlere bağlı oluşan hasar ve kayıplar tarihsel dönemlerden günümüze kadar pek çok kez yerleşim alanlarında etkili olmuştur. Yüksek yapılaşma oranı, yapı kalitesindeki farklılıklar, deprem kaynak özellikleri ve yerel zemin özellikleri depremlerin hasar derecelerini arttıran temel etkenlerdir. Çalışma konusu olan Van Gölü doğusu büyük ve hasar verici deprem üretme potansiyeli olan çok sayıda aktif fayın yer aldığı önemli bir bölgedir. Bölgenin en büyük ve en yoğun nüfusa sahip yerleşim alanı Van ili ve ilçeleridir. Dolayısıyla deprem potansiyeli yüksek olan bu bölgedeki depremlere bağlı hasarlarının azaltılmasında zemin koşullarının hem statik hem de dinamik yükler altındaki davranışlarının iyi belirlenmesi gerekmektedir. 23 Ekim 2011 (Mw=7.1) Van depremi sonrası meydana gelen yüksek hasar ve can kayıpları bu durumu bir kez daha ortaya çıkmıştır.

Van ili ve çevresindeki yerleşim alanları genel itibariyle Kuvaterner yaşlı, güncel göl ve akarsu sedimanlarının düzlükleri üzerine kuruludur (Özvan, 2004; Özvan ve ark., 2005; Akkaya & Özvan, 2019). Yumuşak ve pekişmemiş alüvyal birimlerden oluşan jeolojik yapılarda kayma dalgası hızının (Vs) ve anakaya derinliğinin belirlenmesi, yıkıcı bir depremin neden olduğu yerel zemin etkisinin ölçülmesi için son derece önemlidir. Bunun yanı sıra kayma dalga hızı, zemin tepki analizi ve mühendislik uygulamaları için bir başlangıç parametresidir. Sismik risk analizi ve deprem etkilerinin değerlendirilmesi açısından belirlenmesi gereken sismik anakaya derinliği de Vs değerlerine göre tanımlanır. Kayma dalgası hızlarının belirlenmesinde araştırma derinliği ve saha koşulları gözetilerek geleneksel sismik yöntemler, aktif ve pasif kaynaklı yüzey dalgası yöntemleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda mikrotremor ve deprem verileri kullanılarak yatay bileşenlerin düşey bileşene spektral oran (HVSR) eğrisinin ters çözümüyle derinliğe bağlı Vs değişimleri elde edilebilmektedir (Herak, 2008; Bignardi ve ark., 2016). Temeli Nakamura (1989) tarafından geliştirilen tek istasyon mikrotremor yöntemine dayanan yöntemde yüzey altı jeolojisinden kaynaklanan yerel etki yatay ve düşey bileşenlerin spektral oranı ile bulunur. HVSR eğrisinin ters çözümü, nispeten ucuz araştırma maliyeti ve hızlı veri işlem süresi gibi avantajlarından dolayı son yıllarda sıkça tercih edilmektedir (Herak, 2008; Bignardi ve ark., 2016). Langston (1977), telesismik verilerden kabuk ve manto yapılarını belirlemek için HVSR yöntemini kullanmıştır. Langston (1977), düşey hareketlerin yerel zemin koşullarından etkilenmediğini ve yatay hareketlerin jeolojik katmanlardan etkilendiğini öne sürmüştür. Lermo & Chavez-Garcia (1993), deprem kayıtlarının en güçlü parçası olan kesme dalgalarına HVSR tekniğinin uygulanabileceğini göstermiştir. Bu çalışmadan sonra HVSR tekniğinin hem depremler hem de sismik gürültü verilerine uygulanmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır (Lachet & Bard, 1994; Parolai ve ark., 2005).

Bu çalışmada, Van Gölü doğusunda yer alan ve özellikle yerleşim alanları yakınında bulunan Türkiye Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (AFAD) ve Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü (Irmak) deprem araştırma enstitüleri tarafından kurulan geniş bant (broadband) ve kuvvetli yer hareketi deprem istasyonları kullanılmıştır (Şekil 1). Deprem verilerinin HVSR analizi kullanılarak elde edilen kayma dalgası hızlarında istasyon altı hız yapısı ve ana kaya derinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, Van Gölü doğusunda meydana gelen büyüklüğü M=4.5'ten büyük ve bölgede çeşitli derecelerde hasarlara neden olmuş yerel depremler kullanılmıştır (Çizelge 1). Birbirinden farklı jeolojik birimler üzerinde yer alan 3 kuvvetli yer hareketi ve 3 geniş bant olmak üzere 6 deprem kayıt istasyonu tarafından kaydedilen dokuz deprem kaydı kullanılarak yatay bileşenlerin düşey bileşene spektral oranı (EHVSR) analiz edilmiştir (Çizelge 2). EHVSR yöntemi, referans istasyonu olmaksızın yıkıcı depremlerin neden olduğu hasarı belirlemek için pek çok araştırmada kullanılmıştır (Lermo & Chavez Garcia, 1993; Lachet & Bard, 1994; Bard, 1998; Nakamura, 2000 ve 2008; Fah ve ark., 2001; Akkaya & Özvan 2019; Pamuk, 2019; Pamuk & Özer 2020; Aydın ve ark., 2021; Gupta ve ark., 2021). EHVSR yöntemin en önemli avantajlarından birisi deprem verileri kullanılarak kaynak ve yoldan bağımsız olarak yerel zemin etkileri hakkında bilgi elde edilebilmesidir (Langston, 1977).

## 2. Materyal ve Yöntem

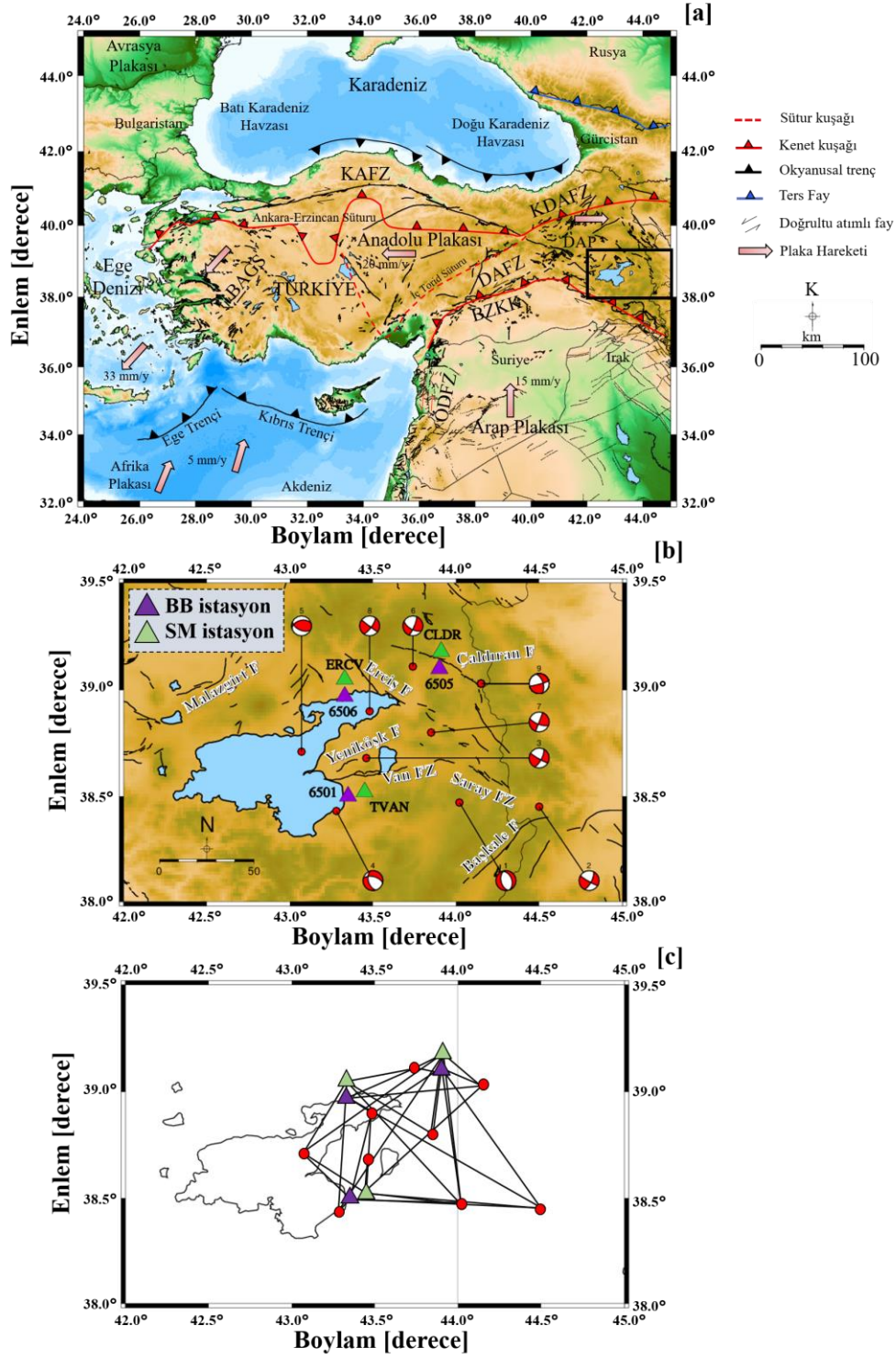
Depremlere bağlı oluşan hasarların değerlendirilmesinde yeraltının fiziksel özelliklerinin ve deprem sırasındaki davranış karakteristiğinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Derinliğe bağlı kayma dalgası hız değişimi ve anakaya derinliğinin belirlenmesi bu açıdan son derece önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada Van il merkezindeki (6501, TVAN), Erciş ilçesinde (6506, ERCV) ve Çaldıran ilçesinde (6505, CLDR) kurulu olana geniş bant (broadband) ve kuvvetli yer hareketi (strong-motion) deprem istasyonları kullanılmıştır (Şekil 1). Yerleşim yoğunluğunun fazla olduğu bölgelerdeki istasyonlar tarafından kaydedilen deprem verilerinin EHVS analizi kullanılarak elde edilen kayma dalgası hızlarında istasyon altı hız yapısı ve ana kaya derinliklerinin araştırılmış ve değerlendirmelerde bulunulmuştur.

### 2.1. Çalışma alanının depremselliği

Türkiye'nin doğusunda bulunan Doğu Anadolu plakası Alpine-Himalayan orojenik kuşağı üzerindeki önemli tektonik yapılardan bir tanesidir. Doğu Anadolu plakası Arap plakasının kuzey yönlü (~15 mm/yıl) ve Avrasya plakasının güney yönlü (~5 mm/yıl) hareketi ile ilişkili olarak sıkışma tektoniği etkisi altındadır (Şekil 1). Bu sıkışma yaklaşık olarak 13 milyon yıl önce başlamış ve hala etkisi devam etmektedir. Arap plakasının kuzey yönlü göçü Bitlis-Zagros Kenet kuşağı (BZKK) boyunca kıtasal çarpışmaya neden olmaktadır. Mevcut sıkışma tektoniğinin tetiklemesiyle, Anadolu plakası saat yönünün tersine dönmekte ve batıya doğru yaklaşık 20 mm/yıl hız ile hareket etmektedir (Şengör & Yılmaz, 1981; Reilinger ve ark., 2006). Bölgedeki bu önemli plakaların sınırları boyunca önemli tektonik fay zonları meydana gelmiştir. Bunlar; sağ yönlü doğrultu atımlı mekanizmaya sahip Kuzey Anadolu Fay zonu (KAFZ) ve Kuzey Doğu Anadolu Fay zonu (KDAF), sol yönlü doğrultu atımlı mekanizmaya sahip Doğu Anadolu Fay zonu (DAFZ) ve Ölü Deniz Fay zonu (ÖDFZ)'dur (Şengör & Yılmaz, 1981; Koçyiğit ve ark., 2001; Reilinger ve ark., 2006). KAFZ ve DAFZ Karlıova üçlü keşişiminde birleşmesinden dolayı, bölgede birçok ters fay ve doğrultu atımlı fay türü meydana gelmiştir (Şengör ve ark., 2003; Koçyiğit, 2013; Selçuk, 2016; Öztürk, 2018; Sengul ve ark., 2019; Alkan ve ark., 2020).

Günümüz itibari ile hidrolojik olarak kapalı havza niteliğinde olan Van Gölü havzası, BZKK'nın kuzeyinde ve Karlıova üçlü keşişimin güney batısında bulunmaktadır. Doğu Anadolu'daki sıkışma tektoniği ile ilişkili olarak Van Gölü aktif ters fay mekanizmalarının etkisi ile bir rampa havza şeklinde meydana gelmiştir (Koçyiğit ve ark., 2001). Van Gölü havzası deniz seviyesinden ~1650 m yükseklikindedir ve 450 m maksimum su derinliğine sahiptir. Göl içerisinde 3 adet havza (Kuzey, Tatvan ve Deveboynu), Ahlat ve kuzey sırtı gibi birçok taban sırt yapısı mevcuttur (Cukur ve ark., 2017; Toker ve ark., 2017 ve 2021). Van Gölü havzası 16.000 km<sup>2</sup>'lik genişleme alanına sahiptir ve Muş havzasının doğusuna doğru genişlemektedir. Bölgede deniz seviyesine göre, en yüksek seviyedeki alan Bitlis masifidir ve metamorfik kayalar yerleşik haldedir. Bunun yanında, özellikle gölün kuzey ve batısında ise volkanik ve volkanoklastik kayalar bulunmaktadır. Diğer taraftan, Eosen yaşlı sedimanter birimler ve Kretase yaşlı karbonatlar gölün doğusunda ortaya çıkmıştır (Cukur ve ark., 2017). Diğer taraftan, Van Gölü havzası ve civarında aletsel ve tarihsel dönemde sığ deprem üreten önemli ve aktif fay zonları bulunmaktadır. Bunlar sağ yönlü doğrultu atımlı mekanizmaya sahip Erciş fayı, Saray fayı ve Çaldıran fay zonu, sol yönlü doğrultu atımlı mekanizmaya sahip Malazgirt fayı ve Başkale fayı ve ters fay mekanizmasına sahip Yeniköşk fayı, Alaköy fayı, Gürpınar fayı, Özalp fayı ve Van fay zonedir (Koçyiğit ve ark., 2001; Koçyiğit, 2013; Utkucu, 2013; Akkaya, 2015, 2020a ve 2020b; Akkaya ve ark., 2015 ve 2018; Emre ve ark., 2018; Sengul ve ark., 2019; Akkaya & Özvan, 2019; Alkan ve ark., 2020 ve 2021). Aletsel dönemde meydana gelen en büyük deprem 1976 Çaldıran depremidir ( $M_s=7.3$ ). Bu depremin haricinde, Van şehir merkezi civarında 1988 ( $M=5.4$ ) ve 2000 ( $M=5.7$ ) yıllarında yıkıcı depremler meydana gelmiştir. Son olarak, 23 Ekim 2011 yılında KD-GB yönlü ters fay mekanizmasına sahip Van depremi ( $M_w=7.1$ ) meydana gelmiştir ve 5000 adet ( $M_w \geq 3.0$ ) artçı şok üretmiştir (Irmak ve ark., 2012; Toker ve ark., 2021). 23 Şubat 2020 yılında peş peşe iki büyük deprem olarak meydana gelen Hoy (İran) depremi ( $M_w=5.9$ ) ve yine 2020 yılındaki Saray depremi ( $M_w=5.4$ ) bölgenin deprem potansiyelinin ve etkinliğinin en yakın göstergeleridir.





Şekil 1. (a) Türkiye ve çevresinin tektonik haritası (Alkan ve ark., 2021'den değiştirilerek alınmıştır). Kısaltmalar: KAFZ; Kuzey Anadolu Fay Zonu, DAFZ; Doğu Anadolu Fay Zonu, KDAFZ; Kuzey Doğu Anadolu Fay Zonu, DAP; Doğu Anadolu Plakası, BZKK; Bitlis-Zagros Kenet Kuşağı, ÖDFZ; Ölü Deniz Fay Zonu, BAGS; Batı Anaolu Graben Sistemi. (b) Van Gölü civarındaki seçilmiş geniş-band (yeşil üçgenler) ve kuvvetli yer hareketi (mor üçgenler) istasyonlarının lokasyonları gösterilmiştir. Bölgedeki aktif tektonik faylar Emre ve ark. (2018)'den alınmıştır. Çalışmada kullanılan 9 adet bölgesel depremin odak mekanizması çözümleri AFAD (2022)'den alınmıştır. (c) Mor ve yeşil üçgenler tüm istasyonların lokasyonlarını ve kırmızı daireler depremlerin lokasyonlarını göstermektedir. Siyah kalın çizgiler depremlerin kayıt edildiği istasyonların yörüngelerini göstermektedir.

## 2.2. Deprem verilerinin işlenmesi ve EHVSRS ters çözümü

Çalışmada 2011-2021 yılları arasında meydana gelen ve çeşitli derecelerde hasara neden olan Van Gölü doğusundaki çeşitli yönlerde ve farklı tipteki faylarda oluşmuş dokuz adet depremin verisinden yararlanılmıştır (Çizelge 1). Kullanılan depremlerin farklı yönlerde olmasına ve özellikle yerleşim merkezinde bulunan istasyonlarca kayıt edilmiş olmalarına bağlı olarak depremler seçilmiştir. Bunun için 3 geniş bant (TVAN, CLDR, ERCV) ve 3 kuvvetli yer hareketi (6501, 6505, 6506) olmak üzere 6 istasyondan elde edilen kayıtlar veri işleme tabi tutulmuştur (Çizelge 2).

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan depremlerin detaylı odak mekanizması parametreleri. Detaylı bilgi AFAD ve KOERI'den alınmıştır

NNo	Tarih (gg.aa.yyyy)	Saat (ss.dd.ss)	Boylam (E°)	Enlem (K°)	Tip	Büyükölük	Derinlik (km)
1	25.06.2020	10:03:30	44.028	38.472	M <sub>w</sub>	5.4	7.48
2	23.02.2020	16:00:00	44.502	38.450	M <sub>w</sub>	5.9	8.1
3	23.10.2011	10:41:00	43.465	38.689	M <sub>w</sub>	7.1	19.02
4	09.11.2011	19:23:00	43.263	38.447	M <sub>L</sub>	5.6	6.09
5	08.11.2011	22:05:00	43.108	38.706	M <sub>L</sub>	5.4	6.9
6	29.10.2015	09:46:00	43.743	39.119	M <sub>w</sub>	4.8	4.9
7	18.11.2011	17:39:00	43.852	38.802	M <sub>L</sub>	5.2	8.0
8	05.12.2021	21:46:47	43.485	38.906	M <sub>w</sub>	4.9	7.62
9	21.07.2018	06:15:13	44.156	39.037	M <sub>w</sub>	4.5	6.38

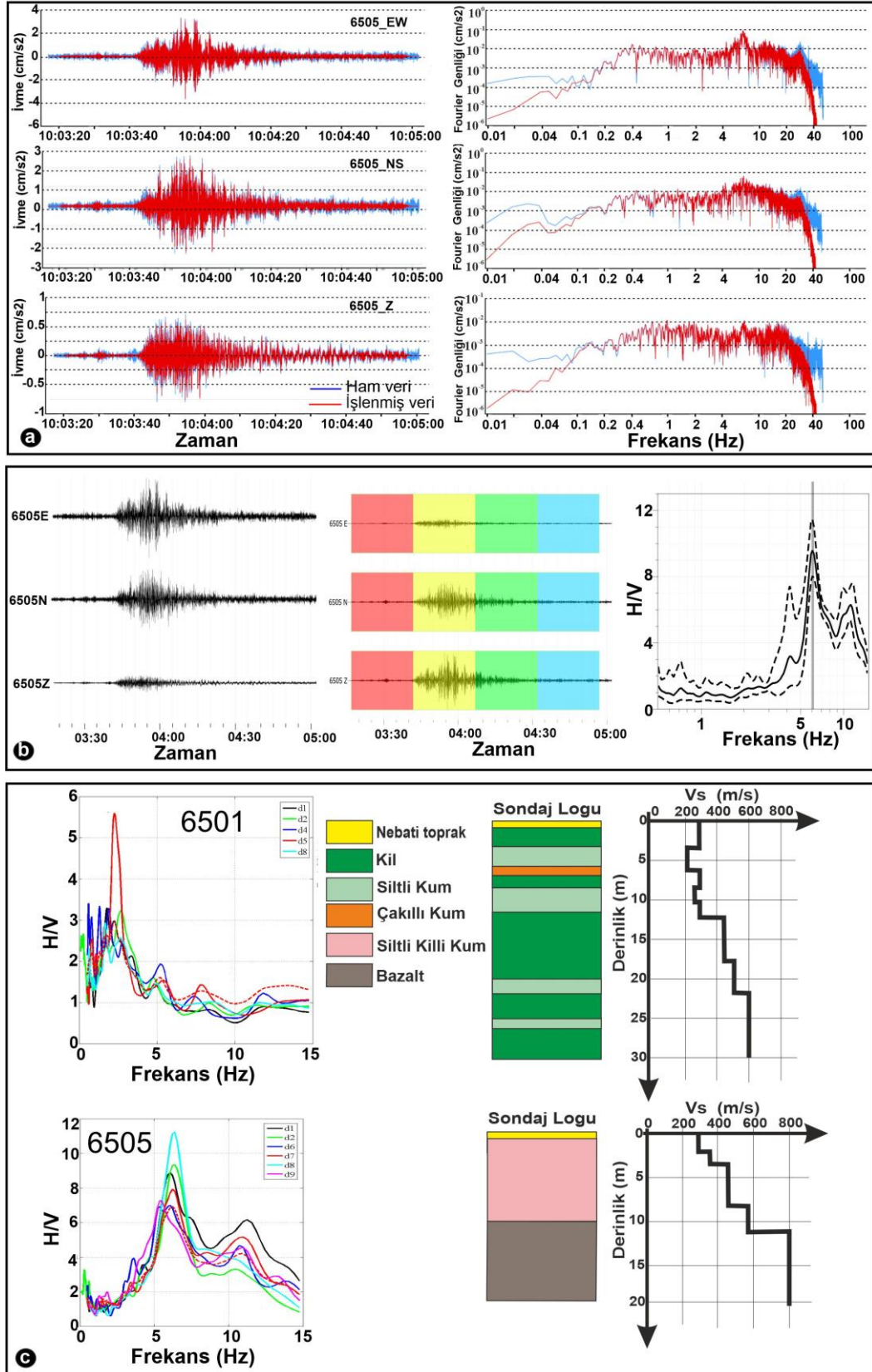
Çizelge 2. Çalışmada kullanılan geniş bantlı ve kuvvetli yer hareketi istasyon listesi. Detaylı bilgi AFAD ve KOERI'den alınmıştır. (<https://deprem.afad.gov.tr/istasyonlar>, <http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/2/sismik-ag/sismik-ag-haritalari/sismik-ag-haritalari/>)

İstasyon Kodu	Siamik Ağ	Lokasyon	Boylam (E°)	Enlem (K°)	Yükseklik (m)	Kaydedilen deprem sayısı	Sensör
6501	AFAD_SM	Van	43.401	38.503	1745	5	CMG-5TD
6505	AFAD_SM	Çaldıran	43.901	39.135	2043	6	CMG-5TD
6506	AFAD_SM	Erciş	43.337	39.019	1681	4	CMG-5TD
TVAN	AFAD_BB	Van	43.404	38.523	1970	5	CMG-3T
CLDR	KOERI_BB	Çaldıran	43.917	39.144	2094	6	CMG-3ESP
ERCV	KOERI_BB	Erciş	43.338	39.019	1679	6	CMG-5T

\*xxxx\_SM : Kuvvetli Yer Hareketi istasyonu

\*xxxx\_BB : Broadband istasyonu

Deprem verilerinin değerlendirilmesinde yatay bileşenlerin düsey bileşene spektral oranı (EHVSRS) yöntemi kullanılmıştır. EHVSRS spektrumları değerlendirilirken, her bir istasyonda kaydedilen deprem verisinin üç bileşeninin (NS, EW, Z) Fourier genlik spektrumunu (FAS) hesaplamak için tüm deprem kaydı veya her verinin S dalgası kısmı manuel olarak seçilerek veri-işlem yapılabilmektedir. Bu çalışmada tüm deprem kaydı kullanılmıştır (Şekil 2). Veri işlemin ilk aşamasında deprem verilerinin trend etkisi giderilmiştir. Kaydedilen üç bileşenli deprem verileri, sinyal stabilizasyonu için 0.01 s (100 Hz) örnekleme aralığı kullanılarak sayısallaştırılmıştır. Bant geçişli Butterworth filtre (0,01-25 Hz) uygulanmasının ardından filtrelenmiş veriler pencerelelere bölünmüştür.



Şekil 2. (a) 25 Haziran 2020'de meydana gelen Van-Saray depreminin ( $M_w=5.4$  ve  $h=7.48$  km) 6505 kodlu istasyonundaki dalga biçimi (D-B, K-G ve düşey) ve genlik spektrumları. (b) Aynı depreme ilişkin veri-işlem sonucu elde edilen H/V spektrumu. (c) 6501 ve 6505 istasyonları yakını için derinliğe bağlı Vs hız kesitleri, sondaj logu ve EHVSr sonuçları (Akkaya ve ark. (2018) ve Akkaya & Özvan (2019)'dan değiştirilerek alınmıştır).

Her bir pencere için Hızlı Fourier Dönüşümü uygulanarak her bir bileşene ait genlik spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlara Konno-Ohmachi yuvarlatması uygulanarak (band genişliği 40 seçilerek) EHVS spektral oranları elde edilmiştir (Şekil 2b). Çalışma bölgesinde Akkaya ve ark. (2018) ve Akkaya & Özvan (2019) tarafından yapılan çalışmalardan 6501 ve 6505 istasyonlarına yakın lokasyonlardan elde edilen derinliğe bağlı Vs hız kesitleri ve sondaj logları şekil 2c'de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan her bir istasyonda kaydedilen deprem verileri için elde edilen EHVS eğrileri aşağıda verilmiştir.

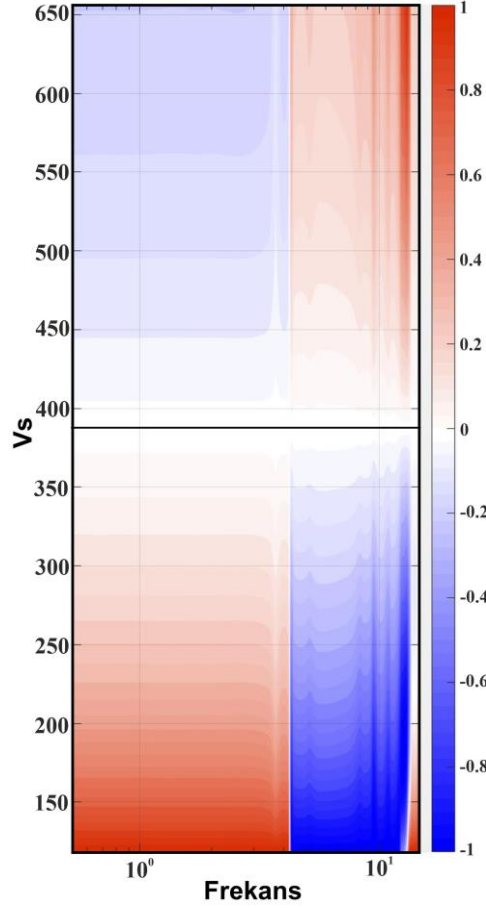
Ters çözüm, bir veriden bu veriyi elde etmemizi sağlayan matematiksel modelin parametrelerini hesaplamaktır. Diğer bir deyişle, herhangi bir alanda toplanan verilerden fiziksel özelliğin yüzey altı dağılımını ortaya çıkarmak için kullanılacak bir yöntemdir. EHVS yönteminde spektral oran eğrisinin modellenmesiyle Vs hız yapısı elde edilebilmektedir (Bignardi ve ark., 2016). Bignardi ve ark. (2016) ters çözüm yönteminde, amaç fonksiyonunu yani hesaplanan ve ölçülen veriler arasındaki farkı en aza indirerek Vs hız değerini belirlemek için ters çözüm yöntemi kullanılmaktadır. EHVS eğrilerinin ters çözümüyle Vs derinlik modellerini güvenilir bir şekilde belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır (Herak, 2008; Bignardi ve ark., 2016, 2018). Bu çalışmada, istasyon altı hız değişimlerini belirlemek amacıyla EHVS eğrisinin ters çözümünde 2-boyutlu ve/veya 3-boyutlu yeraltı modellerini hesaplamak için yaygın olarak kullanılan OpenHVS yazılımından yararlanılmıştır (Bignardi ve ark., 2018). Algoritma, sentetik ve ölçülen eğriler arasındaki uyumsuzluk fonksiyonuna dayalı olarak Vs hız modelinin bir başlangıç model arama uzayında güncellendiği, Monte-Carlotsers çözüm yöntemini kullanmaktadır (Herak, 2008; Bignardi ve ark., 2018). Hata fonksiyonu, ölçülen ve sentetik veri arasındaki uyumsuzluk fonksiyonu, eğitim terimi ve düzenleme terimi olmak üzere üç terimden oluşmaktadır (Bignardi ve ark., 2016).

Düz çözüm (forward modelling), her araştırma bölgesi için teorik transfer fonksiyon yaklaşımına göre hesaplanır (Herak, 2008). Modelleme algoritması yarı-sonsuz bir ortam için visko-elastik homojen parametreleri ( $V_p$  dalga hızı, makaslama dalgası hızı ( $V_s$ ), yoğunluk ( $\rho$ ), kalınlık ( $h$ ) ve frekansa bağlı karşılık gelen sönüm parametreleri ( $Q_p$  ve  $Q_s$ )) temsil etmektedir. Diğer taraftan, kullanılan ters çözüm algoritması Monte Carlo yöntemi ile ilişkilidir. Monte Carlo yönteminde modeli temsil eden en iyi modele ulaşmak için rastgele iterasyonlar gerçekleştirilir ve gözlemsel EHVS eğrileri ile hesaplanan EHVS eğriler karşılaştırılır. Monte-Carlotsers çözümde, ilk modelden elde edilen teorik yanıt, gözlemlenen EHVS sonuçlarıyla karşılaştırılır. Her yinelemeden sonra, yeni bir minimum uyumsuzluk bulunur ve ardından ilgili yeraltı modeli referans olarak ayarlanır. Model parametrelerinin yeterli bir araştırmasından sonra, varsayılan dalga yayılımına göre gerçeğe en uygun model (daha düşük uyumsuzluk veya önceki iterasyona eşit) elde edilmeye çalışılır. Bunu başarmak için visko-elastik parametrelerin değişimi, uniform ya da normal istatistiksel dağılımı ve frekansa ve derinliğe bağlı ağırlıklandırma fonksiyonlarını organize etmek gereklidir. Bu işlem adımlarından sonra, 2-B ya da 3-B modeller için amaç fonksiyonu hesaplanır. Amaç fonksiyonu aşağıda gösterildiği gibidir;

$$E(m) = aM(m) + bS(m) + \sum_{j=1}^5 \alpha_j R_j(m_j) \quad (1)$$

Burada, ilk terim gözlenen ve hesaplanan arasındaki hata (misfit) ( $M$ ), ikinci terim eğrilerin eğimindeki kuvvet kuşullarını ( $S$ ) ve üçüncü terim ( $R_j$ ) ise visko-elastik model parametrelerindeki ( $m_j = V_p, V_s, \rho, h, Q_p, Q_s$ ) yanal değişimi temsil etmektedir.  $a$  ve  $b$  amaç fonksiyonu parametreleri ve  $\alpha_j$  ise ağırlıklandırma parametresidir (Bignardi ve ark., 2016).

Ters çözüm sonucunda yanal yönlü iki farklı parametrenin ( $V_s$  ve  $H$  gibi) değişimi elde edilen modelin güvenilirlik sınırları ile kontrol edilir. Güvenilirlik sınırı F-dağılımına bağlıdır (Mayeda ve ark., 1992; Bianco ve ark., 2002; Herak, 2008). Ters çözümde parametre uzayı çok boyutlu bir uzay olduğu için iki farklı serbestlik derecesine bağlı olarak hata değerlerinin dağılımı incelenmelidir. Birince ve ikinci serbestlik derecesine göre parametreler elastik parametrelerden seçilir. Ters çözüm sonucunun güvenilirliğini kestirmek için ayrıca tek bir parametrenin ( $V_s$  gibi) EHVS eğrisini nasıl etkilediğinin de kontrol edilmesi gerekmektedir. Frekansa bağlı pozitif (kırmızı) ve negatif (mavi) değişimler hata değerinin artışı ve azalımı ile ilişkilidir (Şekil 3).



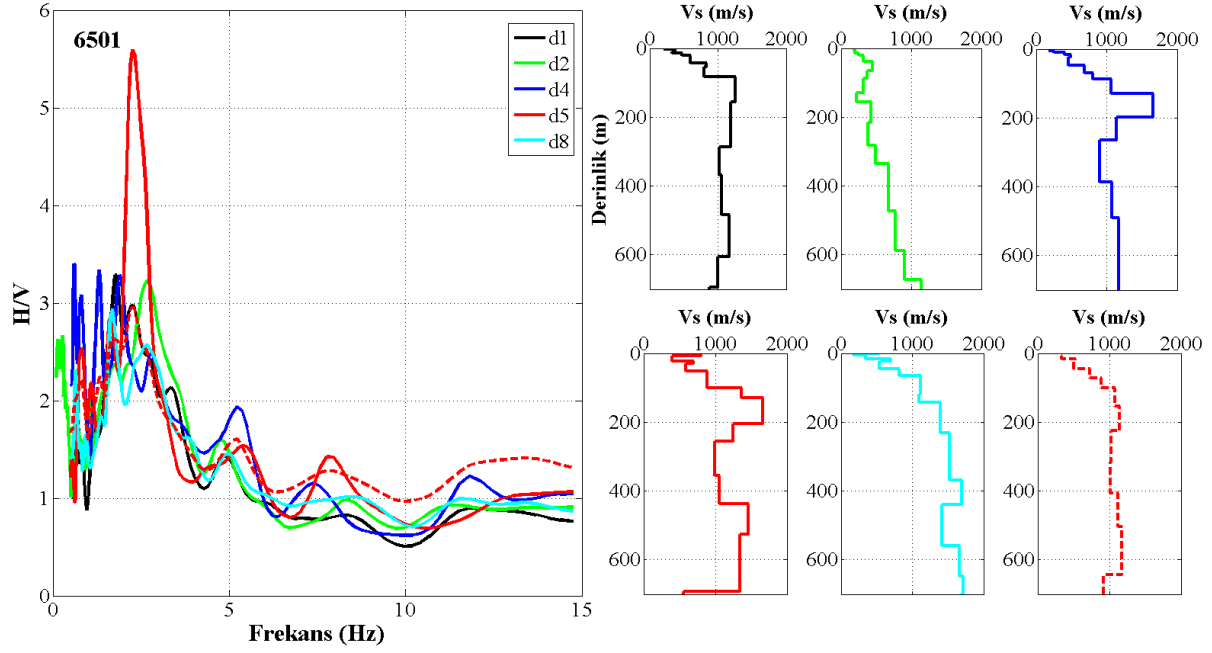
Şekil 3. 6505 istasyonu için Vs hızlarına bağlı olarak hata (misfit) değerinin frekansa bağlı değişimi.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, Van Gölü doğusunda özellikle yerleşim alanları yakınında bulunan Van il merkezindeki (6501, TVAN), Erciş ilçesindeki (6506, ERCV) ve Çaldıran ilçesindeki (6505, CLDR) geniş bant (broad-band) ve kuvvetli yer hareketi (strong-motion) deprem istasyonları ve bu istasyonlar tarafından kaydedilen depremler kullanılmıştır (Çizelge 1 ve 2). Çalışmada kullanılan her bir istasyonda kaydedilen depremlerin HVSR spektral oran eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin ters çözümünden derinliğe bağlı kayma dalgası hızı değişimi belirlenmiştir. EHVSER eğrilerinin ters çözümünde, yüzey altı elastik parametrelerin değerlerini geniş bir aralıkta araştırmak için sabit parametrelili başlangıç modelleri oluşturulmuştur ( $V_p$ : 1730 m/s,  $V_s$ : 1000 m/s,  $\rho$ : 1.95,  $h$ : 0 ile 200 m,  $Q_p$ : 10 ile 40,  $Q_s$ : 5 ile 30 aralığında).

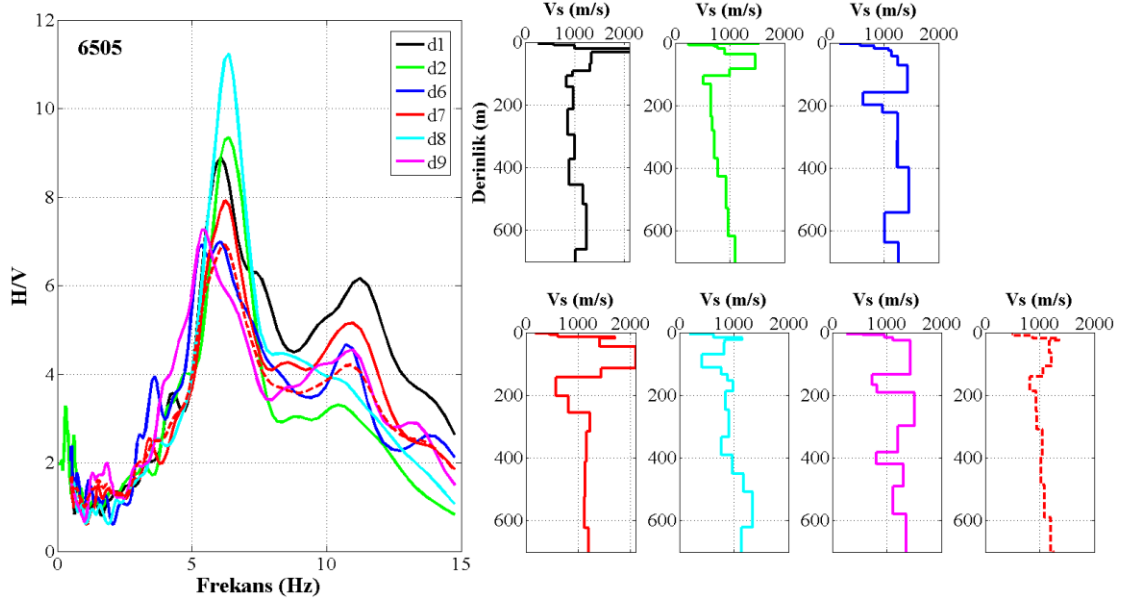
Çalışma alanı içerisinde, Van il merkezinde bulunan ve AFAD tarafından kurulan 6501 kodlu istasyon Çizelge 1’de verilen depremlerden 5 tanesini kaydetmiştir. İstasyon tarafından kaydedilen her bir deprem için hesaplanan EHVSER eğrileri Şekil 4’te sol panelde gösterilmektedir. EHVSER eğrileri incelendiğinde, kaydedilen depremlerden 1.3-2.6 Hz frekans aralığında değişen maksimum piklere sebep olmuştur. Bu eğrilerin ortalaması (kırmızı kesikli eğri) incelendiğinde ise 1.68 ile 2.25 Hz aralığında değişen frekanslarda pikler elde edilmiştir. Genlik açısından EHVSER eğrileri, d5 depremi hariç yaklaşık 3 civarındadır. Kaydedilen her bir depremin EHVSER eğrisinin ters çözümü sonucu elde edilen derinlik- $V_s$  hız kesitleri Şekil 4’te sağ panelde verilmiştir. Derinlik-hız kesitlerine göre, 65-400 m derinlikten sonra yüksek hızlı ( $V_s > 760$  m/s) tabakalara geçilmiştir. Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği (TBDY, 2018) ve diğer uluslararası (NEHRP, EC8) yönetmeliklere göre,  $V_s$  dalga hızının 760 m/s’den büyük değerleri mühendislik ana kayası olarak ifade edilmektedir. Ortalama  $V_s$  hız kesitinde (kırmızı kesikli eğri) ise yaklaşık 100 m’den sonraki derinliklerde, yüksek hızların temsil edildiği tabaka seviyeleri belirlenmiştir. Bu çalışmada, istasyonlar tarafından kaydedilen depremlerde kuzey, güney, doğu ve batı yönlerindeki farklı derecelerde hasara neden olan depremler kullanılmıştır.

Bu yaklaşımdaki temel amaç, farklı doğrultu ve uzaklıktaki depremlerin EHVSr spektral eğrilerinin ve derinliğe bağlı hız değişimlerinin belirlenmesidir. 6501 kodlu istasyon için kaydedilen depremlerin spektral eğrileri göreceli olarak çok fazla bir değişim göstermemiştir. Hız kesitlerinde ise benzer sonuçlar elde edilirken, bazı deprem kayıtları için farklı derinlik seviyeleri tespit edilmiştir. Burada depremin faylanma mekanizmasının, deprem karakteristiğinin (büyüklük, derinlik, yarıtlma hızı, fay boyu gibi), kaydedilen istasyona olan uzaklığın ve ortamın jeolojik özelliklerinin etkili olduğu düşünülmektedir. 6501 istasyonu Van il merkezinde yer almaktadır ve bölgede yapılan önceki çalışmalarda alüvyon kalınlığının 250-300 m'den fazla olduğu öngörülmektedir (Özvan, 2004; Akkaya & Özvan, 2019). Yerel zemin koşulları, zemin sıklığı ve örtü yükü gibi parametrelerde göz önüne alındığında, elde edilen sonuçlarla jeolojik yapı uyum sergilemektedir.



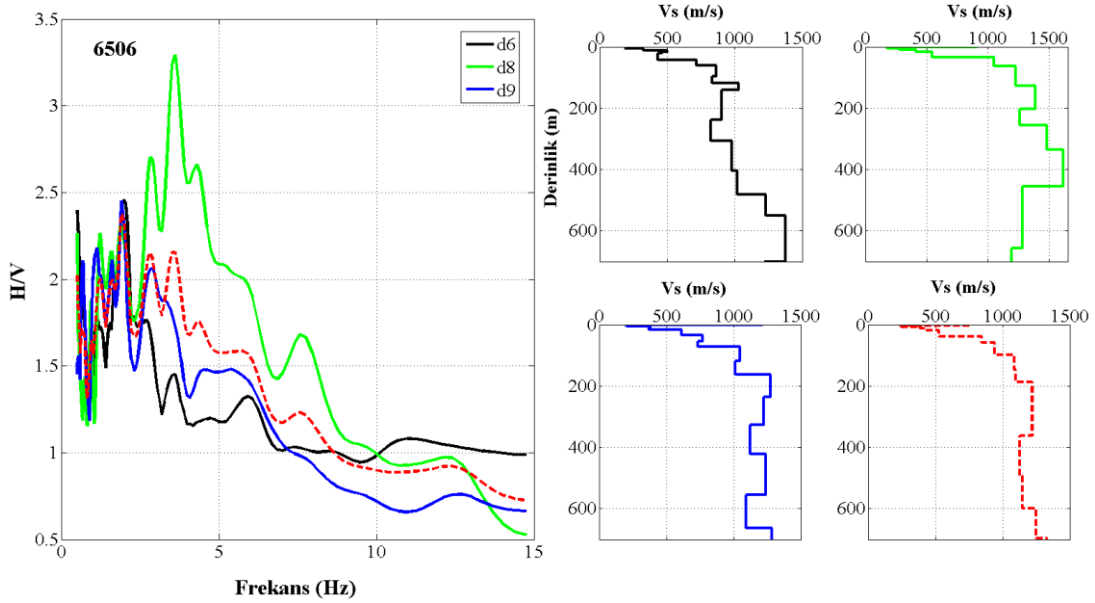
Şekil 4. Sol panel, Van il merkezi yakınında kurulu olan 6501 istasyonu kayıtlarından elde edilen EHVSr eğrilerini göstermektedir. Her bir renk farklı deprem kodunu (Çizelge 1) ve deprem lokasyonunu (Şekil 1) temsil etmektedir. Sağ panel, her bir eğriden elde edilen derinlik-Vs hız kesitleri ve bunların ortalamasını (kırmızı kesikli çizgi) göstermektedir.

Çaldıran ilçesi yakınında AFAD tarafından kurulan 6505 kodlu istasyon Çizelge 1'de verilen depremlerden 6 tanesini kaydetmiştir. İstasyon tarafından kaydedilen her bir deprem için hesaplanan EHVSr eğrileri Şekil 5'de sol panelde verilmiştir. EHVSr eğrileri incelendiğinde, kaydedilen tüm depremler için benzer eğri karakteristiği hâkimdir. Ortalama (kırmızı kesikli eğri) eğri incelendiğinde ise 6.2-10.5 Hz frekanslarında iki pik göze çarpmaktadır. Birden fazla baskın frekans pik noktalarının elde edilmesi, bölgede bulunan alüvyon birimlerin ve artan derinliklerdeki volkanik kayalarla olan hız kontrastından kaynaklanmaktadır. 6505 istasyonu tarafından kaydedilen 6 depremin EHVSr eğrisinin ters çözümü sonucu elde edilen derinlik-Vs hız kesitleri Şekil 5'de sağ panelde verilmiştir. Elde edilen hız kesitleri genel olarak benzer karakterdedir. İstasyon altı için 15-20 m derinliklerden sonra yüksek hızlı tabakalara geçildiği tespit edilmiştir. Bu bulgu istasyonun bulunduğu bölgenin jeolojik yapısıyla son derece uyumludur. Bölgede, Alkan (2021) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında Çaldıran yerleşim alanı ve çevresinde alüvyon kalınlığının yer yer değişkenlik göstermekle birlikte 20 m derinlikten daha sığ olduğu ifade edilmiştir.



Şekil 5. Sol panel, Çaldıran ilçe merkezi yakınında kurulu olan 6501 istasyonu kayıtlarından elde edilen EHVSR eğrilerini göstermektedir. Her bir renk farklı deprem kodunu (Çizelge 1) ve deprem lokasyonunu (Şekil 1) temsil etmektedir. Sağ panel, her bir eğriden elde edilen derinlik-Vs hız kesitleri ve bunların ortalamasını (kırmızı kesikli çizgi) göstermektedir.

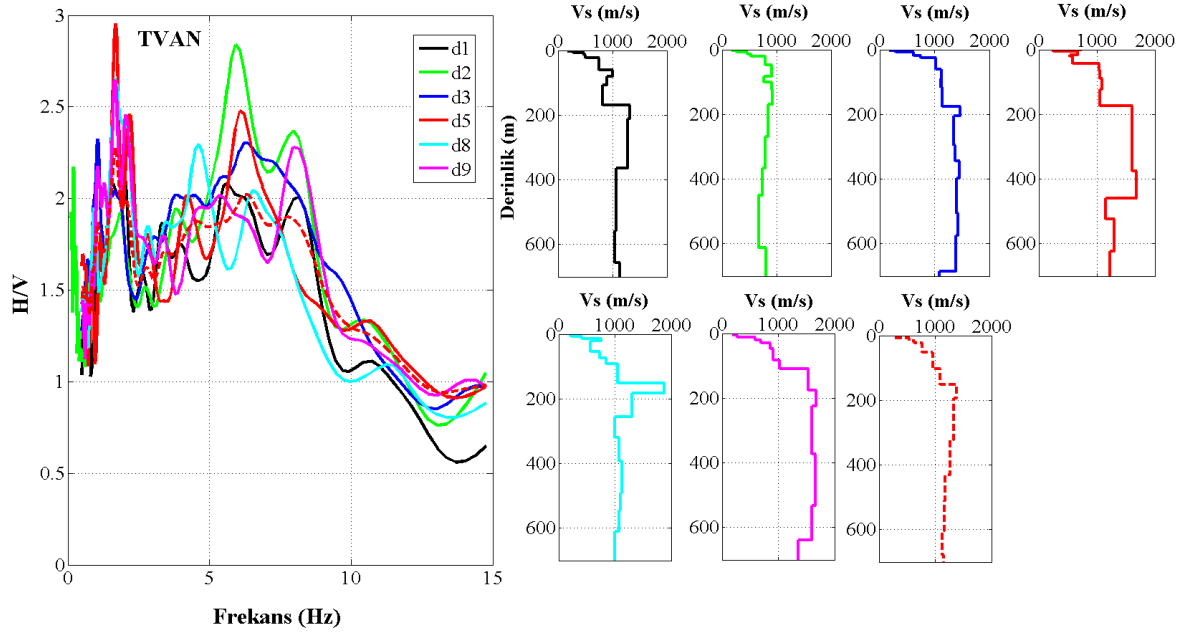
Erciş ilçesinde AFAD tarafından kurulan 6506 kodlu istasyon Çizelge 1’de verilen depremlerden 3 tanesini kaydetmiştir (Şekil 6). İstasyonda kaydedilen depremler için hesaplanan EHVSR eğrileri incelendiğinde, 1.75-3.5 Hz frekans aralığında pikler elde edilmiştir (Şekil 6, sol panel). Vs hız değerleri ise 65 ile 300 m derinliklerden sonra yüksek hız seviyelerine geçmiştir. Farklı seviyelerdeki alüvyon birimlerin kalınlığı ve sıklığı gibi farklı fiziksel özelliklerden dolayı, kaydedilen depremler için farklı hız geçişleri elde edilmiştir. Bölgedeki kalın alüvyon yapısı depremlerin hasar düzeyini çeşitli derecelerde artırıcı etkiler gösterebilmektedir. Bunun en önemli göstergesi 23 Ekim 2011 Van ( $M_w=7.1$ ) depremi sonrası Erciş ilçesinde yaşanan hasar ve kayıplardır.



Şekil 6. Sol panel, Erciş ilçe merkezi yakınında kurulu olan 6506 istasyonu kayıtlarından elde edilen EHVSR eğrilerini göstermektedir. Her bir renk farklı deprem kodunu (Çizelge 1) ve deprem lokasyonunu (Şekil 1) temsil etmektedir. Sağ panel, her bir eğriden elde edilen derinlik-Vs hız kesitleri ve bunların ortalamasını (kırmızı kesikli çizgi) göstermektedir.

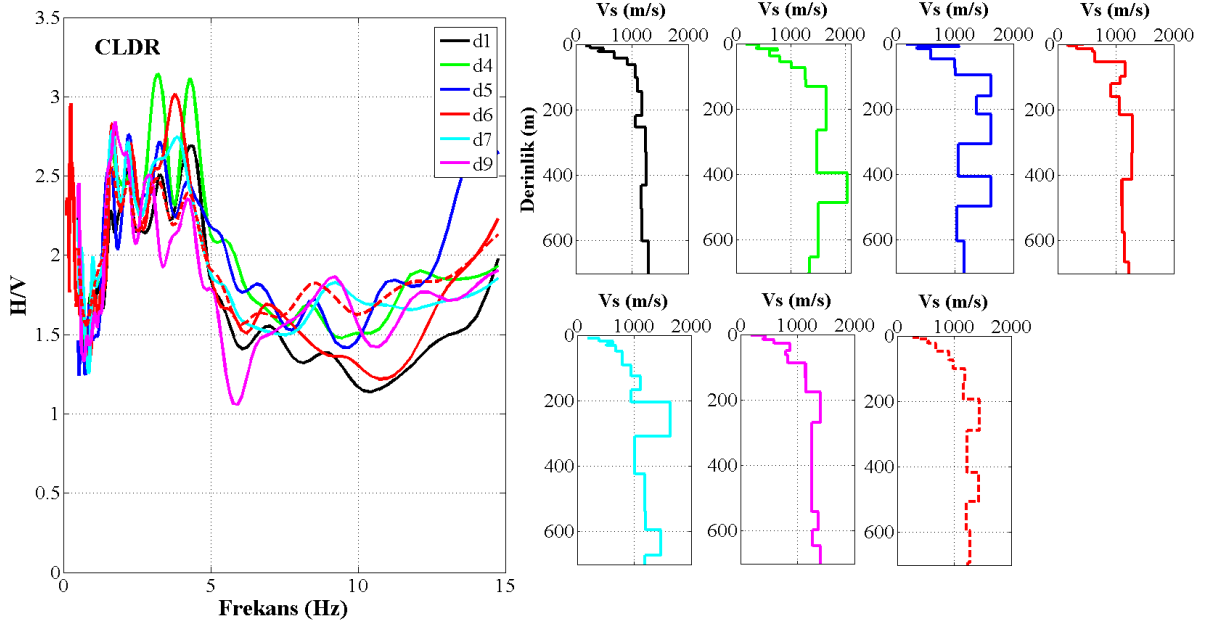
Van il merkezinde AFAD tarafından kurulan geniş bantlı TVAN kodlu istasyon Çizelge 1’de verilen depremlerden 6 tanesi kaydetmiştir (Şekil 7). İstasyon tarafından kaydedilen ortalama EHVSr eğrileri incelendiğinde 1.68 ile 6.2 Hz frekanslarında pikler elde edilmiştir. Derinlik-Vs hız kesitleri incelendiğinde 25-100 m derinlik sonrasında yüksek hızlı ( $V_s > 760$  m/s) tabakalar gözlemlenebilir. Bu istasyon için elde edilen verilerle Şekil 4’te verilen 6501 kodlu kuvvetli yer hareketi istasyonuna ait EHVSr eğrileri karşılaştırıldığında, 1.6 Hz civarında benzer pikler ve genlik değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, TVAN istasyonu için yüksek frekanslarda da pikler gözlenmiştir. Farklı doğrultu ve uzaklıklardaki deprem kayıtlarından elde edilen EHVSr eğrilerindeki farklı frekanslardaki pikler jeolojik yapının özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Buna bağlı olarak, ters çözüm sonucu elde edilen hız kesitleri yüksek hız geçişlerinde benzerlikler göstermiştir.

Çaldıran ilçesinde KOERI tarafından kurulan CLDR kodlu istasyon Çizelge 1’de verilen depremlerden 6 tanesi kaydetmiştir (Şekil 8). EHVSr eğrileri incelendiğinde, kaydedilen tüm depremler için benzer eğri karakteristiği net olarak göze çarpmaktadır. Ortalama eğri (kırmızı kesikli eğri) incelendiğinde ise 5 Hz’den küçük (1.6-4.2 Hz aralığında) ve 5 Hz’den büyük (6.2 ve 8.5 Hz) frekanslarda olmak üzere iki ayrı pik elde edilmiştir. Çaldıran ilçesi yakınında kurulmuş olan 6505 kodlu kuvvetli yer hareketi istasyonu EHVSr eğrileri (Şekil 5) ile CLDR istasyonu EHVSr eğrileri karşılaştırıldığında, yüksek frekanslarda yaklaşık benzer pikler elde edilmiştir. Fakat düşük frekanslarda 6505 istasyonunda pik görülmemiştir. Bu durum geniş-bant istasyonlar tarafından kaydedilen deprem verilerinin kullanılmasıyla, farklı frekans bantlarındaki eğrileri belirlemede daha yararlı olabileceğini ortaya çıkarmıştır. Farklı frekanslarda birden fazla baskın pik noktalarının elde edilmesi bölgede bulunan farklı alüvyon seviyelerine ve bu alüvyon birimlerle kaya birimler arasındaki hız ve/veya empedans kontrastından kaynaklandığı düşünülmektedir.



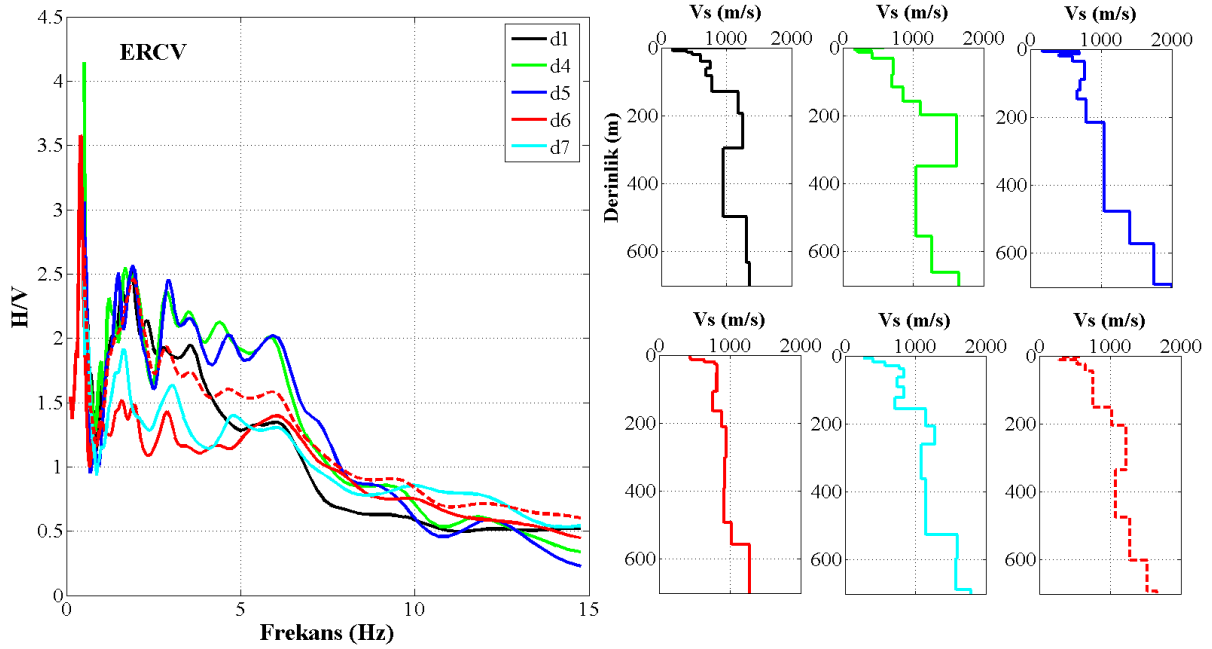
Şekil 7. Sol panel, Van il merkezi yakınında kurulu olan TVAN istasyonu kayıtlarından elde edilen EHVSr eğrilerini göstermektedir. Her bir renk farklı deprem kodunu (Çizelge 1) ve deprem lokasyonunu (Şekil 1) temsil etmektedir. Sağ panel, her bir eğriden elde edilen derinlik-Vs hız kesitleri ve bunların ortalamasını (kırmızı kesikli çizgi) göstermektedir.





Şekil 8. Sol panel, Çaldıran ilçe merkezi yakınında kurulu olan CLDR istasyonu kayıtlarından elde edilen EHVSR eğrilerini göstermektedir. Her bir renk farklı deprem kodunu (Çizelge 1) ve deprem lokasyonunu (Şekil 1) temsil etmektedir. Sağ panel, her bir eğriden elde edilen derinlik-Vs hız kesitleri ve bunların ortalamasını (kırmızı kesikli çizgi) göstermektedir.

Erciş ilçesinde KOERI tarafından kurulan ERCV kodlu istasyon Çizelge 1’de verilen depremlerden 5 tanesini kaydetmiştir (Şekil 9). EHVSR eğrileri incelendiğinde, 1.8-3.0 Hz frekans aralığında pikler göze çarpmaktadır. Vs hız değerleri ise 45 ile 160 m derinliklerden sonra yüksek hız seviyelerine geçmiştir. Şekil 6’da gösterilen ve Erciş ilçesi sınırları içerisinde kurulu olan 6506 kodlu kuvvetli yer hareketi istasyonundan elde edilen EHVSR eğrileri ile ERCV istasyonundan elde edilen eğriler birbirlerine oldukça uyumludur.



Şekil 9. Sol panel, Erciş ilçe merkezi yakınında kurulu olan ERCV istasyonu kayıtlarından elde edilen EHVSR eğrilerini göstermektedir. Her bir renk farklı deprem kodunu (Çizelge 1) ve deprem lokasyonunu (Şekil 1) temsil etmektedir. Sağ panel, her bir eğriden elde edilen derinlik-Vs hız kesitleri ve bunların ortalamasını (kırmızı kesikli çizgi) göstermektedir.

#### 4. Sonuç

Derinliğe bağlı kayma dalgası hız değişimi ve anakaya derinliğinin belirlenmesi depremlere bağlı oluşan hasarların değerlendirilmesinde son derece önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada Van ili, Çaldıran ve Erciş ilçelerinde kurulu olan kuvvetli yer hareketi ve geniş-bant deprem istasyonları tarafından kaydedilen kuzey, güney, doğu ve batı yönlerindeki farklı derecelerde hasara neden olan 9 depreme ait verilerin EHVS analizi yapılmıştır. Bu yaklaşımdaki en temel amaç, farklı yörünge ve uzaklıktaki depremlerin EHVS spektral eğrilerinin ve derinliğe bağlı hız değişimlerinin belirlenmesidir. İstasyonlardaki kayıt edilen deprem kayıtlarının kullanılmasıyla, istasyon altı ortalama kayma dalgası (Vs) hız yapısı ve ana kaya derinlikleri tespit edilmiştir.

İstasyonlar tarafından kaydedilen depremlerin spektral eğrilerinde, her bir istasyonda göreceli olarak benzer eğri karakteristiği elde edilmemiştir. Çalışma bölgesinde yapılan EHVS analizleri sonucunda, deprem istasyonlarının altında alüvyon birimlerinin kalınlığına bağlı olarak 1.6 ile 3.5 Hz aralığında değişen nispeten düşük frekans değerleri elde edilmiştir. Ayrıca bazı deprem istasyonlarının altında bulunan farklı kaya birimlerinin varlığı frekans değerlerini yükseltmiştir ( $> 5$  Hz). Vs hız kesitlerinde ise bazı deprem kayıtları için farklı derinlik seviyelerinde yüksek hızlı anakaya geçişleri tespit edilmiştir. Bu farklılığa, depremin faylanma mekanizmasının, deprem karakteristiğinin (büyüklük, derinlik, yırtılma hızı, fay boyu gibi), depremin kaydedilen istasyona olan uzaklığının yanı sıra yerel zemin koşullarının, zemin sıklığı ve örtü yükü gibi ortamın jeolojik özelliklerinin etkili olduğu düşünülmektedir.

6505 ve TVAN kodlu istasyonlarda, birden fazla baskın frekans pik noktaları elde edilmiştir. Farklı frekanslardaki birden fazla baskın pik noktalarının elde edilmesi, bölgede bulunan farklı alüvyon seviyelerine ve bu alüvyon birimlerle kaya birimler arasındaki hız ve/veya empedans kontrastından kaynaklandığını göstermektedir.

Çalışmada kullanılan kuvvetli yer hareketi istasyonu verileri ile geniş-bant istasyon verileri karşılaştırıldığında, geniş-bant istasyonlar tarafından kaydedilen deprem verilerinin farklı frekans bantlarında EHVS eğrilerini belirleme de daha yararlı olabileceği görülmüştür.

Özellikle alüvyon birimler üzerine kurulu olan istasyonlarda (6501, 6506, ERCV) nispeten yüksek genlik değerleri ve yüksek periyotlar (0.28-0.64 sn) elde edilmiştir. Zayıf zemin birimleri ve yüksek alüvyon kalınlığı olan bu bölgelerde, deprem dalgalarının genlikleri artan bir eğilimdedir ve yüksek düzeyde hasara neden olabilecek düzeydedir. Özellikle yerleşim alanlarının eski göl ve akarsu çökelleri üzerinde kurulu olması ve yapı kalitesindeki problemlerde dikkate alındığında, bu bölgelerde olası büyük bir depremde hasar oranını artırıcı bir etken olarak görülmelidir ve bu risklere karşı önlemler alınmalıdır. Bunun en önemli göstergesi 23 Ekim 2011 Van ( $M_w=7.1$ ) depremi sonrası yaşanan hasar ve kayıplardır.

#### Teşekkür

Çalışmada kullanılan kuvvetli yer hareketi kayıtları AFAD web sayfasından (<https://tadas.afad.gov.tr>), geniş-bant deprem kayıtları EIDA web sayfasından (<http://orfeus-eu.org/webdc3/>) alınmıştır. Verilerin işlenmesinde açık kaynak kodlu Geopsy ([www.geopsy.org](http://www.geopsy.org)) yazılımı kullanılmıştır.

#### Kaynakça

- AFAD. (2022). Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı. <https://tadas.afad.gov.tr> Erişim tarihi: 10.02.2022.
- Akkaya, İ. (2015). The Application of HVSR microtremor survey method in Yüksekova (Hakkari) region, Eastern Turkey. *Journal of African Earth Sciences*, 109, 87-95.
- Akkaya, İ., Özvan, A., Tapan, M., & Şengül, M. A. (2015). Determining the site effects of 23 October 2011 earthquake (Van province, Turkey) on the rural areas using HVSR microtremor method. *Journal of Earth System Science*, 124(7), 1429-1443.
- Akkaya, İ., Özvan, A., Akın, M., Akın, M. K., & Övün, U. (2018). Comparison of SPT and Vs-based liquefaction analyses: A Case Study in Erciş (Van, Turkey). *Acta Geophysica*, 66, 21-38. doi :10.1007/s11600-017-0103-0.

- Akkaya, İ., & Özvan, A. (2019). Site characterization in the Van settlement (Eastern Turkey) using surface waves and HVSR microtremor methods. *Journal of Applied Geophysics*, 160, 157-170.
- Akkaya, İ. (2020a). Availability of seismic vulnerability index (Kg) in the assessment of building damage in Van, Eastern Turkey. *Earthquake Engineering and Engineering Vibration*, 19(1), 189-204.
- Akkaya, İ. (2020b). Jeofizik verilerinden elde edilen sismik zayıflık indisinin yapı hasar dağılımının belirlenmesinde kullanılabilirliği. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(4), 1711-1723.
- Alkan, A. (2021). *Çaldıran (Van) yerleşim alanı zemin özelliklerinin yüzey dalgası yöntemleri ile incelenmesi*. (Yüksek lisans tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Alkan, H., Çınar, H., & Oreshin, S. (2020). Lake Van (southeastern Turkey) experiment: Receiver function analyses of lithospheric structure from teleseismic observations. *Pure and Applied Geophysics*, 177, 3891-3909
- Alkan, H., Büyüksaraç, A., Bektaş, Ö., & Işık, E. (2021). Coulomb stress change before and after 24.01.2020 Sivrice (Elazığ) earthquake (Mw=6.8) on the East Anatolian Fault Zone. *Arabian Journal of Geosciences*, 14, 2648.
- Aydın, U., Pamuk, E., & Ozer, C. (2021). Investigation of soil dynamic characteristics at seismic stations using H/V spectral ratio method in Marmara Region, Turkey. *Natural Hazards*, doi: 10.1007/s11069-021-04959-4.
- Bard, P. Y. (1998, Aralık). *Microtremor Measurements: A tool for site effect estimation*. 2nd International Symposium on the Effect of Surface Geology on Seismic Motion, Yokohama Japonya.
- Bianco, F., Del Pezzo, E., Castellano, M., Ibanez, J., & Di Luccio, F. (2002). Separation of intrinsic and scattering seismic attenuation in the Southern Apennine zone, Italy. *Geophysical Journal International*, 150(1), 10-22.
- Bignardi, S., Mantovani, A., & Abu Zeid, N. (2016). OpenHVSR: imaging the subsurface 2D/3D elastic properties through multiple HVSR modeling and inversion. *Computer & Geosciences*, 93, 103-13.
- Bignardi, S., Yezzi, A. J., Fiussello, S., & Comelli, A. (2018). OpenHVSR - Processing toolkit: Enhanced HVSR processing of distributed microtremor measurements and spatial variation of their informative content. *Computer & Geosciences*, 120, 10-20.
- Cukur, D., Krastel, S., Tomonaga, Y., Schmincke, H. U., Sumita, M., Meydan, A. F., Çağatay, M. N., Toker, M., Kim, S. P., Kong, G. S., & Horozal, S. (2017) Structural characteristics of the Lake Van Basin, eastern Turkey, from high-resolution seismic reflection profiles and multibeam echosounder data: geologic and tectonic implications. *International Journal of Earth Sciences (Geol Rundsch)*, 106, 239-253.
- Emre, Ö., Duman, T. Y., Özalp, S., Şaroğlu, F., Olgun, Ş., Elmacı, H., & Çan, T. (2018). Active fault database of Turkey. *Bulletin of Earthquake Engineering*, 16, 3229-3275.
- Fah, D., Kind, F., & Giardini, D. (2001). A theoretical investigation of average H/V ratios. *Geophysical Journal International*, 145, 535-549.
- Gupta, R. K., Agrawal, M., Pal, S. K., & Das, M. K. (2021). Seismic site characterization and site response study of Nirsa (India). *Natural Hazards*, 108, 2033-2057.
- Herak, M. (2008). ModelHVSR- A Matlab® tool to model horizontal-to-vertical spectral ratio of ambient noise. *Computer & Geosciences*, 34, 1514-26.
- Irmak, T. S., Doğan, B., & Karakaş, A. (2012). Source mechanism of the 23 October, 2011, Van (Turkey) earthquake (Mw= 7.1) and aftershocks with its tectonic implications. *Earth Planets Space*, 64, 991-1003.
- Koçyiğit, A., Yilmaz, A., Adamia, S., & Kulashvili, S. (2001). Neotectonics of East Anatolian Plateau (Turkey) and Lesser Caucasus: Implication for transition from thrusting to strike-slip faulting. *Geodinamica Acta*, 14, 177-195.
- Koçyiğit, A. (2013). New field and seismic data about the intraplate strike-slip deformation in Van region, East Anatolian plateau, E.Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62, 586-605.
- KOERI. (2022). *Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü*. <http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/2/tr/> Erişim tarihi: 10.02.2022.

- Lachet, C., & Bard, P. Y. (1994). Numerical and theoretical investigations on the possibilities and limitations of Nakamura's technique. *Journal of Physical Earth*, 42, 377-397.
- Langston, C. (1977). Corvallis, Oregon, crustal and upper mantle receiver structure from teleseismic P and S waves. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 67, 713-724.
- Lermo, J., & Chavez-Garcia, F. J. (1993). Site effect evaluation using spectral ratios with only one station. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 83, 1574-1594.
- Mayeda, K., Koyanagi, S., Hoshiya, M., Aki, K., & Zeng, Y. (1992). A comparative study of scattering, intrinsic, and coda Q-1 for Hawaii, Long Valley, and Central California between 1.5 and 15.0 Hz. *Journal of Geophysical Research*, 97, B9.
- Nakamura, Y. (1989). A method for dynamic characteristics estimation of subsurface using microtremor on the ground surface. *Railway Technical Research Institute Quarterly Reports*, 30, 25-33.
- Nakamura, Y. (2000, February). *Clear Identification of Fundamental Idea of Nakamura's technique and its applications*. 12th World Conference on Earthquake Engineering, Auckland, New Zealand.
- Nakamura, Y. (2008, February). *On the H/V Spectrum*. The 14th World Conference on Earthquake Engineering, Beijing, China.
- Öztürk, S. (2018). Earthquake hazard potential in the Eastern Anatolian region of Turkey: seismotectonic b and Dc-values and precursory quiescence Z-value. *Frontiers of Earth Science*, 12(1), 215-236.
- Özvan, A. (2004). *Van Yerleşim Alanının Mühendislik Jeolojisi*. (Yüksek lisans tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Özvan, A., Akkaya, İ., Tapan, M., & Şengül, M. A. (2005, Mart). *Van yerleşkesinin deprem tehlikesi ve olası bir depremin sonuçları*. Deprem Sempozyumu, Kocaeli, Türkiye.
- Pamuk, E. (2019). Investigation of the local site effects in the northern part of the eastern Anatolian region, Turkey. *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata*, 60(4), 549-568.
- Pamuk, E., & Ozer, C. (2020). The Site Effect Investigation with Using Horizontal-to-Vertical Spectral Ratio Method on Earthquake Data, South of Turkey. *Geotectonics*, 54(4), 563-576.
- Parolai, S., Picozzi, M., Richwalski, S. M., & Milkereit, C. (2005). Joint inversion of phase velocity dispersion and H/V ratio curves from seismic noise recordings using a genetic algorithm, considering higher modes. *Geophysical Research Letters*. 32, L01303.
- Reilinger, R., Reilinger, R., McClusky, S., Vernant, P., Lawrence, S., Ergintav, S., & Cakmak, R. (2006). GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia-Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions. *Journal of Geophysical Research*, 111, B05411. doi:10.1029/2005JB004051
- Selçuk, A. S. (2016). Evaluation of the relative tectonic activity in the eastern Lake Van basin, East Turkey. *Geomorphology*, 270, 9-21.
- Sengul, M. A., Gürboğa, Ş., Akkaya, İ., & Özvan, A. (2019). Deformation patterns in the Van region (Eastern Turkey) and their significance for the tectonic framework. *Geologica Carpathica*, 70, 193-208.
- Şengör, A. M. C., & Yılmaz, Y. (1981). Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75, 181-241.
- Şengör, A. M. C., Ozeren, S., Genc, T., & Zor, E. (2003). East Anatolian high plateau as a mantle-supported, north-south shortened domal structure. *Geophysical Research Letters*, 30, 4.
- TBDY. (2018). *Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği*, İçişleri Bakanlığı, Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı. Ankara.
- Toker, M., Pınar, A., & Tur, H. (2017). Source mechanisms and faulting analysis of the aftershocks in the Lake Erçek area (Eastern Anatolia, Turkey) during the 2011 Van event (Mw 7.1): Implications for the regional stress field and ongoing deformation processes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 150, 73-86.
- Toker, M., Pınar, A., & Hoşkan, N. (2021). An integrated critical approach to off-fault strike-slip motion triggered by the 2011 Van mainshock (Mw 7.1), Eastern Anatolia (Turkey): New stress field constraints on subcrustal deformation. *Journal of Geodynamics*, 147, 101861. doi : 0.1016/j.jog.2021.101861.
- Utkucu, M. (2013). 23 October 2011 Van, Eastern Anatolia, earthquake (MW 7.1) and seismotectonics of Lake Van area. *Journal of Seismology*, 17, 783-805.



Research Article

**Fuzzy Based Tool Wear Monitoring of the CNC Milling Machine**

**İsmet GÜCÜYENER**

Bursa Uludağ University, Vocational School of Technical Science, Department of Electronics and Automation  
16059, Bursa, Turkey

İsmet GÜCÜYENER, ORCID No: 0000-0003-0783-4609

Corresponding author e-mail: ismetguc@uludag.edu.tr

**Article Info**

Received: 03.02.2022

Accepted: 11.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1067638

**Keywords**

CNC milling machine,

Fiber optic sensor,

Fuzzy inference,

Wavelet transform

**Abstract:** In machining systems, cutting tool wear causes errors in precision manufacturing processes. It causes a waste of raw material processed in faulty production and a waste of time spent in vain. Continuous monitoring of tool wear and generating an automatic warning in case the wear value falls outside the tolerance value will resolve these issues. Vibration values and the powers drawn by the motors provide important clues in the non-contact monitoring of cutting tool wear during production. In this study, thanks to the use of low-cost sensors and the applied fuzzy decision mechanism, the cutting tool status could be detected online with an accuracy of 90.17 percent. The RMS value of the power drawn by the spindle motor, average value of fiber optic sensor output voltage, and the average values of selected fiber optic sensor output wavelet transformations are the inputs of the designed system. The output of the system is the cutting tool wear value estimated by the fuzzy decision mechanism.

**CNC Freze Tezgahının Bulanık Tabanlı Takım Aşınma Takibi**

**Makale Bilgileri**

Geliş: 03.02.2022

Kabul: 11.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1067638

**Anahtar Kelimeler**

Bulanık mantık,

CNC freze,

Fiber optik sensör,

Wavelet dönüşümü

**Öz:** Talaşlı imalat sistemlerinde kesici takım aşınması, hassas imalat süreçlerinde hatalara neden olur. Hatalı üretim de işlenen hammadde israfına ve boşuna harcanan zaman kaybına neden olur. Takım aşınmasının sürekli izlenmesi ve aşınma değerinin tolerans değerinin dışına çıkması durumunda otomatik uyarı verilmesi bu sorunları çözecektir. Titreşim değerleri ve motorların çektiği güçler, üretim sırasında kesici takım aşınmasının temassız izlenmesinde önemli ipuçları sağlar. Bu çalışmada düşük maliyetli sensörlerin kullanımı ve uygulanan bulanık karar mekanizması sayesinde kesici takım durumu yüzde 90,17 doğrulukla çevrimiçi olarak tespit edilebilmiştir. İş mili motorunun çektiği gücün RMS değeri, fiber optik sensör çıkış voltajının ortalama değeri ve seçilen fiber optik sensör çıkış dalgacık dönüşümlerinin ortalama değerleri tasarlanan sistemin girdileridir. Sistemin çıktısı, bulanık karar mekanizması tarafından tahmin edilen kesici takım aşınma değeridir.

**1. Introduction**

Tool wear must be taken into account to produce the product processed in CNC milling machines with minimum error. If tool wear is detected by the skill of the working operator, it is almost impossible not to make a mistake. For this reason, various algorithms have been proposed before and various sensors have been used to accurately detect cutting tool wear. However, it cannot be said that a

reliable and correct approach has been revealed yet. (Jiang et al., 1987) has shown experimentally that cutting tool wear can be revealed quickly and accurately by carrying the frequency band-energy method of vibration signals to the time domain. (Rangwala & Dornfield, 1990) tried to obtain the cutting tool wear value with the artificial neural network algorithm by using the acoustic emission and force sensor information during the turning process. The cost of the force measurement sensor used in this method is quite high. In addition, the neural network learning algorithm needs 20000 cycles or more. In the meantime, there is also the possibility of giving wrong results if the local zero point is caught. (Lee et al., 1997) tried to determine the cutting tool wear by measuring the stator current value in the end milling process. In his experimental studies, it showed that the square of the stator current is related to the motor torque. (Jun & Suh, 1999) tried to determine the vibration sensor data, which he attached to the spindle guard during the milling process, for two different statistical methods, type I false alarm and type II cutting tool breakage not being detected errors. It demonstrated the validity of the results of the statistical methods used in experimental studies for the detection of cutting tool breakage. (Dimla & Lister, 2000) using the Kistler dynamometer and vibration sensor, tried to detect cutting tool wear according to two different types of cutting tools used in the turning process. (Li et al., 2000) investigated the cutting force and feed force according to the current value he measured using a hall-effect sensor in the turning process. They tried to find the tool wear value from the force values determined by the fuzzy neural network algorithm. (Axinte & Gindy, 2003) has shown that acoustic emission, vibration, cutting force, hydraulic pressure signals are sensitive to wear in the hydraulic broaching machine. In addition, it is explained whether these sensors are suitable for use. As can be seen, the use of multiple sensors is also applied in this study. (Ertekin et al., 2003) investigated the correlation of cutting tool wear with acoustic emission, spindle vibration, and cutting force value for three different workpieces in vertical milling. It tried to determine the cutting tool change time according to the results he obtained. (Susanto & Chen, 2003) Kistler dynamometer data was applied to a fuzzy rule-based decision mechanism and claimed to be able to predict tool wear with 90% accuracy. Since the dynamometer is an expensive device, it will be very costly to apply this study to the industry. (Tatar & Gren, 2008) tried to correlate the laser vibration device data with the amount of cutting tool wear. This solution, which is recommended for high-speed milling processes, brings with it the disadvantages that will prevent vibration detection like precise positioning of the laser vibration device, cleaning of the laser head, cooling liquid and metal burrs separated from the workpiece. (Zang & Chen, 2008) measured the vibration values in the x, y, z-axis using the accelerometer in the integrated circuit structure with the help of a microcontroller. These values were visualized using a visual basic program and ready-made graphic program and cutting tool wear was tried to be estimated. Although this research is claimed to be inexpensive, it cannot be said that the electronic sensor circuit will not be affected by high temperature and coolant during processing. In addition, the stability of the signals that the sensor structure mounted on the milling workpiece clamping table will produce during movement cannot be guaranteed. (Güçüyener & Emel, 2009) was able to measure the spindle vibration values in the CNC milling device with a their designed fiber optic sensor. In that design, laser light had been injected into the plastic fiber by the laser diode light. In the designed structure, laser light reaches the receiver circuit by passing through the fiber curled structure. On the receiver side, there are high-pass filters, preamplifier, instrument amplifier, and low-pass filter, respectively. The amount of decrease in laser light passing through the fiber during any vibration was associated with the spindle vibration value. (Besmir & Kim, 2017) applied the dynamometer force gauge, accelerometer, microphone, current sensor values to the rule-based fuzzy inference mechanism. It investigated the correlation between the sensors. And also it has been explained that the filtering processes should be done sensitively. It is reported that this study will shed light on future research. (Güçüyener, 2018) examined accelerometer transducer data with a PCI data acquisition card. With the software designed, he visualized the values of vibration values in the time domain and frequency domain. It has been presented that the data can be evaluated with few errors thanks to the accelerometer signals in the piezo crystal structure and a 16-bit analog-to-digital converter. (Güçüyener, 2021) investigated machine vibrations with a piezo-crystal sensor and newly designed software. Time domain, frequency domain, and wavelet transform difference values of vibration values are visualized. In the FFT and Wavelet transform investigations, the frequency band ranges that can show vibration with the least error were determined. By applying the determined band gap values to the fuzzy extraction mechanism, the status of the machine was created in the form of 'Good, Normal, Bad' on the visual screen.

Detection of the wear of the cutting tool during the milling process is an inevitable condition for creating a defect-free product. In many previous studies, this process has been tried to be done by using more than one sensor. The important thing here is that the sensors used do not complicate the process, are not affected by the cooling liquid and metal particles that come out during processing. For this reason, in this study, a newly designed fiber optic sensor that can detect cutting tool wear without contact and a hall-effect sensor that will show the power value of the spindle are used. In addition, it is emphasized that fuzzy-based algorithm inference produces accurate results in many studies. Thanks to the non-contact sensors used in the study and the fuzzy membership functions, which have been reproduced in sufficient quantities, an online monitoring system has been created that will detect the cutting tool status accurately and is inexpensive. In the following sections, the structure of the sensors used, the experimental studies, and the results will be explained.

## 2. Material and Methods

The structure of fuzzy-based tool wear monitoring is shown in Figure 1. PH-3A model power cell is used to obtain the power consumption signal of a spindle motor. The power cell has 3 balanced Hall Effect devices, each with a flux concentrator. Each of the 3 phases passes through a flux concentrator. The Hall Effect sensor senses a magnetic field that is proportional to the current flowing in the conductor. This conductor is taken from CNC milling machine spindle motor driver output. Each sensor unit is excited with a signal that comes from the voltage sample for that phase. The Hall device multiplies the voltage and current signals. This is a vector multiplication that also calculates the lag or lead of the current. The resulting output is then proportional to power (Volts x Amps x Power Factor). The signal for each of the 3 phases is summed and the analog output (0-10 Volts) signal is proportional to the 3 phase power. This sensor is installed electronic control unit of the CNC milling machine.

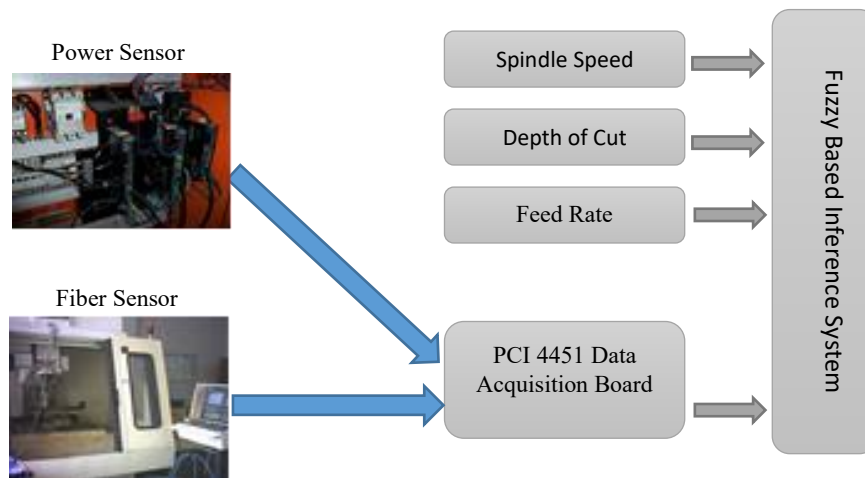


Figure 1. Structure of fuzzy-based tool wear monitoring system.

Fiber optic bending sensor (Güçüyener & Emel, 2009) is mounted on the cylindrical surface of the spindle. This sensor produces -15 to +15 volts analog output according to the vibration magnitude of the moving surface. Raw signal of both sensors has connected to PCI 4451 National Instrument data acquisition board via electrical connection unit.

Cutting information used in any machining operation can be generated differently. The sensors used will produce different signals for different cutting conditions. Therefore, the software should be informed of the preferred cutting conditions. The designed rule-based fuzzy inference software is needed spindle speed, cutting depth, and feed rate information before any machining operation. The system is produced results thanks to the read sensor signals and process input information.

## 2.1. Evaluation of the sensor signals

Tool wear monitoring system is tested on Taksan TMC 650V face milling machine. The sampling frequency of the data acquisition board is 204000 sample/s. Sensor signals in the time domain are very complex and they are shown in Figure 2. It is extremely hard to find any result from those signals. As mentioned before, it is an obligation to use signal processing technics on the data coming from sensors.

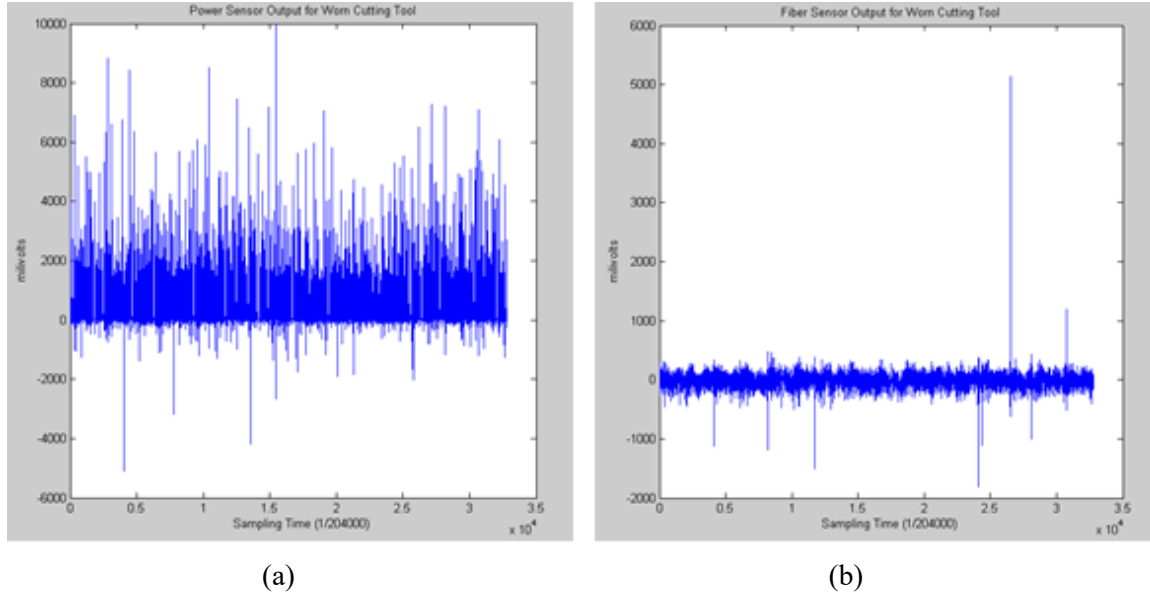


Figure 2. (a) Power sensor signal. (b) Fiber sensor signal.

In the designed tool wear monitoring system RMS value of power sensor signal is used according to Equation 1. In this equation  $U$  is sensor signal voltage value,  $m$  is sampling number,  $j$  is  $j$ th RMS value.

$$RMS_j = \frac{\sum_i^m |U|_{ij}^2}{m} \quad (1)$$

Discrete wavelet transform is applied for the fiber sensor signal. 'Equation 2.' shows the applied formula for this transform.

$$\phi_{k,m}(n) = \frac{1}{2^k} \left[ \sum_{i=0}^{2^{k-1}-1} \delta(n-i-2^k(m-1)) - \sum_{j=2^{k-1}}^{2^k-1} \delta(n-i-2^k(m-1)) \right] \quad (2)$$

$$d(k,m) = \sum_{n=0}^{N-1} X(n)\phi_{k,m}(n)$$

In Equation 2.  $\phi$  is discrete-time mother wavelet transform,  $d$  is the difference transform value in mother wavelet transform function and  $X(n)$  is fiber sensor signal in discrete time. Equation 1. and Equation 2. produce the crisp values of the fuzzy decision mechanism. The designed software transforms these values into fuzzy variables and applies them to the fuzzy rule base. Table 1. shows the difference between sharp and worn cutting tool RMS values of power sensor signals. According to the selected cutting conditions, the values in Table 1 show that there is a difference between the sharp cutting tool and the worn cutting tool. Since the cutting process has many different factors, it cannot be said that these values are sufficient to produce results even if they are different.



Table 1. Power sensor RMS values

Depth of cut	Spindle speed (rpm)	Feed rate (mm/min)	Sharp tool RMS output (mV)	Worn tool RMS output (mV)
1 (mm)	800	100	385.98	680.37
	800	300	628.08	833.32
	1000	100	455.26	688.63
	1000	300	715.6	892.93
	1200	100	394.19	634.74
	1200	300	643.66	777.46

Table 2. Fiber sensor average values

Depth of cut	Spindle speed (rpm)	Feed rate (mm/min)	Sharp tool Fiber Sensor average (mV)	Sharp tool Wavelet Scales average (mV)	Worn tool Fiber Sensor average (mV)	Worn tool Wavelet Scales average (mV)
1 (mm)	800	100	40.64	5.87	47.54	14.11
	800	300	45.23	10.4	49.56	13.22
	1000	100	45.66	8.21	50.85	16.09
	1000	300	49.38	11.26	51.81	14.23
	1200	100	38.99	5.92	50.91	12.54
	1200	300	50.96	10.6	60.52	15.02

The other inputs of the monitoring system are the average of the absolute magnitude of spindle vibration, and the average of the absolute magnitude of sensitive wavelet analysis scales. Table 2 shows these average values for the sharp and worn cutting tool as in the same cutting conditions. These sensor values produced under different cutting conditions are at the millivolt level. It should be taken into account that these values may change with side factors such as electromagnetic noise and heat during the application. Therefore, if one of the sensor values is wrong, the other sensor data will have an effect to eliminate this error. Fuzzy algorithm application does not work with exact values. One of the strengths that enable the designed system to produce accurate results is that it uses multiple sensors and uses a fuzzy logic algorithm. (Zhou & Xue, 2018) examined many articles monitoring the wear of the cutting tool in the milling process between 2005 and 2017 years. According to their investigation, they declared following advantages of fuzzy logic based solutions.

- i) Fuzzy-based algorithms use a small amount of learning data
- ii) It can easily adapt to expert data
- iii) It can be applied to the new situation with small changes even if the working conditions change.

Abu-Mahfouz et al. (2016) investigated the vibration values using an accelerometer sensor in milling process. They used the fuzzy clustering to predict the surface roughness of the aluminum workpiece. The fuzzy algorithm gives good results especially for solutions with many unknowns. The unexpected signals of the sensors caused by the environmental noise are not reflected the output value with sudden changes. In addition, it can be said that the fuzzy algorithm tolerates the discontinuity on the result due to the effect of digital devices their discrete time operation.

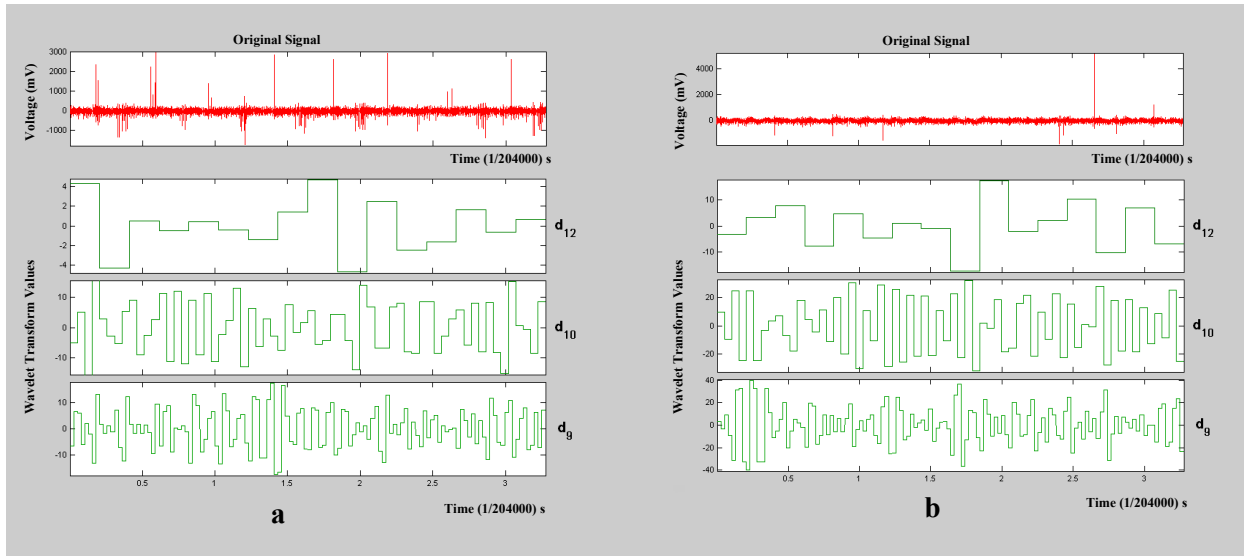


Figure 3. (a) Fiber sensor signal of sharp tool. (b) Fiber sensor signal of worn tool.

Measured vibration in the milling process is generated from rotating components of the machine and ambient noise. In the case of cutting tool teeth breakage or wear, unbalanced rotate becomes (Zang & Chen, 2008). This situation causes increased vibration. The frequency of vibrations is at frequencies other than the natural frequency of the machine. Monitoring a wide frequency range will create processing intensity and sometimes the vibration values originating from the cutting tool may be overlooked. The wavelet transform was used to data compression, data filtering, and time variation of frequency bands. (Zhou & Xue, 2018) stated in his review article that the wavelet transform is used in many studies for cutting tool state estimation. (Merainani et al., 2016) tried to find rolling bearing errors from vibration signals with a transform called Empirical Wavelet Transform, which can be tuned to frequencies that are sensitive as a result of FFT. Wavelet transform is capable of giving the time change of frequency bands. For this reason, Wavelet transforms difference values, which can show the cutting tool vibrations, will be able to distinguish the frequencies where wear occurs without the processing intensity. In the experimental studies carried out in this study, the frequency bands that are sensitive according to different cutting conditions were determined by wavelet transform. The frequency bands in the wavelet transform were used as the input of the fuzzy decision mechanism.

## 2.2. Fuzzy decision mechanism

The fuzzy decision mechanism has three inputs which are power sensor RMS value, fiber sensor absolute magnitude average value, and average values of the wavelet transform selected scales. At first, acquired data is being converted to the fuzzy variable with fuzzification software component. Fuzzification defines the membership function of crisp data in the universe of discourse. According to Table 1. and Table 2. every cutting condition works with a different universe. Seven different linguistic variables are defined for every signal input and output. Figure 4. shows defined linguistic variable for cutting tool ware. The total number of linguistic variables which are used in the software is 28. In the software design, fuzzy linguistic variables were shown with the short named matrixes. According to this process  $xlc$ ="Super Sharp",  $xlk$ =" Very Sharp ",  $xlz$  = "Little Sharp ",  $xlo$  = "Medium ",  $xls$  = "Little Worn ",  $xla$ ="Very Worn ",  $xli$ ="Ultra Worn" has been named.

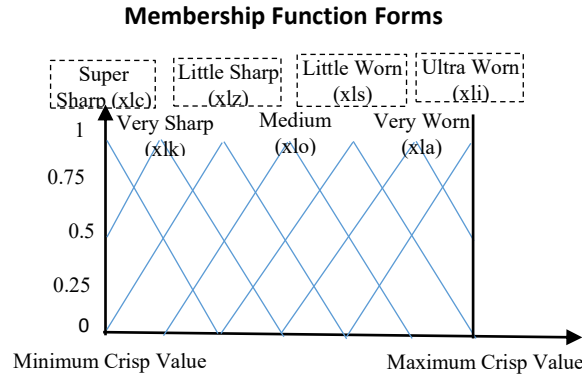


Figure 4. Linguistic variables for cutting tool ware.

At every cutting condition, experimental measurements were repeated 10 times either the sharp cutting tool or worn cutting tool. The result of the measurements is used to specify values of the universe of discourse for every cutting condition in Table 1 and Table 2. Fuzzified values are applied to the rule base. The rule base is established with 343 different rules. One of the examples of rule base is shown in Equation 3. By applying these input values to the fuzzy rule base, the predictive value of the cutting tool wear condition is produced.

$$\text{Rule 1: if } Rmsgir \text{ is } glc \cap Wavgir \text{ is } wlc \cap Avegir \text{ is } fbc \text{ then Res is } xlc \quad (3)$$

Where  $Rmsgir$  is the power sensor fuzzified input,  $Wavgir$  is the fuzzified value of wavelet result,  $Avegir$  is the fuzzified value of fiber sensor absolute average,  $glc$ ,  $wlc$ ,  $fbc$ ,  $xlc$  are linguistic variables in their universe of discourse. Inputs are applied to all fuzzy rules and are obtained fuzzy results. The obtained fuzzy result is converted to the crisp value of tool wear in mm. with following Equation 4.

$$v_0 = \frac{\sum_j \mu(v_j) \cdot v_j}{\sum_j \mu(v_j)} \quad (4)$$

Where  $v_0$  is the crisp value of fuzzy inference system,  $\mu(v_j)$  is the membership values of result, and  $v_j$  is the universe of discourse.

### 3. Results

The purposed monitoring system must be reliable, have low cost, and do not disturb the machining process. In this study, the purposed fiber-optic sensor and power sensor can be applied simply and cost-effectively in the manufacturing environment. The developed monitoring system is written with C++ programming language and gives tool wear value continuously. The starting phase program asks spindle speed, depth of cut, and feed rate for the applied machining process. After this procedure RMS value of the power sensor, an average of fiber sensor output voltage, and an average of wavelet scales of the fiber sensor signals are calculated. These values are applied to fuzzification, rule base, and defuzzification components in the program serially. Some measured wear values and estimated wear values are shown Figure 5. It has been determined that it has an accuracy of 90.17253 percent according to the estimated values and the actual measurement values.

It may not always be possible to obtain error-free data from sensors. Also, zero error in conversion to digital values is never possible. For this reason, a hundred percent result has not yet been obtained in dozens of studies. (Trejo-Hernandez & Osornio-Rios, 2018) made the measurement of servo motor current and vibration values and flank wear with the Field-programmable gate array programming (FPGA) they have done and declared that they estimated correctly with an error of less than 10 percent. (Karandikar et al., 2015) tried to predict cutting tool wear by applying naïve Bayes classifier method to

dynamometer data. They have obtained approximately 85 percent accurate prediction values on their experimental studies. (Lin et al., 2017) suggested that cost effective tool wear monitoring with spindle motor current value data. They showed that they were able to detect normal cutting tool below a certain threshold of 96 percent and broken cutting tool at 100 percent. (Zang et al., 2016) estimated the amount of tool wear and remaining useful life using various wireless sensors. They explained that they obtained correct prediction values with fuzzy neural network. Although the preferred method uses many sensors, there are differences between the actual wear and predicted wear especially in the large wear values. In this study, using the self designed fiber optic sensor and combining this data with spindle motor power sensor data stand-out as a good method for non-contact detection in milling process cutting tool monitoring.

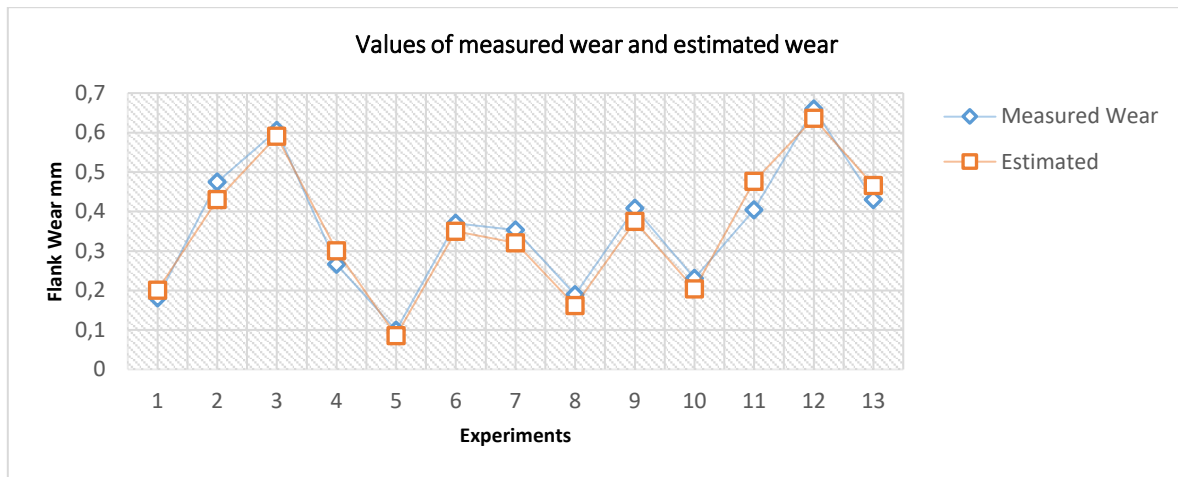


Figure 5. Measured values and estimated values.

#### 4. Discussion and Conclusion

The proposed the milling machine cutting tool wear monitoring system reads the spindle vibration and spindle motor power to predict cutting tool wear. The electronic circuit of the designed fiber optic sensor is in a structure that will eliminate the electromagnetic noise caused by environmental conditions. At the same time, it is cheaper than fiber grating sensors and does not depend on foreign countries. The original software produces the result value by applying both sensor information to the fuzzy logic inference algorithm. The designed software uses wavelet transform to monitor the appropriate frequency bands of the fiber sensor signal. By means of software, the online detected sensor signal is transformed into a wavelet packages, and then it is brought to the fuzzy variable value. The power sensor is purchased ready-made. By making the connections suitable, the power drawn by the spindle motor is made to be read as analog data. Taking the average value of the power sensor analog signal makes it act like a low-pass filter. In this way, it is ensured that sudden noise values that will produce false values to the system are eliminated. Fuzzy logic produces very good results in systems where there are a lot of influences on the inference. As a result, a cutting tool monitoring system that is cost effective and least affected by environmental conditions has been designed.

#### References

- Abu-Mahfouz, I., Banerjee, A., & Rahman, A. H. M. E. (2016, November). *Surface roughness identification in end milling using vibration signals and fuzzy clustering*. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Volume 4A: Dynamics, Vibration, and Control, 50541, V04AT05A060. doi:10.1115/IMECE2016-68207
- Axinte, D., & Gindy, N. (2003). Tool condition monitoring in broaching. *Wear*, 254(3–4), 370–382. doi:10.1016/S0043-1648(03)00003-6
- Besmir, C., & Kim, D-W. (2017). Fuzzy logic based tool condition monitoring for end-milling. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 47, 22-36. doi: 10.1016/j.rcim.2016.12.009

- Dimla, E., & Lister, P. M. (2000). On-line metal cutting tool condition monitoring. I: Force and vibration analyses. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 4, 739-768. doi:10.1016/S0890-6955(99)00084-X.
- Ertekin, Y. M., Kwon, Y., & Tseng (B) T. L. (2003). Identification of common sensory features for the control of cnc milling operations under varying cutting conditions. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 43, 897-904. doi:10.1016/S0890-6955(03)00087-7
- Güçüyener, İ., & Emel, E. (2009). A fiber-optic bending sensor for the vibration monitoring of cnc face-milling machine. *Solid State Phenomena*, 147-149, 627-632. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.147-149.627
- Güçüyener, İ. (2018). Yüksek çözünürlüklü tasarlanan izleme yazılımı ile makine titreşim ölçümü. *International Journal of Humanities and Art Research*, 1, 20-25.
- Güçüyener, İ. (2021, November). *Condition analysis of machines working in the production system*. III. International Turkish World Engineering and Science Congress (Online)
- Jiang, C. Y., Zhang, Y. Z., & Xu H. J. (1987). In-process monitoring of tool wear stage by the frequency band-energy method. *CIRP Annals*, 36, 45-48. doi:10.1016/S0007-8506(07)62550-5.
- Jun, C-H., & Suh, S-H. (1999). Statistical tool breakage detection schemes based on vibration signals in cnc milling. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 39(11), 1733-1746. doi:10.1016/S0890-6955(99)00028-0
- Karandikar, J., McLeay, T., Turner, S., & Schmitz, T. (2015). Tool wear monitoring using naïve bayes classifiers. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 77, 1613-1626. doi.org/10.1007/s00170-014-6560-6
- Lee, B. Y., Liu, H. S., & Tarng, Y. S. (1997). Monitoring of tool fracture in end milling using induction motor current. *Journal of Materials Processing Technology*, 70, 279-284.
- Li, X., Djordjevich, A., & Venuvinod, P. K. (2000). Current-sensor-based feed cutting force intelligent estimation and tool wear condition monitoring. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 47(3), 697-702. doi:10.1109/41.847910
- Lin, X., Zhou, B., & Zhu, L. (2017). Sequential spindle current-based tool condition monitoring with support vector classifier for milling process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 92, 3319-3328. doi:10.1007/s00170-017-0396-9
- Merainani, B., Rahmoune, C., Benazzouz D., & Ould-Bouamama, B. (2016, November). *Rollingbearing fault diagnosis based empirical wavelet transform using vibration signal*. 8th International Conference on Modelling, Identification and Control (ICMIC). Algiers, Algeria: IEEE. doi: 10.1109/ICMIC.2016.7804169
- Rangwala, S., & Dornfield, D. (1990). Sensor integration using neural networks for intelligent tool condition monitoring. *ASME Trans. Journal of Engineering for industry*, 112(3), 219-228. doi:10.1115/1.2899578
- Susanto, V., & Chen, J. C. (2003). Fuzzy logic based in-process tool-wear monitoring system in face milling operations. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 3, 186-192.
- Tatar, K., & Gren, P. (2008). Measurement of milling tool vibrations during cutting using laser vibrometry. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 48, 380-387. doi:10.1016/j.ijmachtools.2007.09.009
- Trejo-Hernandez, M., & Osornio-Rios, R. A. (2018). Tool-wear estimation in cnc machine based on fusion vibration-current and neural network. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 77, 688-691.
- Zhang, C., Yao, X., Zhang, J., & Jin, H. (2016). Tool condition monitoring and remaining useful life prognostic based on a wireless sensor in dry milling operations. *Sensors*, 16(6), 795-815. doi:10.3390/s16060795
- Zhang, J. Z., & Chen, J. C. (2008). Tool condition monitoring in an end-milling operation based on the vibration signal collected through a microcontroller-based data acquisition system. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 39(1), 118-128. doi:10.1007/s00170-007-1186-6
- Zhou, Y., & Xue, W. (2018). Review of tool condition monitoring methods in milling processes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 96, 2509-2523. doi.org/10.1007/s00170-018-1768-5



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Sismik Taban İzolatörlü Yapıların Yakın ve Uzak Fay Depremleri Altındaki Davranışlarının Dalgacık Dönüşümü ile İncelenmesi

Elif Çağda KANDEMİR

İzmir Demokrasi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 35140, İzmir, Türkiye  
Elif Çağda KANDEMİR, ORCID No: 0000-0002-9190-7120  
Sorumlu yazar e-posta: elifcagda.kandemir@idu.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 12.02.2022  
Kabul: 11.05.2022  
Online Ağustos 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1072327

#### Anahtar Kelimeler

Dalgacık dönüşümü,  
Sismik taban izolatörü,  
Uzak-fay depremi,  
Yakın-fay depremi

**Öz:** Çalışmada sismik taban izolatörlü bir yapının yakın ve uzak fay depremleri etkisindeki sismik davranışları sürekli dalgacık dönüşümü yöntemi ile incelenmiştir. Toplanmış kütle-rijitlik modeli kullanılarak idealize edilmiş bina türü bir yapının, taban seviyesine kauçuk izolatör yerleştirilerek yakın ve uzak fay depremleri etkisi altında sismik tepkileri elde edilmiştir. Yakın ve uzak fay depremlerinin en önemli özelliği frekans içeriklerindeki farklılıktır. Zaman tanım alanında elde edilen yer değiştirme tepkilerine daha detaylı bir bakış açısı geliştirmek amacıyla bu tepkiler Morlet dalgacığı kullanılarak sürekli dalgacık dönüşümü ile ölçek (1/frekans)-zaman düzleminde sunulmuştur. Yer değiştirme-zaman grafiklerinden elde edilemeyen bilgiler dalgacık dönüşümlerinden elde edilmiş ve sismik tepkilerin frekans içeriklerindeki farklılıklar net olarak gözlenmiştir. Yakın-fay depremleri altında, yüksek frekans içeriklerinin daha geniş bir zaman dilimine yayıldığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak dalgacık uyumu yöntemi ile yakın ve uzak fay depremleri etkisi altında elde edilmiş yer değiştirme tepkilerinin korelasyonu ölçülmüş ve yakın ve uzak-fay depremleri altında davranışların korelasyonlarının düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

### Investigation of Seismic Behaviour of Base Isolated Structures Under Near and Far Fault Earthquakes by Wavelet Transform

#### Article Info

Received: 12.02.2022  
Accepted: 11.05.2022  
Online August 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1072327

#### Keywords

Continuous wavelet transform,  
Far-fault earthquake,  
Near-fault earthquake,  
Seismic base isolator

**Abstract:** In this study, the seismic behaviour of a structure with seismic base isolators under the near and far fault earthquakes have been investigated by continuous wavelet transform. Seismic responses of the building type structure idealized as a lumped mass-stiffness model with elastomeric isolators which have been placed at the base level have been obtained under near and far fault earthquakes. The most important property of near and far fault earthquakes is the difference in their frequency content. In order to develop a more detailed perspective on the displacement time responses obtained in the time domain, these responses have been presented in the scale (1/frequency)-time plane with the continuous wavelet transform using the Morlet wavelet. The information that could not be obtained from the displacement-time responses has been achieved from the wavelet transform and the differences in the seismic responses in terms of frequency contents have been observed. It has been clarified that during near-fault earthquakes, high frequency contents are spread over a wider time period. In addition, the correlation of displacement responses obtained under the effect of near and far fault earthquakes was measured with the wavelet coherence method and it has been concluded that the behaviours under near- and far-fault earthquakes have low correlation.

## 1. Giriş

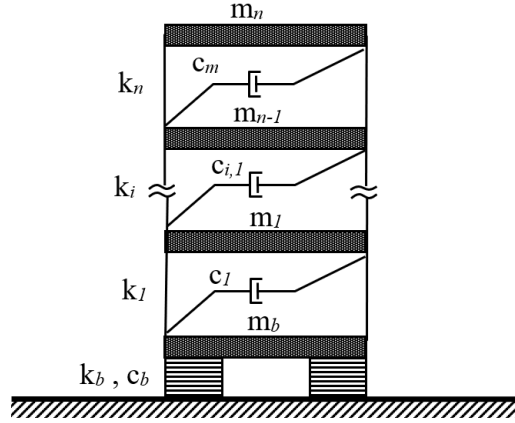
Son yıllara dek sismik taban izolatörleri, ilgili araştırmacılar tarafından sıklıkla çalışılmış ve başarılı uygulamalarından ötürü sahada kullanım alanına sahip olmuştur (Makris, 2019). Sismik taban izolatörleri yapı ile zemin arasındaki bağlantıyı keserek, üst yapıdaki sismik tepkileri azaltırlar. İzolatörlerin düşük yatay rijitliğe sahip olmaları, yapıların taban seviyesindeki esnekliklerini arttırarak deprem yükleri altında düşük frekanslı salınımlar yapmasına neden olmakta iken, üst yapının rijit bir blok gibi davranmasına olanak tanımaktadır. Böylece katlar arası yer değiştirmeler azalmaktadır. Ancak gerek yapının periyodunun artması gerek bunun sonucu olarak taban seviyesindeki yer değiştirmelerin büyümesi nedeniyle sismik taban izolatörlerinin kullanım alanları sınırlanmıştır. Yapının doğal titreşim periyodunu arttıran yumuşak zeminlerde ve yüksek frekans içeriğine sahip deprem üretebilecek yakın-fay bölgelerinde depreme dayanıklı tasarım amacıyla sismik izolatör kullanımı mümkün olmamaktadır. Sismik taban izolatörlerinin yakın-fay bölgelerindeki davranışları ile ilgili pek çok araştırma bulunmaktadır (Sehhati ve ark., 2011; Liu ve ark., 2012; Diaferio & Foti, 2016; Nazarnezhad & Naderpour, 2021). Jangid & Kelly (2001), yakın-fay özellikli yer hareketleri altında değişik taban izolatörü parametrelerine sahip yapıları karşılaştırmıştır. Mazza ve ark. (2018) yakın-fay deprem etkisi altındaki taban izolatörlü yapıda taşıyıcı olan ve olmayan duvarların etkisini incelemiştir. Providakis (2008) yakın-fay etkisindeki yapılarda, izolatör sönümünün sismik performans etkisini incelemiştir. Saha & Mishra (2021), yüksek katlı binalar için arakat izolatör uygulamasını yakın- ve uzak-fay depremleri altında incelemiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde, yakın-fay depremlerin, taban seviyesindeki yer değiştirmeyi ve buna bağlı olarak sismik talebi büyük ölçüde arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Sinyallerin frekans içeriklerini ayrıştırmada en etkili yöntem olarak bilinen Fourier dönüşümü, günümüzde yerini frekans bilgilerini zaman alanında tanımlayabilen dalgacık (wavelet) dönüşümüne bırakmıştır. Böylece yalnızca frekans içerikleri hakkında değil, frekansların hangi zaman aralıklarında meydana geldiği de öğrenilebilmektedir (Cohen & Kovacevic, 1996). Deprem mühendisliği alanında dalgacık dönüşümü kullanılmış olan pek çok çalışma mevcuttur (Zhao ve ark., 2015; Pietrosanti ve ark., 2021). Mazza (2018), yakın-fay depremlerini darbe tipi olan ve olmayan olarak sınıflandırmak için sürekli dalgacık dönüşümü kullanmıştır. Pelekis ve ark. (2018), deprem etkisi nedeniyle yapının temelinde veya üst yapıda meydana gelen dönme hareketlerini dalgacık dönüşümü yöntemiyle frekans içerikleri açısından incelemiştir.

Bu çalışmada, sismik taban izolatörlü beş katlı kayma tipi bir yapının, yakın- ve uzak-fay etkilerindeki yer değiştirme davranışı sürekli dalgacık dönüşümü yöntemi ile incelenmiştir. 1999 Chi-Chi, 1999 Düzce ve 1995 Kobe depremlerinin yakın- ve uzak-fay ivme kayıtları olmak üzere toplam 6 adet deprem verisi ele alınmıştır. Öncelikle belirtilen deprem yükleri kullanılarak zaman tanım alanında yer değiştirme tepkileri elde edilmiştir. Daha sonra bu zaman serilerine dalgacık dönüşümü uygulanarak frekans içerikleri elde edilmiştir. Böylece tepkilerin yakın- ve uzak-fay depremleri altındaki farklılıkları gözlenmiştir. Buna ek olarak, sismik tepkilerin zaman serisinden gözlemlenemeyen farklılıkları dalgacık uyumu yöntemi kullanılarak araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada beş katlı kayma tipi yapı ele alınmış olup, toplanmış kütle-rijitlik modeli Matlab ortamında (Matlab, 2020) oluşturulmuştur. Yapıya ait her katın kütlesi  $m = 1 \times 10^5$  kg ve rijitliği  $k = 6.8 \times 10^7$  N/m olarak belirlenmiş olup (Kandemir-Mazanoglu & Mazanoglu, 2017), sabit tabanlı yapının doğal periyodu 0.85 s'dir. Şekil 1'de  $m, c, k$  sırasıyla yapının kütle, sönüm ve rijitlik katsayıları olup,  $m_b, c_b, k_b$  izolatörün kütle, sönüm ve rijitlik katsayılarıdır.  $n$  kat sayısını ifade etmektedir. İzolatörün üzerindeki kütle ( $m_b$ ), kat kütlelerinin ( $m$ ) 1.5 katı alınmıştır (Jangid & Kelly, 2001).



Şekil 1. Taban izolatörlü bina

Kauçuk izolatör için gerekli parametreler aşağıdaki formüller yardımıyla bulunmuştur (Jangid & Kelly, 2001),

$$F_b = c_b \dot{x}_b + k_b x_b \quad (1)$$

$$T_b = 2\pi \sqrt{\frac{M_T}{k_b}} \quad (2)$$

$$\xi_b = \frac{c_b}{2M_T \omega_b} \quad (3)$$

burada,  $F_b$ , izolatörün meydana getirdiği kuvvet olup, sönüm ve rijitlik kuvvetlerinin toplamıdır.  $M_T$  üst yapının toplam kütesini ( $\sum_{i=1}^n m_i$ ),  $T_b$  izolatörün periyodunu ve  $\xi_b$  izolatörün sönüm oranını ifade etmektedir. Sismik izolatörlerde periyodun 1 ile 3 s arasında olması gerekmektedir (Jangid & Kelly, 2001). Bu çalışmada 2 s olarak kabul edilmiştir. Buradan da  $\omega_b = 2\pi/T_b$  ile hesaplanabilmektedir. Sönüm oranı %10 alınmıştır. Önceden belirlenen bu parametreler yerlerine konularak izolatörün modellenmesi için gerekli olan rijitlik ( $k_b$ ) ve sönüm katsayısı ( $c_b$ ) parametreleri hesaplanmaktadır. Sonuç olarak kütle matrisi  $\mathbf{M} = \mathbf{diag}[m_b, m_1, \dots, m_n]$  ve yer değiştirme vektörü  $\mathbf{X} = \{x_b, x_1, x_2, \dots, x_n\}^T$  olmak üzere, taban izolatörlü bir yapının hareket denklemi,

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{X}} + \mathbf{C}\dot{\mathbf{X}} + \mathbf{K}\mathbf{X} = -\mathbf{M}\mathbf{r}\ddot{x}_g, \quad (4)$$

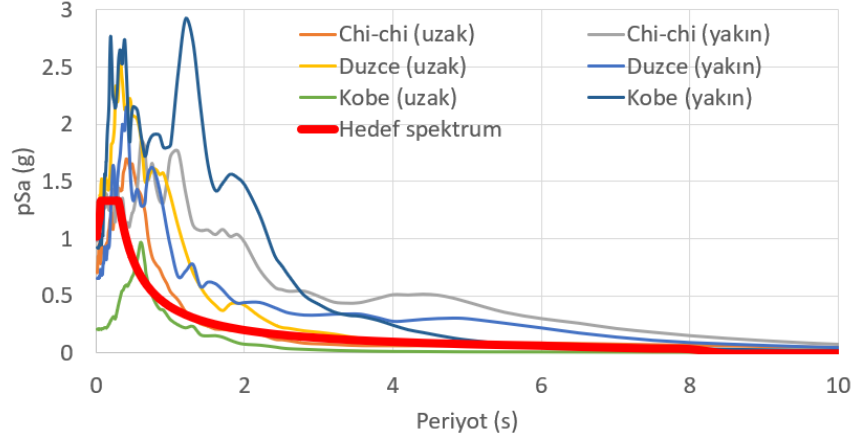
şeklinde elde edilmektedir. Burada,  $\ddot{x}_g$ , deprem ivmesi,  $\mathbf{r}$ , etki vektörü olup;  $\mathbf{C}$  ve  $\mathbf{K}$  yapısal sönüm ve rijitlik matrisleridir. Yapının sönüm oranı 1. ve 2. modlarda %5 olup, Rayleigh yöntemi kullanılarak sönüm matrisi belirlenmiştir. Taban seviyesine konulan sismik izolatörler, yatay yönde hareket serbestlikleri nedeniyle yapının serbestlik derecesini 1 arttırdığından, bu çalışmada ele alınan 5 katlı yapı 6 serbestlik dereceli hale gelmiştir. Zaman tanım alanında tepkiler sayısal integrasyon metodlarından biri olan Newmark- $\beta$  metoduyla çözümlenmiştir.

Yapının İzmir ili Bayraklı ilçesinde bulunduğu kabul edilmiştir. Çizelge 1’de ele alınan deprem kayıtlarının özellikleri ve Şekil 2’de deprem elastik tasarım ivme spektrumları gösterilmiştir. Çalışmada ele alınan yakın-fay depremler büyüklüğü  $M_w > 6$  ve odak derinliği ( $d$ )  $< 10$  km olacak şekilde seçilmiştir. Uzak fay depremler de aynı depremlerin odak derinliği  $> 10$  km olan kayıtlarından seçilmiştir. Sık deprem yer hareketini niteleyen deprem yer hareketi düzeyi DD-3 ve zemin sınıfı ZC kabul edilmiş ve hedef spektrumu, koordinat bilgileri girilerek AFAD İnteraktif Türkiye Deprem Tehlike Haritası’ndan elde edilmiştir. Ölçeklendirme hedef spektruma göre ağırlıklı karesel ortalama hata yöntemi kullanılarak yapılmış olup, ölçek katsayıları (PEER, 2022) ile bulunmuştur.



Çizelge 1. Çalışmada kullanılan uzak- ve yakın-fay depremleri

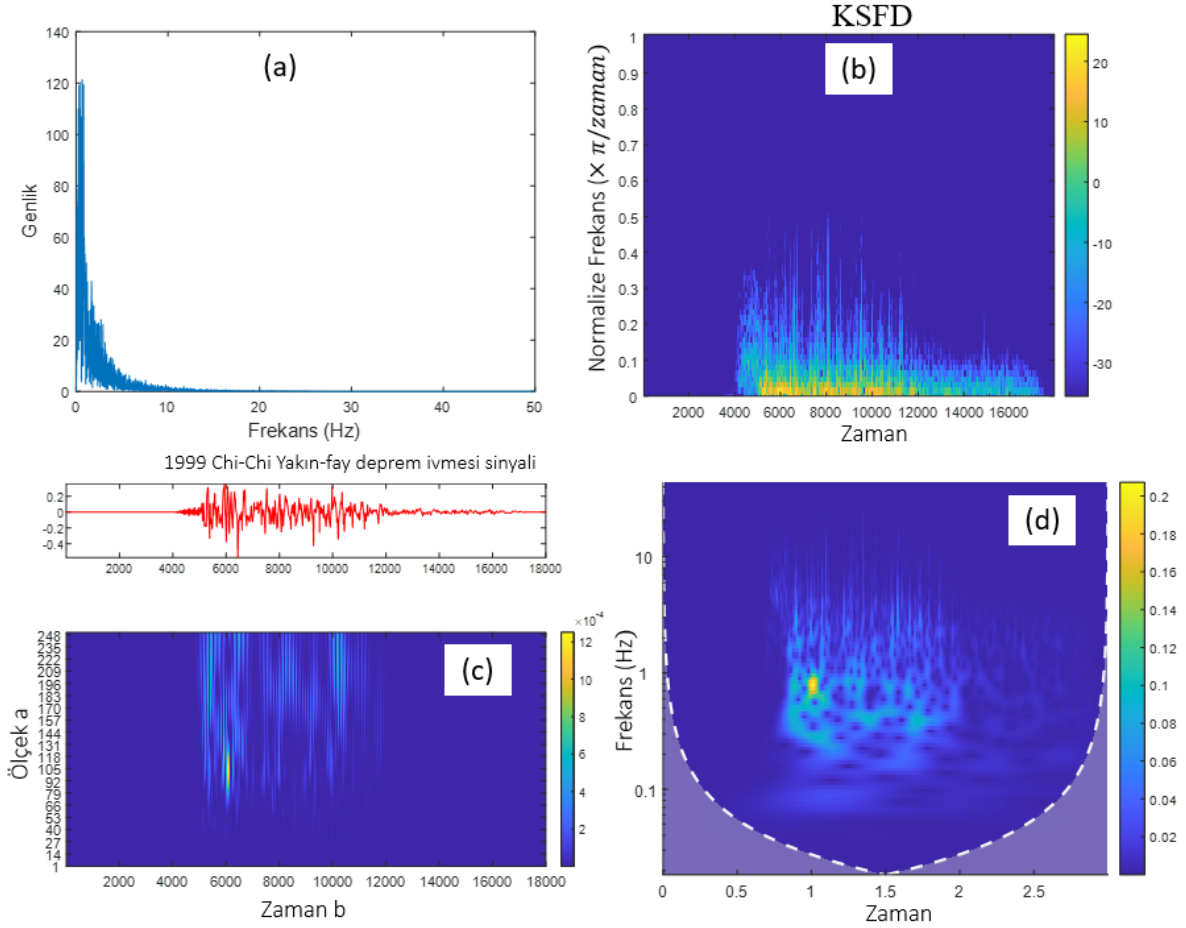
Deprem	İstasyon		Uzak fay		Yakın fay		Büyüklik ( $M_w$ )
	Uzak	Yakın	d (km)	Ölçek	d (km)	Ölçek	
1999 Chi-Chi	TCU045	TCU065	26	0.88	0.57	0.40	7.6
1999 Duzce	Bolu000	Duzce	12.04	0.62	6.58	0.73	7.1
1995 Kobe	HIK	Takatori	95.72	3.03	1.47	0.39	6.9



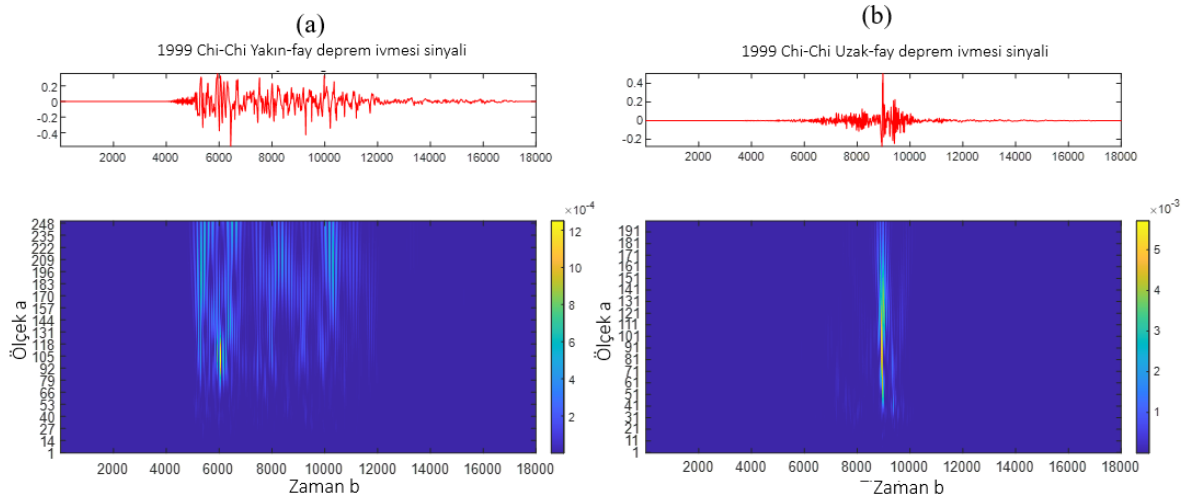
Şekil 2. Hedef spektrum ve kullanılan yakın- ve uzak-fay depremlerin elastik tasarım ivme spektrumları.

Sinyallerin frekans bilgilerine ulaşmak için en çok bilinen ve kullanılan yöntem Fourier dönüşümüdür. Bu yöntemde, sinyal değişik genlik ve frekanslara sahip sinüs dalgalarının toplamı ile ifade edilir. Ancak frekansların zaman bilgisi tanımlanamamaktadır. Frekans-zaman bilgisi elde edilmek istendiğinde sabit pencereleme fonksiyonu ile tanımlanan Kısa Süreli Fourier dönüşümü (KSFD) kullanılabilir. Şekil 3'te 1999 Chi-Chi yakın-fay depremine ait ivme kaydının Fourier ve sürekli dalgacık dönüşümü sonucunda elde edilmiş grafikleri verilmiştir. Şekil 3(a) Fourier dönüşümünü, Şekil 3(b) KSFD'yi, Şekil 3(c) dalgacık dönüşümü sonucunda ölçek-zaman grafiğini, Şekil 3(d) ise frekans=1/ölçek olmak üzere Şekil 3(c)'den hesaplanabilen frekans-zaman grafiğini göstermektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere frekans içeriklerinin zaman bilgisine en detaylı biçimde dalgacık dönüşümü ile ulaşılabilir. Şekil 3(a) ile frekansın değerlerine ulaşılabilirken, KSFD ile frekansların zaman bilgisine de ulaşılabilir. Ancak görüldüğü üzere sabit pencereleme fonksiyonu sebebiyle tüm frekansları belirli bir zaman aralığına yaymıştır. Bu nedenle her bir zaman aralığında farklı değerlere sahip olan frekans içeriğinde kayıplar meydana gelmiştir. Maksimum frekans bilgisine ulaşamamaktadır. Sürekli dalgacık dönüşümü grafiklerindeki renklendirmelerde kırmızıya yakın sarı renkler maksimum frekansı ifade etmektedir. KSFD'den farklı olarak ayırt edici şekilde, dalgacık dönüşümü ile frekansın değeri ve gözlemlendiği zaman net olarak verilmektedir.

Yakın ve uzak-fay deprem ivmelerinin frekans içeriklerindeki farklılıkları tespit etmek amacıyla 1999 Chi-Chi depreminin yakın ve uzak-fay kayıtlarına dalgacık dönüşümü uygulanmıştır. Şekil 4'te görüldüğü üzere, yakın-fay deprem ivmelerinin frekans içerikleri daha geniş bir zaman dilimine yayılmıştır.



Şekil 3. 1999 Chi-Chi Yakın-fay deprem ivmesi a) Fourier dönüşümü b) KSFDF c) sürekli dalgacık dönüşümü (ölçek-zaman düzleminde) d) sürekli dalgacık dönüşümü (frekans-zaman düzleminde).

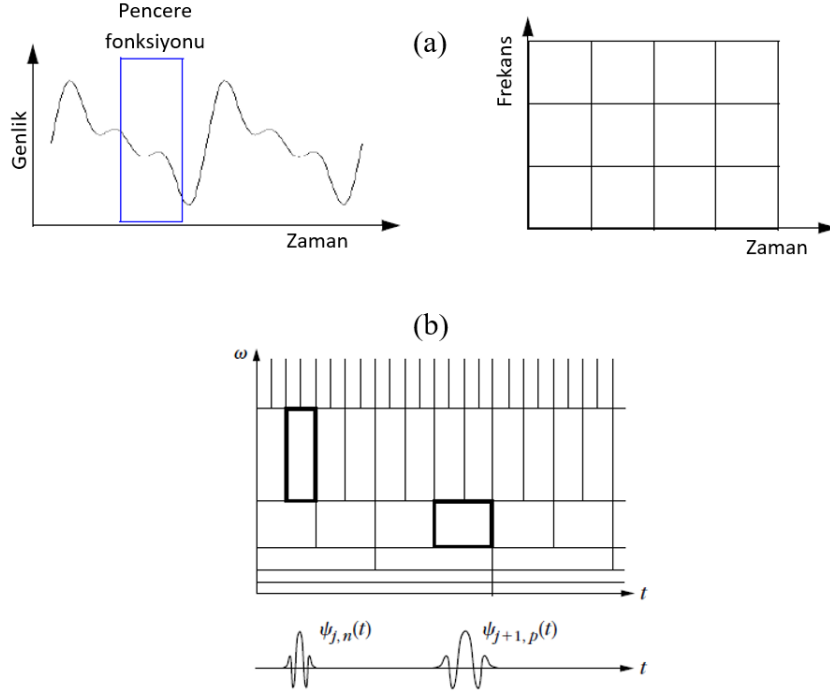


Şekil 4. 1999 Chi-Chi depremi a) yakın-fay deprem ivmesi b) uzak-fay deprem ivmesi.

## 2.1. Dalgacık dönüşümü

Bir önceki bölümde bahsedildiği üzere Fourier dönüşümü ile frekans içeriklerinin zaman bilgisi elde edilemezken, sabit pencereleme fonksiyonu nedeniyle KSFDF ile de frekans veya zaman bilgilerinde

kayıplar meydana gelmektedir. Şekil 5(a), sabit zaman aralığına sahip, uzatılıp kısaltılmayan pencere fonksiyonu ile sinyali tarayan ve sonuç olarak belli bir zaman ve frekans bandında sinyalin frekans-zaman grafiğini elde eden KSFD'yi göstermektedir (Misiti ve ark., 2004). Bu kısıtların üstesinden gelmek amacıyla, sinyalin frekans bilgilerini ayrıştırmada etkili bir yöntem olarak dalgacık dönüşümü geliştirilmiştir. Dalgacık dönüşümü, Fourier yönteminden farklı olarak sinyallerin frekans bilgilerini zaman tanım alanında sunabilmektedir. Şekil 5(b) ile, ölçeklenebilir ve kaydırılabilir dalgacık fonksiyonuna sahip ana dalgacık dönüşümü ile pek çok zaman aralığı için frekans bilgileri elde edilebilir dalgacık dönüşümü gösterilmektedir (Arı ve ark., 2008). Dar zaman aralıklarında yüksek frekans bilgilerinin, geniş zaman aralıklarında ise düşük frekans bilgilerinin elde edildiği Şekil 3(b)'den görülmektedir.



Şekil 5. a) KSFD pencere fonksiyonu ve frekans-zaman grafiği (Misiti ve ark., 2004) b) dalgacık dönüşümü frekans-zaman grafiği (Arı ve ark., 2008).

Dalgacık dönüşümleri sürekli ve ayrık olmak üzere iki çeşittir. Sürekli dalgacık dönüşümü tüm ölçekler için hesap yaparken, ayrık dalgacık dönüşümünde ölçekleme ve kaydırma parametreleri için bir aralık belirtilir ve o aralık için çözüm yapılır. Dalgacık katsayıları, uygun şekilde ölçeklendirilmiş ve kaydırılmış dalgacıklar ile orijinal sinyalin çarpılması ile bulunur. Denklem (5) ve (6)'da sırayla sürekli dalgacık dönüşümü katsayıları ve ana dalgacık fonksiyonu verilmiştir (Misiti ve ark., 2004).

$$C(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot \psi(a, b, t) dt \quad (5)$$

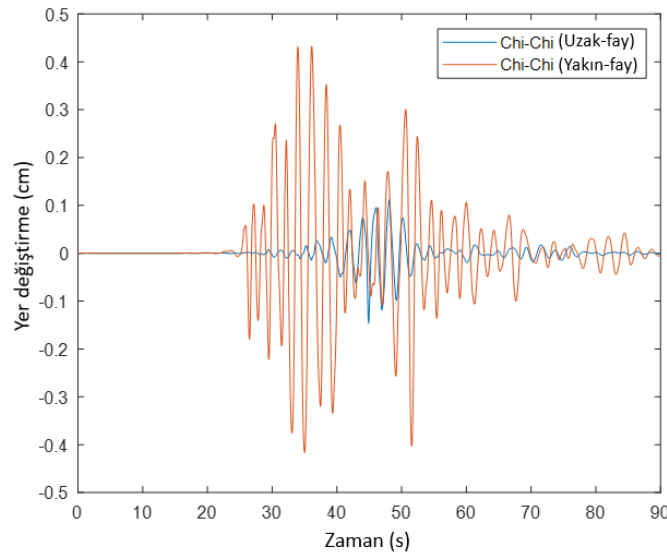
$$\psi(a, b, t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \psi^* \left( \frac{t-b}{a} \right) \quad (6)$$

Burada,  $C(a, b)$  dönüşüm katsayısını,  $f(t)$  sinyali,  $\psi(a, b, t)$  kaydırılmış ve ölçeklendirilmiş dalgacık fonksiyonunu göstermektedir.  $a$  ve  $b$  sırasıyla ölçekleme ve kaydırma faktörleridir.  $\psi^*$  dalgacık fonksiyonunun kompleks eşleniğidir. Bu çalışmada, yer değiştirme tepkilerinin ölçek-zaman grafikleri literatürde deprem ile ilgili araştırmalarda sıklıkla başvurulan Morlet dalgacığı kullanılarak elde edilmiştir (Shama, 2012; Zhao & Zhang, 2021). Sonuç olarak sinyal ile ölçeklenmiş dalgacığın benzerlik katsayısı ölçek-zaman grafiğine işlenir. Ölçek, frekansın çarpmaya göre tersini ifade

etmektedir. Bu durumda, yüksek ölçek değerleri düşük frekans içeriklerini ifade ederken, düşük ölçek değerleri de yüksek frekans içeriklerini belirtmektedir. Ayrıca yüksek ölçek değerleri uzatılmış dalgacık fonksiyonu ve yavaş değişen özellikleri işaret etmektedir. Tam tersi şekilde, düşük ölçek değerleri de sıkıştırılmış dalgacık fonksiyonu olup, hızlı değişen detayları ortaya koymaktadır (Misiti ve ark., 2004).

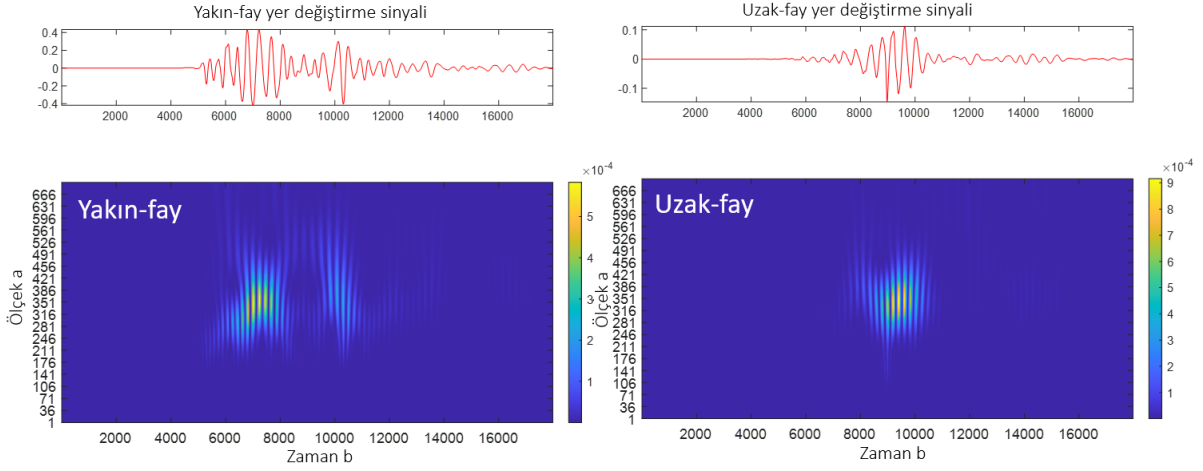
### 3. Bulgular

Ele alınan deprem yükleri altında yapının en üst katındaki yer değiştirme tepkileri, Newmark- $\beta$  nümerik integrasyon yöntemiyle zaman tanım alanında hesaplanmıştır. Şekil 6'de, 1999 Chi-Chi depreminin yakın ve uzak fay hareketi altındaki yapının yer değiştirme tepkileri görülmektedir. Yakın fay depremindeki en yüksek yer değiştirme, uzak faydaki yaklaşık 5 katıdır. Yer değiştirme tepkilerinin zaman grafikleri incelendiğinde, tepki değerlerinin hangi zaman aralıklarında meydana geldiği görülebilmektedir. Ancak sinyalin içerdiği frekans ile ilgili herhangi bir bilgi elde etmemiz mümkün değildir.



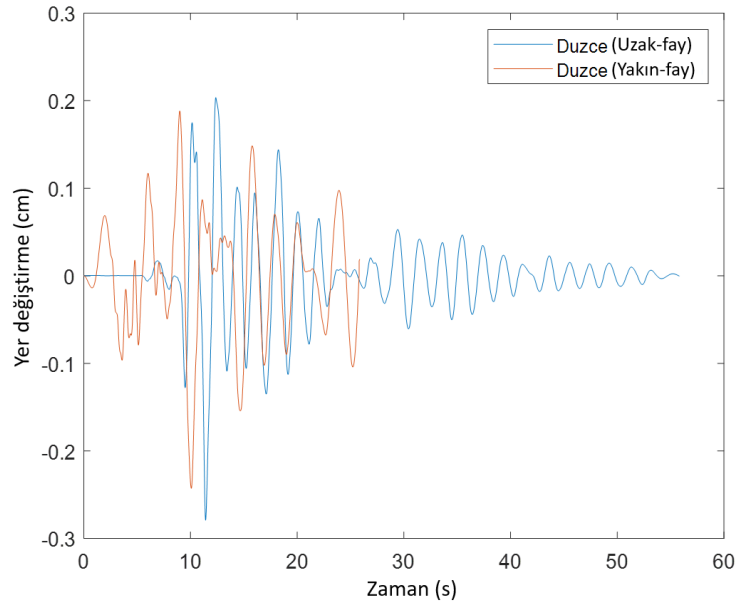
Şekil 6. Uzak ve yakın fay 1999 Chi-Chi depremi altında yer değiştirme tepkileri.

Bu sinyallere sürekli dalgacık dönüşümü uygulandığında Şekil 7'deki grafikler elde edilmiştir. Ölçek parametresi, her üç depremdeki dalgalanmaları görebilmek adına 1:1:700 olarak belirlenmiştir. Yakın fay ve uzak fay dalgacık dönüşümleri incelendiğinde, yakın fay etkisindeki sinyal ile uzak fay etkisindeki sinyalin aynı ölçek (aynı frekans) değerlerinde oluştuğu görülmektedir. Ancak bahsedilen frekansa sahip sinyaller yakın fay depremi etkisinde 30. s ile 55. s'ler arasında oluşurken, uzak fay etkisinde iken 45. s civarında gözlenmektedir (açık mavi dalgalar). Buradan yola çıkarak yakın-fay depremi etkisi altında, yer değiştirme sinyalinin daha geniş bir zaman aralığında uzak-fay ile aynı frekans içeriğine sahip olduğu söylenebilir. Dalgacık dönüşümü grafiklerinde zaman eksenini ( $b$ ), yer değiştirme-zaman grafiklerindeki zaman eksenini ile aynı olup, Chi-Chi deprem ivme verisinin 0.005 s aralıklarla kaydedildiği göz önünde tutularak hesaplanmıştır.

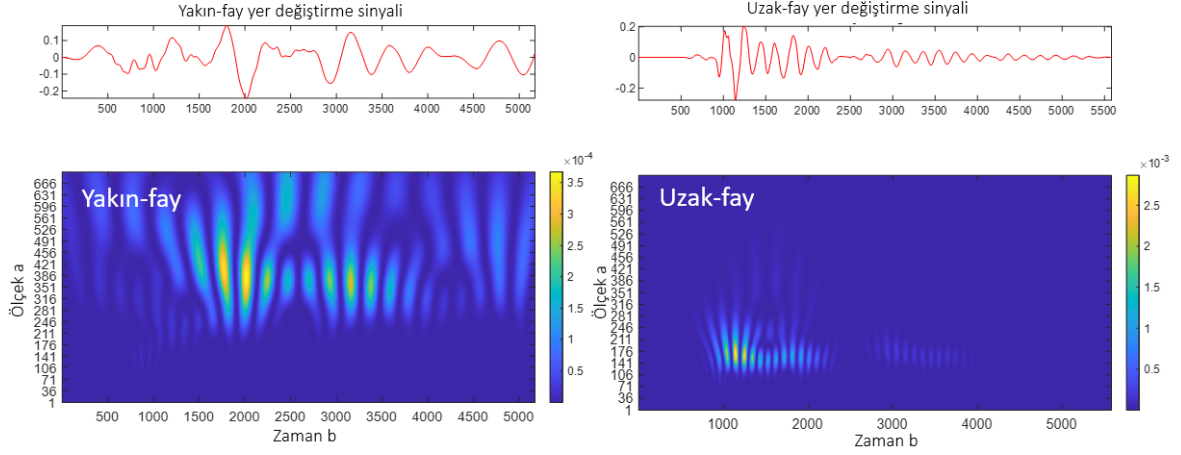


Şekil 7. Yakın ve uzak fay Chi-chi depremi altında yer değiştirme sinyallerinin dalgacık dönüşümü.

Şekil 8’de, Düzce depreminin yakın ve uzak fay hareketi altındaki yapının yer değiştirme tepkileri görülmektedir. Zaman tanım alanındaki sinyallerde büyük farklılıklar gözlenmemiştir ve aslında bu durum çalışmanın amacını daha net bir şekilde ortaya koymaktadır. Şöyle ki, Şekil 9’de görüldüğü üzere, sürekli dalgacık dönüşümü yardımı ile yakın fay altındaki sinyallerinin frekans içeriklerinin, uzak fay altındaki sinyallerin frekans içeriklerinden çok farklı olduğu tespit edilmiştir. Dalgacık dönüşümü grafiklerinde zaman eksenini ( $b$ ), Düzce deprem ivme verisinin 0.01 s aralıklarla kaydedildiği göz önünde tutularak hesaplanmış olup, yakın fay altındaki yer değiştirme tepkilerinde, yüksek ölçeğe karşılık gelen düşük frekans içeriklerine, 18. s ile 32. s arasında rastlanılmaktadır. Uzak fay etkisindeki tepkilerde ise düşük ölçek değerleri yani yüksek frekans içerikleri 12 s civarında gözlenmiştir. Yakın-fay etkisinde geniş zaman aralığında daha düşük frekans içerikleri gözlenmiş olup, uzak-fay etkisinde nispeten daha geniş zaman aralığında daha yüksek frekans içerikleri tespit edilmiştir.

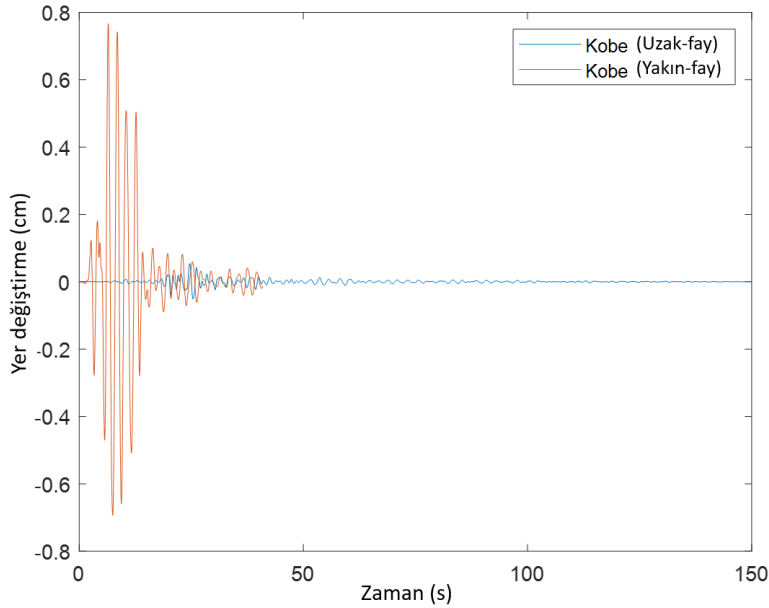


Şekil 8. Uzak ve yakın fay Düzce depremi altında yer değiştirme grafikleri.

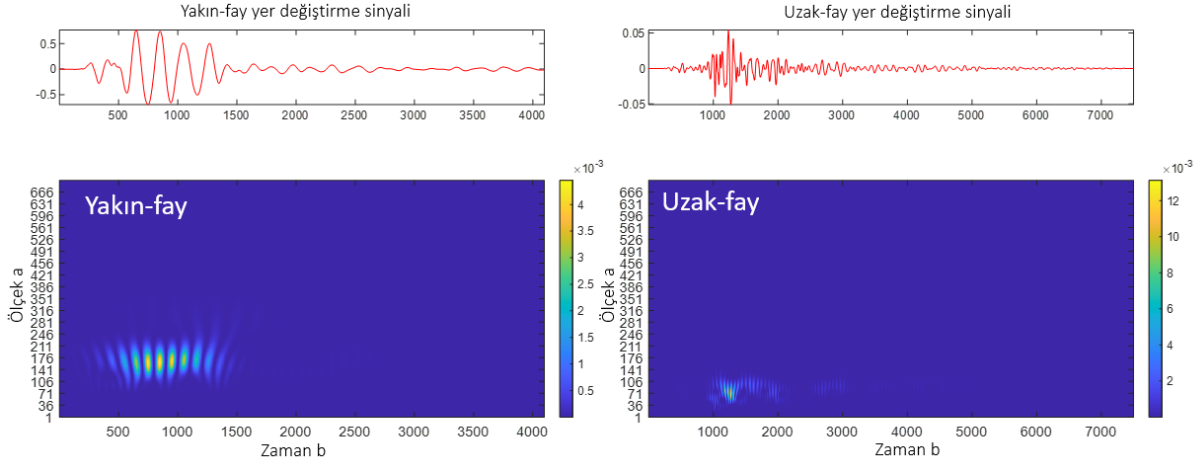


Şekil 9. Yakın ve uzak fay Düzce depremi altında yer değiştirme sinyallerinin dalgacık dönüşümü.

Şekil 10'da ise Kobe depreminin yakın ve uzak fay hareketleri altındaki yapının yer değiştirme tepkileri verilmiştir. Yer değiştirme-zaman grafiğinden uzak fay tepkilerinin, yakın faya kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Dalgacık dönüşümü grafikleri de Şekil 11 ile verilmiştir. Her iki durum için yüksek frekans içerikleri gözlenmiş olup, yakın fay durumunda 5. ile 13. s arasında devam ederken, uzak fay durumunda 12. s'de gözlenmiştir. Yakın-fay etkisi altında uzun süren yüksek frekans içerikleri gözlenmiştir. Kobe deprem ivme verisinin 0.01 s aralıklarla kaydedildiği göz önünde tutularak hesaplanmıştır.



Şekil 10. Uzak ve yakın fay Kobe depremi altında yer değiştirme grafikleri.



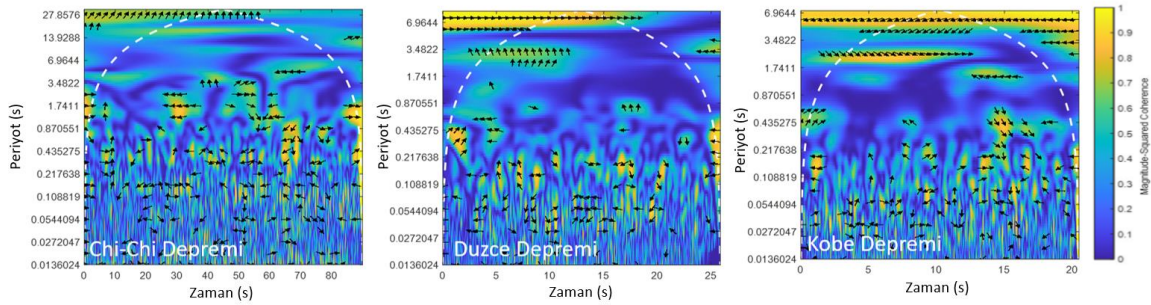
Şekil 11. Yakın ve uzak fay Kobe depremi altında yer değiştirme sinyallerinin dalgacık dönüşümü.

Çalışmada sürekli dalgacık dönüşümüne ek olarak, dalgacık uyumu yöntemi ile uzak ve yakın fay etkileri altındaki yer değiştirme sinyallerinin benzerlikleri elde edilmiş ve Şekil 12’de periyot-zaman düzleminde dalgacık uyumu grafikleri ile verilmiştir. Grafiklerde, varsayılan renklendirmeye göre sarı renkler benzerlik oranının yüksek olduğunu, mavi renkler ise benzerlik oranının düşük olduğunu ifade etmektedir. Uyum katsayıları, dalgacık dönüşüm katsayıları arasında hesaplanmakta olup (Matlab, 2020),

$$WCoh = \frac{|S(C_x^*(a, b)C_y(a, b))|^2}{S(|C_x(a, b)|^2) \cdot S(|C_y(a, b)|^2)} \quad (6)$$

formülü ile elde edilir. Sinyalleri tanımlayan  $x$  ve  $y$  zaman serilerinin  $a$  ve  $b$  ölçek ve konumlarındaki dalgacık dönüşüm katsayıları  $C_x$  ve  $C_y$  olup,  $*$  karmaşık eşleniktir.  $S$ , zaman ve ölçek parametrelerini düzleştirme operatörüdür. Periyot-zaman düzleminde uyum katsayıları işaretlenir. Kesikli çizgiyle belirtilen koni içinde kalan alan da frekans tanımlamasının yapıldığı bölgeyi belirtmektedir. Dalgacık uyumu grafiklerinde oklar çeşitli anlamları ifade etmekte olup; sağa doğru yönelmiş oklar, iki sinyalin aynı fazda olduğunu, sola doğru oklar iki sinyal arasında  $180^\circ$ lik faz farkı olduğunu, yukarı ve aşağı doğru oklar aralarında  $90^\circ$ lik faz farkı olduğunu belirtir.

Yer değiştirme-zaman grafikleri ile ilgili olarak, farklı parametrelerden etkilenmiş tepkilerin yalnızca sayısal değerlerinin büyüklüğü bakımından yorum yapılabilmektedir. Ancak bilinmelidir ki, yapı sistemlerinin davranışları frekans içeriği bakımından da önem arz etmektedir. Dalgacık uyumu yöntemiyle sinyaller arasındaki korelasyon ölçülmekte olduğundan, farklı parametrelerden etkilenmiş yapıların tepkilerindeki farklılıklar da açıkça gözlemlenebilmektedir. Şekil 12’de görüldüğü üzere mavi renk ağırlıklı olup, bu durum yer değiştirme sinyalleri arasında dalgacık uyum katsayılarının düşük olduğu, diğer bir deyişle benzerliğin olmadığı anlamına gelmektedir. Zaman tanım alanında benzer görünen Düzce depremi altındaki tepkilerin, frekans içerikleri bakımından birbirlerinden çok farklı oldukları dalgacık uyumu grafiklerinde açıkça gözlenmiştir.



Şekil 12. Ele alınan depremler altında elde edilmiş dalgacık uyumu grafikleri.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada, sismik taban izolatörlü bir yapının yakın ve uzak fay depremleri etkisi altındaki davranışları sürekli dalgacık dönüşümü yöntemiyle incelenmiştir. Dalgacık fonksiyonu olarak Morlet dalgacığı kullanılmıştır. Böylece zaman tanım alanında elde edilen tepkilerin frekans içerikleri, frekans-zaman düzleminde incelenmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Zaman serilerinden elde edilemeyen frekans bilgileri zaman bilgileri ile birlikte, dalgacık dönüşümü yöntemi ile elde edilebilmektedir. Sismik taban izolatörlü yapıların, yüksek darbe ve hızla sahip olan yakın fay etkilerine maruz kalmaları sonucu, uzun süreli frekans içeriklerine sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca çalışmanın konusunu oluşturan sismik taban izolatörlü yapıların düşük frekanslı davranışları, yakın fay depremleri gibi yer hareketleri esnasında sismik tepkilerin büyümesi açısından oldukça tehlikeli hale gelmektedir. Sunulan çalışmadaki dalgacık dönüşüm grafiklerinde görülmektedir ki, yakın fay depremlerinde düşük frekans içeriklerinde ve bu frekansların etkili olduğu zaman aralığında artış meydana gelmektedir. Bu durumda sismik tepkilerin artmasına olmaktadır. Bu veriler ışığında, sismik izolatör cihazlarının rijitlik, sönüm katsayısı gibi parametreleri optimizasyon çalışması ile belirlenebilir ve yakın-fay bölgelerinde tasarımı mümkün kılınabilir.

Çalışmada ek olarak, dalgacık uyumu yöntemi kullanılmıştır. Bir tür regresyon analizi olan bu yöntemde, dalgacık dönüşüm katsayıları arasındaki benzerlik hesaplanmakta ve periyot-zaman düzleminde uyum katsayıları işaretlenmektedir. Böylece, çalışmada Düzce depremi sismik tepkilerinde görüldüğü gibi zaman serilerinde benzer görünen davranışların, dalgacık uyumu yöntemiyle frekans içeriklerindeki farklılıklar tespit edilmiştir. Bu yöntem ile yapıların davranışları arasındaki korelasyon ortaya konularak, farklı sismik tepkilere sahip olmasına neden olan parametreler gözlemlenebilmektedir.

#### Kaynakça

- Cohen, A., & Kovacevic, J. (1996). Wavelets: The mathematical background. *Proceedings of the IEEE*, 84(4), 514-522. doi: 10.1109/5.488697
- Diaferio, M., & Foti, D. (2016). Mechanical behavior of buildings subjected to impulsive motions. *Bulletin of Earthquake Engineering*, 14(3), 849-862. doi: 10.1007/s10518-015-9848-5
- Jangid, R. S., & Kelly, J. M. (2001). Base isolation for near-fault motions. *Earthquake engineering & Structural Dynamics*, 30(5), 691-707. doi: 10.1002/eqe.31
- Kandemir-Mazanoglu, E. C., & Mazanoglu, K. (2017). An optimization study for viscous dampers between adjacent buildings. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 89, 88-96. doi:10.1016/j.ymssp.2016.06.001
- Liu, T., Luan, Y., & Zhong, W. (2012). Earthquake responses of clusters of building structures caused by a near-field thrust fault. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 42, 56-70. doi: 10.1016/j.soildyn.2012.06.002
- Makris, N. (2019). Seismic isolation: Early history. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, 48(2), 269-283. doi: 10.1002/eqe.3124
- Mazza, F. (2018). Seismic demand of base-isolated irregular structures subjected to pulse-type earthquakes. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 108, 111-129. doi: 10.1016/j.soildyn.2017.11.030
- Mazza, F., Mazza, M., & Vulcano, A. (2018). Base-isolation systems for the seismic retrofitting of re framed buildings with soft-storey subjected to near-fault earthquakes. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 109, 209-221. doi: 10.1016/j.soildyn.2018.02.025
- Misiti, M., Misiti, Y., Oppenheim, G., & Poggi, J. M. (2004). *Wavelet Toolbox*, The MathWorks.
- Nazarnezhad, T., & Naderpour, H. (2021). Probabilistic damage evaluation of base-isolated reinforced concrete structures under near-fault pulse-like bidirectional seismic excitations. *Structures*, 32, 1156-1170. doi: 10.1016/j.istruc.2021.02.025
- PEER Ground Motion Database. (2022). PEER Ground Motion Database, <https://ngawest2.berkeley.edu/> Erişim tarihi: 01.02.2022.
- Pelekis, I., Madabhushi, G. S., & DeJong, M. J. (2018). Seismic performance of buildings with structural and foundation rocking in centrifuge testing. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, 47(12), 2390-2409. doi: 10.1002/eqe.3089



- Pietrosanti, D., De Angelis, M., & Giaralis, A. (2021). Experimental seismic performance assessment and numerical modelling of nonlinear inerter vibration absorber (IVA)-equipped base isolated structures tested on shaking table. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, 50(10), 2732-2753. doi: 10.1002/eqe.3469
- Providakis, C. P. (2008). Effect of LRB isolators and supplemental viscous dampers on seismic isolated buildings under near-fault excitations. *Engineering structures*, 30(5), 1187-1198. doi: 10.1016/j.engstruct.2007.07.020
- Saha, A., & Mishra, S. K. (2021). Amplification of seismic demands in inter-storey-isolated buildings subjected to near fault pulse type ground motions. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 147, 106771. doi: 10.1016/j.soildyn.2021.106771
- Sehhati, R., Rodriguez-Marek, A., ElGawady, M., & Cofer, W.F. (2011). Effects of near-fault ground motions and equivalent pulses on multi-story structures. *Engineering Structures*, 33, 767-779. doi: 10.1016/j.engstruct.2010.11.032
- Shama, A. (2012, Mart). *Spectrum Compatible Earthquake Ground Motions by Morlet Wavelet*. Structural Congress 2012, Chicago, Illinois, United States.
- The Mathworks Inc., MATLAB: The language of technical computing, Natick, MA, USA, <http://www.mathworks.com/>
- Zhao, L., Du, Y., Wang, H., & Li, W. (2015). Study on nonlinear detection and identification for rubber isolation bearing. *Vibroengineering Procedia*, 5, 399-404.
- Zhao, H. & Zhang, Y. (2022). CWT-based method for extracting seismic velocity dispersion. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters*, 19, 1-5. doi: 10.1109/LGRS.2021.3056610



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Cevap Yüzey Yöntemi Kullanılarak Eosin Sarısının Renksizleştirilmesi için *Aloe Vera* Destekli Gümüş Katalizörün Araştırılması

Şakir YILMAZ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye

<sup>2</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 65080, Van, Türkiye

Şakir YILMAZ, ORCID No: 0000-0001-9797-0959

Sorumlu yazar e-posta: sakiryilmaz@yyu.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 25.02.2022

Kabul: 11.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1078950

#### Anahtar Kelimeler

*Aloe vera*,

Cevap yüzey yöntemi,

Eosin sarısı,

Gümüş nanopartikül,

Renksizleştirme

**Öz:** Eosin sarısı (ES) genellikle hem insan sağlığı hem de çevre için toksik bir boyadır. Bu çalışmada *Aloe vera* destekli gümüş (Ag/AV) katalizörü sodyum borohidür ( $\text{NaBH}_4$ ) indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen malzeme, bir anyonik boya olan ES'nin renk gideriminde potansiyel katalizör olarak kullanılmıştır. Başlangıç ES konsantrasyonu ( $C_0$ ), zaman ve katalizör miktarı,  $\text{NaBH}_4$  varlığında ES renk giderimi üzerindeki etkileri araştırıldı ve proses koşulları, cevap yüzey yöntemi (response surface methodology – RSM) kullanılarak optimize edildi. Optimizasyon analizinden, 10.96 mg/L  $C_0$ , 73.50 s süre ve 0.78 mg/mL katalizör miktarında %84.99'lük maksimum ES renksizleştirme verimliliği elde edildi. Ayrıca, kinetik çalışmalar,  $\text{NaBH}_4$  varlığında Ag/AV üzerinde ES'nin renksizleştirilmesinin, yalancı ikinci dereceden bir kinetik modeli takip ettiğini göstermiştir. Termodinamik çalışmalar, ES renk giderme işleminin ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak hazırlanan katalizörün ES gibi organik kirleticilerin renksizleştirilmesinde verimli bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılabilir.

### Investigation of *Aloe Vera* Supported Silver Catalyst for Decolourization of Eosin Yellow Using Response Surface Methodology

#### Article Info

Received: 25.02.2022

Accepted: 11.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1078950

#### Keywords

*Aloe vera*,

Decolourization,

Eosin yellow,

Response surface

methodology,

Silver nanoparticle

**Abstract:** Eosin yellow (EY) is generally a toxic dye for both human health and environment. In the present work, *Aloe vera* supported silver (Ag/AV) catalyst was synthesized by sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) reduction method. The synthesized material was used as potential catalyst for the degradation of ES, an anionic dye. The effects of initial ES concentration ( $C_0$ ), time, and catalyst amount on ES decolourization in the presence of  $\text{NaBH}_4$  were investigated and the process conditions were optimized by using response surface methodology (RSM). From the optimization analysis, a maximum ES decolourization efficiency of 84.99% was obtained at 10.96 mg/L  $C_0$ , 73.50 s time, and 0.78 mg/mL catalyst amount. Moreover, the kinetic studies indicated that the decolourization of ES on Ag/AV in the presence of  $\text{NaBH}_4$  follows a pseudo second order kinetic model. Thermodynamic studies indicated that the ES decolourization process was exothermic and spontaneous. Finally, it can be concluded that the prepared catalyst could be utilized efficiently in the decolourization of organic contaminants such as ES.

## 1. Giriş

Son yıllarda, çevre kirliliği, sanayileşmenin hızlı büyümesi nedeniyle dünya genelinde gelişmiş ve büyüyen ülkelerde hayati önem kazanmıştır. Başlıca çevre kirleticilerinden biri ve uygun bir şekilde arıtılmadıkları takdirde ekosistem için oldukça toksik olan boyar maddelerdir. Boyar maddeler, kauçuk, ilaç, kozmetik, gıda ve tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmakta olup çevreye ve sulu ortamlara sürekli olarak deşarj edilmektedir (Pato ve ark., 2021). Çevrede yaklaşık 100.000 farklı boya hâkimdir ve kömür katranı bazlı hidrokarbonlardan gelişen karmaşık yapı nedeniyle bunları zararlılardan arındırmak zordur. Genel olarak, boyalar, herhangi bir ön arıtma olmaksızın çevreye salınan, önde gelen kontamine atık su çeşitlerinden biri olarak incelenir; her halükârda, bunların birçoğu mutajeniktir ve insanlar için kansere neden olur (Buledi ve ark., 2021; Zhang ve ark., 2022). Zararlı boyaların yaklaşık %15'i boyama işleminden sonra atık sularda süzülmemektedir. Sanayileşmenin hızla gelişmesi nedeniyle, gelişen ve büyüyen ülkelerde çevre kirliliği zorlu bir bakış açısı olarak ortaya çıkmış; ardından, zararlı toksinleri uzaklaştırmak veya parçalamak için gerekli faaliyetler yapılmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'ne (DSÖ) göre, her yıl dünya çapında 700.000 tondan fazla üretilmiş boya üretiliyor ve boyaların bertarafı büyük ölçüde endüstriyel atıklar yoluyla yapıyor (Buledi ve ark., 2021). Boyalar asidik, bazik, dispers, azo, antrakinin bazlı ve metal kompleks boyalar gibi birçok farklı yapısal çeşitte olabilir (MeenaKumari & Philip, 2015). Bu boyar maddeler arasında, Eosin Sarısı (ES), plastik, kâğıt, baskı, boya, tekstil ve gıda endüstrileri gibi birçok endüstride belirgin şekilde kullanılan, suda yüksek oranda çözünen popüler bir organik pigmenttir (Veerakumar ve ark., 2018). ES ciltte ve gözlerde tahriş, akciğer, böbrek ve karaciğerde hasar gibi birçok sağlık sorununa sahiptir (Nazir ve ark., 2022). Bu nedenle boyaların etkin bir şekilde renklerinin giderilmesi/indirgenmesi veya zararsız bir ürüne dönüştürülmesi büyük önem arz etmektedir.

Organik boyaların ortamdaki arıtılması ve uzaklaştırılması için çeşitli giderim yöntemleri bulunmaktadır. Boyaların bertarafı için fotokataliz, bio-degradasyon, koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon ve ters ozmoz gibi çok çeşitli fiziko-kimyasal ve biyolojik teknikler araştırılmıştır (Šimšiková ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2022). Bununla birlikte, geleneksel teknikler genellikle gerektiği kadar etkili değildir ve bozunma süreci sıklıkla toksik veya kanserojen yan ürünler üretir. Son yıllarda kataliz, boyaları ve diğer organik kirleticileri çevreden uzaklaştırmanın uygun bir yolu olarak görülmüştür (Šimšiková ve ark., 2016). Diğer taraftan, organik boyaların sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ )'ün indirgeyici ajanı aracılığıyla katalizörler tarafından katalitik indirgenmesi, uygulama kolaylığı, maliyet etkinliği ve yüksek verimlilik gibi diğerlerine göre avantajlara sahiptir. Katalitik indirgeme sırasında, katalizör, indirgeme sürecini hızlandıran  $\text{NaBH}_4$  ve organik boyalar arasında elektron geçiş sistemi görevi görür. Sonuç olarak, organik kirleticilerin ve  $\text{NaBH}_4$ 'ün yüksek adsorpsiyon kabiliyetine, hızlı elektron transfer kabiliyetine, düşük maliyete ve stabiliteye sahip umut verici bir katalizör geliştirmek büyük ilgi görmektedir (Moussadik ve ark., 2022). Son yıllarda, altın (Au), gümüş (Ag), platin (Pt) ve paladyum (Pd) gibi soy metal nanopartiküller, katalitik performansları, geniş yüzey alanları ve elektron transfer yetenekleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (MeenaKumari & Philip, 2015; Moussadik ve ark., 2022). Nispeten bol ve ucuz bir soy metal olarak Ag nanopartiküller organik kirleticilerin bozunmasında çok dikkat çekmiştir. Ancak, yüksek yüzey enerjisine sahip ultra ince Ag nanopartikülleri, kümeler halinde hızla aglomera olma eğilimindedir, reaktanların adsorpsiyonu için mevcut aktif bölgeleri azaltır ve katalizör verimlerinin zayıflamasına yol açar. Bu tür problemlerin üstesinden gelmek için, destek malzemeler genellikle agregasyonu engellemek ve geri dönüştürülebilirliği geliştirmek için kullanılır (Moussadik ve ark., 2022). Karbon bazlı malzemeler, gözenekli silika, polimer matrisler, metal oksit ve biyolojik materyaller gibi çok sayıda destek malzemesi çevre dostu, hızlı, kolay ve verimli oldukları için büyük ilgi gören yeşil sentez yöntemleri için geliştirilmiştir (Vélez ve ark., 2018; Moussadik ve ark., 2022). Çalışmada kullanılan yöntemin ekonomisi esas olarak kullanılan malzemelerin maliyetine bağlıdır. Doğal malzemeler, tarımsal atıklar veya endüstriyel yan ürünler gibi yerel olarak büyük miktarlarda bulunan malzemeler, düşük maliyetli malzemeler olarak kullanılabilir. Tarımsal atık ürünlerinin yeniden kullanılması, çevresel sürdürülebilirliğin hedeflerinden biridir ve üreticilere değer katma seçeneği haline gelmiştir. *Aloe vera*, kurak koşullarda kolayca yetişen mumsu bir kaplamaya sahip, dallarında dikenler bulunan etli bir bitkidir ve çeşitli amaçlarla kullanılan sayısız biyoaktif bileşik içerir (Prajapati ve ark., 2020; Alwahibi ve ark., 2021). *Aloe vera* yaprak atıkları, lateks ve ilaç maddeleri üretmek için uygulanan tarım, ilaç ve kozmetik endüstrilerinin yan ürünleridir. Tarım, ilaç ve kozmetik endüstrileri tarafından

*Aloe vera* yapraklarından değerli sukulentler çıkarıldıktan sonra kalan kuru yapraklar bu endüstrilerin atık maddesidir (Khaniabadi ve ark., 2016; Prajapati ve ark., 2020). Bu atıklar, atık su arıtımı için kullanılabilirlik, az işlem gerektirme ve düşük maliyet gibi birçok avantajı olan önemli metal nanopartikül sentezi için bol bir kaynaktır (Abedi ve ark., 2016). Çok sayıda çalışma, çeşitli farmakolojik aktivitelerin, karbonhidratlar, antrakinonlar, antronlar, kromonlar, flavonlar, alkaloidler, amino asitler, lipidler, vitaminler ve mineraller dâhil olmak üzere 200'den fazla biyolojik olarak aktif kimyasalın sinerjik etkilerine atfedilebileceğini göstermiştir (Liang ve ark., 2021). *Aloe vera* önemli bir tıbbi bitki olarak, yaprağının çok sayıda vitamin, polisakkarit, protein, fenolik bileşik, lignin, saponinler, steroller, flavonoidler, enzimler ve organik asitler içerdiği birçok çalışmada ortaya konan kabuk (yaprak) ve jeli içerir. Metal iyonların indirgenmesinde ve nanopartiküllerinin oluşturulmasında ve sentezlenen nanopartiküllerinin stabilize edilmesinde temel role sahiptir (Fardsadegh & Jafarizadeh-Malmiri, 2019).

Bir seferde bir faktör (one factor at a time – OFAT) gibi klasik bir yöntem deneysel tasarımı optimize etmek için kullanılmıştır. Ancak, klasik metodolojide her seferinde bir bağımsız parametre değiştirilirken diğer parametreler sabit tutulur. OFAT, değiştirilen parametrenin bağımlı değişken üzerindeki etkisini inceleyerek optimizasyon yapar. Tüm değişkenlerin yanıt üzerindeki etkilerinin aynı anda incelenememesi ve çok sayıda deney yapılması gibi dezavantajlar OFAT yöntemini pahalı, zaman alıcı ve yanıltıcı kılmaktadır. İstatistiksel deney tasarımlar, bahsedilen klasik deney tasarımının yetersizliğini gidermektedir (Taşçı ve ark., 2022). Bunlar arasında, cevap yüzey yöntemi (response surface methodology – RSM) çok boyutlu doğrusal olmayan model üzerinde geliştirilen istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir kombinasyonudur. RSM iki değişken arasındaki etkileşimin değerlendirildiği ve regresyon modellerine dayalı olarak optimal süreç parametrelerinin tahmin edildiği matematiksel modelleme ve istatistiksel analizi birleştirir (Qin ve ark., 2022). RSM, birden çok analiz noktasından türetilen cevap değerlerine dayalı olarak bağımsız değişkenler ve cevap değerleri arasındaki ilişkiyi tanımlayarak bir model oluşturan çok amaçlı bir optimizasyon türüdür. RSM, belirlenmiş bir değişken aralığı içinde bir analiz noktası seçer, bir modeli tahmin eder ve her bir cevap değerinin hedef ve arzu edilebilirlik fonksiyonunu uygulayarak istenen optimal noktayı türetir (Jo ve ark., 2022).

Bu çalışmada, ES boyasının indirgeyici olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak *Aloe vera* (AV) destekli Ag (Ag/AV) katalizörü varlığında katalitik indirgenmesi değerlendirilmiştir. Merkezi kompozit tasarımına (central composite design – CCD) dayalı RSM ile ES bozunma optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Boya konsantrasyonu, zaman ve katalizör miktarı gibi farklı proses parametrelerinin ES boya moleküllerinin bozunma verimliliği üzerindeki etkileri RSM ile araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan AV, Türkiye’de Bursa ilinde *Aloe vera* yetiştiriciliği yapılan bir çiftlikten temin edilmiştir. Gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), ES,  $\text{NaBH}_4$  ve etanol Sigma-Aldrich’ten alınmıştır.

### 2.2. Ag/AV katalizörünün hazırlanması

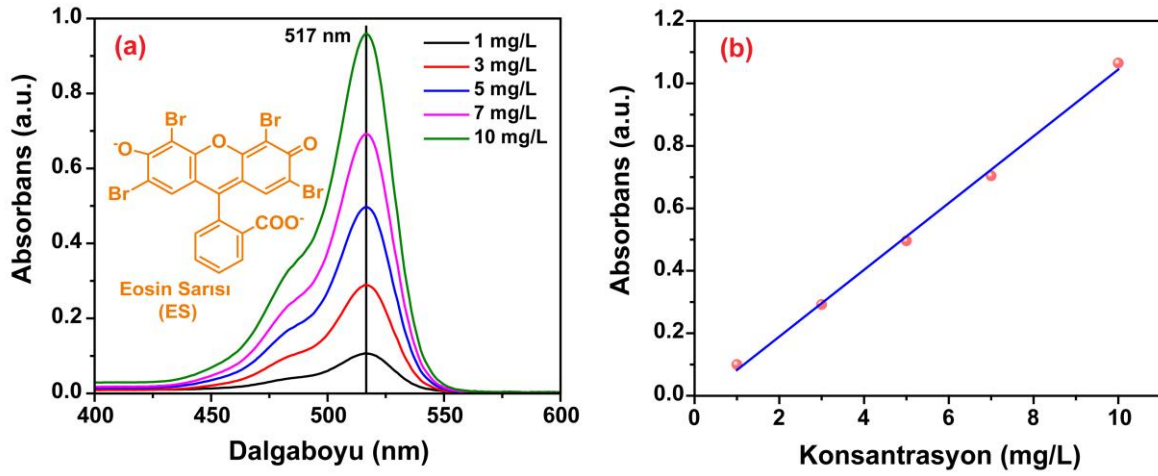
İlk olarak destek malzemesi olarak kullanılan AV’nin jeli ayrıldıktan sonra, kalan AV yaprak kabuklarının yüzeyindeki kirlilikler ve yapışan partiküller, birkaç kez deiyonize su ile iyice yıkanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra etüvde  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ’de sabit ağırlığa kadar kurutulması sağlandı. Daha sonra kurutulmuş yaprak kabukları, 300-600 mm arasında bir partikül boyutu elde etmek için bir laboratuvar değirmeni vasıtasıyla öğütülmüştür. 0.25 g öğütülmüş numune 15 mL deiyonize su içeren bir behere aktarıldı ve iyice dispers edildi. Sonra bu çözelti içerisine 0.04 g  $\text{AgNO}_3$  ilave edilerek 2 saat boyunca karıştırılması sağlandı. Daha sonra 0.31 g  $\text{NaBH}_4$ , 10 mL deiyonize su içinde çözündürüldü ve 20 dakika boyunca damla damla yukarıdaki karışıma ilave edildi. Son olarak, çözelti 1 saat daha karıştırılarak santrifüjlendi ve birkaç kez deiyonize su ve etanol ile yıkandı, ardından Ag/AV elde etmek için gece boyunca  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kurutuldu.

### 2.3. ES boyasının katalitik indirgenmesi

Sentezlenen katalizörün ES boya maddesinin renk giderimindeki potansiyel katalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Çalışma hacmi 5 mL olan 10 mL'lik şişelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler başlangıç ES konsantrasyonu ( $C_0$ , mg/L), süre (s) ve katalizör miktarı (mg/mL) gibi farklı koşullar altında yapılmıştır.  $\text{NaBH}_4$  miktarı 0.3 M olarak sabit alınmıştır. Renk gideriminden önceki ve sonraki boya konsantrasyonu, ES için  $\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$ 'de Genesys 10 S model bir UV-vis spektroskopisi (Thermo Scientific, ABD) kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 1). Renk giderim verimi (%) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Renk giderimi, \%} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada  $A_0$  ve  $A$ , sırasıyla boya çözeltisinin başlangıç ve denge absorbansını temsil etmektedir.



Şekil 1. (a) ES'nin UV-vis absorpsiyon spektrumları ve (b) kalibrasyon grafiği.

### 2.4. Deneysel tasarım stratejisi

CCD deneysel tasarımı, başlangıç boya konsantrasyonunun, süre ve katalizör miktarının ES'nin renk giderim verimliliği üzerindeki etkisini incelemek için yapılmıştır. ES'nin renk giderimi için seçilen bağımsız değişken seviyeleri  $+1$  (yüksek),  $0$  (orta nokta) ve  $-1$  (düşük) olarak kodlanmıştır. Örneğin;  $C_0$  için düşük seviye ( $-1$ ) 5 mg/L ve yüksek seviye ( $+1$ ) 15 mg/L'dir. Bu iki değer ortalama orta noktayı ( $0$ ), yani 10 mg/L'yi vermektedir. ES'nin renk giderimi üzerine CCD, üç değişken ile toplam 20 deney olarak gerçekleştirilmiştir. ES renk giderimi için bağımsız parametre aralıkları ve seviyeleri çizelge 1'de verilmiştir. Optimizasyon prosedürüne verilen cevap, doğrusal veya ikinci dereceden denklemler olarak elde edilebilir. Bağımsız parametreler ve cevap arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilebilir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Burada  $y$  cevaptır (ES renk giderim verimi, %),  $\beta_0$  sabit terimdir,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$  ve  $\beta_{ii}$  verilen sırayla doğrusal, etkileşim ve kuadratik katsayıları temsil eder,  $k$  değişken sayısını temsil eder,  $x$  ise bağımsız değişkenlerdir.

Çizelge 1. CCD için bağımsız değişkenlerin aralıkları ve seviyeleri

Parametreler	Birim	Kod	-I	0	+I
Başlangıç ES konsantrasyonu (C <sub>0</sub> )	mg/L	X <sub>1</sub>	5	10	15
Süre	s	X <sub>2</sub>	10	80	150
Katalizör miktarı	mg/mL	X <sub>3</sub>	0.1	0.55	1

## 2.5. Karakterizasyonlar

Fourier transform kızılötesi spektrometresi (FTIR, Thermo Scientific Nicolet S10, ABD), 500-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında değişen Ag/AV'de bulunan fonksiyonel grup araştırması için kullanılmıştır. Malzemenin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, ZEISS GeminiSEM, Almanya) ve element bileşimi, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, malzemede bulunan Ag element içeriği ise ThermoFisher Scientific iCAP 6300 model (Waltham, ABD) bir indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak belirlenmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Karakterizasyon çalışmaları

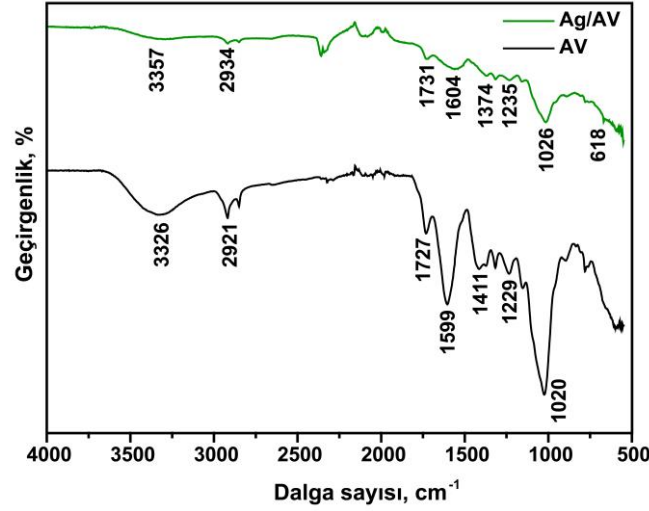
Malzemede Ag konsantrasyonunu saptamak için ICP-MS kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge 2'de verilmiştir. ICP-MS sonuçları Ag/AV'deki Ag içeriğinin %9.64 olduğunu göstermiştir. Bu sonuç sentezlenen numunede Ag'nin varlığını göstermiştir. Ancak, sentezlenen numunedeki Ag içeriği, teorik olarak başlangıç Ag içeriğinden daha küçüktür. Bu durum sentez sürecindeki küçük kütle kayıplarını göstermektedir.

Çizelge 2. ICP-MS sonuçları

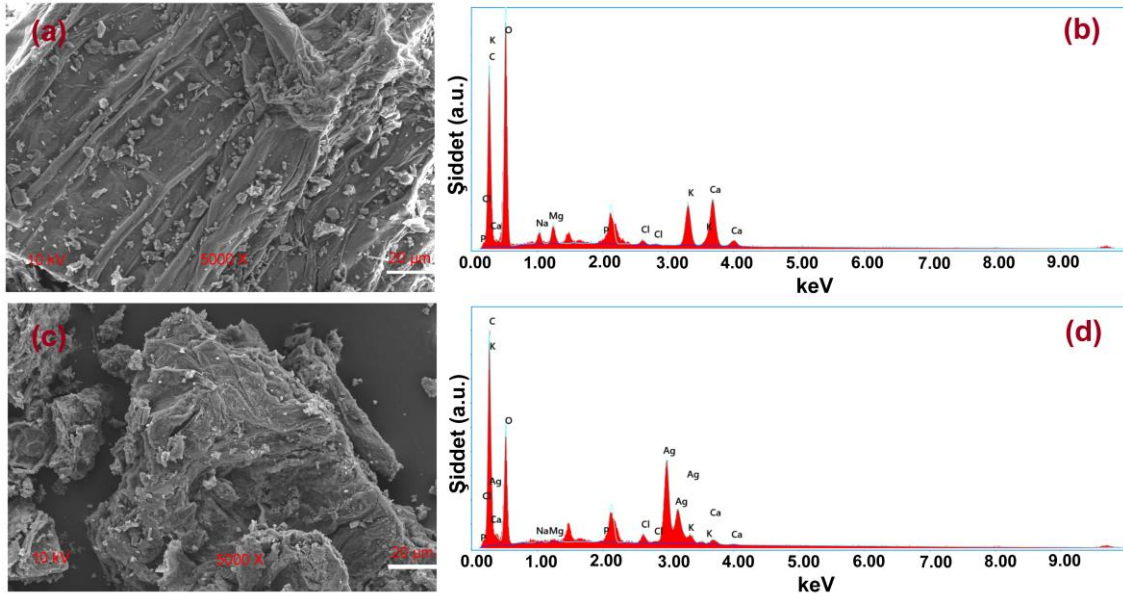
Numune	Ağırlıkça Ag yükleme oranı (%)	ICP-MS sonuçları (%Ag)
AV	-	Tespit edilemedi
Ag/AV	10	9.64

Şekil 2 AV ve Ag/AV malzemelerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. AV'nin FTIR spektrumu, moleküller arası hidrojen bağlı -OH gruplarının gerilmesinden kaynaklanan 3326 cm<sup>-1</sup> merkezli geniş bir tepe sergilemiştir (Malviya ve ark., 2022). Bu tepe, AV'nin Ag ile bir şekilde bağlanması nedeniyle hafifçe yaklaşık 3357 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır (Panchal ve ark., 2022). Malzemelerdeki 2921 ve 2934 cm<sup>-1</sup>'deki tepeler, alifatik -CH ve -CH<sub>2</sub> gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilmesine atanabilir. 1727 ve 1731 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, AV'deki karbonil gruplarının varlığını gösteren C=O gerilmesinin bir özelliğidir. 1604, 1599, 1411 ve 1374 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, AV'deki karboksilat bileşiklerinin asimetrik ve simetrik -COO<sup>-</sup> gerilmesi ile ilişkilidir. 1229 ve 1235 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, -COCH<sub>3</sub> gruplarının C-O-C gerilmesine karşılık gelir (Lim & Cheong, 2015). 1020 ve 1026 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, C-OH gerilmesine bağlı olabilir (Malviya ve ark., 2022). 618 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen yeni pik, metal-oksijen (M-O) bağına karşılık gelir ve Ag/AV nanoparçacıklarının AV desteğinde sentezlendiğini doğrular (Bakhsh ve ark., 2022).

AV ve Ag/AV'nin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları şekil 3'de gösterilmektedir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi, AV numuneleri düzensiz şekil ve boyut dağılımına sahiptir. Ag/AV'nin morfolojisi incelendiğinde, morfolojisinde, şeklinde ve boyutunda önemli bir değişiklik yoktur. Ancak, Ag nanopartikülleri AV yüzeyine homojen bir dağılım sergilemiştir (Şekil 3c). Ayrıca, AV ve Ag/AV'nin EDX analizleri şekil 3b ve d'de gösterilmektedir. AV'nin EDX analizinden (Şekil 3b) AV'nin tipik bileşimi olan C, O, K, P, Ca, Cl, Na ve Mg elementleri bulunmuştur. Ayrıca Ag/AV'nin EDX analizinden Ag elementinin spesifik pikinin malzemenin yüzeyinde mevcut olduğu görülebilir, bu da Ag/AV'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterir (Şekil 3d).



Şekil 2. AV ve Ag/AV'nin FTIR spektrumu.



Şekil 3. AV ve Ag/AV'nin (a, c) SEM görüntüleri ve (b, d) EDX analizleri.

### 3.2. İstatistiksel analiz

$\text{NaBH}_4$  mevcudiyetinde Ag/AV kullanılarak ES'nin renk giderimi için deneysel koşullar, RSM dayalı CCD modellemesi yoluyla optimize edilmiştir. CCD tam bir ikinci dereceden modele uyabilir. Tasarım planı sıralı deney gerektirdiğinde sıklıkla kullanılırlar çünkü bu tasarımlar doğru planlanmış bir faktöriyel deneyden gelen bilgileri içerebilir. Bu bakımdan,  $C_0$  ( $X_1$ ), süre ( $X_2$ ) ve katalizör miktarı ( $X_3$ ) gibi bağımsız değişkenlerin etkisi RSM'deki CCD kullanılarak analiz edilmiştir. Design-Expert programı ile CCD sonuçlarından elde edilen model çıktıları çizelge 3'de verilmiştir. Anlaşılacağı üzere ikinci dereceden modelin en iyi olduğu ve program tarafından önerildiği görülmektedir ( $p < 0.0001$ ). Bu nedenle  $\text{NaBH}_4$  mevcudiyetinde Ag/AV kullanılarak ES'nin renk giderimi için ikinci dereceden model seçilmiştir.

Çizelge 3. CCD ile elde edilen model çıktıları

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri
Ortalama ve toplam	1.058E+005	1	1.058E+005		
Doğrusal ve ortalama	1062.06	3	354.02	3.59	0.0370
2FI ve doğrusal	90.65	3	30.22	0.26	0.8498
Kuadratik ve 2FI (Önerilen)	1400.04	3	466.68	54.79	< 0.0001
Kübik ve Kuadratik	80.15	4	20.04	23.91	0.0008
Kalıntı	5.03	6	0.84		
Toplam	1.084E+005	20	5421.78		

Seçilen bağımsız parametreler için CCD tarafından oluşturulan deneyler ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4’te verilmiştir. Elde edilen ikinci dereceden model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Renk giderim verimi (\%)} = & -3.97817 + 8.92614[C_o] + 0.33069[\text{Süre}] \\
 & + 58.76434[\text{Katalizör miktarı}] - 5.44727E - 003[C_o][\text{Süre}] \\
 & - 1.12772[C_o][\text{Katalizör miktarı}] - 0.035610[\text{Süre}][\text{Katalizör miktarı}] \\
 & - 0.34333[C_o]^2 - 1.17538E - 003[\text{Süre}]^2 - 25.19540[\text{Katalizör miktarı}]^2
 \end{aligned} \quad (3)$$

Çizelge 4. Deneysel tasarım ve RSM ile elde edilen sonuçlar

Run	C <sub>o</sub> (X <sub>1</sub> )	Süre (X <sub>2</sub> )	Katalizör miktarı (X <sub>3</sub> )	Renk giderim verimi (%)
1	15 (+1)	10 (-1)	1 (+1)	73.96
2	10 (0)	150 (+1)	0.55 (0)	84.23
3	10 (0)	10 (-1)	0.55 (0)	67.79
4	15 (+1)	150 (+1)	0.1 (-1)	67.24
5	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.72
6	5 (-1)	80 (0)	0.55 (0)	72.48
7	5 (-1)	10 (-1)	1 (+1)	62.63
8	10 (0)	80 (0)	1 (+1)	83.01
9	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.54
10	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.82
11	15 (+1)	10 (-1)	0.1 (-1)	60.52
12	5 (-1)	150 (+1)	1 (+1)	72.49
13	10 (0)	80 (0)	0.1 (-1)	70.33
14	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	82.63
15	5 (-1)	10 (-1)	0.1 (-1)	39.84
16	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	83.47
17	15 (+1)	150 (+1)	1 (+1)	75.39
18	5 (-1)	150 (+1)	0.1 (-1)	53.38
19	15 (+1)	80 (0)	0.55 (0)	73.88
20	10 (0)	80 (0)	0.55 (0)	83.29

Her bir parametrenin cevap üzerindeki etkisini değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. ES renk giderimi için ANOVA sonuçları çizelge 5’de rapor edilmiştir. Elde edilen modelin  $p$  değeri < 0.05 ve model için yüksek  $F$  değeri, ES’nin renk giderim verimliliği üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermektedir (Shokati fard & Baseri, 2022). 0.0001’den küçük  $p$  değeri, önerilen modelin %99 güven düzeyinde anlamlı olduğunu gösterir. Ayrıca önerilen modelin istatistiksel olarak anlamlı



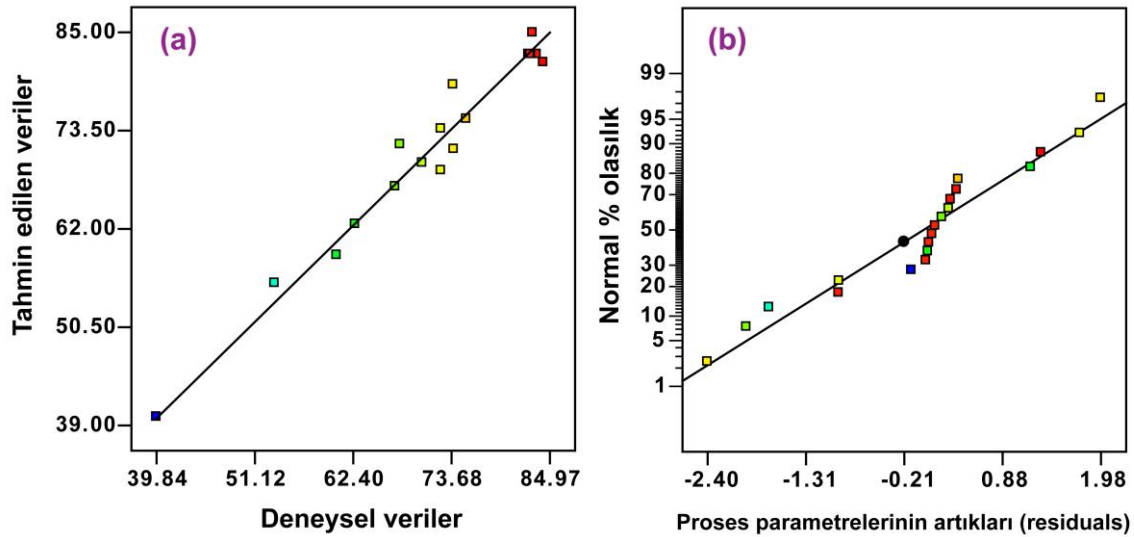
olduğunu ve ES'nin renk giderimi için optimum koşulların elde edilmesi için kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5. ANOVA sonuçları

Kaynak	Karelerin toplamı	df	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model (Önemli)	2552.75	9	283.64	33.30	< 0.0001
C <sub>0</sub> (mg/L, X <sub>1</sub> )	251.73	1	251.73	29.55	0.0003
Süre (s, X <sub>2</sub> )	230.37	1	230.37	27.05	0.0004
Katalizör miktarı (mg/mL, X <sub>3</sub> )	579.96	1	579.96	68.09	< 0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	29.08	1	29.08	3.41	0.0944
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	51.51	1	51.51	6.05	0.0337
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	10.07	1	10.07	1.18	0.3025
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	202.60	1	202.60	23.79	0.0006
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	91.22	1	91.22	10.71	0.0084
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	71.59	1	71.59	8.40	0.0159

$R^2 = 0.97$

Şekil 4a, Ag/AV katalizörü kullanılarak ES'nin renk giderimi için deneysel ve öngörülen değer arasındaki bağlantıyı göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, boyanın renk giderimi için deneysel ve tahmin edilen değerlerin ve mevcut modelin deneysel verilere çok iyi uyduğunu göstermiştir. Bu nedenle model, araştırılan parametreleri aralığında ES'nin renk giderimini hesaplamak için kullanılabilir. Ayrıca, proses parametrelerin artıklarına (residuals) karşılık normal yüzde olasılık grafiği şekil 4b'de verilmiştir. Artıkların dağılımları düz bir çizgi üzerinde homojen olarak dağılmıştır. Bu durum ayrıca tahmin edilen değerlerin ve deneysel değerlerin neredeyse tutarlı olduğunu kanıtlamıştır (Zhang ve ark., 2018). Sonuç olarak, modelin gerçek durumu iyi bir şekilde simüle ettiği ve ES'nin Ag/AV ile renk giderim sürecinin bu model tarafından analiz edilip açıklanabileceği ifade edilebilir.



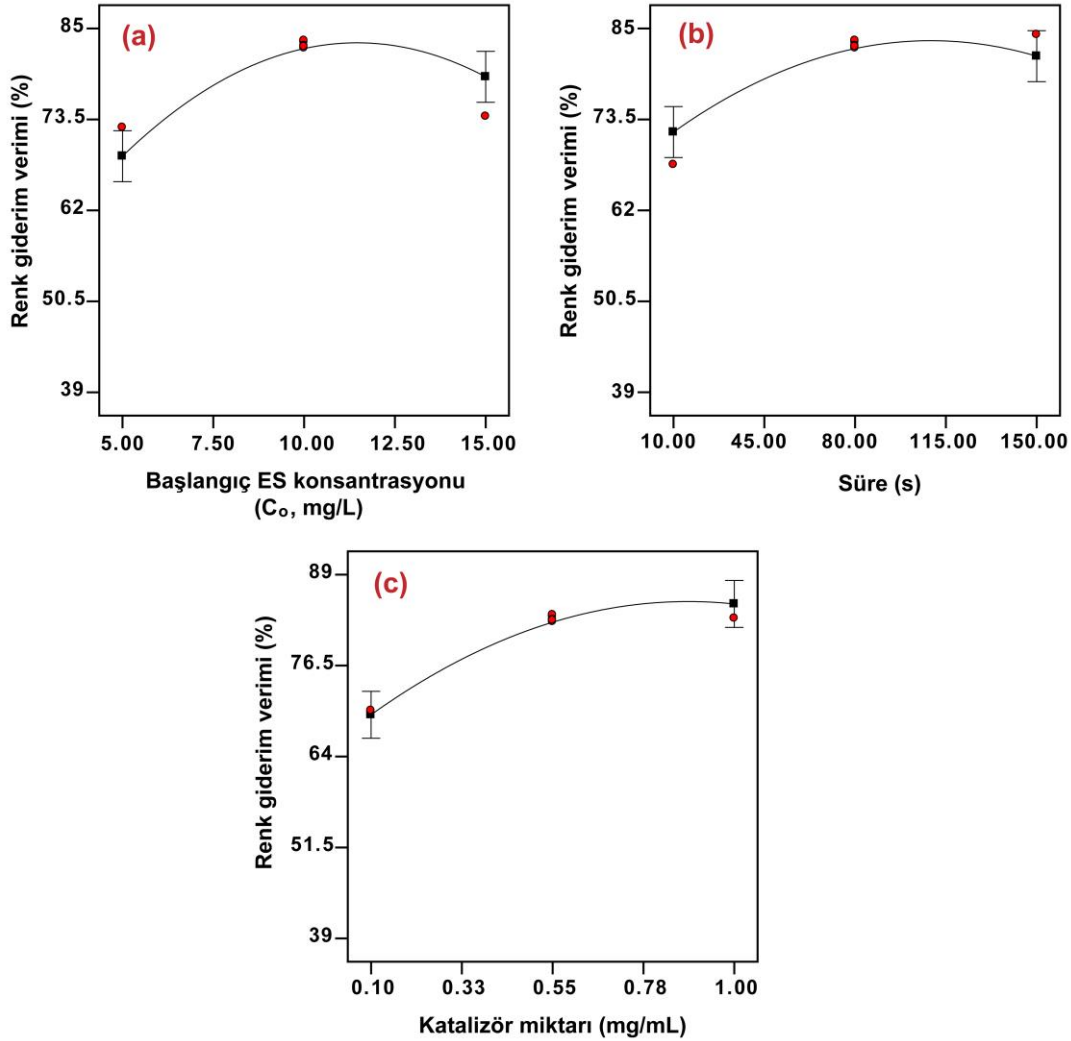
Şekil 4. (a) Deneysel verilere karşı tahmin edilen verilerin korelasyon grafiği ve (b) RSM tarafından tasarlanan deneysel değerler için artıkların normal % olasılık grafiği.

### 3.3. Proses parametrelerin etkileri

C<sub>0</sub>'ın etkisi, belirli katalizörlerin toksik boya parçalamaya yeteneğini değerlendirmek için çok önemli bir parametredir. C<sub>0</sub>'ın ES renk giderim verimliliği üzerindeki sonuçları şekil 5a'da gösterilmektedir. Grafikte gösterildiği gibi, ES'nin renk giderim verimliliği 5 mg/L'den yaklaşık 10-11

mg/L'ye artmasıyla artmış ve daha sonra ise azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni, boya konsantrasyonunu belirli bir miktara kadar artırmak için yeterli aktif yüzeyin mevcut olmasıdır. Dolayısıyla renk giderim verimliliğinin artması muhtemeldir. Diğer taraftan, konsantrasyonun daha fazla artmasıyla yüksek miktarda kirletici molekül mevcut olduğundan, konsantrasyon miktarını arttırmanın reaksiyon hızını azaltacağı iyi bilinmektedir (Anwar ve ark., 2021). Bundan dolayı, yüksek  $C_0$  değerlerinde renk giderim verimliliği azalmıştır.

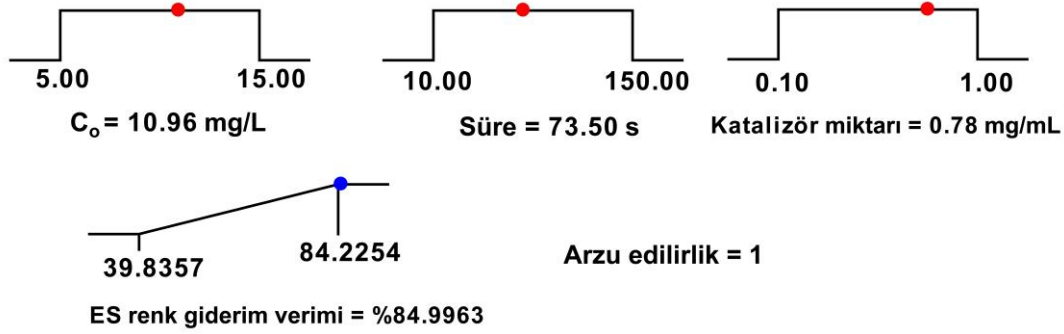
Reaksiyon süresinin ES'nin renk giderim verimliliği üzerindeki etkileri şekil 5b'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla renk giderim verimliliği artmıştır. Ag/AV oluşumunun 10 saniyede çok zayıf olduğu, daha sonra reaksiyon süresinin 10 saniyeden yaklaşık 80-90 saniyeye çıkarılmasıyla yoğun bir şekilde arttığı ve dengeye geldiği söylenebilir (Doan ve ark., 2022). Diğer taraftan, katalizör miktarının ES'nin renk giderim verimliliği üzerindeki etkileri şekil 5c'de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, katalizör miktarının renk giderim verimliliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Katalizör miktarı 0.1 mg/mL'den yaklaşık 0.7 mg/mL'ye yükseldikçe renk giderim verimliliği artmış ve ardından maksimum değerine ulaşmıştır. Katalizör miktarının artırılmasıyla, çözelti ortamındaki aktif bölgeler arttı ve dolayısıyla renk giderim verimliliği de artmıştır (Salehi ve ark., 2017). Ek olarak, daha yüksek bir katalizör miktarı seviyelerinde, katalizörün agregasyonu aktif yüzey bölgelerinde bir azalmaya neden olur, bu da sonuçta renk giderim sürecinin hızını azaltabilir (Shokati fard & Baseri, 2022).



Şekil 5. (a) Tek faktör başlangıç ES konsantrasyonu eğrisi, (b) tek faktör süre eğrisi ve (c) tek faktör katalizör miktarı eğrisi.

### 3.4. Proses optimizasyonu

Arzu edirlilik fonksiyonunun geliştirilmesinde etkili olan belirli noktayı bulmak için Design-Expert yazılımının sayısal optimizasyonu seçilmiştir. Bir hedefin özelliklerini değiştirebilecek önem ağırlığının değiştirilmesine dayalı olarak, istenen hedef seçilmiştir. Cevap için hedef alanları, maksimum, minimum, hedef ve aralık dahilinde olmak üzere dört seçenek olarak kabul edilmiştir. Renk giderim verimine karşılık gelen incelenen tüm parametrelerin optimizasyonu için kriterler  $C_0$  (aralık içinde), süre (aralık içinde) ve katalizör miktarı (aralık içinde) ve ES'nin renk giderim verimi (maksimum) olarak belirlenmiştir. Daha sonra Design-Expert yazılımı ile bir dizi çözüm üretilmiştir. Üretilen çözümler arasında optimum koşullar ve maksimum tepkiler seçilirken "arzu edirlilik" (Desirability) değeri dikkate alınmıştır. "Arzu edirlilik" değeri 0 ile 1 arasında değişen bir fonksiyondur. Optimal çalışma koşulları ve maksimum cevaplar, çözümler arasında "arzu edirliliğin" maksimum olduğu, yani "arzu edirlilik" değerinin 1 olduğu noktalar seçilir. Bu parametrenin değeri Design-Expert programından "arzu edilebilirlik" değerine bağlı olarak seçilmiştir. Yazılım kullanılarak ES'nin renk giderim prosesi için  $C_0$  10.96 mg/L, süre 73.50 s ve katalizör miktarı 0.78 mg/mL'nin optimize edilmiş model değişkenleri hesaplanarak, ES'nin %84.99 renk giderim verimliliği optimize edilmiştir (Şekil 6). Diğer yandan, sentezlenen malzemenin renk giderme işlemi üzerindeki etkisini değerlendirmek için, belirlenen optimum noktalarda  $AgNO_3$  ve metallsiz AV'nin ES renk giderim verimleri test edilmiştir. ES renk giderim verimliliği  $AgNO_3$  ve metallsiz AV için sırasıyla yaklaşık %68 ve %55 olarak bulunmuştur. Sonuçlar göz önüne alındığında, Ag/AV'nin AV'siz  $AgNO_3$  ve metallsiz AV'ye kıyasla ES için çok daha iyi renk giderim performansı gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6. Optimum koşulların rampa fonksiyon grafikleri.

Literatürden toplanan çeşitli malzemeler ile ES renk giderimi için maksimum değerler çizelge 6'da verilmiştir. Bu sonuçlar, Ag/AV'nin renk giderim performansının ES giderimi için açıkça iyi olduğunu göstermiştir ve su ortamlarından ES renk giderimi için ideal bir aday olduğu söylenebilir.

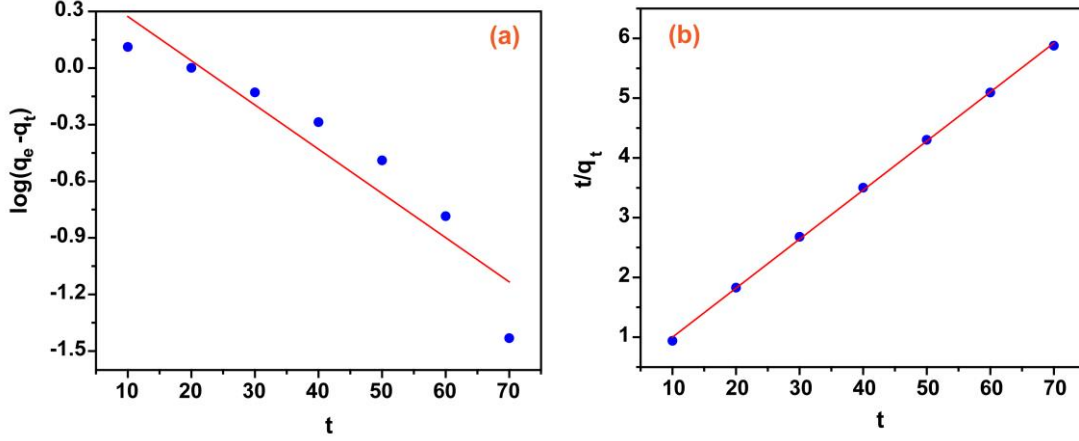
Çizelge 6. ES'nin renk giderimi üzerine önceki çalışmaların mevcut çalışma ile karşılaştırılması

Malzeme	Süre	Renk giderim verimliliği (%)	Kaynak
Ag/AV	73.50 s	%84.99	Bu çalışma
ZnO nanopartikül	90 dk	%78	(Sharma ve ark., 2017)
Gümüş nanopartiküller (SNPs)	12 dk	%96	(MeenaKumari & Philip 2015)
TiO <sub>2</sub> @ITO nanoyapıları	50-60 s	%99.8	(Pato ve ark., 2021)
B-AgNPs	60 dk	%53.7	(Sherin ve ark., 2021)
Karbon katkılı TiO <sub>2</sub> -200	60 dk	%81.88	(Ghime ve ark., 2020)

### 3.5. Kinetik ve termodinamik çalışmalar

ES boyar maddesinin renk giderim prosesi için yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik eşitlikler kullanılarak optimum şartlarda uygulanmıştır. Elde edilen kinetik sonuçlar şekil 7 ve çizelge

7’de gösterilmiştir. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere, yalancı ikinci dereceden kinetiğin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) yalancı birinci dereceden daha yüksektir, bu da Ag/AV katalizörünün  $\text{NaBH}_4$  varlığında kullanılan ES boyar maddesinin renk gideriminin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu gösterir (Albalwi ve ark., 2022). Yalancı ikinci dereceden için hesaplanan  $q_e$  değeri (12.18 mg/g) deneysel değere (11.95 mg/g) daha yakındı.  $R^2$  ve  $q_e$  değerlerine dayalı olarak, katalizörün yüzeyinde ES’nin renk giderimi, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip edeceği söylenebilir (Chishti ve ark., 2021).



Şekil 7. (a) Yalancı birinci dereceden ve (b) yalancı ikinci dereceden kinetik model grafikleri.

Çizelge 7. Kinetik sonuçlar

Yalancı birinci dereceden kinetik model	Yalancı ikinci dereceden kinetik model
$q_e$ 3.22 mg/g	$q_e$ 12.18 mg/g
$k_1$ 0.054 dk <sup>-1</sup>	$k_2$ 0.038 g/mg min
$R^2$ 0.89	$R^2$ 0.99

ES’nin renk giderim işleminin doğasını tespit etmek için Gibbs enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), standart entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu parametreleri belirlemek için eşitlik 4 ve 5 kullanılmıştır. Çizelge 8’den elde edilen sonuçlara göre, ES’nin renk giderimi için negatif  $\Delta G^\circ$  değerlerinin kendiliğinden ve termodinamik olarak renk giderim doğasının mümkün olduğu görülmüştür.  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif olması reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, hesaplanan  $\Delta S^\circ$  değeri negatif olarak elde edilmiştir, bu da reaksiyon kendiliğindenliğinin sıcaklığa bağlı olduğunu ve sıcaklık yeterince düşükse kendiliğinden ilerlediğini düşündürmüştür (El-Shaheny, 2019). Diğer yandan, reaksiyon hızı sabiti ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki ilişki, Arrhenius denkleminin varyantı ile ifade edilmiştir (Eşitlik 6). Arrhenius denklemi ile hesaplanan ES renk giderimi için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 11.76 kJ/mol’dür. Difüzyonun baskın olduğu reaksiyonlarla (10-13 kJ/mol) uyumludur, bu da difüzyonun katalitik sistemdeki ES renk giderimi için baskın adım olduğunu gösterir (Huang ve ark., 2022).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (4)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (6)$$

Burada  $R$  evrensel gaz sabitidir (8.314 J/mol K),  $T$  mutlak sıcaklıktır (K),  $K_e$  termodinamik denge sabitidir,  $k$  reaksiyon hızı sabitidir,  $E_a$  (J/mol), EY renk giderim etkinliğinin aktivasyon enerjisidir,  $A$  ise frekans veya üstel faktördür.

Çizelge 8. Termodinamik sonuçlar

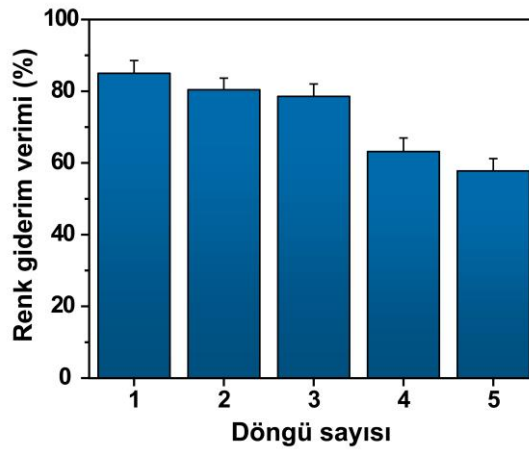
T (K)	$\ln K_e$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)
293	1.8995	-4.65		
298	1.8176	-4.44		
303	1.6523	-4.23	-17.05	-42.34
313	1.4660	-3.80		

### 3.6. Dönüş frekansı (The turnover frequency-TOF) ve tekrar kullanılabilirlik

TOF değeri, hazırlanan katalizörlerin katalitik verimliliğini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Ag/AV katalizörünün TOF'u aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Pandey ve ark., 2022).

$$TOF = \frac{\text{Reaktan mol sayısı} \times \text{Verim}}{\text{Gram katalizör} \times \text{Zaman}} \quad (7)$$

Eşitlik 7'ye göre Ag/AV'nin TOF değeri optimum koşullar altında  $1.41 \cdot 10^{-5}$  mol/g·dk olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Ag/AV katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini ve kararlılığını kontrol etmek için belirlenen optimum koşullar altında tekrar kullanılabilirlik deneyleri gerçekleştirildi. Katalizörün rejenerasyon ve stabilite performans çalışmaları, endüstriyel uygulama ve ekonomik açıdan önemli faktörlerdir. Ag/AV için rejenerasyon deneyleri, ES için elde edilen optimum seviyelerde beş döngü halinde gerçekleştirilmiştir. Katalitik bozunma verimliliği, beş döngüden sonra yaklaşık %32 azalmasına rağmen, birinci ve ikinci geri kazanım sadece yaklaşık %5-7 olarak azalmıştır (Şekil 8). Bu, Ag/AV katalizörünün yeniden kullanılabileceğini ve su arıtımı için değerli bir katalizör olarak umut verici uygulamalara sahip olduğunu göstermektedir.



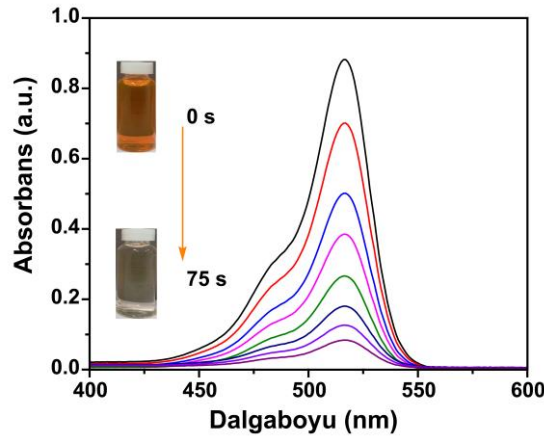
Şekil 8. ES'nin renk giderimi için Ag/AV katalizörünün rejenerasyon testi.

### 3.7. ES'nin olası katalitik mekanizması

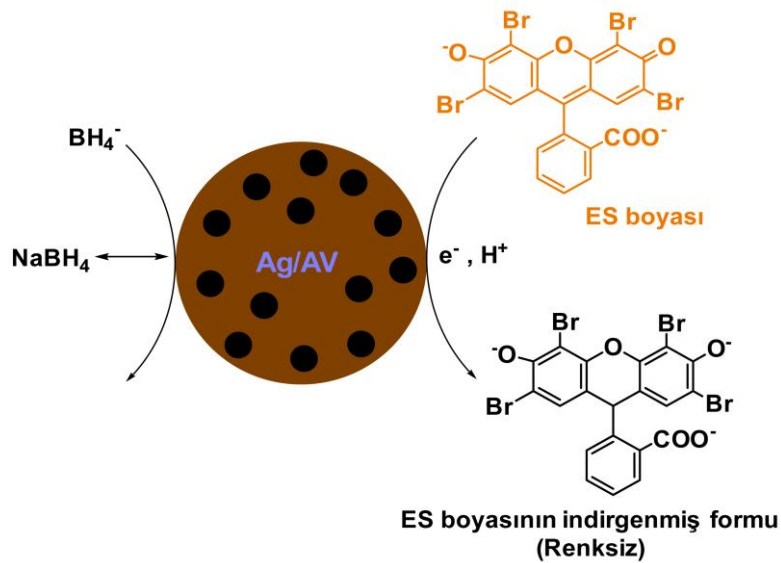
ES'nin Ag/AV tarafından katalitik indirgenmesi farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar şekil 9'da verilmiştir. Daha önce optimize edilen koşullar ile Ag/AV tarafından  $\text{NaBH}_4$  varlığında katalitik indirgenmenin ES boyar maddesi için yaklaşık 75 s'de tamamlandığı açıktır. Ayrıca,  $\text{NaBH}_4$  varlığında Ag/AV tarafından katalize edilen ES boyar maddesi için önerilen mekanizma şekil 10'da verilmiştir.  $\text{NaBH}_4$ , boya moleküllerinin katalitik indirgenmesi için gerekli olan üretilen nükleofil ( $\text{BH}_4$ )

iyonlarının yüksek elektron enjeksiyon kabiliyetinden dolayı indirgeyici ajan olarak literatürde yoğun olarak kullanılmıştır (Albalwi ve ark., 2022). Kataliz mekanizması iki aşamada açıklanabilir. İlk adımda, elektron bakımından zengin  $BH_4^-$  iyonundan katalizöre elektron transferi gerçekleşir ve ikinci adımda katalizör elektronları elektron eksikliği olan oksitleyici ajana aktarır (Sahoo ve ark., 2014). Ag/AV katalizörünün katalitik aktivitesi  $NaBH_4$  mevcudiyetinde kontrol edildiğinde (Şekil 9), ES'nin güçlü ve karakteristik zirvesi, Ag/AV katalizörünün eklenmesinden sonra yaklaşık 75 saniye içinde kayboldu. Bu durum Ag/AV katalizörünün ES'nin renksiz indirgenmiş dönüşümü için yüksek katalitik aktivitesini gösterebileceği şeklinde açıklanabilir. ES, suda çözünür ve bianyonik forma hidrolize uğrar ( $ES^{-2}$ ) (Veerakumar ve ark., 2018). Belirli bir süre sonra,  $ES^{-3}$  oluşumu için Ag/AV katalizörü önemli bir rol oynamaya başlar. Yani,  $ES^{-2}$ ,  $ES^{-3}$ 'e indirgenir ( $ES^{-2} \rightleftharpoons ES^{-3}$ ).  $NaBH_4$ 'ten gelen  $BH_4^-$  iyonunun, yüzey katalizörü üzerindeki Ag partiküllerine bazı aktif elektronlar vererek Ag partiküllerinin indirgeme tepkisini zenginleştirdiğini ve bu da boyanın bozunma reaksiyonuna doğru Ag'nin aktivasyon enerjisini etkili bir şekilde artırdığı söylenebilir (Raza ve ark., 2021).

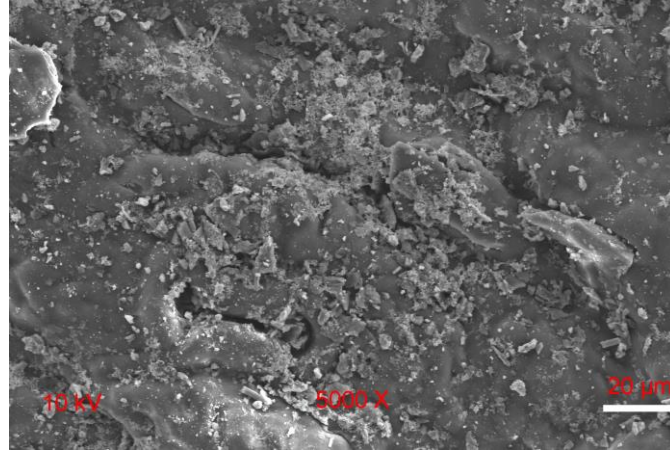
Şekil 11, ES'nin renk giderim etkinliğinden sonra Ag/AV'nin SEM analizini göstermektedir. SEM görüntüsünden, Ag/AV numunelerinin etkinlikten sonra uniform dağılımı koruduğunu göstermiştir. ES'nin renk giderim etkinliğinden sonra malzemenin yapısında önemli değişikliklere yol açılmadığı söylenebilir.



Şekil 9.  $NaBH_4$  ile Ag/AV kullanılarak ES'nin UV spektrumları.



Şekil 10.  $NaBH_4$  varlığında Ag/AV katalizörü ile sulu çözeltide ES boyasının katalitik bozunması için olası mekanizma.



Şekil 11. ES'nin renk giderim etkinliğinden sonra Ag/AV'nin SEM görüntüsü.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada,  $\text{NaBH}_4$  varlığında Ag/AV katalizörü kullanılarak hedef kirletici olarak ES boyar maddesinin renk giderim potansiyeli belirlenmiştir.  $\text{NaBH}_4$  varlığında ES renk giderim etkinliğinin modellenmesi ve optimizasyonu, CCD kullanılarak deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. CCD'ye dayalı RSM analizi ile  $C_0$ , süre ve katalizör miktarının ES renk giderim verimliliği üzerindeki etkisini simüle etmek ve tahmin etmek için başarıyla uygulanmıştır. ANOVA sonuçları göz önüne alındığında, önerilen ikinci dereceden modelin ES'nin renk giderim verimliliği üzerine etkileyen proses koşullarının güvenilir bir şekilde tahmin edildiğini göstermektedir ( $p < 0.0001$ ). Numerik optimizasyon sonuçlarından ES'nin renk giderim verimliliği için optimum koşullar  $C_0$  10.96 mg/L, süre 73.50 s ve katalizör miktarı 0.78 mg/mL olarak elde edilmiştir. Bu koşullar altında maksimum ES renk giderim verimliliği %84.99 olarak bulunmuştur. Ayrıca kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kinetik sonuçlar ES boyar maddesinin  $\text{NaBH}_4$  varlığında Ag/AV katalizörü üzerindeki renk giderim etkinliğinde yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin baskın olduğunu göstermiştir. Termodinamik sonuçlar, ES'nin renk giderim sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Üstelik Ag/AV ile ES'nin renk giderim etkinliği için olası bir mekanizma önerilmiştir. Sonuç olarak,  $\text{NaBH}_4$  ile organik boyaların katalizi için umut verici bir aday olarak Ag/AV katalizörün etkinliği, bu çalışmada belirlenmiştir. Kontrol edilebilir boyutta katalitik olarak aktif gümüş nanopartiküller, gelecekteki kimyasal ve çevresel uygulamalarda ileri bir adım sunan diğer tehlikeli boyaların çıkarılmasına kadar genişletilebilir. Ayrıca, çalışma diğer metal nanoparçacıklara da genişletilebilir.

#### Kaynakça

- Abedi, S., Mousavi, H. Z., & Asghari, A. (2016). Investigation of heavy metal ions adsorption by magnetically modified aloe vera leaves ash based on equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57, 13747-13759. doi: 10.1080/19443994.2015.1060536
- Albalwi, H., Abou El Fadl, F. I., Ibrahim, M. M., & Abou Taleb, M. F. (2022). Catalytic activity of silver nanocomposite alginate beads for degradation of basic dye: Kinetic and isothermal study. *Applied Organometallic Chemistry*, 36, e6490. doi: 10.1002/aoc.6490
- Alwahibi, M., Soliman, D., Awad, M., Alangery, A. B., Dehaish, H. A., & Alwasel, Y. A. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles: Characterization and its potential biomedical applications. *Green Processing and Synthesis*, 10, 412-420. doi: 10.1515/gps-2021-0039
- Anwar, Y., Mohammed Ali, H. S. H., Ur Rehman, W., Hemeg, H. A., & Khan, S. A. (2021). Antibacterial films of alginate-CoNi-coated cellulose paper stabilized Co NPs for dyes and nitrophenol degradation. *Polymers*, 13, 4122. doi: 10.3390/polym13234122
- Bakhsh, E. M., Ismail, M., Sharafat, U., Akhtar, K., Fagieh, T. M., Danish, E. Y., Khan, S. B., Khan, M. I., Khan, M. A., & Asiri, A. M. (2022). Highly efficient and recoverable Ag-Cu bimetallic

- catalyst supported on taro-rhizome powder applied for nitroarenes and dyes reduction. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 769-787. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.02.062
- Buledi, J. A., Pato, A. H., Kanhar, A. H., Solangi, A. R., Batool, M., Ameen, S., & Palabiyik, I. M. (2021). Heterogeneous kinetics of CuO nanoflakes in simultaneous decolorization of Eosin Y and Rhodamine B in aqueous media. *Applied Nanoscience*, 11, 1241-1256. doi: 10.1007/s13204-021-01685-y
- Chishti, A. N., Guo, F., Aftab, A., Ma, Z., Liu, Y., Chen, M., Gautam, J., Chen, C., Ni, L., & Diao, G. (2021). Synthesis of silver doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C nanoparticles and its catalytic activities for the degradation and reduction of methylene blue and 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 546, 149070. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149070
- Doan, V. D., Phan, T. L., Le, V. T., Vasseghian, Y., Evgenievna, L. O., Tran, D. L., & Le, V. T. (2022). Efficient and fast degradation of 4-nitrophenol and detection of Fe(III) ions by *Poria cocos* extract stabilized silver nanoparticles. *Chemosphere*, 286, 131894. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131894
- El-Shaheny, R. (2019). Utility of a green fluorone-based turn-off fluorescence probe for submicromolar determination and stability testing of two macrolides. Insights into reaction thermodynamics, quenching mechanism, and identification of the oxidative degradation products by ESI<sup>+</sup>-MS. *Microchemical Journal*, 147, 1192-1202. doi: 10.1016/j.microc.2019.04.037
- Fardsadegh, B., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2019). *Aloe vera* leaf extract mediated green synthesis of selenium nanoparticles and assessment of their In vitro antimicrobial activity against spoilage fungi and pathogenic bacteria strains. *Green Processing and Synthesis*, 8, 399-407. doi: 10.1515/gps-2019-0007
- Ghime, D., Mohapatra, T., Verma, A., Banjare, V., & Ghosh, P. (2020). Photodegradation of aqueous eosin yellow dye by carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 597, 012010. doi: 10.1088/1755-1315/597/1/012010
- Huang, R., Yang, J., Cao, Y., Dionysiou, D. D., & Wang, C. (2022). Peroxymonosulfate catalytic degradation of persistent organic pollutants by engineered catalyst of self-doped iron/carbon nanocomposite derived from waste toner powder. *Separation and Purification Technology*, 291, 120963. doi: 10.1016/j.seppur.2022.120963
- Jo, S. T., Shin, H. S., Lee, Y. G., Lee, J. H., & Choi, J. Y. (2022). Optimal design of a BLDC motor considering three-dimensional structures using the response surface methodology. *Energies*, 15, 461. doi: 10.3390/en15020461
- Khaniabadi, Y. O., Heydari, R., Nourmoradi, H., Basiri, H., & Basiri, H. (2016). Low-cost sorbent for the removal of aniline and methyl orange from liquid-phase: *Aloe Vera* leaves wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 90-98. doi: 10.1016/j.jtice.2016.09.025
- Liang, J., Cui, L., Li, J., Guan, S., Zhang, K., & Li, J. (2021). *Aloe vera*: A medicinal plant used in skin wound healing. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 27, 455-474. doi: 10.1089/ten.teb.2020.0236
- Lim, Z. X., & Cheong, K. Y. (2015). Effects of drying temperature and ethanol concentration on bipolar switching characteristics of natural *Aloe vera*-based memory devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 26833-26853. doi: 10.1039/C5CP04622J
- Malviya, T., Tandon, P. K., Gupta, M. K., Singh, V., & Tripathi, D. N. (2022). Simple nanoprecipitation method for size-restricted synthesis of aloevera nanoparticles: Characteristic analysis and its application as an adsorbent. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99, 100306. doi: 10.1016/j.jics.2021.100306
- Meena Kumari, M., & Philip, D. (2015). Degradation of environment pollutant dyes using phytosynthesized metal nanocatalysts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 632-638. doi: 10.1016/j.saa.2014.07.037
- Moussadik, A., Brigiano, F. S., Tielens, F., Halim, M., Kacimi, M., & El Hamidi, A. (2022). Self-supported Ag nanoparticles on AgTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for hazardous dyes reduction in industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 106939. doi: 10.1016/j.jece.2021.106939
- Nazir, M. A., Najam, T., Bashir, M. S., Javed, M. S., Bashir, M. A., Imran, M., Azhar, U., Shah, S. S. A., & ur Rehman, A. (2022). Kinetics, isothermal and mechanistic insight into the adsorption of eosin yellow and malachite green from water via tri-metallic layered double hydroxide



- nanosheets. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39, 216–226. doi: 10.1007/s11814-021-0892-3
- Panchal, P., Paul, D. R., Gautam, S., Meena, P., Nehra, S. P., Maken, S., & Sharma, A. (2022). Photocatalytic and antibacterial activities of green synthesized Ag doped MgO nanocomposites towards environmental sustainability. *Chemosphere*, 297, 134182. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134182
- Pandey, S. K., Mishra, P. K., & Tiwary, D. (2022). Enhanced photocatalytic performance of NiS/ZnO nanocomposite for the remediation of PNP and RhB dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107459. doi: 10.1016/j.jece.2022.107459
- Pato, A. M., Balouch, A., Talpur, F. N., Abdullah, Panah, P., Mahar, A. M., Jagirani, M. S., Kumar, S., & Sanam, S. (2021). Fabrication of TiO<sub>2</sub>@ITO-grown nanocatalyst as efficient applicant for catalytic reduction of Eosin Y from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 947-959. doi: 10.1007/s11356-020-10548-y
- Prajapati, A. K., Das, S., & Mondal, M. K. (2020). Exhaustive studies on toxic Cr(VI) removal mechanism from aqueous solution using activated carbon of *Aloe vera* waste leaves. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112956. doi: 10.1016/j.molliq.2020.112956
- Qin, X., Wang, Z., Guo, C., Guo, R., Lv, Y., & Li, M. (2022). Fulvic acid degradation in Fenton-like system with bimetallic magnetic carbon aerogel Cu-Fe@CS as catalyst: Response surface optimization, kinetic and mechanism. *Journal of Environmental Management*, 306, 114500. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114500
- Raza, S., Raza, M., Zada, S., Li, X., & Liu, C. (2021). Fabrication of biomass-derived polymer with dopamine and Ag nanoaggregates: Prevention of the biofilm of bacteria and catalytic degradation of organic dyes. *European Polymer Journal*, 157, 110635. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110635
- Sahoo, R., Dutta, S., Pradhan, M., Ray, C., Roy, A., Pal, T., & Pal, A. (2014). Arsenate stabilized Cu<sub>2</sub>O nanoparticle catalyst for one-electron transfer reversible reaction. *Dalton Transactions*, 43, 6677. doi: 10.1039/c3dt53606h
- Salehi, K., Bahmani, A., Shahmoradi, B., Pordel, M. A., Kohzadi, S., Gong, Y., Guo, H., Shivaraju, H. P., Rezaee, R., Pawar, R. R., & Lee, S. M. (2017). Response surface methodology (RSM) optimization approach for degradation of Direct Blue 71 dye using CuO–ZnO nanocomposite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14, 2067–2076. doi: 10.1007/s13762-017-1308-0
- Sharma, N., Jha, R., Baghel, S., & Sharma, D. (2017). Study on photocatalyst Zinc Oxide annealed at different temperatures for photodegradation of Eosin Y dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 270-279. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.194
- Sherin, L., Sohail, A., Shujaat, S., Bashir, M. M., Inam, S., Arshad, Z., & Ul-Hamid, A. (2021). Investigation of catalytic potential and radical scavenging efficacy of *Terminalia bellerica* roxb bark mediated ecofriendly silver nanoparticles. *Journal of Cluster Science*, 32, 1015–1031. doi: 10.1007/s10876-020-01865-w
- Shokati fard, E., & Baseri, H. (2022). ZnO-based composite catalysts for photocatalytic degradation of reactive black 5, and the optimization of process parameters. *Water and Environment Journal*, 1– 14. doi: 10.1111/wej.12768
- Šimšiková, M., Bartoš, M., Čechal, J., & Šikola, T. (2016). Decolorization of organic dyes by gold nanoflowers prepared on reduced graphene oxide by tea polyphenols. *Catalysis Science & Technology*, 6, 3008. doi: 10.1039/c5cy01836f
- Taşçı, T., Küçükyıldız, G., Hepyalçın, S., Cigeroğlu, Z., Şahin, S., & Vasseghian, Y. (2022). Boron removal from aqueous solutions by chitosan/functionalized-SWCNT-COOH: Development of optimization study using response surface methodology and simulated annealing. *Chemosphere*, 288, 132554. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132554
- Veerakumar, P., Muthuselvam, I. P., Thanasekaran, P., & Lin, K. C. (2018). Low-cost palladium decorated on m-aminophenol-formaldehyde-derived porous carbon spheres for the enhanced catalytic reduction of organic dyes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, 354-363. doi: 10.1039/C7QI00553A
- Vélez, E., Campillo, G., Morales, G., Hincapié, C., Osorio, J., & Arnache, O. (2018). Silver nanoparticles obtained by aqueous or ethanolic aloe vera extracts: An assessment of the

- antibacterial activity and mercury removal capability. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 7215210. doi: 10.1155/2018/7215210
- Zhang, W., Song, H., Zhu, L., Wang, G., Zeng, Z., & Li, X. (2022). High flux and high selectivity thin-film composite membranes based on ultrathin polyethylene porous substrates for continuous removal of anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107202. doi: 10.1016/j.jece.2022.107202
- Zhang, X., Yao, J., Peng, W., Xu, W., Li, Z., Zhou, C., & Fang, Z. (2018). Degradation of dichloroacetonitrile by a UV/peroxymonosulfate process: modeling and optimization based on response surface methodology (RSM). *RSC Advances*, 8, 33681-33687. doi: 10.1039/C8RA07009A



Research Article

**Effects of Corrugated Plates on Separation Performance**

**Mehmet ORUÇ, Sedat YAYLA\***

Van Yüzüncü Yil University, Engineering Faculty, Mechanical Engineering Department, 65080, Van, Turkey

Mehmet ORUÇ, ORCID No: 0000-0001-7497-7613, Sedat YAYLA, ORCID No: 0000-0001-6640-6511

\*Corresponding author e-mail: [syayla@yyu.edu.tr](mailto:syayla@yyu.edu.tr)

**Article Info**

Received: 28.03.2022

Accepted: 17.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094330

**Keywords**

Box-Behnken design,  
Gravitational separation,  
Oil-water separation,  
Optimization,  
Response surface method

**Abstract:** There are water, gas and some solid materials in mixtures extracted from underground. The method commonly used for separating the extracted mixtures of crude oil from water is the use of corrugated plates. The plates are used for gravity separation usually. In this study, the effects of three Re numbers of mixtures (3500, 4800, 6100), three values for the ratio of diameter of the hole to the width of the plate ( $d/w$ ) (0.017, 0.025, 0.033) and three mounting angles of the plates to the separation unit (10, 30, 50 degrees) on the separation performance were investigated. With less experimentation and no impact on separation performance, the optimization process was carried out utilizing the design of Box-Behnken and the Response Surface Method (RSM). In addition, the same system was designed in the Computational Fluid Dynamics (CFD) program, and the optimum experiment was carried out numerically. The experimental and numerical results were compatible with one another. The ultimate separation performance was achieved as 99.25% when the mounting angle was 27 degrees, the  $d/w$  was 0.029 and the Re number was 4850.

**Birleştirilmiş Plakaların Ayırıştırma Verimliliği Üzerine Etkileri**

**Makale Bilgileri**

Geliş: 28.03.2022

Kabul: 17.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1094330

**Anahtar Kelimeler**

Box-Behnken tasarımı,  
Optimizasyon,  
Petrol-su ayırıştırılması,  
Yanıt yüzey metodu (YYM),  
Yerçekimsel ayırıştırma

**Öz:** Yeraltından çıkarılan karışımın içinde su, gaz ve bazı katı maddeler mevcuttur. Ham petrol olarak çıkartılan karışımın sudan ayırıştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem, yerçekimsel ayırıştırma metotlarından biri olan oluklu levhaların kullanıldığı ayırıştırma yöntemidir. Bu çalışma kapsamında, ele alınan petrol-su karışım numunesinin 3 farklı Re sayısı (3500, 4800, 6100), oluklu levhaların 3 farklı delik çapının levha genişliğine oranı (0.017, 0.025, 0.033) ve oluklu levhaların ayırıştırma sistemine 3 farklı montaj (10, 30, 50 derece) açısı parametrelerinin ayırıştırma verimliliğine etkisi incelenmiştir. Yapılması gereken deney sayısını azaltmak ve böylece maliyet ve deney süresinden tasarruf sağlamak amacıyla, ayırıştırma veriminin en yüksek değerini bulma olasılığını etkilemeden, Box-Behnken tasarımı ile Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) kullanılıp optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (CFD) programında aynı sistem tasarlanarak optimum deney, sayısal olarak gerçekleştirilmiş ve deneysel ve sayısal sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. En yüksek ayırıştırma verimi %99.25 olarak montaj açısı 27 derece,  $d/w$  0.029 ve Re sayısı 4850 olduğunda elde edilmiştir.

## 1. Introduction

With the development of technology and the increase in the quality of life, the demand for energy is increasing day by day (Sahin et al., 2021). Virgin oil is the most widely used energy source among fossil fuels. Virgin oil has been extracted for 1900 years and is put out as a mixture of virgin oil, gas, and groundwater. Depending on the advances in technology, more modern separation facilities were established in order to separate the mixtures extracted from underground (Güreşçi et al., 2017; Yayla et al., 2019). Firstly, the mixture is moved from storage tanks to separate oil, gas, and water by passing through a separating plant including all processes to separate wastewater (Escobar, 2005). The water extracted to the surface is not clear because the wastewater includes gas and virgin oil; therefore, it can't be used for beneficial operations. There are many studies investigating the effect of the use of water generated during the extraction of fossil fuels on nature and environment. The factors affecting the ecological life cycle in fossil fuel production facilities were determined and evaluated (Yayla et al., 2017). The produced water is used in agricultural and industrial fields owing to these methods, priority technological methods were determined, and the results of all these processes were brought together with a continuous decision method (Teksin & Yayla, 2017).

The most effective waste in the oil generation process is usually wastewater (Hashim et al., 2009; Razi et al., 2009 and 2010). This waste mixture contains either gaseous hydrocarbons or settled sand or clay materials (Veil et al., 2004). It poses a serious environmental problem for humanity due to the high amount and solubility of toxins in the wastewater (Zhaohui et al., 2003). As a result of the analyses carried out by the U.S.A. Environmental Protection Agency, it was stated that hydrocarbons increase the risk of cancer and other serious diseases (Agency U.S.E.P., 1998). This is why minimizing exposure to these materials is of paramount importance to protect human and aquatic life (Reusser & Field, 2002). The water produced by the oil production sector comprises the majority of the waste, and the oil-water ratio is approximately 3:1 (Halliburton, 2010). Wastewater comes from the production gas and oil (James & Rainer, 1993). It is estimated that the wastewater comprises about 200 million barrels per day globally (Khatib & Verbeek, 2002). During fossil fuel extracting the surface, the water come out of the ground together with the oil rises at a substantial rate and this rise in the production of water never remains constant throughout the oil production. Also, that situation assists inverse relationship between oil and water extraction (Razi et al., 2009). In fields where oil and water have been produced for many times, rate of water may nearby 90% (Khatib & Verbeek, 2002; Halliburton, 2010). The amount of wastewater generated during the production of fossil fuels is increasing day by day and this wastewater poses a serious threat to the environment since it cannot be used in any process (Halliburton, 2010). Many methods have been developed to separate oil-water mixtures from each other (Yayla et al., 2017). The gravitational separation method was also evaluated over many years. This method, supported by varied many studies, identifies techniques that are suitable for separating, which include materials of separation with dissimilar intensities which occur as a result of gravity. Gravity techniques are used in extensive applications to separate wastewater in the oil production industry. The gravitational method is an advantageous, economical, and convenient technique in this sector (Ruiz & Padilla, 1996; Kenawy et al., 1997; Rao & Patil, 1998; Gu, 2001).

The mixture (oil-water-gas-sludge-solid particles) extracted from underground is first sent at high speeds to storage tanks where plates are placed vertically (Yayla et al., 2017). The mixture crashing into the plates separates some of the gas, solid particles, and water it contains, and this process is called the 1st Process. Since the separated water still contains 5-15% oil, it must be separated again. The separation of wastewater (water containing 5-15% oil) is called the 2nd Process. The basic rule of the oil/water separation unit is the application of the technique of washing. When a large volume of mixture enters the system, the oil phase aggregates at the top and the water phase collects at the bottom (Oruç & Yayla, 2022). After this event, gravitational separation occurs in the region where the oil phase agglomerates, and flotation separation occurs in the region where the water phase is located. Since the water ratio in the mixture is higher, the separation method used for these mixtures is the flotation method, which is a method included in the gravitational separation classification (Liu, 2009).

Recently, new units were developed for separation using "wavy" corrugated sheets and insoluble mixtures (Fleischer, 1984; Ostrowski, 2003). Wastewater flows along the geometry on the plates by following an undulating path according to the shape of the plate slit, and at the end of the process, it flows upwards and pours down. The oil droplets which have lower density than water move upwards

and adhere to the bottom of the joined plates. When the huge number of oil droplets retained due to the adhesion force come together, they coalesce into a large droplet and gain the form of a film on the surface of the storage tank. The fluid mixture crosses the upper part of the film plate with the kinetic effect of low height and moves towards the top area of the channel and collects on the surface of the mixture. So, this event allows the combined droplets in the system to reach the fluid surface. This design determines the conditions for the efficiency of oil droplets reaching the surface (Ivanenko et al., 2010).

Nowadays, an increasing number of researchers use the computational fluid dynamics program (CFD) to research the separation of wastewater. At the same time, although the process of performing the experiments is complex and costly, it is used as a basis for oil-water separation experiments because it is useful in determining the effect of various geometric shapes and the process on separation (Wang & James, 1998; Andresen et al., 2000; Klasson et al., 2005; Zhao et al., 2005). Computational fluid dynamics data has proven to be more applicable and consistent with experiments in recent years (Cooper & Coronellat, 2005; Zhong et al., 2006). The corrugated plate separator as one of the main elements in the gravity separation system was supported by previous studies and designed apparatus (Guerin, 2002). This apparatus is used to separate oil and water with different densities in the form of a standard separation method. The separation unit must be in harmony with three upwards plates, or interlocking symmetrical plates, normally 10-20 mm wide. The principle of plate system separation is to allow the oil droplets to rise and coalesce, to gain larger volume, and to allow these large volumes of oil droplets to be separated more easily (Oruç & Yayla, 2020). The separation performance of the corrugated plate system can be further improved with a suitable design. A separator designed with a symmetrical corrugated plate system is similar to the gravity separator technique used in the past. The performance of this system can be increased by placing parallel plates inside the system without the need to increase the volume of the separator.

In this study, the Re number of the virgin oil sample which supplied from Batman Batı Raman region (3 different values), the ratio of diameter of the hole to width of the corrugated plate (3 different values), and the angle of the mounting to separation unit for corrugated plates (3 different values) were investigated. Experimentally and numerically, the impact of all parameters on the separation performance was analyzed. In line with all parameters, the necessary experimental setups were established, and essential studies were analyzed. There are a lot of experiments that need to be done due to examining three parameters and three evaluation levels for all parameters. The Box-Behnken design was used within the scope of the Response Surface Method (RSM) in order to reduce the number of experiments that need to be done, to save costs and experiment time, and also not to affect the possibility of indicating the ultimate valuation of separation performance. All experiments were analyzed in terms of the experimental plan designs. The optimum experimental design (where the maximum separation performance is achieved) was designed in the Computational Fluid Dynamics (CFD) program and the same experiments were carried out numerically, and the compatibility of the experimental and numerical results with one another was examined.

## 2. Material and Methods

Separation is based on the principle of separation of mixtures consisting of insoluble fluids. Several parameters affecting the separation efficiency were investigated experimentally in this study. The separation performance was investigated numerically, and experimentally. Features of oily water used in the relevant calculations were measured and determined.

### 2.1. Experimental studies

Essential rheological features of the 1st Process oily water sample obtained from Batman Batı Raman oil facility are shown in Table 1.

Table 1. Features of oily water

Sample Name	Oil Ratio in Mixture (%)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosity (Pa. s)
Batman Batı Raman	11	820	6 x 10 <sup>-3</sup>

The viscosity of the oily water was evaluated with temperature-controlled LAMY RM 100 viscometers, and the density of the mixture was evaluated using a hydrometer, as seen in Figure 1. Firstly, the oily water used in the article was supplied and rheological features were measured, then the recommended experiments were done. Density and viscosity values of the oily water before entering the separation unit, and the separated water discharged from the separation system were measured, and the changes in the density and viscosity of the mixture were also examined.

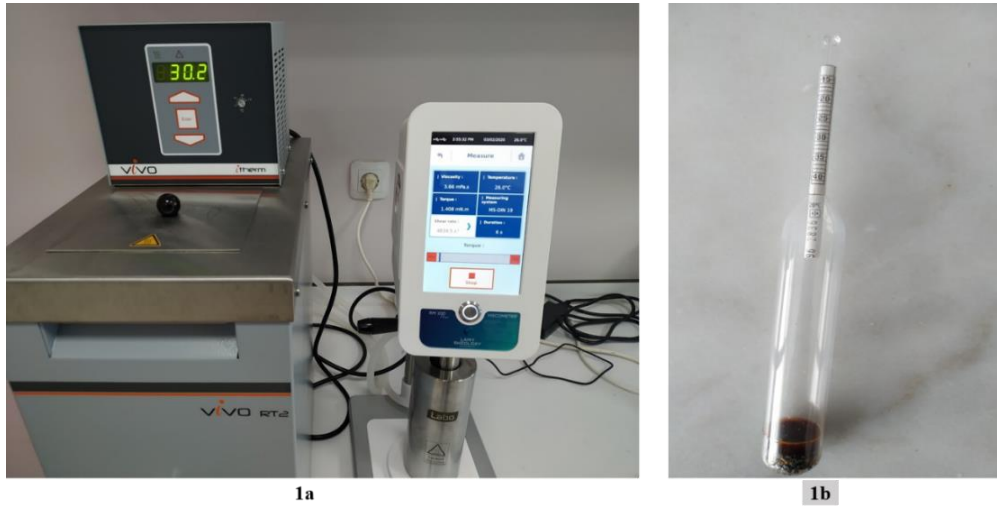


Figure 1. Viscometer (1a), density meter (1b)

Figure 2 shows the separation unit used to carry out the relevant experiments. As seen in the figure, the mixture enters the separation unit using a pump. The flow rate of the mixture was adjusted by using the automation unit connected to the system. A HP10 Metallic Body Diaphragm Pump was used in the system and flow control used the automation unit. In the separation process, which was carried out by making use of the density difference between oil and water and using corrugated plates, oil collects on the surface. The oil collected on the surface of the tank is drained from the system by using the oil drain valve and accumulated in the storage tank. The water which is separated is drained to the separating storage tank with the water drain valve.



Figure 2. Experimental set-up used.

A separation unit feed storage tank with capacity 2000 liters was used in the experimental setup. It is accomplished polyethylene to be durable to shocks and high value of temperatures. In the experimental process, firstly, after the storage of the oil-water mixture, it was mixed for about half an hour. The temperature of the mixture reached the temperature used in experiments. Owing to this mixing event, homogeneity of the mixture was ensured, and the mixture was ready to be pumped into the separation unit. A diaphragm pump was used to pump the mixture into the separation system at the specified flow rate, and the flow rate was adjusted digitally through the automation unit. Due to the automation unit, the temperature of the mixture was constant at 20 °C. The reason why all the experiments were carried out at 20 °C is that studies within the scope of the 2nd Process in the field are carried out at temperatures varying between 19-30 °C. The temperature value was kept constant at 20 °C in all experimental and numerical studies to ensure that the conducted studies were compatible with the real data in the field. Since the related study was carried out in a pilot scale treatment plant, it was desired to study the actual temperature values in the treatment plants. Studies in the relevant sector are generally carried out at 20 °C. Thus, the mixture does not need to be heated or cooled. In this way, extra energy consumption is prevented.

The separation tank used in the separation unit is metal, painted and coated to protect the metal from oxidation. There are drain devices for the discharge of the settled solid particles at the ground of tank separation is made. Virgin oil that separates and collects on the surface of the tank is discharged with a valve mounted on the upper part of the tank. The separated water and virgin oil were discharged to the wastewater and oil which separated storage reservoirs using the respective vents. The separated water tank volume is 2000 liters while the volume of the separated oil tank is 500 liters. In Table 2, the features of corrugated plates used in experiments are given. Separation using the plate's specified features was ensured and the recommended experiments were investigated.

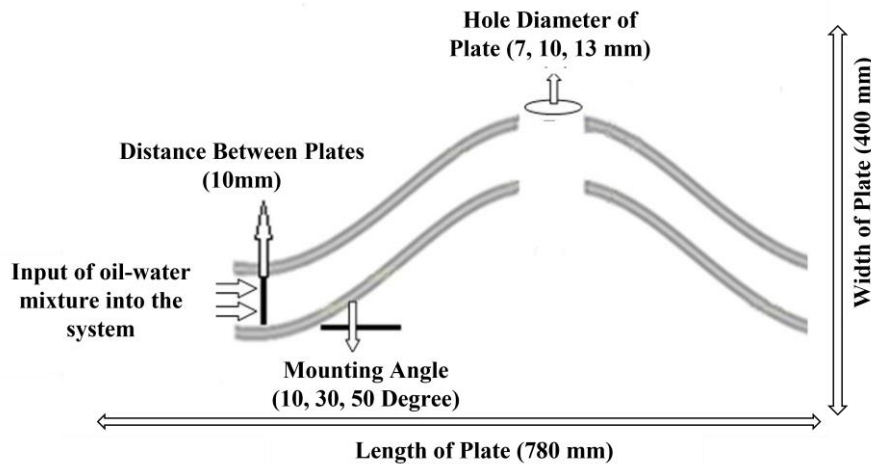


Figure 3. Features of corrugated plates.

At the same time, the features of the corrugated plates used in separated unit are shown in figure 3. All of the parameters considered in the treatment system and which values of which parameters are taken are shown in the figure.

Table 2. Characteristics of corrugated plates.

Features	Value
Length of Corrugated Plate (mm)	780
Width of Corrugated Plate (mm)	400
Distance Between Corrugated Plates (mm)	10
Diameter of Holes on Corrugated Plates (mm)	7, 10, 13

In Figure 2, the corrugated plates used for the separation of the oil-water mixture can be seen in the separation unit. When oil droplets in the mixture passing along the surface of the corrugated plates adhere to one another during flow and collect on the separation tank similar to a film layer. Since the water leaving the system has lower density than the oil, it settles in the lower part of the separation tank.

Table 3. Calculation of Re Number

Density (kg/m <sup>3</sup> )	Velocity (m/s)	Diameter (m)	Viscosity (Pa.s)	Re Number
820	1.008	0.0254	6x10 <sup>-3</sup>	3500
820	1.382	0.0254	6x10 <sup>-3</sup>	4800
820	1.757	0.0254	6x10 <sup>-3</sup>	6100

Re number calculations, which is considered as an important parameter in the study, were calculated in line with the information given in Table 3. The diameter of all pipes in the treatment system is fixed and is 1 finger. The Re number, which is a dimensionless number, was calculated by considering the density, viscosity and pumping speed of the mixture used. The reason for wanting to work with dimensionless numbers in general in the study is to obtain generally valid results.

## 2.2. Optimization studies

The parameters considered within the scope of the separation system were optimized for the purpose of analyze the effect of levels of the parameters on the separation efficiency and to minimize the number of experiments. The Box-Behnken design within the scope of the Response Surface Method (RSM) was used for the optimization processes. Table 4 shows the optimized values and levels of the parameters investigated within the Trial Version of Design Expert 7 program. The values of all parameters are characterized as highest (+1), center (0), and lowest (-1). In Table 4, the experimental plan is shown, and all experiments were carried out carefully. In addition, the recommended optimum experimental design was performed both experimentally and numerically. As a consequence of optimization, 17 experiments were recommended and performed. All experiments have been recommended with the design of Box-Behnken. Also, all suggested experiments were performed twice to prove their correctness, and their average was taken as the true performance value. Variance analysis (ANOVA) in the program has been utilized to investigate the statistical importance of the variance of parameters and interaction impact between the responses and actual answer parameters. Quadratic model was examined purpose of defining accuracy of coefficient of definition (R<sup>2</sup>).

Table 4. Levels and values of all parameters used

Free parameters	Levels		
	-1	0	+1
A- Re Number	3500	4800	6100
B-d/w)	0.017	0.025	0.033
C-Mounting Angle of Corrugated Plates to Separation Unit ( $\alpha$ )	10	30	50

Parameters were defined in the Box-Behnken Design and their levels were specified in the relevant design. The experimental plan proposed by the optimization as a result of the identification processes is shown in Table 5. To ensure reliability of the experimental results, all the experiments that needed to be done were performed with great care in duplicate.



Table 5. Plan for experiments

Number of Experiments	d/w	$\alpha$	Re Number
1	0.017	10	4800
2	0.033	10	4800
3	0.017	50	4800
4	0.033	50	4800
5	0.017	30.00	3500
6	0.033	30.00	3500
7	0.017	30.00	6100
8	0.033	30.00	6100
9	0.025	10	3500
10	0.025	50	3500
11	0.025	10	6100
12	0.025	50	6100
13	0.025	30.00	4800
14	0.025	30.00	4800
15	0.025	30.00	4800
16	0.025	30.00	4800
17	0.025	30.00	4800

### 2.3. Numerical studies

CFD is a subject in fluid mechanics to examine the fluid behavior by simulating the flow region and the basic differential equations of the flow; in short, it can simulate the fluid by providing numerical solution opportunities based on physical and chemical properties and is used in many application areas in many engineering branches.

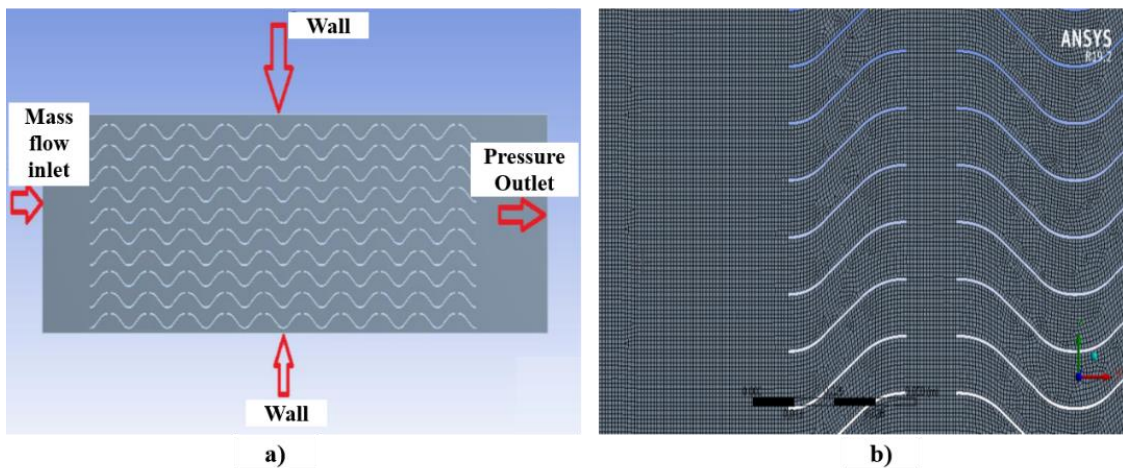


Figure 4. a) Boundary conditions applied in CFD program b) Mesh properties.

The mesh properties and boundary conditions applied for the studies evaluated within the scope of the numerical method are indicated in Figure 4. In addition, the aim was to obtain healthier results by considering the boundary conditions. Dense mesh does not mean that better solution values can be achieved, and it is necessary to determine the optimum mesh quality or number according to the kind of

problem, geometry, fluid type, and properties. Since the geometry to which the problem will be applied is rectangular, the mesh geometry was selected as this geometry and the mesh with the element number 80615 was set. At the same time, the change in the applied mesh properties and the applied boundary layer conditions based on the wall (Wall) is shown. Element number is considered as 86198 in CFD program. The velocity of entry of the mixture into the system was determined as 1.008, 1.382 and 1.757, respectively. In the simulation, the focus was on the pressure outlet (dynamic pressure) since different flow velocities were examined apart from the geometrical features. The k-epsilon model was chosen because the flow regime is transitional from laminar to turbulent and turbulent. It was accepted that the flow was steady flow and the related operations were carried out.

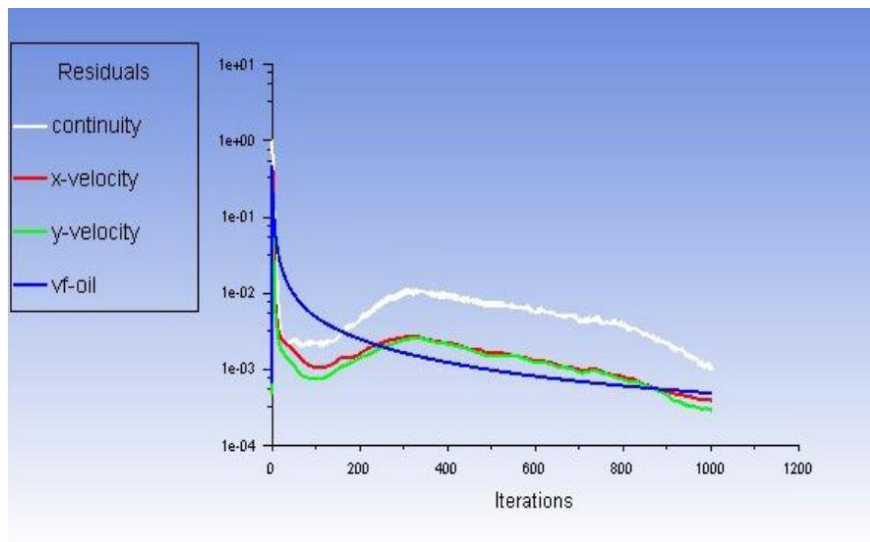


Figure 5. Iteration applied in CFD program.

In Figure 5, the iterations applied for the analysis of solutions within the scope of the CFD program to be healthier and after a certain point the parameter values considered do not change as the iteration is performed. The point to be considered while performing iteration is that the variables (x, y, z, velocity value, etc.) considered for the solution should not change by increasing the number of iterations. Considering the number of iterations and changes applied in this study, there was no change in the parameters after 1000 iterations.

Table 6. Mesh independent

Mesh Structure	Number of elements	Separation Performance (%)
Coarser	45489	97.8
Coarse	60523	98.2
Normal	70821	98.9
Fine	80615	99.25
Finer	86198	99.25

Table 6 shows the mesh independent state of the study. As can be seen from the table, when the count of elements was 86198, the maximum separation performance of 99.25% was achieved. In all numerical studies, the count of elements was taken as 86198. The transition from laminar flow to turbulent flow depends on the geometry of the model. In the fluid model, the flow regime may change according to the ratio of the total inertia forces to the total viscous forces.

### 3. Results and Discussion

In the planned and installed separation unit of oil-water, separation performance was investigated by using 3 different parameters ( $\alpha$ , Re Number,  $d/w$ ). Depending on all parameters considered and the levels of the relevant parameters, 17 experiments were recommended according to the optimization process. Considering the recommended experiments, each test was performed twice, and the achieved separation performance values were measured.

Table 7. Responses of the mixture of oil-water

Run	Factor 1 $d/w$	Factor 2 $\alpha$	Factor 3 Re Number	Response Separation Performance
1	0.017	10	4800	97.50
2	0.033	10	4800	97.42
3	0.017	50	4800	97.79
4	0.033	50	4800	97.71
5	0.017	30	3500	97.68
6	0.033	30	3500	97.63
7	0.017	30	6100	97.72
8	0.033	30	6100	97.64
9	0.025	10	3500	97.43
10	0.025	50	3500	97.74
11	0.025	10	6100	97.46
12	0.025	50	6100	97.77
13	0.025	30	4800	99.25
14	0.025	30	4800	99.24
15	0.025	30	4800	99.25
16	0.025	30	4800	99.23
17	0.025	30	4800	99.25

Within the scope of the study, the influence of the three parameters discussed for separation performance was analyzed. Consequently, for the optimization of the data, the plan was to conduct 17 experiments for system analysis. The separation performance values are shown in Table 7.

Table 8. Table of ANOVA for the mixture

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F value	p-value
Model (significant)	8.80	9	0.98	29.42	< 0.001
A- $d/w$	0.21	1	0.21	6.26	0.0407
B- $\alpha$	0.67	1	0.67	20.07	0.011
C- Re Number	2.000E-004	1	2.000E-004	6.016E-003	0.8201
AB	0.038	1	0.038	1.20	0.2890
AC	0.088	1	0.088	2.80	0.1183
BC	0.14	1	0.14	4.69	0.0470
A <sup>2</sup>	2.32	1	2.32	72.58	< 0.001
B <sup>2</sup>	2.58	1	2.58	75.49	< 0.001
C <sup>2</sup>	1.93	1	1.93	57.63	0.003

**$R^2=0.9762$**

Table 8 shows the ANOVA table for data in the evaluation and optimization of the parameters in the optimization program. The p-value of all parameters considered during the optimization process should be lower than 0.05 (Myers & Montgomery, 2002). The relevant table show whether, and how much, the considered parameters are effective in the separation operations. The parameter that affects the separation performance is the angle of mounting ( $\alpha$ ) of the corrugated plates to the separation unit. Also, the  $R^2$  achieved as a result of the analyses is very close to 1 (0.9762), and it was concluded that the results achieved considering this value and the results of the applied model are compatible with one another.

The actual separation efficiency equation obtained as a result of the optimization is seen in equation 1. As can be seen from the related equation, treatment efficiency depends on the parameters considered. Each parameter affects the treatment efficiency both individually, squarely, and together with other parameters. It has been seen that when any value of each parameter is used in the obtained treatment efficiency equation, the treatment efficiency value obtained from the optimization and experimental results is obtained. Thus, the correctness of the relevant equation has also been proven.

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Separation Efficiency} = & 83.08620 + 825.53401 * \frac{d}{w} + 0.10827 * \alpha + 2.542454E * Re \\
 & - 0.61538 * \frac{d}{w} * \alpha - 0.013537 * \frac{d}{w} * Re - 4.55810E - 006 * Re * \alpha \quad (1) \\
 & - 17917.159 * \frac{d^2}{w} - 1.23520E - 003 * \alpha^2 - 2.24541E - 007 * Re^2
 \end{aligned}$$

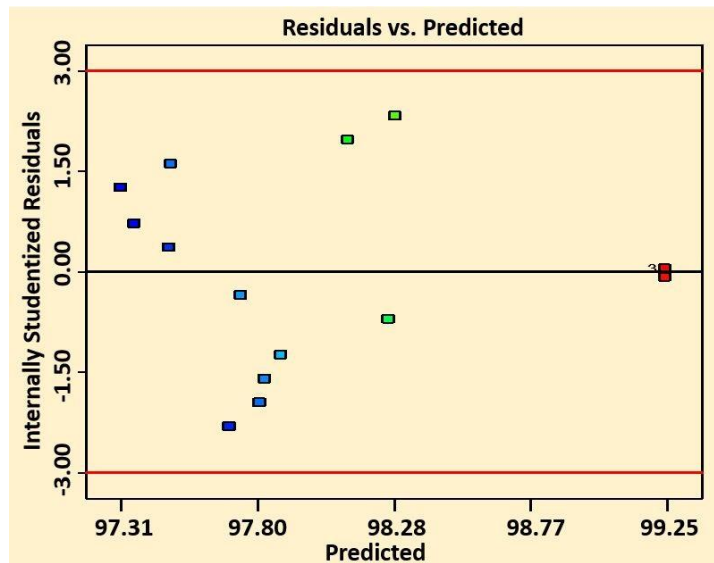


Figure 6. Graph of experimental vs. predicted responses for experiments.

Figure 6 shows that the residuals for the estimated separation performance values are normally distributed, proving that the quadratic model is compatible with the experimental values. The difference between the estimated and achieved separation performance values is an important factor to examine the adequacy of the model to predict the relevant outcome. When these results are evaluated, the separation performance values are true. Also, the balance of these data shows the precision and accuracy of the separation performance values measured as a result of all experiments.

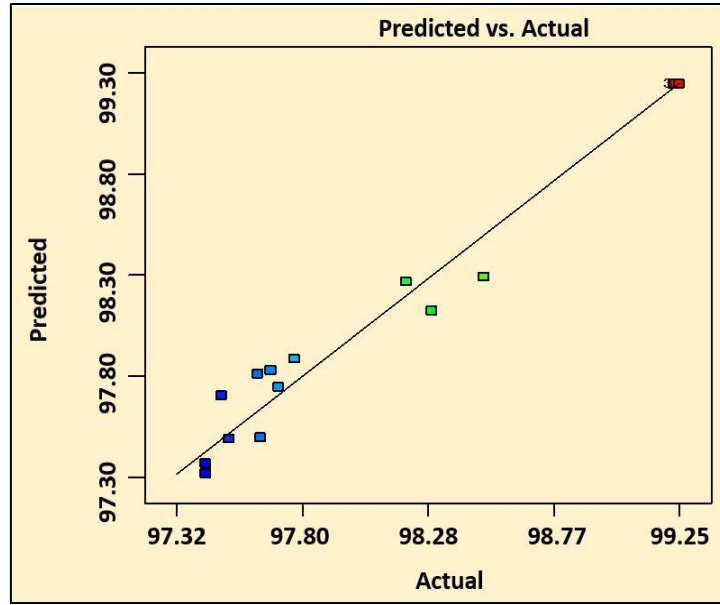


Figure 7. Predicted vs actual results.

The connection between the experimental results obtained using the sample and the estimated results of the model equation is shown in Figure 7. The obtained experimental results are in good agreement with the results predicted by the optimization model (Oruç & Yayla, 2022). In addition, the compatibility status proves the accuracy of the experimental results obtained (Yılmaz et al., 2021).

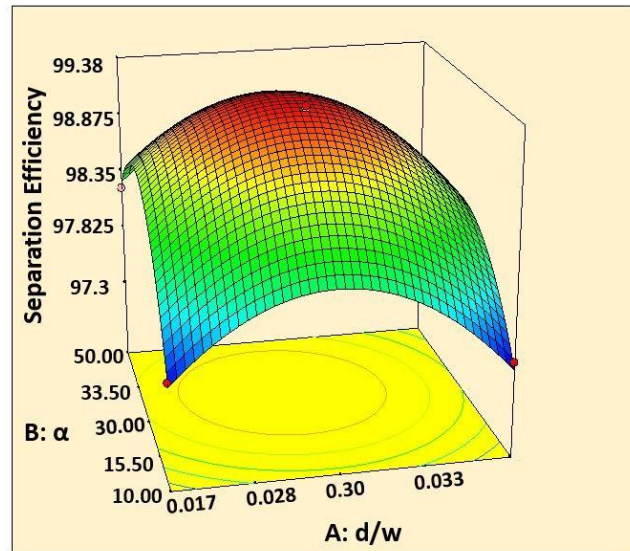


Figure 8. Effect of  $\alpha$  and  $d/w$  on separation performance.

The separation performance values in the experiments were placed in the optimization design model. Also, the impact of the parameters included the study on the separation performance was analyzed. The impact of the mounting angle parameter in the separation unit and the  $d/w$  parameter on the separation performance can be seen in Figure 8. Increasing the angle of mounting up to 30-35 degrees increased the separation performance. However, the separation performance decreased at higher or lower values. The slope plates in the separation storage increases when the mounting angle value rises. When the degree of pitch increases, the fluid speeds up, and the flow speed of the mixture on the surface of the plates increases. When the value of the slope of the corrugated plates is increased, an increase in the fluid dynamic pressure occurs. The increase in dynamic pressure causes disturbances in the flow around the holes in the corrugated plate. These disturbances in the flow also contribute positively to the

release of oil droplets and their adhesion to one another. This increases the separation performance. However, it is important to find the optimum parameter value since all of the parameters in the designed system are effective on one another. In defining the optimum  $d/w$ , the ability of adhering oil droplets to easily accumulate on the surface from the relevant holes and the mixture's flow rate are important during the separation process. During the separation operation, flow disturbance occurs due to the holes in the plates, and flow separation points are observed as a result of the disturbance. This event accelerates the adherence of oil droplets and the accumulation of oil droplets on the surface by moving upwards from the holes. For all these reasons, at low  $d/w$  values, there is a disturbance in the flow, for why the  $d/w$  is much low, and adherence of one oil droplet to another may take longer to rise to the upper level. However, the oil droplets that can't move to the surface are discharged without separation. On the other hand, flow separation points cannot occur if the  $d/w$  is higher than the optimum value, the count of holes will be lower, and enough separation will not occur in the fluid.

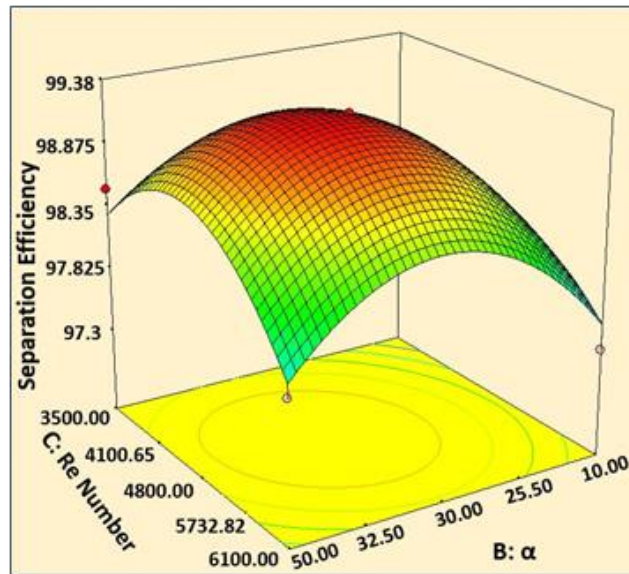


Figure 9. Effect of  $\alpha$  and Re numbers on separation efficiency.

Figure 9 shows how the angle of mounting parameter of the corrugated plates inside the separation unit and the Re number of mixture pumped into the separation unit affects the separation performance. The flow mode changes from laminar to turbulent flow when the Re number of the mixture increases. The flow regime must be a transition zone regime during separation processes which use corrugated plates. The higher the flow turbulence level, the less likely oil droplets will stick one to another. Because of the turbulence flow model, the oil droplets adhere to one another poorly. Also, the droplets adhering to one another then separate from one another and are freed by the high effect of the forces in the vortex in the flow separation regions. The released oil droplets are also discharged along with the wastewater settling at bottom of the storage, resulting in low separation performance.

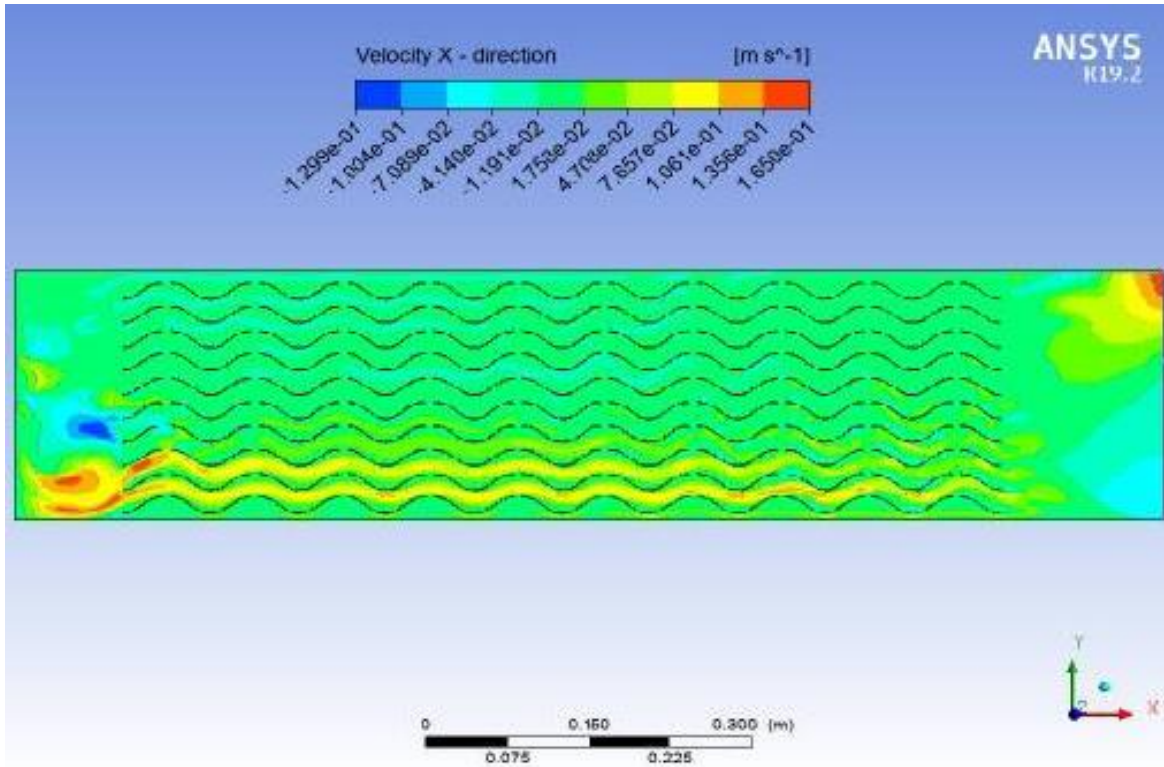


Figure 10.  $Re = 4800$ ,  $\alpha = 30$  and  $d/w = 0.033$  velocity profile.

As a result of the experiments, the highest treatment efficiency value was obtained as 99.38%. The experiment plan, in which the highest treatment efficiency was obtained, was simulated in the CFD program and the relevant experiment was utilized. In the end of the preliminary analysis, the treatment efficiency value was measured as 99.30% in the CFD program. Since the difference between the two results is negligible, the HAD results are considered. The optimization model suggested an experimental plan accordingly and the recommended experiments were performed in duplicate. At the same time, the recommended optimum experiment was carried out. As a result of the experiment, the highest separation performance was achieved. The experiment plan, in which the highest separation performance was achieved, was simulated in 2D and the plan was to obtain the same results numerically. The optimum test setup for the maximum separation performance was simulated in 2D and the related experiment was actualized numerically in the CFD program. The separation performance value achieved as a result of the experiment carried out agreed with the experimental result. Figure 10 shows the velocity profile of the mixture when the angle of mounting the corrugated plate to the separation unit is 30 degrees, the Re number of mixtures is 480045, and the  $d/w$  value of the plates is 0.030. As can be seen from the figure, while the velocity profile is high on the surface of the plates, the velocity of the mixture decreases as droplets move towards the surface. During the motion of droplets of oil towards the surface of the separation storage tank, horizontal and vertical flow motion occurs. Because of the associated flow motions that occur, horizontal velocity decreases and a flow event can be observed in the mixture from underside of the separation storage tank to its surface.

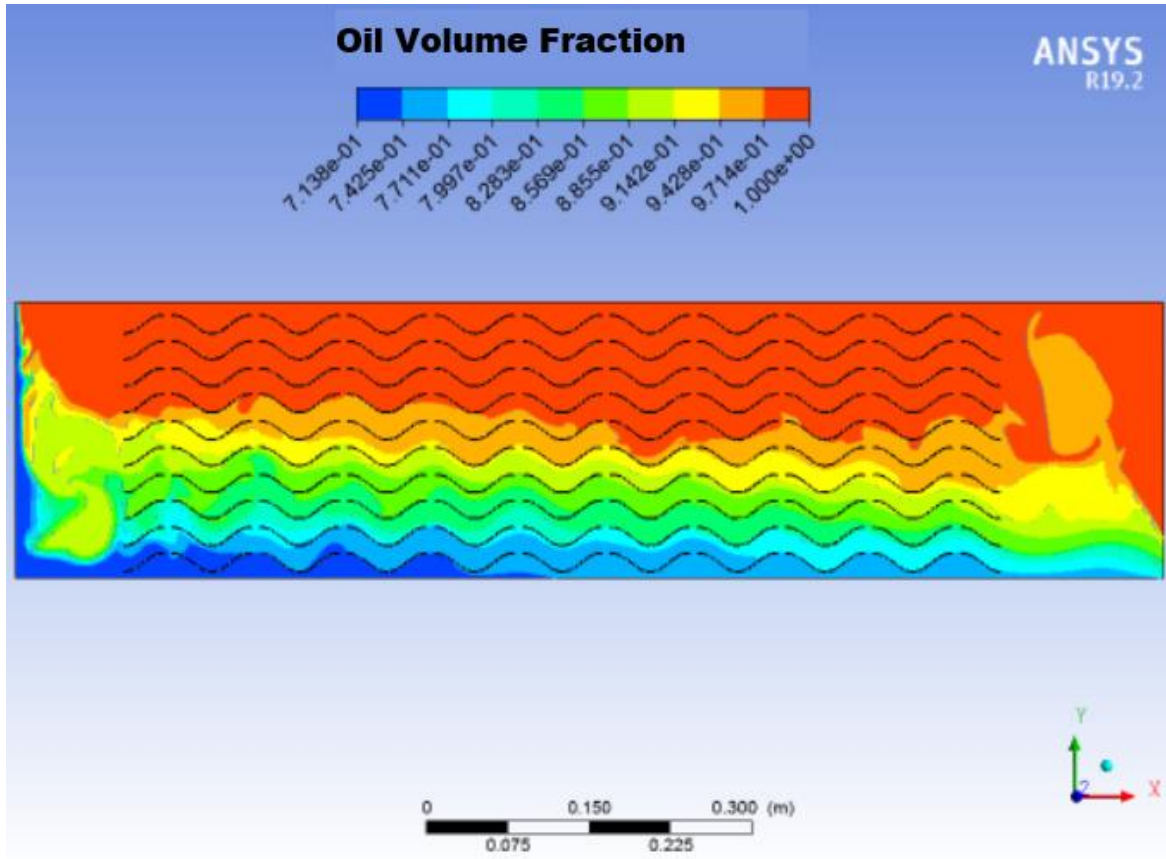


Figure 11. Oil volume fraction in optimum conditions.

The oil volume fraction achieved as a result of simulating the experimental setup under optimum conditions in the CFD program is shown in Figure 11. The separated oil accumulates on the surface, and the separated water comes together at underside of the storage tank.

#### 4. Conclusion

In the study, an oil-water mixture sample was used, and the aim was to perform separation. In this context, studies were carried out based on 3 parameters (Re Number,  $d/w$  ratio,  $a$ ) and 3 different values of each parameter. Evaluations were made for the dependent or independent effect of all parameters for the separation performance.

- It was observed that the Re number parameter influenced the separation performance. The highest separation performance was achieved when the flow regime is a laminar-turbulent transition regime. At the same time, it is possible to obtain the same separation performance with different Re numbers depending on the other parameters considered.
- The  $d/w$  parameter affected separation performance. It was observed that the  $d/w$  value of the plates increased the separation performance up to the optimum value and decreased the separation performance at higher values. It is important to determine the optimum  $d/w$  value at which the highest separation performance occurs throughout the separation, the flow rate of the mixture during the separation processes and the easy access to the surface of the oil droplets that adhere to one another and increase in volume through the holes on the surface of plates. Due to the holes in the plates the capacity of the oil droplets to stick to one another increases during the separation process, and the probability of the related oil droplets accumulating on the surface of the storage tank also increases. For this reason, it was concluded that determining the optimum value of the  $d/w$  ratio parameter is important in obtaining the maximum separation performance.



- The angle of mounting of the corrugated plates influences the separation unit with high effect on the separation performance both independently and dependently. As the pitch degree of the plates increases, the velocity of the fluid mixture also increases. With the aim of achieving maximum separation performance, this increase in speed must be kept at the optimum level. The main purpose is to increase the likelihood of the oil droplets in the mixture sticking together and to facilitate the rise of the related droplets to the surface.

When all the studies are examined, the parameters and their levels were chosen well. It is concluded that all parameters affect the separation performance both independently and dependently. The separation performance was achieved as a maximum of 99.30% when the mounting angle was 27 degrees, the d/w ratio was 0.02, and the Re number was 4800.

## Acknowledgements

This study was carried out with the financial support of the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) within the scope of project number 120M786 and the financial support of the project numbered FOA-2019-7591 of Van Yüzüncü Yıl University Scientific Research Projects Coordinator.

## NOMENCLATURE

Re	Reynolds Number	w	Width of Corrugated Plates
d	Hole Diameter of Corrugated Plates	A	Re Number
$\alpha$	Mounting Angle of Corrugated Plates to Separation Unit	B	Hole Diameter of Corrugated Plates / Width of Corrugated Plates
RSM	Response Surface Method	C	Mounting Angle of Corrugated Plates to Separation Unit

## References

- Agency USEP. (1998). *Effects of Benzene: An Update*. National Center for Environmental Assessment–Washington Office of Research and Development, Washington, DC.
- Andresen, P., Arntzen, R., & Sjøblom, J., (2000). Stability of model emulsions and determination of droplet size distributions in a gravity separator with different inlet characteristics. *Colloid Surface A.*, 170(1), 33–44.
- Cooper, S., & Coronellat, C. J. (2005). Cfd simulations of particle mixing in a binary fluidized bed. *Powder Technology*, 151, 27–36. doi: 10.1016/j.powtec.2004.11.041
- Escobar, O. M. (2005). The graduate school performance evaluation of modified liquid-liquid cylindrical cyclone. *Petroleum Engineering the Graduate School the University of Tulsa*.
- Fleischer, A. (1984). *Separation of oily wastewaters*. The Annual Technical Conference Canadian Institute of Marine Engineers (The State-Of-The-Art, Mari-Tech 84), Ottawa.
- Gu, Y. (2001). Separation of produced petroleum fluids using a coalescer column. *Research Proposal Submitted to Petroleum Technology Research Centre (PTRC)*, 15, 53-61.
- Guerin, T. F. (2002). Heavy equipment maintenance wastes and environmental management in the mining industry. *Journal of Environmental Management*, 66, 185–199. doi:10.1006/jema.2002.0583
- Güreşçi, K., Yesildal, F., Karabey, A., Yakut, R., & Yakut, K. (2017). Numerical analysis with experimental comparison in duct flow using optimized heat sinks. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 11(2), 116-123. doi: 11. 10.1016/j.jrras.2017.10.008
- Halliburton, (2010). Water management. <http://www.halliburton.com> Erişim tarihi: 10.05.2018.
- Hashim, R., Abdolhamid, A., & Mars, E. (2009). Evaluation of bio-surfactants enhancement on bioremediation process performance for crude oil contaminated soil at oilfield. *Strategic Study*, 20, 25-30.
- Ivanenko, A., Yablokova, Y., & Petrov, S. (2010). Simulation of the separation of emulsified oil products from water in an apparatus with sinusoidal profiled oleophilic plates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 44(5), 729-741.

- James, P., & Rainer, E. F. (1993). Produced Water: Technological/Environmental Issue and Solutions. In *Environmental Science Research*. USA, Springer.
- Kenawy, F. A., Kandil, M. E., Fouad, M. A., & Aboarab, T. W. (1997). Produced-water treatment technology—A study of oil/water separation in gravity-type crossflow pack separators for qualitative separation. *SPE Production & Facilities*, 12(02), 112-115. doi:10.2118/36056-PA
- Khatib, Z., & Verbeek, P. (2002, March). *Water to value-produced water management for sustainable field development of mature and green fields*. Paper presented at the SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Kuala Lumpur, Malaysia. doi:10.2118/73853-MS
- Klasson, K. T., Taylor, P. A., Walker, J. F., Jones, S. A., Cummins, R. L., & Richardson, S. A. (2005). Modification of a centrifugal separator for in-well oil-water separation. *Separation Science and Technology*, 40(1-3), 453-462. doi:10.1081/SS-200042503
- Liu Y. H. (2009). *The study of high performance inclined separator for free-water*. (M.Sc.), Tianjin University, Tianjin, China.
- Myers, R. H., & Montgomery, D. C. (2002). *Response Surface Methodology*. New York: John Wiley.
- Oruç, M., & Yayla, S. (2020). Petrol-su ayrışma sistemlerindeki birleştirilmiş plakaların ayrışma verimliliği üzerindeki etkisinin deneysel olarak incelenmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (Milli Mücadele ve TBMM'nin Açılışının 100. Yılı Anısına-100. Yıl Özel Sayısı), 163-174. doi: 10.35193/bseufbd.658231
- Oruç, M., & Yayla, S. (2022). Experimental investigation of oil-in water separation using corrugated plates and optimization of separation system. *Separation Science and Technology*, 57(5), 788-800. doi: 10.1080/01496395.2021.1939377
- Ostrovskii, G. M. (2003). Theory of gravity separation of particles from liquid in cocurrent and countercurrent thin-layer settlers. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 37(5), 503-509. doi:10.1023/A:1026050910949
- Rao, T. C., & Patil, D. P. (1998). Developments in gravity separation. *Journal of Mines Metals & Fuels*, 46, 383.
- Razi, F. A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., Abidin, Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 530-551.
- Razi, F. A., Alireza, P., Zainal, A. Z., Chuah, A. L., Awang, B. D. A., & Siavash, M. S. (2010). Application of membrane-coupled sequencing batch reactor for oilfield produced water recycle and beneficial re-use. *Bio Resource Technology*, 101(18), 6942-6949.
- Reusser, D. E., & Field, J. A. (2002). Determination of benzyl succinic acid in gasoline-contaminated ground water by solid-phase extraction coupled with gas chromatography. *Mass Spectrometry*, 953, 215-225.
- Ruiz, M. C., & Padilla, R. (1996). Separation of liquid-liquid dispersion in a deep-layer American chemical society gravity settler. *Part II Mathematical Modeling of the Settler, Hydrometallurgy*, 42, 281.
- Sahin, S., Durhasan, T., Pinar, E., & Akilli, H. (2021). Experimental study on passive flow control of circular cylinder via perforated splitter plate. *Wind and Structures*, 32, 613-621. doi:10.12989/WAS.2021.32.6.613
- Teksin, S., & Yayla, S. (2017). Effects of flexible plate attached to the rear of the cylinder on flow structure. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 31(3), 1195-1201. doi:10.1007/s12206-017-0218-y
- Veil, J. A., Puder, M. G., Elcock, D., & Redweik, R. J. (2004). *A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane*. U.S.: Department of Energy. <https://doi.org/10.2172/821666>
- Wang, Y., & James, P., W. (1998). Calculation of wave-plate demister efficiencies using numerical simulation of the flow field and droplet motion. *Chemical Engineering Research and Design*, 76(48), 980-985.
- Yayla, S., Ibrahim, S. S., & Olcay, A. A. (2017). Numerical investigation of coalescing plate system to understand the separation of water and oil in water treatment plant of petroleum industry. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 11(1), 184-192. doi:10.1080/19942060.2016.1273137

- Yayla, S., Kamal, K., Bayraktar, S., & Oruç, M. (2019). Two phase flow separation in a horizontal separator by inlet diverter plate in oilfield industries. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 5, 97-100.
- Yılmaz, Ş., Ecer, Ü., & Şahan, T. (2021). An optimization study for bio-removal of lead from aqueous environments by alkali modified Polyporus Squamosus. *MANAS Journal of Engineering*, 9, 1-9. doi: 10.51354/mjen.804338
- Zhao, Y., Hua, W., Wang, Y. J., Ma, S. C., & Yan, J. (2005). Numerical simulation of separation performance of demisters with serrated baffles in wet flue gas desulfurization towers. *Chinese Journal of Power Engineering*, 25, 293-297.
- Zhaohui, X., Ashok, M., & Wilfred, C. (2003). Detection of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (btex) using toluene dioxygenase-peroxidase coupling reactions. *Biotechnology Progress*, 19(6), 1812-1815.
- Zhong, W. Q., Xiong, Y. Q., Yuan, Z. L., & Zhang, M. (2006). DEM simulation of gas-solid flow in a spout-fluid bed. *Chemical Engineering*, 61, 1571-1584.



Research Article

**Physical, Chemical and Bioactive Properties of Four Different Pears (*Pyrus communis L.*) Varieties Grown in Turkey**

**Fatma COŞKUN TOPUZ<sup>\*1</sup>, Emre BAKKALBAŞI<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Hakkari University, Health Sciences Faculty, Nutrition and Dietetics Department, 30000, Hakkari, Turkey

<sup>2</sup> Van Yüzüncü Yil University, Engineering Faculty, Food Engineering Department, 65080, Van, Turkey

Fatma COŞKUN TOPUZ, ORCID No: 0000-0002-3136-6983, Emre BAKKALBAŞI, ORCID No: 0000-0001-9913-1091

\*Corresponding author e-mail: fatmacoskun\_21@hotmail.com

**Article Info**

Received: 11.03.2022

Accepted: 18.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1086370

**Keywords**

Bioactive compounds,  
Chemical composition,  
Pear variety,  
Physical properties

**Abstract:** In this study, physical, chemical and bioactive properties of four different pear varieties (Mellaçi, Mellaki, Deveci and Margarite) grown in Turkey's eastern regions were investigated. It was determined that the length, diameter and weight values of pear varieties varied between 6.08-9.56 cm, 5.42-8.30 cm and 92.27-254.95 g, respectively. Also, glucose, fructose and sucrose amounts of pear varied between 15.43-22.83, 18.08-30.62, 1.36-14.77 g 100 g<sup>-1</sup> d.m (dried matter), respectively. TPC, ABTS and DPPH results of pear varieties were determined 622.56-3718.43 mg GA eq kg<sup>-1</sup> d.m, 18.35-178.90 mmol Trolox eq/g d.m and 149.49-366.07 mmol Trolox eq/g d.m, respectively. Syringic acid, chlorogenic acid, ferulic acid, ellagic acid, catechin, epicatechin and rutin were detected in pear samples. Chlorogenic acid was the major phenolic component in pear varieties. Also, it was determined that significant differences were found among pear varieties in terms of physical, chemical and bioactive properties. While the Mellaki variety showed superior properties in terms of analyzed physical properties, the Margarite variety had superior properties in terms of chlorogenic acid and antioxidant activity.

**Türkiye’de Yetiştirilen Dört Farklı Armut (*Pyrus communis L.*) Çeşidinin Fiziksel, Kimyasal ve Biyoaktif Özellikleri**

**Makale Bilgileri**

Geliş: 11.03.2022

Kabul: 18.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1086370

**Anahtar Kelimeler**

Armut çeşitleri,  
Biyoaktif bileşenler,  
Fiziksel özellikler,  
Kimyasal kompozisyon

**Öz:** Bu çalışmada, Türkiye'nin doğu bölgelerinde yetiştirilen dört farklı armut çeşidinin (Mellaçi, Mellaki, Deveci ve Margarit) fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özellikleri araştırıldı. Armut çeşitlerinin boy, çap ve ağırlık değerlerinin sırasıyla 6.08-9.56 cm, 5.42-8.30 cm ve 92.27-254.95 g arasında değiştiği belirlendi. Ayrıca armudun glikoz, fruktoz ve sakaroz miktarları sırasıyla 15.43-22.83, 18.08-30.62, 1.36-14.77 g 100 g<sup>-1</sup> KM (kuru madde) arasında değişmektedir. Armut çeşitlerinin TPC, ABTS ve DPPH sonuçları sırasıyla 622.56-3718.43 mg GA eq/kg KM, 18.35-178.90 mmol Trolox eq/g KM ve 149.49-366.07 mmol Trolox eq/g KM olarak belirlendi. Armut örneklerinde siringik asit, klorojenik asit, ferulik asit, elajik asit, kateşin, epikateşin ve rutin tespit edildi. Armut çeşitlerinde en fazla miktarda bulunan fenolik bileşen klorojenik asittir. Ayrıca, armut çeşitleri arasında fiziksel, kimyasal ve biyoaktif özellikler açısından önemli farklılıkların bulunduğu tespit edildi. Mellaki çeşidi analiz edilen fiziksel özellikler açısından üstün özellikler gösterirken, Margarit çeşidi klorojenik asit ve antioksidan aktivite açısından üstün özelliklere sahipti.

## 1. Introduction

Pear (*Pyrus communis L.*) is widely spread throughout the temperate regions of the world, such as China, America and Australia (Wang et al., 2021). *Pyrus* species are generally divided into two groups based on domestication area and geographic distribution. European pears (*P. communis*) are cultivated mostly in Europe and the U.S. and Asian pears (*P. pyrifolia*, *P. bretschneideri* and *P. ussuriensis*) grow in East Asian countries (Bennici et al., 2018). Turkey is an important pear-producer. Due to the favorable climate and soil conditions, it has a large number of species and varieties of pears (Okatan et al., 2017). However, a large number of local traditional varieties have been abandoned and replaced by modern varieties to meet the demands of both producers and consumers (Queiroz et al., 2019).

Consuming food products that are rich in antioxidants reduces the risk of developing chronic diseases and oxidative stress. Fruits and vegetables are an excellent source of substances with antioxidant and healthful properties. Such substances include polyphenols, carotenoids, and triterpenoids. Phenolic compounds have strong antioxidant, anti-inflammatory, antiviral, and anti-carcinogenic properties (Kolniak-Ostek et al., 2020). Pears rank relatively low among fruits regarding antioxidant activity and concentration of phenolics but have higher antioxidant activity than many common vegetables (Salta et al., 2010). Schieber et al. (2001) noted that in pear, the predominant phenolic constituents are chlorogenic, caffeic, p-coumaroyl quinic and p-coumaric acids, arbutin, several procyanidins and flavonol glycosides. Pear fruits are popular among consumers due to their sweetness, crispness, characteristic fragrance and slight aroma (Chen et al., 2007).

Although many studies have identified and quantified the phenolic compounds in different pear varieties grown in different regions, only a few of them focus on the chemical compounds in the Van province of East Anatolia grown *Pyrus communis L.* pear species, which include Mellaki, Mellaçi, Margarite and Deveci. Therefore, the objective of this study is to determine the physical and chemical properties, phenolic compositions and antioxidant activities of selected pear varieties.

## 2. Material and Methods

Mellaçi, Mellaki, Margarite and Deveci pears (*Pyrus communis L.*) were collected in September 2018 from Van province in Eastern Anatolia, Turkey. Samples were collected from six different regions (Erciş, Gevaş, Edremit, Şamranaltı, İskele and Akköprü). Pears were brought to the laboratory immediately. After washing, physical properties were determined, and then pears were stored in a deep freezer at -24 °C until chemical analyzes were made.

### 2.1. Chemicals and reagents

Chromatography water (HPLC grade), methanol (HPLC grade), acetonitrile (HPLC grade), sodium carbonate, acetic acid and ethanol were purchased from Merck Company (Darmstadt, Germany). Folin ciocalteu, DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), ABTS (2,2-Azino-bis (3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid), catechin, epicatechin, syringic acid, chlorogenic acid, ellagic acid and rutine purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

### 2.2. Determination of some physical properties

The 24 collected pear samples were grouped. Five pears were randomly selected from among 24 pear samples. Diameter and length of five pear samples were measured by caliper and their weights were weighed on a scale. Water contents of pear samples were also determined according to the methods given by AOAC (AOAC, 2003).

### 2.3. Color measurements

L \* (brightness, darkness), a \* (redness, greenness) and b \* (yellowness, blueness) values of peel and flesh of pear samples were measured and recorded with the Minolta CR 400 (Tokyo, Japan).

## 2. 4. Determination of some chemical content

Soluble solid concentration (SSC), ash, protein, pH and titratable acidity content of pears were determined according to the methods given by AOAC (AOAC, 2003).

## 2.5. Sugar content

Sugar content analysis was made according to Hamzaoğlu et al. (2018) method with some modifications. For fresh pears, 2.5 gram of sample was mixed with 25 ml of distilled water. The mixture was homogenized at 10,000 rpm for 10 s and then shaken at 180 rpm for 1 h with orbital shaker (OS-3000, JEIO TECH, Korea). The mixture centrifuged for 10 min at 3600xg and then filtrated with a 0.45 µm PVDF syringe filter prior to HPLC analysis. Chromatographic analyses were performed with HPLC system (Shimadzu, Kyoto, Japan). The HPLC system consisted of a RID-20A refractive index (RI) detector, a LC 20 AD gradient pump, a Rheodyne 7725i valve furnished with 20 µL loop, a SPD M20A photodiode array detector, CTO 10AS VP column oven, DGU 14A degasser, and a SCL 10A system controller. The eluent was water: acetonitrile (1:4 v/v) with a flow rate of 1.3 mL/min. The separation was performed using isocratic elution and the column temperature was 25 °C. The compounds appearing in chromatograms were identified according to retention times and spectral data by comparison with standards.

## 2.6. Preparation of methanolic extracts

Methanolic extracts of fresh pear slices were prepared for use in phenolic content, DPPH and ABTS analysis. Methanolic extracts were prepared according to Bakkalbasi et al. (2013) with some modifications. 5.0 g of fresh samples were mixed with 10 mL methanol and the mixture was shaken on an orbital shaker (OS-3000, JEIO TECH, South Korea) for 2 h in the dark at room temperature. Then, the tubes were centrifuged at 8000xg for 10 min at 10 °C. The same procedures were repeated 2 more times after the supernatant was removed. The supernatants were collected in an amber bottle. It was stored at -24 °C until analysis.

## 2.7. Determination of TPC (Total Phenolic Content)

The concentration of TPC was determined using Folin Cicalteu reagent, according to Singleton & Rossi (1965) with slight modifications. 0.4 mL of methanolic extractant was taken and placed in a test tube. 2 mL of Folin Ciocalteu and 1.6 mL of 7% sodium carbonate solution was added. The mixture was left in the dark at room temperature for 1 hour. It was measured and recorded in a spectrophotometer (UV Mini-1240, Shimadzu, Japan) set to 760 nm.

## 2.8. Antioxidant activity assay (DPPH and ABTS)

DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) assay was determined according to Pyo et al. (2004) and ABTS (2,2-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) assay was determined according to Re et al. (1999). In a test tube, 3.6 mL of DPPH solution (0.025 g/L methanol) and 0.4 mL of methanolic extract were kept in the dark for 60 minutes at room temperature. At the end of the time, the absorbance of the sample was measured at 515 nm, and the inhibition rate of the DPPH radical was determined. The Trolox standard curve was used to calculate the results. As a first step for ABTS analysis, a 7 mM ABTS solution containing 2.45 mM potassium persulfate was prepared. Afterwards, this solution was kept in the dark at room temperature for 12-16 hours to allow the formation of stock ABTS<sup>+</sup> radical solution. In the second step, ABTS working solution was prepared. The stock radical solution was diluted with ethanol and the absorbance of the ABTS<sup>+</sup> working solution was adjusted to be  $0.70 \pm 0.02$  at 734 nm. Then, 40 µL of extract was mixed with 1960 µL of ABTS<sup>+</sup> working solution. After the mixture was kept in the dark for 6 min, its absorbance was read at 734 nm. The Trolox standard curve was used to calculate the results. The results were expressed as Trolox equivalent antioxidant capacity (mmol TE/g d.m).

## 2.9. Determination of phenolic compounds by HPLC

Phenolic compounds were made according to Colaric et al. (2005) method with slight modifications. Methanolic extracts were filtered through a 0.45 µm PVDF syringe driven filter (Millipore, Bedford, USA) and analyzed with HPLC. Separation of components was carried out using a C18 (250 × 4.6 mm id, particle size 5 µm) column (Waters, USA) at 25 °C. Mobile phase A is 2% acetic acid (v/v) in water and Mobile phase B is water: acetonitrile (1:1, v/v; B). The gradient program was as follows: 0 min 10% B; 30 min 20% B; 60 min 45% B. Detection was made at 280 and 320 nm for phenolic acids, 360 nm for flavanols. The compounds appearing in chromatograms were identified according to retention times and spectral data by comparison with standards.

## 2.10. Statistical evaluation

Analysis of the data was carried out using ANOVA (SPSS 20 program, IBM, USA). Differences between means were tested using Duncan's multiple range tests at  $P < 0.05$ .

## 3. Results and Discussion

Some physical properties of pear varieties were given in Table 1. It was found that the water, length, diameter and weight values of pear varieties varied between 80.04-83.68%, 6.08-9.56 cm, 5.42-8.30 cm and 92.27-254.95 g, respectively. The highest average length, diameter and weight were determined in Mellaki pear samples. While the lowest diameter and weight values were detected in Margarite pears, the lowest average length was recorded in Mellaçi pear. The difference between the length, diameter and weight values of different pear varieties was found to be statistically significant ( $P < 0.05$ ). Kalkışım et al. (2018) stated that water content of 20 different pear varieties varied between 63.51-88.2%. Yarılgaç & Yıldız (2001) were measured the length, diameter and weight values of Mellaki pears collected from Adilcevaz province in Van Lake basin, 8.07-9.52 cm, 7.62-9.00 cm and 201.99-368.02 g, respectively. It was observed that the Mellaki pears' weight, length and diameter obtained in this study were lower than the those of the Mellaki pears collected in Adilcevaz. It may be due to the different harvest time, cultivation conditions and climatic factors.

Color values of pear varieties were given in Table 2.  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  values of pear peel were 53.16-78.80, (-19.74) - (-9.58) and 28.10-50.88, respectively.  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  values of pear flesh were also 74.25-86.94, (-2.44) - (-0.15) and 9.65-27.27, respectively. The highest  $L^*$  and  $b^*$  values of pear peel were recorded in Mellaki 3 sample and the lowest  $a^*$  value was found in Margarite 1 samples. For fruit flesh color of pears,  $L^*$  values of fruit flesh of pear varieties were quite close to each. The highest  $L^*$  value of pear flesh was found in Mellaki 4 sample. The highest  $a^*$  and  $b^*$  values were found in Mellaçi 2 variety. The difference amongst  $L^*$  and  $b^*$  values of pear peels was statistically significant ( $P < 0.05$ ). In the flesh color results, the difference between pear varieties was found to be insignificant ( $P > 0.05$ ). According to a study on two pear varieties (Santa Maria and Akçay, 77) grown in Turkey,  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  values of the peels of two pear varieties were recorded as 74.23-76.95, (-10.85)-(-9.55) and 43.14-45.18, respectively.  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  values of fruit flesh were also determined as 78.49-79.32, (-1.55)-(-2.27) and 9.37-11.80, respectively (Ekinci & Akçay, 2016). Oztürk et al. (2009) reported that the  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  values of Deveci pear peel were 74.46, -3.40 and 37.28, respectively. It was observed that reported data were generally higher than our results for Deveci peel color values.

Table 1. Some physical properties of pear varieties

Sample	Water (%)	Length (cm)	Diameter (cm)	Weight (g)
Mellaçi variety				
1	83.68	8.73	5.85	145.21
2	80.47	6.08	5.42	92.27
3	83.11	6.27	5.85	105.60
4	81.55	7.90	6.80	160.51
5	81.79	8.25	6.81	167.94
6	81.31	7.61	6.60	140.27
7	80.04	7.65	6.48	139.63
8	81.96	8.40	6.37	143.27
9	82.90	8.25	6.94	157.35
10	81.02	7.92	6.77	151.76
11	80.94	7.91	6.58	143.27
Mean±SD	81.70±1.14 <sup>a</sup>	7.72±0.83 <sup>ab</sup>	6.41±0.49 <sup>ab</sup>	140.64±22.69 <sup>a</sup>
CV(%)	1.39	10.74	7.64	16.12
Mellaki variety				
1	81.91	8.21	7.97	213.01
2	83.26	8.80	7.56	223.39
3	80.27	7.47	7.15	150.51
4	82.80	7.78	6.17	142.46
5	82.90	7.13	6.78	142.88
6	82.12	8.90	7.70	222.68
7	81.74	9.56	7.72	253.82
8	81.10	8.82	8.30	254.95
9	82.07	7.43	6.49	180.48
Mean±SD	82.01±0.93 <sup>a</sup>	8.23±0.83 <sup>b</sup>	7.32±0.67 <sup>b</sup>	200.46±45.45 <sup>b</sup>
CV(%)	1.13	10.09	9.19	22.67
Margarite variety				
1	81.90	7.47	5.65	113.76
2	81.03	7.48	5.73	115.39
Mean±SD	81.46±0.62 <sup>a</sup>	7.48±0.01 <sup>ab</sup>	5.69±0.06 <sup>a</sup>	114.58±1.15 <sup>a</sup>
CV (%)	0.76	0.09	0.99	0.10
Deveci variety				
1	81.83	6.34	5.91	121.83
2	83.45	6.98	6.25	147.56
Mean±SD	82.64±1.15 <sup>a</sup>	6.66±0.45 <sup>a</sup>	6.08±0.12 <sup>a</sup>	134.69±18.19 <sup>a</sup>
CV (%)	1.39	6.79	1.97	13.50

According to Duncan multiple comparison test, different lowercase letters show the difference between pear varieties ( $P<0.05$ ).



Table 2. Peel and flesh color values of pear varieties

Sample	Fruit peel			Fruit flesh		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Mellaçi variety						
1	70.04	-16.34	45.62	85.19	-0.86	19.70
2	73.97	-13.78	43.69	75.12	-0.15	27.27
3	67.31	-16.62	41.97	77.25	-1.65	27.02
4	71.70	-11.56	40.34	81.32	-1.57	19.64
5	74.06	-12.92	42.06	80.54	-1.59	20.23
6	75.49	-14.31	42.39	81.09	-1.73	20.96
7	74.90	-14.09	42.34	81.05	-0.56	20.97
8	76.96	-15.41	42.60	81.59	-1.52	18.56
9	76.44	-15.55	42.55	82.91	-1.70	18.52
10	76.79	-15.25	42.86	80.60	-1.66	18.94
11	76.74	-15.16	42.69	81.47	-1.53	19.29
Mean±SD	74.03±3.14 <sup>b</sup>	-14.63±1.5 <sup>a</sup>	42.64±1.28 <sup>b</sup>	80.74±2.65 <sup>a</sup>	-1.32±0.54 <sup>a</sup>	21.00±3.15 <sup>a</sup>
CV (%)	4.24	10.24	2.99	3.28	40.90	14.97
Mellaki variety						
1	71.09	-16.19	46.67	85.19	-0.74	19.70
2	68.71	-16.55	44.22	83.48	-1.77	15.79
3	78.80	-11.13	50.88	84.23	-0.71	21.28
4	66.87	-14.04	43.44	86.94	-2.15	15.40
5	66.26	-16.99	42.41	78.46	-1.64	24.93
6	72.95	-12.78	49.99	79.77	-2.02	21.71
7	72.52	-16.84	41.59	80.19	-0.56	16.77
8	68.15	-17.66	41.01	77.19	-1.13	23.47
9	72.47	-14.70	41.61	75.91	-0.59	9.65
Mean±SD	70.86±3.90 <sup>b</sup>	15.20±2.20 <sup>a</sup>	44.64±3.71 <sup>b</sup>	81.26±3.84 <sup>a</sup>	-1.25±0.64 <sup>a</sup>	18.74±4.79 <sup>a</sup>
CV (%)	5.51	14.47	8.30	4.72	51.13	25.53
Margarite variety						
1	53.16	-19.74	28.10	79.40	-1.14	25.08
2	62.24	-11.59	38.61	76.91	-2.00	21.30
Mean±SD	57.70±6.42 <sup>a</sup>	15.66±5.76 <sup>a</sup>	33.35±7.43 <sup>a</sup>	78.15±1.76 <sup>a</sup>	-1.57±0.61 <sup>a</sup>	23.19±2.67 <sup>a</sup>
CV (%)	11.13	36.79	22.28	2.25	38.73	11.53
Deveci variety						
1	56.39	-18.38	31.22	84.86	-2.44	15.75
2	65.59	-9.58	41.62	74.25	-1.36	12.67
Mean±SD	60.99±6.51 <sup>a</sup>	13.98±6.22 <sup>a</sup>	36.42±7.35 <sup>a</sup>	79.55±7.50 <sup>a</sup>	-1.90±0.76 <sup>a</sup>	14.21±2.18 <sup>a</sup>
CV (%)	10.67	44.51	20.19	9.43	40.19	15.33

According to Duncan multiple comparison test, different lowercase letters show the difference between pear varieties ( $P<0.05$ ).

Some chemical properties of pear varieties were also determined (Table 3). The SSC, ash and protein amounts of pear varieties varied between 13.30-15.40%, 0.25-0.71% (d.m) and 0.30-0.48% (d.m), respectively. The difference between protein values of pear varieties was found statistically significant ( $P<0.05$ ). Mellaki variety has the lowest protein content. Kalkışım et al. (2018) stated that water, ash and protein values of 20 different pear varieties varied between 63.51-88.2%, 1.02- 6.37% and 1.04- 5.09%, respectively. The water values of the pear varieties in the reported study varied in a wide range including the moisture values we obtained. However, protein and ash values reported by

Kalkışım et al. (2018) were higher than our results. Yarılgaç & Yıldız (2001) stated that the SSC values of Mellaki pears varied between 13.80-15.40%. Our results were similar with findings of Yarılgaç & Yıldız (2001). Oztürk et al. (2009) determined the SSC values of Deveci pear as 14.00%, and this value was found to be lower than the SSC amount of Deveci pears in our study.

pH and acidity values of analyzed pear samples varied between 4.00-5.97 and 0.18-0.53%, respectively. It was observed that the highest pH and lowest acidity belonged to Mellaçi sample. However, for pH and acidity, the difference between pear varieties was found to be insignificant ( $P>0.05$ ). Yarılgaç & Yıldız (2001) recorded that the pH and acidity values of 11 different pear varieties between 3.01-5.61 and 0.24-2.40%, respectively. Kalkışım et al. (2018) noted that the pH and acidity results of 20 different pear cultivars varied between 4.07-5.56 and 0.13-1.33%, respectively. Oztürk et al. (2009) determined the pH and acidity values of Deveci pear as 4.28, 0.60%, respectively. There are some differences between our results and declared results in the literature in terms of pH and acidity results. Although pH and acidity characteristic of pear varieties are specific to the genotype, also it may be due to that pH and acidity values vary according to the rootstock and soil conditions used (Oztürk et al., 2009).

Table 3. Some chemical properties of pear varieties

Sample	SSC (%)	Ash (% d.m)	Protein (% d.m)	pH	Acidity (% d.m)
Mellaçi variety					
1	15.10	0.36	0.36	4.00	0.53
2	14.90	0.48	0.38	5.57	0.23
3	14.40	0.47	0.43	5.14	0.28
4	13.90	0.29	0.42	5.96	0.18
5	15.00	0.67	0.32	5.91	0.23
6	14.80	0.31	0.39	5.97	0.20
7	13.90	0.31	0.43	5.97	0.18
8	14.10	0.42	0.36	5.85	0.19
9	15.20	0.57	0.31	5.83	0.31
10	13.30	0.35	0.39	5.78	0.26
11	15.20	0.32	0.41	5.70	0.30
Mean±SD	14.52±0.65 <sup>a</sup>	0.41±0.12 <sup>a</sup>	0.38±0.04 <sup>a</sup>	5.60±0.59 <sup>a</sup>	0.26±0.10 <sup>a</sup>
CV (%)	4.44	29.63	10.79	10.44	38.14
Mellaki variety					
1	13.30	0.71	0.44	5.24	0.26
2	13.50	0.32	0.30	4.40	0.36
3	15.40	0.35	0.36	5.18	0.31
4	14.00	0.41	0.34	4.02	0.53
5	13.30	0.42	0.41	5.32	0.29
6	15.00	0.44	0.30	4.51	0.41
7	13.30	0.31	0.37	5.70	0.29
8	14.30	0.39	0.31	5.38	0.24
9	13.80	0.41	0.40	4.06	0.21
Mean±SD	13.98±0.78 <sup>a</sup>	0.42±0.12 <sup>a</sup>	0.35±0.05 <sup>a</sup>	4.86±0.63 <sup>a</sup>	0.40±0.22 <sup>a</sup>
CV (%)	5.54	28.39	14.17	12.89	53.97
Margarite variety					
1	14.10	0.35	0.48	4.61	0.33
2	13.80	0.41	0.44	4.63	0.31
Mean±SD	13.95±0.21 <sup>a</sup>	0.38±0.04 <sup>a</sup>	0.46±0.03 <sup>b</sup>	4.62±0.01 <sup>a</sup>	0.32±0.01 <sup>a</sup>
CV (%)	1.52	11.16	6.15	0.31	4.42
Deveci variety					
1	15.00	0.27	0.39	4.65	0.32
2	15.20	0.25	0.36	4.69	0.26
Mean±SD	15.10±0.14 <sup>a</sup>	0.26±0.01 <sup>a</sup>	0.37±0.02 <sup>a</sup>	4.67±0.03 <sup>a</sup>	0.29±0.04 <sup>a</sup>
CV (%)	0.94	5.44	5.66	0.61	14.63

According to Duncan multiple comparison test, different lowercase letters show the difference between pear varieties ( $P<0.05$ ).

Individual sugar content in pear samples was given in Table 4. Glucose, fructose, sucrose and total sugar amounts of pear samples varied between 15.43 and 22.83, 18.08 and 30.62, 1.36 and 14.77, 44.55 and 53.54 g 100g<sup>-1</sup> d.m, respectively. Fructose was major sugar and fructose/glucose ratio ranged from 1.10 to 1.33. Mellaki and Mellaci varieties had higher sucrose and lower glucose and fructose content than Margarite and Deveci varieties. The difference between the glucose, fructose, sucrose and total sugar results of pear varieties was statistically significant (P<0.05). Arzani et al. (2008) found the fructose, glucose and sucrose amounts of pears as 33.1, 31.1 and 3.3 g kg<sup>-1</sup>, respectively.

Table 4. Sugar components of pear varieties

Sample	Glucose (g 100g <sup>-1</sup> d.m)	Fructose (g 100g <sup>-1</sup> d.m)	Sucrose (g 100g <sup>-1</sup> d.m)	Total sugar (g 100g <sup>-1</sup> d.m)
Mellaçi variety				
1	19.41	22.26	9.10	50.77
2	18.81	20.94	10.07	49.82
3	16.65	19.63	11.58	47.86
4	15.82	21.04	10.56	47.42
5	16.56	21.96	10.07	48.59
6	18.33	21.16	9.43	48.92
7	17.10	19.32	11.23	47.65
8	15.43	21.32	14.77	51.52
9	16.24	23.74	13.56	53.54
10	17.32	22.38	13.13	52.83
11	16.89	20.65	10.29	47.83
Mean±SD	17.14±1.25 <sup>a</sup>	21.30±1.26 <sup>a</sup>	11.25±1.83 <sup>b</sup>	49.70±2.17 <sup>ab</sup>
CV (%)	7.26	5.90	16.26	4.37
Mellaki variety				
1	16.46	20.56	9.73	46.74
2	19.05	19.81	7.47	46.33
3	16.99	18.08	9.48	44.55
4	19.24	20.94	5.11	45.29
5	18.29	19.02	10.39	47.70
6	19.94	21.99	8.81	50.74
7	19.74	20.50	10.55	50.79
8	18.71	20.21	8.96	47.88
9	17.48	21.17	7.00	45.65
Mean±SD	18.43±1.22 <sup>a</sup>	20.25±1.17 <sup>a</sup>	8.61±1.78 <sup>b</sup>	46.97±2.71 <sup>a</sup>
CV (%)	6.64	5.77	20.63	5.77
Margarite variety				
1	19.97	26.03	1.36	47.36
2	21.22	28.70	1.53	51.45
Mean±SD	20.59±1.89 <sup>c</sup>	27.36±0.88 <sup>a</sup>	1.44±0.12 <sup>a</sup>	49.40±2.89 <sup>ab</sup>
CV (%)	6.90	4.29	8.32	5.85
Deveci variety				
1	22.83	26.32	2.39	51.54
2	20.20	30.62	2.34	53.16
Mean±SD	21.51±1.86 <sup>b</sup>	28.47±3.04 <sup>b</sup>	2.36±0.04 <sup>a</sup>	52.35±1.15 <sup>b</sup>
CV (%)	8.64	10.68	1.49	2.19

According to Duncan multiple comparison test, different lowercase letters show the difference between pear varieties (P<0.05).

TPC, ABTS and DPPH results of pear samples varied between 622.56-3718.43 mg GAE kg<sup>-1</sup> d.m, 18.35-178.90 mmol Trolox eq/g d.m and 149.49-366.07mmol Trolox eq/g d.m, respectively (Table 5). While the Margarite variety had not highest total phenolic content, it had highest antioxidant activity. It may be due to the difference in the individual phenolic profile and the contribution of other antioxidant components such as pigments, amino acids, vitamins etc. For the TPC, ABTS and DPPH values, the difference amongst pear varieties was statistically significant (P<0.05). Kolniak-Ostek et al. (2020) stated that the TPC amount of pears ranged between 2188.93-6687.71 mg GAE /kg d.m. Erbil et al. (2018) determined the TPC and antioxidant activities of five pear varieties as 126.1-402.5 mg GAE/100 g and 0.81-1.72 µmol TE/g, respectively. Imeh & Khokhar (2002) reported the TPC of 4 different pear varieties as 302.3-458.2 mg GAE / 100g.

Table 5. TPC, ABTS and DPPH results of pear varieties

Sample	TPC (mg GAE kg <sup>-1</sup> d.m)	ABTS (mmol Trolox eq/g d.m)	DPPH (mmol Trolox eq/g d.m)
Mellaçi variety			
1	2658.21	18.35	364.78
2	3450.30	84.10	366.07
3	3266.04	57.38	201.21
4	1693.15	63.39	218.00
5	1540.08	88.81	243.03
6	2014.53	81.10	181.88
7	1362.83	53.59	237.63
8	3627.63	68.72	219.56
9	1226.09	67.54	167.95
10	2933.12	63.34	149.49
11	2938.49	52.69	193.32
Mean±SD	2428.22±885.09 <sup>a</sup>	63.54±19.26 <sup>a</sup>	231.17±72.09 <sup>b</sup>
CV (%)	36.45	30.31	31.18
Mellaki variety			
1	2676.88	55.16	228.90
2	2027.70	73.78	227.64
3	3480.12	168.62	214.24
4	3718.43	107.22	227.00
5	1265.52	98.83	170.29
6	1530.80	49.24	277.51
7	1258.96	67.64	259.76
8	1242.76	59.50	206.79
9	2945.85	134.78	250.98
Mean±SD	2366.95±248.70 <sup>a</sup>	90.53±40.51 <sup>a</sup>	229.23±31.52 <sup>b</sup>
CV (%)	52.75	44.74	13.75
Margarite variety			
1	2059.71	178.90	287.88
2	2614.91	168.00	307.02
Mean±SD	2337.31±392.59 <sup>a</sup>	173.45±7.71 <sup>b</sup>	297.45±13.53 <sup>a</sup>
CV (%)	16.80	4.44	4.55
Deveci variety			
1	2758.59	107.77	298.05
2	622.56	70.69	264.10
Mean±SD	1690.57±225.89 <sup>b</sup>	89.23±26.22 <sup>a</sup>	281.07±24.01 <sup>a</sup>
CV (%)	89.34	29.38	8.54

According to Duncan multiple comparison test, different lowercase letters show the difference between pear varieties (P<0.05).

Individual phenolics were determined in pear varieties and results were given in Table 6. Syringic, chlorogenic, ferulic and ellagic acids as phenolic acid, catechin and epicatechin as flavan-3-ols and rutin as free flavonol were detected in pear samples. Chlorogenic acid and rutine were determined in all sample and varied between 125.07 and 410.74 mg kg<sup>-1</sup> d.m, 13.43 and 185.13 mg kg<sup>-1</sup> d.m, respectively. Chlorogenic acid was major phenolic compound in pear sample and Margarite variety showed superior properties in terms of chlorogenic acid. High antioxidant activity of Margarite variety may be related to their high chlorogenic acid content compared to other varieties. Catechin, epicatechin, syringic acid, ellagic acid and ferulic acids were minor phenolic compounds in pear varieties. However, only Deveci variety contents high epicatechin content. The difference amongst epicatechin and chlorogenic acid results of pear varieties was statistically significant (P<0.05).

Azzini et al. (2019) determined that the catechin and epicatechin concentrations of pear varieties collected from different regions of Italy varied between 3.71-4.16 mg /100 g and 2.93-4.21 mg /100 g, respectively. Li et al. (2014) found the catechin, epicatechin, rutine, chlorogenic acid and ferulic acid concentrations of 10 different pear varieties as 4.64-27.7, 4.88-29.00, 17.7-91.9, 12.0-407.5, 0.83-127.2 µg / g, respectively. In our study, there are similar results with reported data by Azzini et al. (2019) and Li et al. (2014). However, the differences between our results and reported results in the literatures for chemical and physical parameters may be due to the different variety, harvest time (Kutlu & Şen, 2011), agricultural techniques, climatic conditions and altitude (Aslantaş & Karakurt, 2007; Gülsoy et al., 2019).

Table 6. Phenolic composition of pear varieties (mg kg<sup>-1</sup> d.m)

Sample	Catechin	Syringic	Epicatechin	Chlorogenic	Ellagic	Ferulic	Rutine
Mellacı variety							
1	22.84	T.E	T.E	348.37	2.14	1.83	185.13
2	17.27	4.16	T.E	259.72	0.24	1.71	27.24
3	T.E	T.E	T.E	182.36	T.E	1.88	38.18
4	T.E	T.E	T.E	137.15	T.E	3.03	62.82
5	23.58	T.E	T.E	151.10	0.79	3.57	92.16
6	46.67	4.93	T.E	135.62	0.49	2.16	56.81
7	17.28	T.E	T.E	125.07	T.E	2.55	30.69
8	T.E	2.95	T.E	167.22	1.30	T.E	123.20
9	38.96	7.37	T.E	147.02	T.E	2.22	65.79
10	59.75	8.19	T.E	134.59	T.E	2.45	40.39
11	58.34	5.39	T.E	136.67	T.E	2.41	52.84
Mean±SD	25.88±22.30 <sup>a</sup>	2.99±3.19 <sup>a</sup>		174.99±68.76 <sup>a</sup>	0.45±0.70 <sup>a</sup>	2.16±0.90 <sup>a</sup>	70.47±45.10 <sup>a</sup>
CV (%)	86.19	106.39		39.29	156.10	41.58	63.99
Mellaki variety							
1	19.49	3.38	45.79	192.79	0.59	2.30	40.40
2	T.E	5.91	37.34	258.90	T.E	T.E	22.79
3	19.76	2.61	42.92	266.23	0.86	1.72	20.78
4	21.11	5.77	T.E	267.00	3.77	T.E	13.62
5	22.58	3.42	35.09	164.74	T.E	T.E	13.43
6	24.39	T.E	T.E	196.65	3.13	2.63	25.73
7	34.26	7.15	T.E	140.09	0.25	T.E	17.81
8	T.E	T.E	23.57	210.39	0.43	1.45	13.98
9	19.53	7.03	31.58	410.74	5.99	2.03	84.94
Mean±SD	17.90±11.13 <sup>a</sup>	3.91±2.74 <sup>a</sup>	24.03±19.10 <sup>a</sup>	234.17±80.04 <sup>a</sup>	1.66±2.12 <sup>a</sup>	1.12±1.11 <sup>a</sup>	28.16±22.91 <sup>a</sup>
CV (%)	62.18	70.16	79.48	34.18	127.38	99.26	81.34
Margarite variety							
1	20.82	3.34	1.50	336.48	2.25	1.63	39.48
2	23.65	T.E	3.38	365.09	2.90	1.85	34.59
Mean±SD	22.23±2.01 <sup>a</sup>	1.67±2.36 <sup>a</sup>	2.44±1.32 <sup>a</sup>	350.78±20.23 <sup>b</sup>	2.57±0.45 <sup>a</sup>	1.74±0.15 <sup>a</sup>	37.03±3.45 <sup>a</sup>
CV (%)	8.99	141.42	54.48	5.76	17.84	8.94	9.33
Deveci variety							
1	24.63	T.E	158.33	202.78	3.16	2.09	42.54
2	27.83	3.48	251.73	210.21	T.E	2.17	16.89
Mean±SD	26.23±2.26 <sup>a</sup>	1.74±2.46 <sup>a</sup>	205.03±66.04 <sup>b</sup>	206.49±5.25 <sup>a</sup>	1.58±2.23 <sup>a</sup>	2.13±0.05 <sup>a</sup>	29.71±18.13 <sup>a</sup>
CV (%)	8.62	141.42	32.21	2.54	141.42	2.65	61.03

According to Duncan multiple comparison test, different lowercase letters show the difference between pear varieties (P<0.05).

#### 4. Conclusion

This study aimed to determine of physical, chemical and bioactive properties of four pear varieties. Amongst the four varieties, Mellaki had the highest length, diameter and weight. Mellaki and Mellaçi varieties with high sucrose and low fructose content had the best sugar composition in terms of health. While Mellaki, Mellaçi and Margarite varieties had similar TPC, the best variety in terms of antioxidant activity was Margarite pear. Margarite pear with high antioxidant activity can be considered the best for direct consumption. Four different pear varieties were collected from the same regions. Mellaki and Mellaçi among pear varieties are of local variety and they have high commercial potential when their physical, chemical and bioactive properties are considered.

#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Van Yüzüncü Yıl University Research Fund (Project No: FDK-2018-7421).

#### References

- AOAC. (2003). *Official Methods of Analysis*. Washington, DC., USA: Association of Official Analytical chemists.
- Arzani, K., Khoshghal, H., Malakouti, M. J., & Barzegar, M. (2008). Postharvest fruit physicochemical changes and properties of Asian (*Pyrus serotina* Rehd.) and European (*Pyrus communis* L.) pear cultivars. *Horticulture Environment and Biotechnology*, 49(4), 244-252.
- Aslantaş, R., & Karakurt, H. (2007). Effects and importance on fruit growing of altitude sea level. *Alinteri Journal of Agricultural Sciences*. 12(2), 31-37.
- Azzini, E., Maiani, G., Durazzo, A., Foddai, M. S., & Polito, A. (2019). S. giovanni varieties (*Pyrus communis* L.): antioxidant properties and phytochemical characteristics. *Hindawi. Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 6714103, 1-9. doi:10.1155/2019/6714103
- Bakkalbasi, E., Yılmaz, O. M., Yemiş, O., & Artik, N. (2013). Changes in the phenolic content and free radical-scavenging activity of vacuum packed walnut kernels during storage. *Food Science and Technology Research*, 19(1), 105-112. doi: 10.3136/fstr.19.105
- Bennici, S., Las Casas, G., Distefano, G., Di Guardo, M., Continella, A., Ferlito, F., Gentile, A., & La Malfa, S. (2018). Elucidating the contribution of wild related species on autochthonous pear germplasm: A case study from Mount Etna. *Plos One*, 1-19. doi:10.1371/journal.pone.0198512
- Chen, J., Wang, Z., Wu, J., Wang, Q., & Hu, X. (2007). Chemical compositional characterization of eight pear cultivars grown in China. *Food Chemistry*, 104(1), 268-275. doi:10.1016/j.foodchem.2006.11.038
- Colaric M., Veberic, R., Solar, A., Hudina, M., & Stampar, M. H. (2005). Phenolic acids, syringaldehyde, and juglone in fruits of different cultivars of *Juglans regia* L. *J. Agric. Food Chemistry*, 53, 6390–6396. doi: 10.1021/jf050721n
- Ekinci, N., & Akçay, M. (2016). New Pear Cultivar: Akçay 77. *COMU Journal of Agriculture Faculty*, 4(2), 51-57.
- Erbil, N., Murathan, Z., Arslan, M., Ilcim, A., & Sayin, B. (2018). Antimicrobial, antioxidant, and antimutagenic activities of five Turkish pear cultivars. *Erwerbs-Obstbau*, 60, 203-209. doi:10.1007/s10341-017-0359-1
- Gülsoy, E., Şimşek, M., & Çevik, C. (2019). Determination of fruit quality traits in some hazelnut cultivars grown at different altitudes and locations in Ordu province. *International Journal of Agriculture and Wildlife Science*, 5(1), 25-30. doi:10.24180/ijaws.506932
- Hamzaoğlu, F., Türkyılmaz, M., & Özkan, M. (2018). Amino acid profile and content of dried apricots containing SO<sub>2</sub> at different concentrations during storage. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 10(4),1-10. doi:10.3920/QAS2018.1284
- Imeh, U., & Khokhar, S. (2002). Distribution of conjugated and free phenols in fruits: antioxidant activity and cultivar variations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6301-6306. doi:10.1021/jf020342j

- Kalkisim, O., Okcu, Z., Karabulut, B., Ozdes, D., & Duran, C. (2018). Evaluation of pomological and morphological characteristics and chemical compositions of local pear varieties (*Pyrus communis* L.) grown in Gümüşhane, Turkey. *Erwerbs-Obstbau*, 60, 173-181. doi:10.1007/s10341-017-0354-6
- Kolniak-Ostek, J., Kłopotowska, D., Rutkowski, K. P., Skorupinska, A., & Kruczynska, D. (2020). Bioactive compounds and health-promoting properties of pear (*pyrus communis* L.). *Fruits*, 25, 4444. doi:10.3390/molecules25194444
- Kutlu, E., & Şen, F. (2011). The effect of different harvest time on fruit and olive oil quality of olive (*Olea europea* L.) cv. Gemlik. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 48(2), 85-93.
- Li, X., Wang, T., Zhou, B., Gao, W., Cao, J., & Huang, L. (2014). Chemical composition and antioxidant and anti-inflammatory potential of peels and flesh from 10 different pear varieties (*Pyrus* spp.). *Food Chemistry*, 152, 531-538. doi:10.1016/j.foodchem.2013.12.010
- Okatan, V., Polat, M., Ercişli, S., & Aşkin, M. A. (2017). Some pomological and chemical properties of local pear varieties in Uşak, Turkey. *Scientific Papers, Series B, Horticulture*. 61, 11-13.
- Ozturk, I., Ercisli, S., Kalkan, F., & Demir, B. (2009). Some chemical and physico-mechanical properties of pear cultivars. *African Journal of Biotechnology*, 8(4), 687-693.
- Pyo, Y. H., Lee, T. C., Logendra, L., & Rosen, R. T. (2004). Antioxidant activity and phenolic compounds of swiss chard (*Beta vulgaris* Subspecies *cycla*) extracts. *Food Chemistry*, 85, 19–26. doi:10.1016/S0308-8146(03)00294-2
- Queiroz, A., Guimarães, J. B., Sánchez, C., Simões, F., & Veloso, M. M. (2019). Genetic diversity and structure of the Portuguese pear (*Pyrus communis* L.) germplasm. *Sustainability*, 11, 5340. doi:10.3390/su11195340
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231-1237. doi: 10.1016/S0891-5849(98)00315-3
- Salta, J., Martins, A., Santos, R. G, Neng N. R., Jose, M. F., Nogueira, J. M. F., Justino, J., & Rauter, A. P. (2010). Phenolic composition and antioxidant activity of Rocha pear and other pear cultivars – A comparative study. *Journal of Functional Foods*, 2(2), 153 – 157. doi:10.1016/j.jff.2010.02.002
- Schieber, A., Keller, P., & Carle, R. (2001). Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 910, 265-273. doi:10.1016/S0021-9673(00)01217-6
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.
- Wang, Z., Barrow, C. J., Dunshea, F. R., & Suleria, H. (2021). A Comparative Investigation on Phenolic Composition, Characterization and Antioxidant Potentials of Five Different Australian Grown Pear Varieties. *Antioxidants*, 10(2), 151. doi:10.3390/antiox10020151
- Yarılgaç, T., & Yıldız, K. (2001). Some pomological characteristics of local pear varieties grown in Adilcevaz. *Yuzuncu Yil University Journal of Agricultural Sciences*, 11(2), 9-12.



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Ekmeklik Buğdaya Salisilik Asit Uygulamasının Çimlenme Döneminde Kuraklık Stresine Etkisinin Belirlenmesi

Melikşah YILMAZ<sup>1</sup>, Ferhat KIZILGEÇİ<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup> Mardin Artuklu Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tarla Bitkileri Bölümü, 47100, Mardin, Türkiye

<sup>2</sup> Mardin Artuklu Üniversitesi, Kızıltepe Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, 47100, Mardin, Türkiye

Melikşah YILMAZ, ORCID No: 0000-0001-8102-2268, Ferhat KIZILGEÇİ, ORCID No: 0000-0002-7884-5463

\* Sorumlu yazar e-posta: ferhatkizilgeci@artuklu.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 17.04.2022

Kabul: 26.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1104968

#### Anahtar Kelimeler

Abiyotik stres,  
Çimlenme hızı,  
Kök uzunluğu,  
PEG 6000

**Öz:** Tohum çimlenmesi ve fide oluşumu, bitki büyüme döngüsündeki en hayati aşamadır. Kuraklığa meyilli alanlarda, zayıf tohum çimlenmesi ve fide çıkışı başlıca problemlerdir. Mevcut araştırma, iki ekmeklik buğday genotipine (DZ17-1 ve Empire Plus) farklı dozlarda salisilik asit uygulamasının çimlenme ve erken gelişim döneminde kuraklık stresine etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür. Araştırma Şırnak Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü laboratuvarında tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre dört tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Çalışmada, ekmeklik buğday genotiplerinin tohumlarına 0, 0.5 ve 1 mM SA uygulanmıştır. Tohumlar 5 farklı kuraklık stresi (0, -0.25, -0.50, -0.75, -1 MPa PEG 6000 çözeltisi) ortamında çimlendirilmiştir. Koleoptil uzunluğu, kök uzunluğu, fide boyu, çimlenme hızı ve çimlenme gücü özellikleri incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre; artan kuraklık stresi incelenen tüm özellikler üzerinde olumsuz etkiye sahip olmuştur. Kuraklık koşullarında sadece 0.5 mM SA uygulaması çimlenme hızı ve çimlenme gücü özelliklerinde artırıcı etkiye sahip olduğu görülmüştür. Empire Plus çeşidinin kuraklık stresine daha toleranslı olduğu belirlenmiştir.

### Determination of the Effect of Salicylic Acid Application on Drought Stress in Germination Stage of Bread Wheat

#### Article Info

Received: 17.04.2022

Accepted: 26.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1104968

#### Keywords

Abiotic stress,  
Germination rate,  
PEG 6000,  
Root length

**Abstract:** Seed germination and seedling formation are the most important stages in the plant growth cycle. The main issues in drought-prone areas are poor seed germination and seedling emergence. The current study was conducted to determine the responses of two bread wheat genotypes (DZ17-1 and Empire Plus) to drought stress during germination and early development periods. A randomized plots factorial design with four replications was used in the laboratory of the Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Şırnak University. The seeds of bread wheat genotypes were treated with 0, 0.5, and 1 mM SA in the study. Seeds germinated in five different drought stress environments (0, -0.25, -0.50, -0.75, -1 MPa PEG 6000 solution). Coleoptile length, root length, seedling length, germination rate, and germination vigor were all measured. According to the findings, increased drought stress had a negative effect on all of the traits studied. In drought conditions, only 0.5 mM SA application had an increasing effect on germination rate and germination vigor properties. It was found that the Empire Plus cultivar was more drought tolerant.



## 1. Giriş

Bitkiler yaşamları boyunca çeşitli stres faktörlerine maruz kalmaktadırlar. Su kıtlığı veya kuraklık stresi, tarımsal üretimi sınırlayan en önemli abiyotik stres faktörlerinden biridir (Kızılgöç ve ark., 2017). Bitkiler kuraklık stresine fizyolojik, hücrel ve moleküler seviyelerde tepki verirler ancak hasarın boyutu bitkinin büyüme aşamasına bağlı olarak değişim göstermektedir. Tohum çimlenmesi, bitki türlerinin büyüme döngüsünde önemli bir biyolojik süreçtir. Çoğunlukla başarılı tohum çimlenmesi özellikle verimi olumlu olacak biçimde etkilemektedir. Zayıf bitki oluşumu, kurak ve yarı kurak alanlarda bitki verimindeki düşüşün yaygın bir nedenidir. Buğday (*Triticum aestivum* L.), tüm tahıllar içerisinde en önemli tahıl türü olarak kabul edilmektedir. Özellikle insan tüketimi için üretilen tahıllar arasında Dünya genelinde 1. sırada yer almaktadır (Giraldo ve ark., 2019). Dünya nüfusunun yaklaşık %36'sı temel gıda olarak buğdaya bağımlıdır. Son zamanlarda iklim değişikliği ve küresel ısınma, stres faktörlerinin sıklığını ve kapsamını artırarak ürün verimini ve kalitesini doğrudan etkilemiştir. Çeşitli abiyotik stres faktörlerinin artmasına neden olan iklim değişikliği nedeniyle verimin daha da azalacağı kaçınılmaz bir gerçektir. Çeşitli iklim modelleri, stresli ortamlar nedeniyle buğday üretiminin %6 oranında azalabileceğini öngörmektedir (Asseng ve ark., 2015). Hoegh-Guldberg ve ark. (2018), iklim değişikliği ve küresel sıcaklıktaki 2-3 °C artış nedeniyle buğdayda verim kayıplarının 2050 yılına kadar %30'a kadar artacağını tahmin etmektedirler. Kuraklık stresi buğdayda tohumun çimlenmesini, fide oluşumunu ve son olarak buğday verimini olumsuz biçimde etkilemektedir (Almansouri ve ark., 2001).

Salisilik asit (SA), abiyotik streslere karşı çeşitli tolerans etkileri olan fenolik yapıda doğal olarak oluşan bir bitki hormonudur. SA terleme, iyon alımı ve taşınımı, fotosentez, çiçeklenme, stoma kapanması ve protein sentezi gibi birçok fizyolojik olayda önemli bir role sahiptir (Ashraf ve ark., 2010; Ullah ve ark., 2012). SA uygulaması mantar, bakteri ve virüsler, soğuk zararı, tuzluluk, kuraklık ve sıcaklık dahil olmak üzere birçok biyotik ve abiyotik strese karşı bitkilerde tolerans sağlar (Khan ve ark., 2012). Salisilik asit gibi çeşitli bitki büyüme hormonları ile tohum hazırlama, stres altında çimlenme ve fide çıkışının hızını ve homojenliğini arttırmak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Ashraf & Foolad, 2005).

Bu çalışma farklı konsantrasyonlarda salisilik asidin kuraklık stresi altında ekmeklik buğdayın çimlenmesi ve fide özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla yürütülmüştür.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Bitki materyali ve denemenin kurulması

Mevcut araştırma, Şırnak Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü laboratuvarında tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre 4 tekerrürlü olacak biçimde kurulmuştur. Araştırmada Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü tarafından geliştirilen ileri ekmekli buğday hattı DZ17-1 ve Asia Tohumculuktan temin edilen Empire Plus ekmeklik buğday çeşidine yer verilmiştir. Çalışmada kullanılan tohum materyalleri çimlendirme işlemine tabi tutulmadan önce bulaş riskine karşın %10'luk Sodyum Hipoklorit (NaClO) ile 5 dakika çalkalanmıştır. Dezenfekte edilen tohumlar daha sonra 3 defa saf su ile durulanmıştır. Çalışmada 3 farklı salisilik asit dozu (0, 0.5 ve 1 mM) uygulanmıştır. Salisilik asitle muamele edilecek tohumlar hazırlanan solüsyon içerisinde 12 saat bekletildikten sonra kurutma havluları ile oda sıcaklığında kurutulmuştur. Çimlendirme ortamı olan 9 cm'lik plastik petri kapları içerisinde bulunan Whatman No. 1 filtre kâğıdı üzerine her genotipten 15'er tohum bulunacak şekilde yerleştirilmiştir. Kuraklık stresi uygulaması için Polietilen Glikol (PEG) 6000 çözeltileri, -0.25MPa, -0.50 MPa, -0.75 MPa ve -1 MPa dozlarında hazırlanmıştır. Hazırlanan osmotik solüsyonlar her bir petriye 10 ml uygulanmıştır. Deneme ortamı 24±1 °C'lik sabit sıcak ve %60 nisbi nemde sahip çimlendirme odasında 18/6 saat gün uzunluğunda 8 gün süreyle yürütülmüştür. Araştırmada sürgün uzunluğu 2 mm olan tohumlar çimlenmiş olarak kabul edilmiştir.

### 2.2. İncelenen özelliklerin belirlenmesi

**Koleoptil uzunluğu (mm):** Çalışmanın 8. gününde, tohum ile ilk yaprağın çıktığı mesafenin dijital kumpas yardımı ile ölçülmesiyle belirlenmiştir.

**Fide boyu (mm):** Çalışmanın 8. gününde, fidenin tohuma bağlandığı yerden yaprağın en uç noktasına kadar olan mesafenin dijital kumpas yardımı ile ölçerek belirlenmiştir.

**Kök uzunluğu (cm):** Çalışmanın 8. gününde, kökün tohumla bağlandığı yerden en uzun kökün uç kısmına kadar olan mesafe dijital kumpas yardımı ile ölçülmesiyle belirlenmiştir.

**Çimlenme hızı (%):** Uluslararası Tohum Test Birliği (International Seed Testing Association-ISTA) kurallarına göre çimlendirmeye bırakılan tohumların 3. gününde çimlenen tohum sayısının yüzde değeri olarak hesaplanmıştır.

**Çimlenme gücü (%):** Uluslararası Tohum Test Birliği (International Seed Testing Association-ISTA) kurallarına göre çimlendirmeye bırakılan tohumların 8. gününde çimlenen tohum sayısının yüzde değeri olarak hesaplanmıştır.

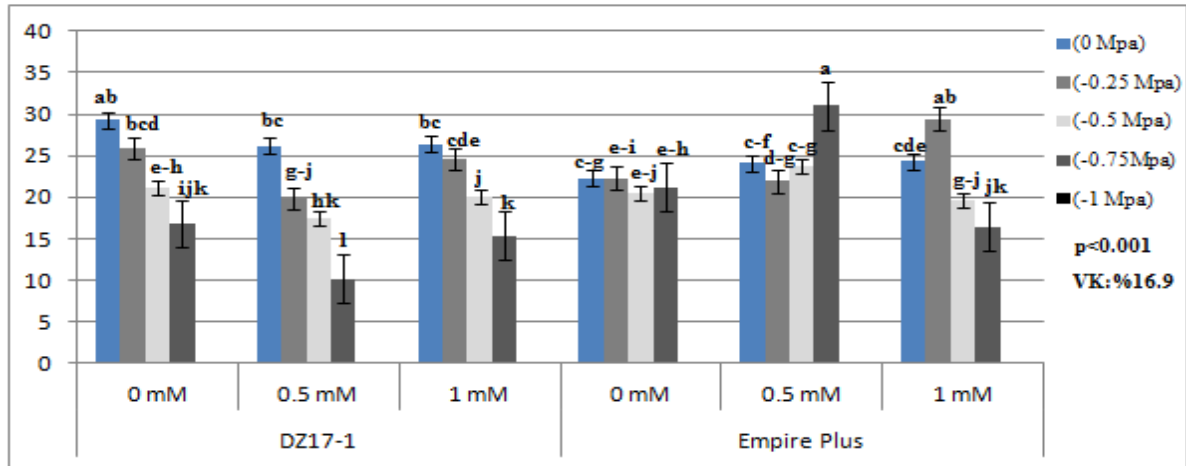
### 2.3. Verilerin değerlendirilmesi

Çalışmadan elde edilen verilerin varyans analizi tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre JMP 10 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Ortalamalar arası farklılıklar %5 A.Ö.F testine göre yorumlanmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Koleoptil uzunluğu

Kuraklık stresine maruz bırakılan genotiplere uygulanan salisilik asit dozlarının koleoptil uzunluğuna etkileri Şekil 1’de sunulmuştur. Genotip × SA × PEG 6000 interaksyonu istatistiksel olarak çok önemli ( $p < 0.001$ ) bulunmuştur. En uzun koleoptil (31.02 mm) 0.5 mM SA + -0.75 MPa PEG 6000 uygulamasında Empire plus genotipinde ulaşılmıştır. Yüksek kuraklık stresi (-1 MPa) genotiplerin koleoptil uzunluğunu önemli derecede olumsuz yönde etkilemiştir. Bu stres koşulunda her iki genotipe uygulanan SA dozlarının koleoptil özelliğini iyileştirici etkiye neden olmadığı görülmüştür. Araştırmada Empire Plus genotipinin kuraklık stresine toleransının DZ17-1 genotipine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Kısa koleoptil uzunluğu, çimlenme için tohum bölgesinde neminin yetersiz olduğu veya toprak neminin hızla kurduğu sıcak koşullarlarda verimi sınırlayan önemli faktörlerden biridir (Rebetzke ve ark., 2007). Dilday ve ark. (1990) kuru koşullarda tohumun neme ulaşması için derine ekildiği zaman koleoptil uzunluğunun optimum seviyede olması önemli olduğunu belirtmiştir. Çalışmada SA uygulamasının -1 MPa PEG 6000 koşulunda koleoptil uzunluğu üzerine herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür. Araştırmamıza benzer olarak birçok araştırmacı kuraklık stresinin koleoptil uzunluğu üzerine olumsuz etkilere sahip olduğunu belirtmişlerdir (Bayoumi ve ark., 2008; Baloch ve ark., 2012; Kızılgöçü ve ark., 2017 ve 2020).

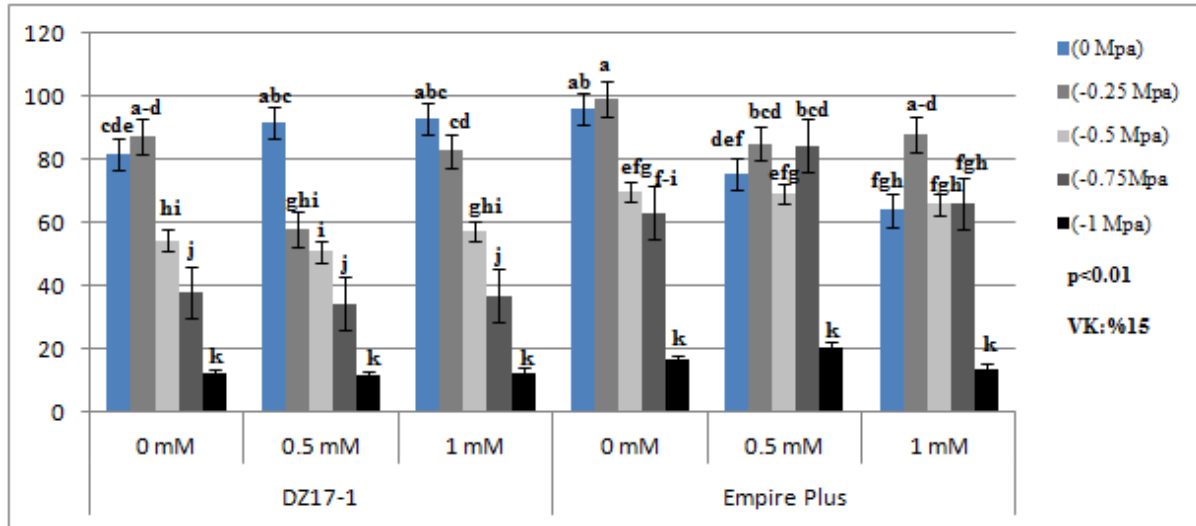


Şekil 1. Artan kuraklık stresinde salisilik asit uygulamasının ekmeklik buğdayların koleoptil uzunluğu üzerinde meydana getirdiği etkiler.

### 3.2. Kök uzunluğu

Kuraklık stresine maruz kalan genotiplere uygulanan salisilik asit dozlarının kök uzunluğuna etkileri Şekil 2’de gösterilmiştir. Genotip  $\times$  SA  $\times$  PEG 6000 interaksiyonu istatistiksel olarak önemli ( $p < 0.01$ ) bulunmuştur. En uzun kök (99.09 mm) 0 mM SA + -0.25 MPa stres koşulunda Empire Plus genotipinde elde edilirken, en kısa değer (11.80 mm) 0.5 mM SA + -1 MPa stres koşulunda DZ17-1 genotipinde elde edilmiştir. Stres koşullarında SA uygulamasının kök uzunluğundaki etkisi kıyaslandığında Empire Plus genotipinin DZ17-1 genotipine oranla daha az etkilendiği görülmüştür. -0.75 MPa stres koşulunda Empire Plus’a uygulanan 0.5 mM SA uygulamasının kontrole göre kök uzunluğu özelliği üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. -1 MPa PEG 6000 uygulaması her iki genotipin kök uzunluklarında önemli derecede azalma meydana getirmiştir. Çalışmamızda -1 MPa stres koşulunda SA uygulamalarının kök uzunluğunu artırıcı ya da iyileştirici etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Empire Plus genotipine uygulanan SA asit dozlarının DZ17-1 genotipine uygulananlara kıyasla kuraklık stresi koşullarına daha iyi yanıt verdiği görülmüştür.

Kök, kuraklık stresine karşı ilk tepkiyi veren ve bitkinin su ve besin maddelerini absorbe eden ana organıdır (Janiak ve ark., 2016; Duan ve ark., 2017). Turner (1996) kuraklık stresi altında kök uzunluğunun kuraklığa dayanıklı genotiplerin seçilmesinde önemli bir indeks olarak kabul edilebileceğini belirtmiştir. Birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarında yüksek kuraklık koşullarında kök uzunluğunda azalma meydana geldiğini belirtmişlerdir (Jajarmi, 2015; Kızılgöçü ve ark., 2017; İyem ve ark., 2021). Maghsoudi & Arvin (2010) kuraklık stresine maruz bırakılan ekmeklik buğdaya uyguladıkları SA dozlarının kök uzunluğunda artırıcı etki olduğunu belirtmişlerdir.



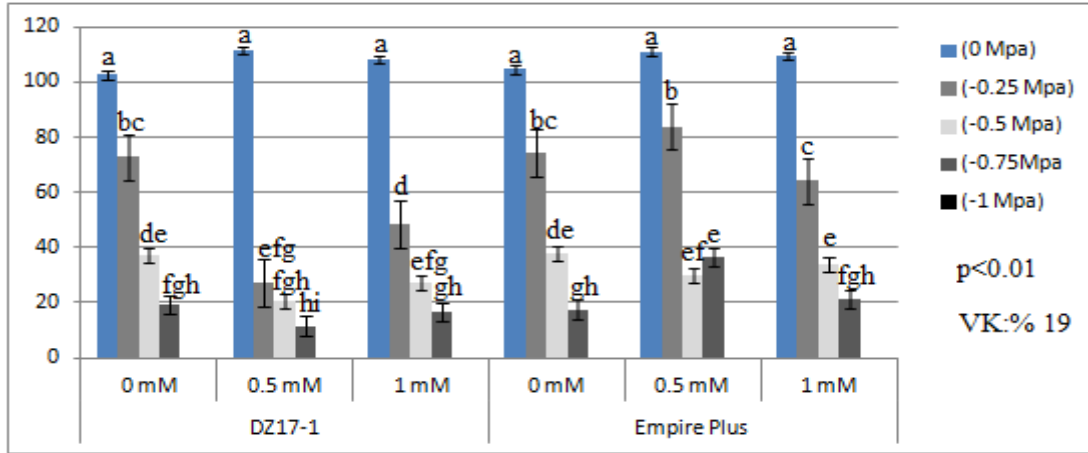
Şekil 2. Artan kuraklık stresinde salisilik asit uygulamasının ekmeklik buğdayların kök uzunluğu üzerinde meydana getirdiği etkiler.

### 3.3. Fide boyu

Kuraklık stresine maruz kalan genotiplere uygulanan salisilik asit dozlarının fide boyuna etkileri Şekil 3’te gösterilmiştir. Kuraklık stresi her iki genotipin fide boyunu olumsuz biçimde etkilemiştir. Genotip  $\times$  SA  $\times$  PEG 6000 interaksiyonunun istatistiksel olarak önemli ( $p < 0.01$ ) olduğu görülmüştür. Araştırmada en yüksek fide boyu uzunluğuna (111.36 mm) 0.5 mM SA + 0 MPa stres koşulunda DZ17-1 genotipinde elde edilmiş olmasına rağmen her iki genotipin kontrol gruplarından elde edilen değerlerin istatistiksel olarak benzer olduğu görülmüştür. En kısa fide boyu (11.62 mm) 0.5 mM SA + -0.75 MPa PEG 6000 stres koşulunda DZ17-1 genotipinde elde edilmiştir. Araştırmamızda Empire Plus çeşidine 0.5 mM ve 1 mM SA uygulamasının -0.25 MPa stres koşulunda olumlu etki gösterdiği belirlenmiştir.

Kuraklık stresi koşullarında tohumun su alımı, hormon ve enzim aktiviteleri azalmakta ve besinin embriyoya transferini bozulmaktadır (Kafi ve ark., 2005). Bu nedenle sürgün büyümesi ve uzunluğunda azalma meydana getirmektedir. Araştırmamıza benzer olarak Kızılgöçü ve ark. (2017), -

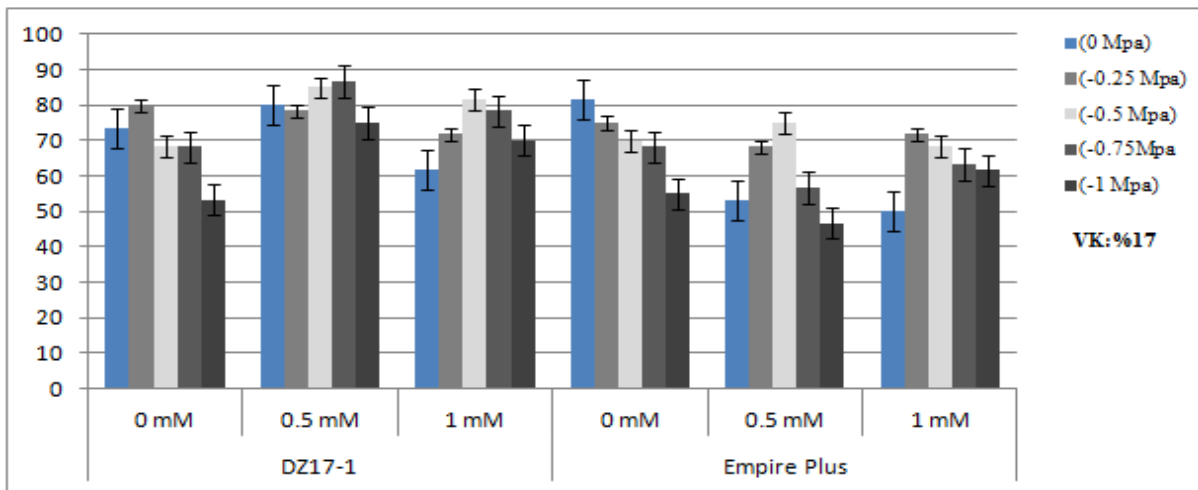
1.2 MPa PEG 6000 uygulamasının, -0.3 MPa PEG 6000 kıyasla fide boyunda önemli ölçüde azalmaya neden olduğunu bildirmiştir. Španić ve ark. (2017) kuraklık stresinin, buğday genotiplerinin fide büyümesini ciddi şekilde azalttığını bildirmişlerdir. Maghsoudi & Arvin (2010) ekmeklik buğdaya salisilik asit uygulamasının fide boyunu arttırdığını bildirmişlerdir.



Şekil 3. Artan kuraklık stresinde salisilik asit uygulamasının ekmeklik buğdayların fide boyu üzerinde meydana getirdiği etkiler.

### 3.4. Çimlenme hızı

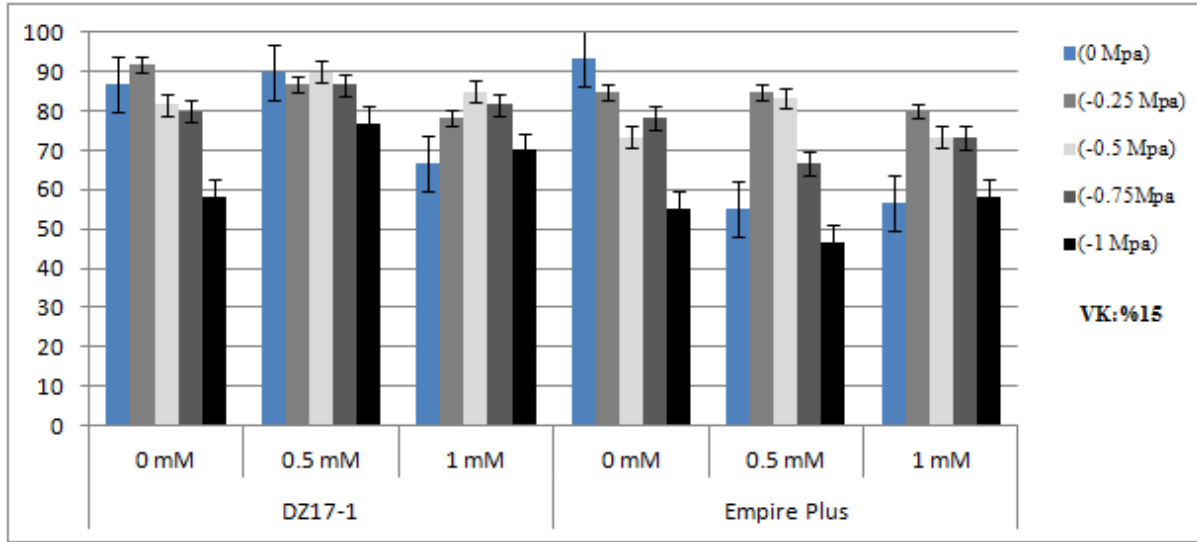
Çimlenme hızı bitkide toleransı değerlendirmek için en önemli göstergelerden biridir (Kafi ve ark., 2005). Kuraklık stresine maruz kalan genotiplere uygulanan salisilik asit dozlarının kök uzunluğuna etkileri Şekil 4'te gösterilmiştir. Kuraklık stresinin çimlenme hızı üzerine etkisi olmasına rağmen Genotip  $\times$  SA  $\times$  PEG 6000 interaksyonu önemsiz bulunmuştur. Shatpathy ve ark. (2018) Genotip  $\times$  SA  $\times$  stres interaksyonunun önemli olduğunu bildirmişler. Çimlenme hızı değeri %46.7-% 86.7 mm aralığında değişim göstermiştir. SA konsantrasyonları uygulanan havuç, salatalık ve buğday tohumlarının çimlenmesi düşük SA konsantrasyonlarında artış sağlarken yüksek seviyelerde ise azalama göstermiştir (Rajasekaran ve ark., 2002; Dolatabadian ve ark., 2009; Singh ve ark., 2010; Bahrani & Pourreza, 2012). Çalışmamızdan farklı olarak Maghsoudi & Arvin (2010) SA uygulamasının çimlenme hızını arttırdığını bildirmiştir.



Şekil 4. Artan kuraklık stresinde salisilik asit uygulamasının ekmeklik buğdayların çimlenme hızı üzerinde meydana getirdiği etkiler.

### 3.5. Çimlenme gücü

Kuraklık stresine maruz kalan genotiplere uygulanan salisilik asit dozlarının kök uzunluğuna etkileri Şekil 4'te gösterilmiştir. Kuraklık stresinin çimlenme hızı üzerine etkisi olmasına rağmen Genotip  $\times$  SA  $\times$  PEG 6000 interaksyonu önemsiz bulunmuştur. Benzer olarak Movaghatian & Khorsandi (2013) SA uygulamasının çimlenme gücüne etkisinin olmadığını bildirmiştir. Çimlenme gücü değeri %46.7-%93.3 mm aralığında değişim göstermiştir. Maghsoudi & Arvin (2010) kuraklık stresinin çimlenme gücünde azalmaya neden olduğunu ancak artan SA uygulamasının çimlenme gücünü arttırdığını bildirmişlerdir.



Şekil 5. Artan kuraklık stresinde salisilik asit uygulamasının ekmeklik buğdayların çimlenme gücü üzerinde meydana getirdiği etkiler.

### 4. Sonuç

Günümüzde iklim değişiminin bir sonucu olarak dünyanın birçok yerinde görülen kuraklık stresinin buğdayın çimlenmesinden hasadına kadar bitki gelişimini olumsuz bir biçimde etkileyebilmektedir. Yapılan bu çalışmada kuraklık stresinin her iki ekmeklik buğday genotipinin koleoptil uzunluğu, kök uzunluğu ve fide boyu özellikleri üzerinde sınırlayıcı etkiye neden olmuştur. Araştırmamızda kullanılan Empire Plus çeşidinin DZ17-7 genotipine kıyasla kuraklık stresine daha toleranslı olduğu görülmüştür. SA uygulamasının etkisi genotiplerin kuraklık stresine toleransına göre farklılık göstermiştir. SA uygulaması Empire Plus genotipi üzerinde daha fazla olumlu etkiye sahip olduğu ve Empire Plus çeşidine SA uygulamasının kuraklık stresinin olumsuz etkisinin hafifletilebileceği tespit edilmiştir. Özellikle 0.5 mM dozundaki SA uygulamasının kuraklık stresinin olumsuz etkisini azalttığı görülmüştür. Yapmış olduğumuz bu çalışmada, buğday tohumlarının çimlenmesinde SA uygulamalarının kuraklık stresinin etkilerini azaltabileceği dolayısıyla düşük konsantrasyondaki SA uygulamaları ile stres koşullarında buğday tohumlarının sağlıklı biçimde çimlenmesiyle birlikte verim ve kalitede artış sağlanabilecektir.

### Kaynakça

- Almansouri, M., Kinet, J. M., & Lutts, S. (2001). Effect of salt and osmotic stresses on germination in durum wheat (*Triticum durum* Desf.). *Plant and soil*, 231(2), 243-254.
- Ashraf, M., Akram, N. A., Arteca, R. N., & Foolad, M. R. (2010). The physiological, biochemical and molecular roles of brassinosteroids and salicylic acid in plant processes and salt tolerance. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 29(3), 162-190. doi:10.1080/07352689.2010.483580

- Ashraf, M., & Foolad, M. R. (2005). Pre-sowing seed treatment—A shotgun approach to improve germination, plant growth, and crop yield under saline and non-saline conditions. *Advances in Agronomy*, 88, 223-271. doi:10.1016/S0065-2113(05)88006-X
- Asseng, S., Ewert, F., Martre, P., Rötter, R. P., Lobell, D. B., Cammarano, D., & Zhu, Y. (2015). Rising temperatures reduce global wheat production. *Nature Climate Change*, 5(2), 143-147. doi:10.1038/NCLIMATE2470
- Baloch, M. J., Dunwell, J., Khakwani, A. A., Dennett, M., Jatoi, W. A., & Channa, S. A. (2012). Assessment of wheat cultivars for drought tolerance via osmotic stress imposed at early seedling growth stages. *Journal of Agricultural Research*, 50(3), 299-310.
- Bayoumi, T. Y., Eid, M. H., & Metwali, E. M. (2008). Application of physiological and biochemical indices as a screening technique for drought tolerance in wheat genotypes. *African Journal of Biotechnology*, 7(14), 2341-2352.
- Bahrani, A., & Pourreza, J. (2012). Gibberellic acid and salicylic acid effects on seed germination and seedlings growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) under salt stress condition. *World Applied Sciences Journal*, 18, 633-641. doi: 10.5829/idosi.wasj.2012.18.05.1372
- Dilday, R. H., Mgonja, M. A., Amonsilpa, S. A., Collins, F. C., & Wells, B. R. (1990). Plant height vs. mesocotyl and coleoptile elongation in rice: linkage or pleiotropism? *Crop Science*, 30(4), 815-818.
- Dolatabadian, A., Modarres Sanavy, S. A. M., & Sharifi, M. (2009). Effect of salicylic acid and salt on wheat seed germination. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B—Soil and Plant Science*, 59(5), 456-464. doi:10.1080/09064710802342350
- Duan, H., Zhu, Y., Li, J., Ding, W., Wang, H., Jiang, L., & Zhou, Y. (2017). Effects of drought stress on growth and development of wheat seedlings. *International Journal of Agriculture and Biology*, 19(5), 1119-1124.
- Giraldo, P., Benavente, E., Manzano-Agugliaro, F., & Gimenez, E. (2019). Worldwide research trends on wheat and barley: A bibliometric comparative analysis. *Agronomy*, 9(7), 352. doi:10.3390/agronomy9070352
- Hoegh-Guldberg, O., Jacob, D., Taylor, M., Bindi, M., Brown, S., Camilloni, I., Diedhiou, A., & Djalante, R. (2018). Impacts of 1.5°C global warming on natural and human systems. <http://pure.iiasa.ac.at/id/eprint/15518> Erişim tarihi: 21.03.2021.
- Iyem, E., Yildirim, M., & Kızılgöçü, F. (2021). Germination, seedling growth and physio-biochemical indices of bread wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes under peg induced drought stress. *Agriculture and Forestry / Poljoprivreda i Sumarstvo*, 67(1), 163-168. doi:10.17707/AgricultForest.67.1.14
- Jajarmi, V. (2015). Effect of water stress on germination indices in seven wheat cultivars. *World Academy of Science Engineering and Technology Journal*, 49, 105-106.
- Janiak, A., Kwaśniewski, M., & Szarejko, I. (2016). Gene expression regulation in roots under drought. *Journal of Experimental Botany*, 67(4), 1003-1014. doi:10.1093/jxb/erv512
- Kafi, M., Nezami, H., Hossini, F., & Masomy, A. (2005). Physiological effects of drought stress induced by poly- ethylene glycol on germination of lentil genotypes. *Iranian Journal of Field Crops Research*, 3(2), 91-101.
- Khan S. U., Bano A, Din J. U., & Gurmani A. R. (2012). Abscisic acid and salicylic acid seed treatment as potent inducer of drought tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Pakistan Journal of Botany*, 44, 43-49.
- Kızılgöçü, F., Tazebay, N., Namlı, M., Albayrak, Ö., & Yıldırım, M. (2017). The drought effect on seed germination and seedling growth in bread wheat (*Triticum aestivum* L.). *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, 1(1), 33-37. doi:10.31015/jaefs.17005
- Kızılgöçü, F., Mokhtari, N. E. P., & Hossain, A. (2020). Growth and physiological traits of five bread wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes are influenced by different levels of salinity and drought stress. *Fresenius Environmental Bulletin*, 29(9a), 8592-8599.
- Maghsoudi, K., & Arvin, M. J. (2010). Salicylic acid and osmotic stress effects on seed germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars. *Plant Ecophysiology*, 2, 7-11.
- Movaghatian, A., & Khorsandi, F. (2013). Effects of salicylic acid on wheat germination parameters under drought stress. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences*, 13, 1603-1608.

- Rajasekaran, L. R., Claude, A. S., & Caldwell, D. (2002). Stand establishment in processing carrots: Effects of various temperature regimes on germination and the role of salicylates in promoting germination at low temperatures. *Canadian Journal of Plant Science*, 82, 443-450.
- Rebetzke, G. J., Richards, R. A., Fettell, N. A., Long, M., Condon, A. G., Forrester, R. I., & Botwright, T. L. (2007). Genotypic increases in coleoptile length improves stand establishment, vigour and grain yield of deep-sown wheat. *Field Crops Research*, 100(1), 10-23. doi: 10.1016/j.fcr.2006.05.001
- Shatpathy, P., Kar, M., Dwibedi, S. K., & Dash, A. (2018). Seed priming with salicylic acid improves germination and seedling growth of rice (*Oryza sativa* L.) under PEG-6000 induced water stress. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(10), 907-24.
- Singh, P. K., Chaturvedi, V. K., & Bose, B. (2010). Effects of salicylic acid on seedling growth and nitrogen metabolism in cucumber (*Cucumis sativus* L.). *Journal of Stress Physiology and Biochemistry*, 6, 102-113.
- Španić, V., Ižaković, M., & Marček, T. (2017). Wheat germination and seedlings under PEG-induced conditions. *Agronomski glasnik: Glasilo Hrvatskog Agronomskog Društva*, 79(3), 99-109. doi:10.33128/ag.79.3.2
- Turner, N. C. (1996). Further progress in crop water relations. *Advances in agronomy*, 58, 293-338.
- Ullah, F., Bano, A., & Nosheen, A. (2012). Effects of plant growth regulators on growth and oil quality of canola (*Brassica napus* L.) under drought stress. *Pakistan Journal of Botany*, 44, 1873-1880.



Research Article

## The Effects of Ultrasound Times and Amplitudes on the Particle Size and Emulsifying Properties of Whey Protein Concentrate

Menekşe BULUT

Igdir University, Engineering Faculty, Food Engineering Department, 76000, Igdir, Turkey

Menekşe BULUT, ORCID No: 0000-0003-3902-6403

Corresponding author e-mail: [menekse.bulut@igdir.edu.tr](mailto:menekse.bulut@igdir.edu.tr)

### Article Info

Received: 23.02.2022

Accepted: 29.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1077700

### Keywords

Amplitude,  
Emulsifying properties,  
Particle size,  
Ultrasound,  
Whey protein concentrate

**Abstract:** The current study was conducted to investigate the effects of ultrasound times and amplitudes on the particle sizes and emulsifying properties of samples of whey protein concentrate (WPC). The ultrasound (US) application was performed using VC-7500 ultrasonic power equipment at a 20 kHz frequency, at various times (10, 20, and 30 min at a 50% amplitude) and amplitudes (60%, 80%, and 100% for 5 min). The results showed that the US procedure had a significant effect ( $p<0.05$ ) on both particle sizes and emulsifying properties ( $p<0.05$ ). The smallest particle size was obtained for the WPC samples exposed to 30 min of US at a 100% amplitude (US310) (498.6 nm). The WPC samples treated at a 100% amplitude showed a smaller particle size compared to the other WPC samples at 60% and 80% amplitudes. While the WPC samples treated for 10 min had the biggest particle size (790.3 nm), those treated for 30 min had the smallest particle size (697.1 nm). On the other hand, among the treatments, US310 whey protein concentrate samples had the highest EAI (emulsifying activity index) ( $198 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and ESI (emulsion stability index) (34.0 min), whereas the untreated WPC samples had the lowest EAI ( $56 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and ESI (13.0 min). In general, 30-min US treatment at a 100% amplitude showed the lowest particle size (498.6 nm) and the highest emulsifying properties (EAI:  $198 \text{ m}^2/\text{g}$  and ESI: 34.0) compared to the other sonication times and amplitudes.

## Peynir Altı Suyu Proteini Konsantresinin Partikül Boyutu ve Emülsifiye Edici Özellikleri Üzerine Ultrason Sürelerinin ve Genliklerinin Etkileri

### Makale Bilgileri

Geliş: 23.02.2022

Kabul: 29.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1077700

### Anahtar Kelimeler

Emülsifiye edici özellikler,  
Genlik,  
Parçacık boyutu,  
Peynir altı suyu proteini konsantresi,  
Ultrason

**Öz:** Mevcut çalışma, peynir altı suyu proteini konsantresinin (PASPK) partikül boyutları ve emülsifiye edici özellikleri üzerindeki ultrason sürelerinin ve genliklerinin etkisini araştırmak için yapılmıştır. Ultrason (US) uygulaması, 20 kHz frekans ile farklı zamanlarda (10, 20 ve 30 dakika %50 genlikte) ve amplitüde (5 dakika için %60, %80 ve %100) VC-7500 ultrasonik güç ekipmanı kullanılarak yapıldı. Sonuçlar, US işleminin hem partikül boyutları hem de emülsifiye edici özellikler üzerinde önemli ( $p<0.05$ ) bir etkiye sahip olduğunu gösterdi. En küçük parçacık boyutu, %100 genlikte (US310) (498.6 nm) 30 dakika (dak.) US'ye maruz bırakılan PASPK numunelerinde belirlendi. %100 genlikte işlenen PASPK numuneleri, %60 ve %80 genliklerde diğer PASPK numunelerine kıyasla daha küçük parçacık boyutu gösterdi. US ile 10 dak. muamele edilen PASPK numunelerinin partikül boyutu en büyük (790.3 nm) düzeyde iken, 30 dak. süre ile muamele edilen PASPK numunelerinde en küçük



partikül boyutu (697.1 nm) tespit edilmiştir. Öte yandan, işlemler arasında US310 PASPK numuneleri en yüksek emülsiyon aktivitesi indeksine (EAİ) (198 m<sup>2</sup>/g) ve emülsiyon stabilitesi indeksine (ESİ) (34.0 dak.) sahipken, işlem görmemiş PASK numunelerinde en düşük EAİ (56 m<sup>2</sup>/g) ve ESİ (13.0 dak.) saptandı. Genel olarak, %100 genlikte 30 dakikalık US uygulaması, diğer sonikasyon süreleri ve amplitüdüleriyle karşılaştırıldığında en düşük parçacık boyutu (498.6 nm) ve en yüksek emülsiyon özellikleri (EAİ: 198 m<sup>2</sup>/g ve ESİ: 34.0) gösterdi.

## 1. Introduction

Whey protein is a crucial material of functional protein components for many conventional and novel food materials (Kumar et al., 2018). Whey proteins are recognized as complete proteins since they include all nine essential amino acids. The lactose content is low in whey products. When the liquid whey is obtained as a by-product of cheese or yogurt fabrication, it is subjected to different processes to increase the protein content (Liu et al., 2014). After a sufficient protein concentration is obtained, the liquid can be dried to develop whey protein concentrate (WPC), including nearly 80% of protein. The major proteins in whey can be listed as b-lactoglobulin, a-lactalbumin, and bovine serum albumin (BSA), and these proteins constitute almost seventy percent of all whey proteins (Arzeni et al., 2012). These proteins are in charge of the physicochemical features of WPC, including soluble protein content in H<sub>2</sub>O, and have various nutritional benefits to functionalized products (Krešić et al., 2008).

Various methodologies have been introduced to alter the native protein structure to improve its functionality. Modified whey proteins exhibit a very high level of functional capacity. Through molecular and physical alterations, it is possible to reorganize protein compounds so that they develop into a more practical and useful form. Ultrasound (US) technology is an inexpensive and fast application that has been employed to alter both the structure and functional properties of protein molecules (Mason et al., 1996; Jambrak et al., 2008; Yıldız, 2018). The impact of US treatment is realized by the chemical, molecular, and physicochemical consequences of acoustic cavitation. Cavitation is mostly defined as the creation, development, and powerful breakdown of tiny droplets in solution. Cavitation can be the reason for protein structure modification owing to hydrogen bonds and hydrophobic cooperation, and the breakdown of the protein molecules (Yıldız et al., 2017). Whey protein concentrates or powders are often used in emulsion products such as sausage, salami and mayonnaise to increase emulsion capacity and stability. Considering the benefits of US application, such as being an inexpensive, non-toxic, fast, and efficient process, it is anticipated to reach a goal of advanced WPC functionality using the US application. Therefore, the primary aim of this study is to explore the impacts of the US application on the particle sizes and emulsifying properties of whey protein.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Whey protein concentrate (WPC)

Whey protein concentrates (WPCs) were supplied from BulkSupplements (Henderson, NV, USA). The WPC consists of 80% protein on a dry base. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) and Fisher Scientific (Pittsburgh, PA, USA).

### 2.2. WPC samples and ultrasound application

The US application was performed using VC-7500 US power equipment at a 20 kHz frequency (Sonic & Material, Inc., USA), at various times (10, 20, and 30 min at a 50% amplitude) and amplitudes (60%, 80%, and 100% for about 5 min). Non-soluble WPC (3 g) samples were blended with 100 mL of distilled H<sub>2</sub>O and agitated for about 60 min at room temperature (RT) with a magnetic stirrer. The beaker was kept in a cup filled with ice cubes at the time of US treatment to prevent temperature rise. Following the US application, the protein solution was exposed to centrifugation (1200 g and 20 °C) for around 15 min. Soluble WPC was collected immediately after the centrifugation stage. For the control WPC specimens, no US application was employed. Three grams of WPC in 100 mL water were agitated at 25

°C for about 30 min. While Table 1 contains the description of the WPC specimens and applications, Table 2 shows the processing steps applied for each treatment (Yıldız, 2018)

Table 1. The description of the WPC samples and treatments

Sample names	Treatments
Control	Untreated WPC, no ultrasound
US1	Ultrasound treatment for 10 min (50% amplitude)
US2	Ultrasound treatment for 20 min (50% amplitude)
US3	Ultrasound treatment for 30 min (50% amplitude)
US6	Ultrasound treatment at a 60% amplitude (5 min)
US8	Ultrasound treatment at an 80% amplitude (5 min)
US10	Ultrasound treatment at a 100% amplitude (5 min)
US16	Ultrasound treatment for 10 min at a 60% amplitude
US18	Ultrasound treatment for 10 min at an 80% amplitude
US110	Ultrasound treatment for 10 min at a 100% amplitude
US26	Ultrasound treatment for 20 min at a 60% amplitude
US28	Ultrasound treatment for 20 min at an 80% amplitude
US210	Ultrasound treatment for 20 min at a 100% amplitude
US36	Ultrasound treatment for 30 min at a 60% amplitude
US38	Ultrasound treatment for 30 min at an 80% amplitude
US310	Ultrasound treatment for 30 min at a 100% amplitude

Table 2. The processing steps applied for each treatment

Treatments	Stirring	US (10 min)	US (20 min)	US (30 min)	US (60% amplitude)	US (80% amplitude)	US (100% amplitude)	Centrifuge
Control	A	B	B	B	B	B	B	A
US1	A	A	B	B	B	B	B	A
US2	A	B	A	B	B	B	B	A
US3	A	B	B	A	B	B	B	A
US6	A	B	B	B	A	B	B	A
US8	A	B	B	B	B	A	B	A
US10	A	B	B	B	B	B	A	A
US16	A	A	B	B	A	B	B	A
US18	A	A	B	B	B	A	B	A
US110	A	A	B	B	B	B	A	A
US26	A	B	A	B	A	B	B	A
US28	A	B	A	B	B	A	B	A
US210	A	B	A	B	B	B	A	A
US36	A	B	B	A	A	B	B	A
US38	A	B	B	A	B	A	B	A
US310	A	B	B	A	B	B	A	A

(A: displays the stages applied; B: displays the stages not applied)

## 2.3. Particle size

The particle sizes of whey concentrates were measured following the methodology described by Yıldız et al. (2017) via dynamic light scattering (DLS) with a NICOP 38 DSL instrument (Santa Barbara, CA, USA). Whey concentrates were diluted 500-fold with deionized H<sub>2</sub>O prior to DSL analysis. All experiments were conducted at a stable scattering angle of 90° along with 658 nm wavelengths under room conditions. The average of droplet sizes was achieved as the mean of 3 measurements where each measurement was performed for about a min.

## 2.4. Emulsifying properties

Emulsifying properties of whey concentrates were evaluated by employing the approach described by Yıldız (2018). Oil in H<sub>2</sub>O suspensions was made by adding a mL of canola oil in three mL of the whey concentrate specimens. The ratios of oil concentration were 0.25% (w/w) in this measurement. The combined oil and whey concentration solution was stirred harshly for approximately 5 min and then sonicated for about 5 minutes. After the suspension occurred, the absorbance of the whey concentrates was determined at 500 nm at 0 (A<sub>0</sub>) and 10 min (A<sub>10</sub>), subsequently. Both the emulsifying activity index (EAI) and the emulsion stability index (ESI) were calculated using the formulae below:

$$\text{EAI (m}^2/\text{g)} = 2T A_0 \times \text{dilution factor} / c \times Q \times L \times 10,000$$

$$\text{ESI (minute)} = A_0 / (A_0 - A_{10}) \times 10 \text{ (minute)}$$

where T: 2.303, dilution element: 100, c: protein weight per unit volume (g/mL), L: width of the optical pathway (0.01 m), and Q: volumetric oil concentration (0.25).

## 2.5. Statistical analysis

The differences were achieved with the general linear model process in SAS (version 9.3, SAS Institute, Inc., Cary, North Carolina, USA). Significant variations between the average values were identified by Fisher's least significant difference (LSD) test at alpha = 0.05.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Particle size

Table 3 displays the findings regarding the particle sizes of the WPC samples exposed to different US treatments. All US-treated WPC samples had significantly smaller particle sizes in comparison with the control whey protein concentrates. In the study examining the effect of high-intensity ultrasound on whey protein isolate (Vargas et al., 2021), it was reported that a gradual decrease in WPI particle size (nm) was detected after ultrasound application. In addition, they found that ultrasonic treatments with particle size distribution applied in the study, similar to our study, had a significant effect on particle size reduction ( $p < 0.05$ ) compared to untreated WPI (Vargas et al., 2021). Moreover, the smallest particle size was obtained in the WPC samples exposed to 30 min of US treatment at a 100% amplitude (498.6 nm). The WPC samples treated at a 100% amplitude had a smaller particle size than the other WPC samples at 60% and 80% amplitudes. In general, similar to our study, it was reported that the particle size decreased (from 50% to 100%) as the treatment amplitude increased in other studies (Jambrak et al., 2014; Lam, 2014; Vargas et al., 2021). An inverse relationship was detected between the particle size and ultrasound amplitude (Table 3). Particle sizes decreased with an increase in amplitude. While the amplitude was the lowest (60%), the particle size was the highest (798.6 nm). On the contrary, when the amplitude was the highest (100%), the particle size was the smallest (721.3 nm). It was clearly observed that increasing US amplitudes advanced the particle size of whey concentrate specimens. The WPC samples treated for 30 min had the smallest particle size (697.1 nm) compared to the WPC samples treated for 10 and 20 min (Table 3). Similar to the amplitude, ultrasound times also had an inverse relationship with solubility. Similar to our study, Vargas et al. (2021) in their

study on the application of whey protein isolate in high-density application; they used two different treatments (50,100%: %A; 2 and 4 minutes). According to the results of the study; In the same applications, it was determined that the 4 minute application had a lower particle size than the 2 minute application (Vargas et al., 2021). Increasing ultrasound time from 10 to 30 min led to smaller particle size. While the WPC samples treated for 10 min had the biggest particle size (790.3 nm), those treated for 30 min had the smallest particle size (697.1 nm).

The unfolding process, especially the ultrasound, may cause WPC samples to become more susceptible to breakdown. The decline in the particle sizes of plant proteins (i.e., soy protein and pea protein) has been reported in previous research (Lee et al., 2016; Yıldız et al., 2017; Yıldız, 2018; Jiang et al., 2019). In the study by Jambrak et al. (2014) performing the application with an ultrasonic probe (20 kHz), high-intensity ultrasound treatment led to a decrease in particle size as parallel to our research, narrowed their distribution, and significantly ( $p < 0.05$ ) increased specific free surface in whey protein specimens. When used in protein suspensions, ultrasound treatment was expressed to significantly reduce the droplet sizes of whey protein samples (Jambrak et al., 2008). Moreover, Karki et al. (2010) determined that the droplet sizes of defatted soy flake samples decreased approximately 10-fold after the ultrasound application. It was revealed that cavitation might explain the breakage of protein aggregates and decline in the droplet size (Arzeni et al., 2012; Yıldız, 2019; Yıldız & Aadil, 2020). Gordan & Pilosof (2010) managed to control particle size via high-intensity ultrasound by merging several treatment periods, temperatures, and ratios of whey protein dispersions. The ultrasound process develops a new surface and reduces the size of aggregates (Yıldız & Feng, 2019). In this case, protein particles decrease due to the cavitation phenomenon, which involves the degradation of protein aggregates and agglomerates. Ultrasonic cavitation is very efficient to break down protein aggregates and obtain smaller particle aggregates via the van der Waals forces (Jambrak et al., 2014).

Table 3. Particle size, EAI, and ESI of WPC samples

Treatments	Particle size (nm)	EAI ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ESI (min)
Control	897.2 $\pm$ 0.3 <sup>a</sup>	56 $\pm$ 1.7 <sup>l</sup>	13.0 <sup>i</sup>
US1	790.3 $\pm$ 0.5 <sup>c</sup>	69 $\pm$ 0.2 <sup>j</sup>	16.0 <sup>h</sup>
US2	726.6 $\pm$ 0.3 <sup>e</sup>	74 $\pm$ 1.3 <sup>i</sup>	18.0 <sup>g</sup>
US3	697.1 $\pm$ 0.2 <sup>f</sup>	96 $\pm$ 2.1 <sup>g</sup>	21.0 <sup>f</sup>
US6	798.6 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>	65 $\pm$ 3.6 <sup>k</sup>	15.0 <sup>h</sup>
US8	745.1 $\pm$ 0.9 <sup>d</sup>	75 $\pm$ 1.5 <sup>i</sup>	18.0 <sup>g</sup>
US10	721.3 $\pm$ 0.1 <sup>e</sup>	88 $\pm$ 0.7 <sup>h</sup>	19.0 <sup>g</sup>
US16	698.6 $\pm$ 0.1 <sup>f</sup>	95 $\pm$ 0.4 <sup>g</sup>	20.0 <sup>f</sup>
US18	644.4 $\pm$ 0.8 <sup>g</sup>	113 $\pm$ 1.3 <sup>f</sup>	23.0 <sup>e</sup>
US110	593.6 $\pm$ 0.4 <sup>j</sup>	144 $\pm$ 1.9 <sup>d</sup>	28.0 <sup>c</sup>
US26	628.7 $\pm$ 0.6 <sup>h</sup>	115 $\pm$ 0.7 <sup>f</sup>	25.0 <sup>d</sup>
US28	615.2 $\pm$ 0.1 <sup>i</sup>	121 $\pm$ 2.2 <sup>e</sup>	26.0 <sup>d</sup>
US210	588.8 $\pm$ 0.5	157 $\pm$ 0.5 <sup>c</sup>	31.0 <sup>b</sup>
US36	593.98 $\pm$ 1.7 <sup>j</sup>	145 $\pm$ 1.1 <sup>d</sup>	28.0 <sup>c</sup>
US38	552.3 $\pm$ 0.8 <sup>k</sup>	168 $\pm$ 0.3 <sup>b</sup>	32.0 <sup>b</sup>
US310	498.6 $\pm$ 0.4 <sup>l</sup>	198 $\pm$ 0.8 <sup>a</sup>	34.0 <sup>a</sup>

<sup>a-l</sup> Mean  $\pm$  standard deviation (n=3) of the feature with the same letter are not significantly different ( $p < 0.05$ )

\*All the statistics were done separately for all and each variable (particle size, EAI, ESI)

### 3.2. Emulsifying properties

Table 3 shows the EAI and ESI of WPC samples treated with US. It was found that the WPC samples treated with US for 30 min at a 100% amplitude had the highest EAI ( $198 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) and ESI (34.0 minutes), while the whey concentrates without US treatment exhibited the lowest EAI ( $56 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) and ESI (13.0 min). Similar progression in the emulsifying properties of proteins with the US process was indicated in the study by Yıldız et al. (2017). It is possible to see an inverse relationship between particle

size and emulsifying properties (Table 3). Basically, the WPC samples with the smallest particle size, namely the WPC samples treated with US for 30 min at a 100% amplitude, also had high ESI and EAI. Some studies have reported that ultrasound treatment improves the foaming capacity, solubility and emulsifying properties of different proteins such as WPI, MPC, soy proteins (Jambrak et al., 2008; Abd El-Salam et al., 2009; Yanjun et al., 2014). In general, the use of ultrasound treatment, especially at higher amplitudes and times, resulted in an improvement of emulsifying properties (ESI and EAI).

#### 4. Conclusion

In comparison with the other US treatments, a significant enhancement in the droplet sizes and emulsifying characteristics of WPC samples was achieved with US310 treatment. In general, US310 is alternative treatment to strengthen the physicochemical characteristics of WPCs, as indicated in the present study, due to its ability to obtain a smaller particle size (498.6 nm) and better emulsifying properties (EAI: 198 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and ESI: 34.0) right after ultrasonication. The results of this specific research showed the potential of US treatment as an effective method for protein modification. In future studies, the interfacial properties of whey protein sources (isolate, concentrate, powder) can be explored and more detailed analyses can be conducted.

#### References

- Abd El-Salam, M. H., El-Shibiny, S., & Salem, A. (2009). Factors affecting the functional properties of whey protein products: A review. *Food Reviews International*, 25(3), 251-270. doi:10.1080/87559120902956224
- Arzeni, C., Martinez, K., Zema, P., Arias, A., Perez, O. E., & Pilosof, A. M. R. (2012). Comparative study of high intensity ultrasound effects on food proteins functionality. *Journal of Food Engineering*, 108, 463-472. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.08.018
- Gordon, L., & Pilosof, A. M. (2010). Application of high-intensity ultrasounds to control the size of whey proteins particles. *Food Biophysics*, 5(3), 203-210. doi: 10.1007/s11483-010-9161-4
- Jambrak, A. R., Mason, T. M., Lelas, V., Herceg, Z., & Herceg, I. L. (2008). Effect of ultrasound treatment on solubility & foaming properties of whey protein suspensions. *Journal of Food Engineering*, 86, 281–287. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.10.004
- Jambrak, A. R., Mason, T. J., Lelas, V., Paniwnyk, L., & Herceg, Z. (2014). Effect of ultrasound treatment on particle size & molecular weight of whey proteins. *Journal of Food Engineering*, 121, 15-23. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.08.012
- Jiang, S., Yıldız, G., Ding, J., Andrade, J., Rababah, T. M., Almajwalc, A., Abulmeatyc, M. M., & Feng, H. (2019). Pea protein nanoemulsion and nanocomplex as carriers for protection of cholecalciferol (vitamin D3). *Food and Bioprocess Technology*, 12(6), 1031-1040. doi:10.1007/s11947-019-02276-0
- Karki, B., Lamsal, B. P., Jung, S., van Leeuwen, J. H., Pometto III, A. L., Grewell, D., & Khanal, S. K. (2010). Enhancing protein and sugar release from defatted soy flakes using ultrasound technology. *Journal of Food Engineering*, 96(2), 270-278. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.07.023
- Krešić, G., Lelas, V., Jambrak, A. R., Herceg, Z., & Brnčić, S. R. (2008). Influence of novel food processing technologies on the rheological & thermophysical properties of whey proteins. *Journal of Food Engineering*, 87(1), 64–73. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.10.024
- Kumar, R., Chauhan, S. K., Shinde, G., Subramanian, V., & Nadasabapathi, S. (2018). Whey Proteins: A potential ingredient for food industry- A review. *Asian Journal of Dairy and Food Research*, 37, 283-290. doi:10.18805/ajdfr.DR-1389
- Lam, R. (2014). *Tailoring of whey protein isoalte stabilized oil-water interfaces for improved emulsification*. (PhD), Saskatchewan University, Department of Food and Bioproduct Sciences Saskatoon, SK.
- Lee, H., Yildiz, G., Dos Santos, L. C., Jiang, S., Andrade, J. E., Engeseth, N. J., & Feng, H. (2016). Soy protein nano-aggregates with improved functional properties prepared by sequential pH treatment and ultrasonication. *Food Hydrocolloids*, 55, 200-209. doi:10.1016/j.foodhyd.2015.11.022

- Liu, Q., Li, J., Kong, B. H., Li, P. J., & Xia, X. F. (2014). Physicochemical & antioxidant properties of Maillard reaction products formed by heating whey protein isolate & reducing sugars. *International Journal of Dairy Technology*, 67, 220-228. doi:10.1111/1471-0307.12110
- Mason, T. J., Paniwnyk, L., & Lorimer, J. P. (1996). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 253–260. doi:10.1016/S1350-4177(96)00034-X
- Vargas, S. A., Delgado-Macuil, R. J., Ruiz-Espinosa, H., Rojas-López, M., & Amador-Espejo, G. G. (2021). High-intensity ultrasound pretreatment influence on whey protein isolate and its use on complex coacervation with kappa carrageenan: Evaluation of selected functional properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105340. doi:10.1016/j.ultsonch.2020.105340
- Yanjun, S., Jianhang, C., Shuwen, Z., Hongjuan, L., Jing, L., Lu, L., Uluko, H., Yanling, S., Wenming, C., Wupeng, G., & Jiaping, L. (2014). Effect of power ultrasound pre-treatment on the physical and functional properties of reconstituted milk protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, 124, 11-18. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.09.013
- Yıldız, G., Andrade, J., Engeseth, N. E., & Feng, H. (2017). Functionalizing soy protein nano-aggregates with pH-shifting & mano-thermo-sonication. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 836-846. doi:10.1016/j.jcis.2017.06.088
- Yıldız, G. (2018). Physicochemical properties of soy protein concentrate treated with ultrasound at various amplitudes. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 8(4), 133-139. doi:10.21597/jist.436852
- Yıldız, G. (2019). Application of ultrasound & high pressure homogenization against high temperature-short time in peach juice. *Journal of Food Process Engineering*, 42(3), e12997. doi:10.1111/jfpe.12997
- Yıldız, G., & Feng, H. (2019). Sonication of cherry juice: comparison of different sonication times on color, antioxidant activity, total phenolic and ascorbic acid content. *Latin American Applied Research-An International Journal*, 49(4), 255-260.
- Yıldız, G., & Aadil, R. M. (2020). Comparison of high temperature-short time & sonication on selected parameters of strawberry juice during room temperature storage. *Journal of Food Science and Technology*, 57(4), 1462-1468. doi:10.1007/s13197-019-04181-y



Research Article

**Numerical Solutions of the Singularly Perturbed Semilinear Delay Differential Equations**

**Hakkı DURU<sup>1</sup>, Bahar GÜRBÜZ<sup>\*2</sup>**

<sup>1</sup>Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Science, Department of Mathematics 65080, Van, Turkey

<sup>2</sup> Van Yuzuncu Yil University, Institute of Science, Mathematics Department 65080, Van, Turkey

Hakkı DURU, ORCID No:0000-0002-3179-3758, Bahar GÜRBÜZ, ORCID No: 0000-0002-2851-173X

\*Corresponding author e-mail: grzbahar@gmail.com

**Article Info**

Received: 10.03.2022

Accepted: 30.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1085501

**Keywords**

Bakhvalov mesh,  
Difference scheme,  
Singular perturbation,  
Uniform convergence

**Abstract:** In this study, the numerical solution of the singularly perturbed semilinear differential equations with constant delay is investigated by the method of integral identities with use of linear basis functions and interpolating quadrature formulas. The finite difference scheme is established on Boglaev-Bakhvalov type mesh. The error approximations are obtained in the discrete maximum norm. A numerical example is solved to clarify the theoretical analysis.

**Singüler Pertürbe Özellikli Yarılneer Gecikmeli Diferansiyel Denklemlerin Nümerik Çözümleri**

**Makale Bilgileri**

Geliş: 10.03.2022

Kabul: 30.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1085501

**Anahtar Kelimeler**

Bakhvalov şebeke,  
Düzgün yakınsaklık,  
Fark şeması,  
Singüler pertürbasyon

**Öz:** Bu çalışmada sabit gecikme içeren singüler pertürbe özellikli yarılneer diferansiyel denklemlerin nümerik çözümleri araştırılmıştır. Lineer baz fonksiyonları ve interpolasyon kuadratür kurallarını kullanarak Boglaev-Bakhvalov tipli şebeke üzerinde sonlu fark şeması kurulmuştur. Ayrık maksimum normda hata yaklaşımları elde edilmiştir. Teorik analizi doğrulamak için bir nümerik örnek çözülmüştür.

**1. Introduction**

Singular perturbation problems occur in applied mathematics and different branches of science. Their modellings are found in fluid flow, electrical networks, chemical reactions, control theory and liquid material process (Miller et al., 1996; Ross et al., 1996; Farrell et al., 2000).

In this paper, we consider the following singularly perturbed delay differential equation

$$\varepsilon u''(t) + a(t)u'(t) + f(t, u(t), u(t - r)) = 0, \quad t \in I = (0, T], \quad (1)$$

$$u(t) = \psi(t), \quad t \in I_0 = (-r, 0], \quad (2)$$

$$w(0) = \frac{A}{\varepsilon}. \quad (3)$$

Here,  $0 < \varepsilon \leq 1$  is a perturbation parameter,  $r$  is a delay parameter,  $a(t) \geq \alpha > 0$ ,  $f(t)$  and  $\psi(t)$  are sufficiently smooth functions. Also,  $I = (0, T] = \cup_{p=1}^m I_p$ ,  $I_p = \{t: r_{p-1} < t \leq r_p\}$ ,  $1 \leq p \leq m$ ,  $r_s = sr$ ,  $0 \leq s \leq m$ ,  $I_0 = (-r, 0]$  and

$$\left| \frac{\partial f}{\partial u} \right| \leq b^* \text{ ve } \left| \frac{\partial f}{\partial v} \right| \leq c^*. \quad (4)$$

In the literature, singularly perturbed problems have been investigated for many years. In 2003, Amiraliyev and Duru proposed an exponentially fitted difference scheme on uniform mesh for periodic type problem. Cakir & Amiraliyev (2005) considered singularly perturbed boundary value problem with nonlocal boundary condition. First-order accurate difference scheme have been investigated on Shishkin mesh for parametrized problem by (Amiraliyev & Duru, 2005). In 2010, Amiraliyev & Cimen (2010) constructed second-order finite difference scheme for singularly perturbed delay convection-diffusion problem. Except for these studies, many different finite difference schemes have been suggested in the last few years. Nonlinear type singularly perturbed reaction-diffusion problems have been discretized in (Duru & Güneş, 2019; Duru & Gunes, 2020). For semilinear singularly perturbed delay differential equations on piecewise-uniform mesh, a finite difference approach have been used (Erdogan et al., 2020). Also, it can refer to in a series of papers (Amiraliyeva et al., 2010; Erdogan & Amiraliyev, 2012; Kumar, 2014; Gunes et al., 2020; Zheng & Ye, 2020).

The numerical analysis of singular perturbation problems has always been far from trivial because of the layer behavior of the solution. These problems involve the boundary layers in which the solution changes rapidly as  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Thus, the classical numerical schemes do not produce stable results. For more details about singularly perturbed differential equations, it can be seen in (Doolan et al., 1980; Miller et al., 1996; Roos et al., 1996; Farrell et al., 2000).

The main purpose of this paper is to present reliable numerical method for solving singularly perturbed semilinear initial-value problems including delay argument.

The outline of this work is as follows: The asymptotic estimations of the solution of the problem (1)-(3) are considered in Section 2. In Section 3, using the linear basis functions, a finite difference scheme is constructed. The error bounds are analyzed in Section 4. In Section 5, the theory is tested on a numerical example. In Section 6, paper ends with "Discussion and Conclusion".

## 2. Analysis of the Continuous Problem

In this section, we give the some analytical properties of the problem (1)-(3). Furthermore, generation of the numerical method is presented and error analysis is discussed.

### 2.1. Asymptotic estimates

We can rewrite the equation (1) as follows

$$\varepsilon u''(t) + a(t)u' + b(t)u(t) + c(t)u(t - r) = -f(t, 0, 0), \quad t \in I. \quad (5)$$

where

$$b(t) = \frac{\partial f}{\partial u}(t, \tilde{u}, \tilde{v}), \quad c(t) = \frac{\partial f}{\partial v}(t, \tilde{u}, \tilde{v}),$$

$$f(t, u, v) = f(t, 0, 0) + \frac{\partial f(t, \tilde{u}, \tilde{v})}{\partial u} u + \frac{\partial f(t, \tilde{u}, \tilde{v})}{\partial v} v,$$



$$\tilde{u} = \gamma u, \tilde{v} = \gamma u(t - r), (0 < \gamma < 1).$$

Therefore, it can be written that

$$Lu := \varepsilon u''(t) + a(t)u'(t) = F(t), \tag{6}$$

where

$$F(t) = -f(t, 0, 0) - b(t)u(t) - c(t)u(t - r).$$

**Lemma 1.**  $a, b, c, f \in C^1(\bar{I}), \varphi \in C^1(\bar{I}_0)$  the solution  $u$  of the problem (1)-(3) holds that

$$\|u(t)\|_{(0, I)} \leq C, \tag{7}$$

$$|u'(t)| \leq C \left\{ 1 + \frac{1}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\alpha t}{\varepsilon}\right) \right\}, t \in I, \tag{8}$$

$$|u''(t)| \leq C \left\{ 1 + \frac{(t-r_{p-1})^{p-1}}{\varepsilon^2} \exp\left(-\frac{\alpha(t-r_{p-1})}{\varepsilon}\right) \right\}, t \in I_p, p = 1, 2, \tag{9}$$

$$|u''(t)| \leq C, t \in I_p, 3 \leq p \leq m. \tag{10}$$

**Proof.** Firstly, from the equation (6), we obtain

$$u'(t) = u'(0) \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_0^t a(s) ds\right) + \frac{1}{\varepsilon} \int_0^t F(\tau) \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_\tau^t a(s) ds\right) d\tau \tag{11}$$

Integrating the equation (11) from 0 to  $t$ , we have

$$u(t) = u(0) + A\varepsilon^{-1} \int_0^t \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_0^s a(\tau) d\tau\right) ds + \frac{1}{\varepsilon} \int_0^t ds \int_0^s F(\tau) \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_\tau^s a(\zeta) d\zeta\right) d\tau.$$

From here, it is found that

$$|u(t)| \leq |u(0)| + \left| A\varepsilon^{-1} \int_0^t \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_0^s a(\tau) d\tau\right) ds \right| + \frac{1}{\varepsilon} \left| \int_0^t d\tau F(\tau) \int_\tau^t \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_\tau^s a(\zeta) d\zeta\right) ds \right|.$$

Thus,

$$|u(t)| \leq |u(0)| + \alpha^{-1}(|A| + \|f\|_1) + \alpha^{-1} \int_0^t (\|b\|_\infty |u(\tau)| + \|c\|_\infty |u(\tau - r)|) d\tau.$$

From here, we arrive at the proof of the relation (7).

Rewriting  $u'(t) = w(t)$  in the equation (11) and integrating on the interval  $[0, t]$ , we get

$$\begin{aligned} |w(t)| &\leq |w(0)| \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_0^t a(s) ds\right) + \frac{1}{\varepsilon} \int_0^t |F(\tau)| \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int_\tau^t a(s) ds\right) d\tau \\ &\leq C \left\{ |A| \varepsilon^{-1} \exp\left(-\frac{\alpha t}{\varepsilon}\right) + \alpha^{-1} \left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{\varepsilon}\right)\right) \right\}, \end{aligned}$$

which immediately leads to the relation (8). Thus, the proof of the lemma is completed.

### 3. The Difference Scheme

Let  $\varpi_{N_0}$  be a non-uniform mesh on the interval  $[0, T]$ :

$$\varpi_{N_0} = \{0 = t_0 < t_1 < \dots < t_{N_0} = T; h_i = t_i - t_{i-1}\},$$

$$\omega_{N,p} = \{t_i: (p-1)N + 1 \leq i \leq pN\}, 1 \leq p \leq m,$$

$$\omega_{N_0} = \bigcup_{p=1}^m \omega_{N,p}.$$

Here,  $t_i$  are node points,  $h_i$  is the mesh stepsize and  $N_0 = mN$ . While establishing the difference scheme, we use the following difference rules (Samarskii, 2001):

$$w_{\bar{t},i} = \frac{w_i - w_{i-1}}{h_i}, w_{t,i} = \frac{w_{i+1} - w_i}{h_{i+1}}, w_{t,i} = w_{\bar{t},i+1},$$

$$w_0 = \frac{w_{\bar{t},i} + w_{t,i}}{2}, w_{\bar{t}\bar{t},i} = \frac{w_{t,i} - w_{\bar{t},i}}{\bar{h}_i}, w_{\bar{t},i} = \frac{w_{i+1} - w_i}{\bar{h}_i},$$

where  $\bar{h}_i = \frac{1}{2}(h_i + h_{i+1})$  and the mesh function  $w: \varpi_{N_0} \rightarrow \mathbb{R}$ . Moreover, the discrete maximum norm is denoted by

$$\|w\|_{\infty, N,p} = \|w\|_{\infty, \omega_{N,p}} := \max_{1 \leq i \leq N} |w_i|.$$

To establish the difference scheme for the equation (1), we use

$$\bar{h}_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} Lu(t) \varphi_i(t) dt = 0, \quad 1 \leq i \leq N_0 - 1, \tag{12}$$

where the linear basis function

$$\varphi_i(t) = \begin{cases} \varphi_i^{(1)}(t) \equiv \frac{t - t_{i-1}}{h_i}, & t_{i-1} < t < t_i \\ \varphi_i^{(2)}(t) \equiv \frac{t_{i+1} - t}{h_{i+1}}, & t_i < t < t_{i+1} \\ 0, & t \notin (t_{i-1}, t_{i+1}). \end{cases}$$

Also,  $\bar{h}_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} \varphi_i(t) dt = 1$ . Using the partial integration for the first term of (12), we find

$$\begin{aligned} \varepsilon \bar{h}_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} u'' \varphi(t) dt &= \varepsilon \bar{h}_i^{-1} u'(t) \varphi(t) \Big|_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} - \varepsilon \bar{h}_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} u' \varphi'(t) dt \\ &= -\varepsilon \bar{h}_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_i} u' \varphi^{(1)'}(t) dt - \varepsilon \bar{h}_i^{-1} \int_{t_i}^{t_{i+1}} u' \varphi^{(2)'}(t) dt. \end{aligned}$$

After, applying the interpolating quadrature rules in (Amiraliyev & Mamedov, 1995), it is obtained that

$$\begin{aligned}
 &= -\varepsilon \hbar_i^{-1} u_{\bar{t},i} \int_{t_{i-1}}^{t_i} \varphi^{(1)'}(t) dt + \varepsilon \hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt \varphi_i^{(1)''}(t) \int_{t_i}^{t_i} u''(\xi) K(\xi) d\xi \\
 &\quad - \varepsilon \hbar_i^{-1} u_{t,i} \int_{t_i}^{t_{i+1}} \varphi_i^{(2)'}(t) dt + \varepsilon \hbar_i^{-1} \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt \varphi_i^{(2)''}(t) \int_{t_i}^{t_{i+1}} u''(\xi) K(\xi) d\xi \\
 &= \varepsilon \hbar_i^{-1} [u_{t,i} - u_{\bar{t},i}] = \varepsilon u_{\bar{t}\hat{t},i}.
 \end{aligned} \tag{13}$$

For the term  $\hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} a(t) u' \varphi_i(t) dt$ , again using the interpolating quadrature rules, we have

$$\begin{aligned}
 &\hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} a(t_i) u'(t) \varphi_i(t) dt + \hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [a(t) - a(t_i)] u'(t) \varphi_i(t) dt \\
 &= \hbar_i^{-1} a_i \left[ u_{\bar{t},i} \int_{t_{i-1}}^{t_i} \varphi_i^{(1)} dt + u_{t,i} \int_{t_i}^{t_{i+1}} \varphi_i^{(2)} dt \right] + R_{a,i} + R_1.
 \end{aligned}$$

here

$$R_{a,i} = \hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [a(t) - a(t_i)] u' \varphi_i(t) dt$$

and

$$\begin{aligned}
 R_1 &= \hbar_i^{-1} a_i \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt \varphi_i^{(1)'}(t) \int_{t_{i-1}}^{t_i} u'(\xi) K_0(t, \xi) d\xi \\
 &+ \hbar_i^{-1} a_i \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt \varphi_i^{(2)'}(t) \int_{t_i}^{t_{i+1}} u'(\xi) K_0(t, \xi) d\xi.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Then, taking into account

$$\begin{aligned}
 \int_{t_{i-1}}^{t_i} \frac{t - t_{i-1}}{h_i} dt &= \frac{(t - t_{i-1})^2}{2h_i} \Big|_{t_{i-1}}^{t_i} = \frac{h_i}{2}, \\
 \int_{t_i}^{t_{i+1}} \frac{t_{i+1} - t}{h_{i+1}} dt &= -\frac{(t_{i+1} - t)^2}{2h_{i+1}} \Big|_{t_i}^{t_{i+1}} = \frac{h_{i+1}}{2}
 \end{aligned}$$

and

$$\hbar_i = \frac{1}{2} (h_i + h_{i+1}) = \frac{t_{i+1} - t_{i-1}}{2},$$

we obtain that

$$\begin{aligned} \hbar_i^{-1} a_i \left( u_{\bar{t},i} \int_{t_{i-1}}^{t_i} \varphi_i^{(1)} dt + u_{t,i} \int_{t_i}^{t_{i+1}} \varphi_i^{(2)} dt \right) &= \hbar_i^{-1} a_i \left( \frac{u_i - u_{i-1}}{2} + \frac{u_{i+1} - u_i}{2} \right) \\ &= a_i \left( \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{h_{i+1} + h_i} \right) = a_i \left( \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \right) \\ &= a_i u_0 + R_{a,i} + R_1. \end{aligned} \tag{15}$$

For the term  $\hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} f(t, u, u(t-r)) \varphi_i dt$ , it is written that

$$\begin{aligned} \hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} f(t, u, u(t-r)) \varphi_i dt &= \hbar_i^{-1} \left\{ \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [f(t, u(t), u(t-r)) - f(t_i, u(t), u(t-r))] \varphi_i dt \right. \\ &+ \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [f(t_i, u(t), u(t-r)) - f(t_i, u_i, u(t-r))] \varphi_i dt \\ &+ \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [f(t_i, u_i, u(t-r)) - f(t_i, u_i, u(t_i-r))] \varphi_i dt \\ &\left. + \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} f(t_i, u_i, u(t_i-r)) \varphi_i dt \right\} \\ &= f(t_i, u_i, u(t_{i-M_0})) + R_{f,i}. \end{aligned} \tag{16}$$

Taking  $h = \frac{T}{N_0}$  and  $M_0 = r \frac{N_0}{T}$ , we get

$$t_i - r = ih - hM_0 = (i - M_0)h = t_{i-M_0}.$$

Moreover, it is found that

$$\begin{aligned} R_{f,i} &= \hbar_i^{-1} \left\{ \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [f(t, u(t), u(t-r)) - f(t_i, u(t), u(t-r))] \varphi_i dt \right. \\ &+ \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [f(t_i, u(t), u(t-r)) - f(t_i, u_i, u(t-r))] \varphi_i dt \\ &\left. + \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [f(t_i, u_i, u(t-r)) - f(t_i, u_i, u(t_i-r))] \varphi_i dt \right\}. \end{aligned} \tag{17}$$

For the condition  $u'(0) = \frac{A}{\varepsilon}$ , we consider that

$$\int_{t_0}^{t_1} [Lu + f(t, u, u(t-r))] \varphi_0(t) dt = 0.$$

Here the function  $\varphi_0(x)$  is as follows:

$$\varphi_0(t) \equiv \frac{t_1 - t}{h_1}, t_0 < t < t_1.$$

From here, we get

$$\int_{t_0}^{t_1} [Lu + f(t, u, u(t - r))] \varphi_0(t) dt = -A + \varepsilon u_{t,0} + r^{(0)} = 0$$

and

$$u_{t,0} = \frac{A}{\varepsilon} - \frac{r^{(0)}}{\varepsilon}, \tag{18}$$

where

$$r^{(0)} = \int_{t_0}^{t_1} [a(t)u'(t) + f(t, u, u(t - r))] \varphi_0(t) dt.$$

Combining (13), (15), (16) and (18), we obtain the following problem

$$\varepsilon u_{\bar{t}\bar{t},i} + a_i u_{t,i} + f(t_i, u_i, u_{i-M_0}) + R_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_0 - 1, \tag{19}$$

$$u(t_i) = \psi(t_i), \quad -M_0 \leq i \leq 0, \tag{20}$$

$$u_{t,0} = \frac{A}{\varepsilon} - \frac{r^{(0)}}{\varepsilon}, \tag{21}$$

where

$$R_i = R_{a,i} + R_1 + R_{f,i}. \tag{22}$$

By neglecting the remainder term  $R_i$ , the following difference scheme is presented for the approximate solution:

$$\varepsilon y_{\bar{t}\bar{t},i} + a_i y_{t,i} + f(t_i, y_i, y_{i-M_0}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_0 - 1, \tag{23}$$

$$y(t) = \psi(t), \quad -M_0 \leq i \leq 0, \tag{24}$$

$$y_{t,0} = \frac{A}{\varepsilon}. \tag{25}$$

### 3.1. Bakhvalov mesh

Let  $\varpi_{N,1} = \{0 = t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_{N-1} < t_N = r\}$  be a non-uniform mesh. The transition points is taken as

$$\sigma = \min \left\{ \frac{r}{2}, \alpha^{-1} \varepsilon \ln \varepsilon \right\}$$

We divide into the interval  $I_1 = [0, r]$  subintervals of  $[0, \sigma]$  and  $[\sigma, r]$ . The corresponding  $t_i$  nodes are as follow:

$$t_i = \begin{cases} -\alpha^{-1} \varepsilon \ln \left( 1 - (1 - \varepsilon) \frac{2i}{N} \right), & i = 0, 1, \dots, \frac{N}{2}, t_i \in [0, \sigma], \text{ if } \sigma < \frac{r}{2}; \\ -\alpha^{-1} \varepsilon \ln \left( 1 - \left( 1 - e^{\frac{\alpha r}{2\varepsilon}} \right) \frac{2i}{N} \right), & i = 0, 1, \dots, \frac{N}{2}, t_i \in [0, \sigma], \text{ if } \sigma = \frac{r}{2}; \\ \sigma + \left( i - \frac{N}{2} \right) h^{(1)}, & i = \frac{N}{2} + 1, \dots, N, t_i \in [\sigma, r], \text{ if } h^{(1)} = \frac{2(r - \sigma)}{N}; \end{cases}$$

It can be determined by similarly on the other  $I_p$  intervals (Boglaev, 1984).

#### 4. Error Analysis

Let  $u$  be the solution of the problem (19)-(21) and  $y$  be the solution of the problem (23)-(25). The error function  $z_i = y_i - u_i$  satisfies the following discrete problem:

$$\varepsilon z_{\bar{t},i} + a_i z_{0,t,i} + f(t_i, y_i, y_{i-M_0}) - f(t_i, u_i, u_{i-M_0}) = R_i, \quad i = 1, 2, \dots, N_0 - 1, \tag{26}$$

$$z(t_i) = 0, \quad -M_0 \leq i \leq 0, \tag{27}$$

$$z_{t,0} = \frac{1}{\varepsilon} r^{(0)}. \tag{28}$$

**Lemma 2.** For the error function  $z$ , the following relation is held:

$$\|z\|_{\infty, N, p} \leq \gamma |r^{(0)}| + C \sum_{k=1}^p \|R\|_{\infty, \omega_{N,k}}, \quad 1 \leq p \leq m.$$

**Proof.** Rewriting  $z_{t,i} = v_i$ , we obtain that

$$\varepsilon h_i^{-1} (v_i + v_{i-1}) + \frac{a_i}{2} (v_i + v_{i-1}) = F_i,$$

where

$$F_i = R_i - f(t_i, y_i, y_{i-M_0}) + f(t_i, u_i, u_{i-M_0}).$$

From here, we can write that

$$\varepsilon h_i^{-1} (v_i - v_{i-1}) + \frac{a_i}{2} (v_i + v_{i-1}) = F_i,$$

$$\left( \varepsilon h_i^{-1} + \frac{a_i}{2} \right) v_i = \left( \varepsilon h_i^{-1} - \frac{a_i}{2} \right) v_{i-1} + F_i,$$

$$v_i = \frac{\left( \varepsilon h_i^{-1} - \frac{a_i}{2} \right)}{\left( \varepsilon h_i^{-1} + \frac{a_i}{2} \right)} v_{i-1} + \frac{F_i}{\left( \varepsilon h_i^{-1} + \frac{a_i}{2} \right)}.$$

Therefore, we get

$$v_i = v_0 Q_i + \sum_{k=1}^i \frac{F_k}{\varepsilon h_k^{-1} + \frac{a_k}{2}} Q_{i-k}, \tag{29}$$

here

$$Q_{i-k} = \begin{cases} 1, & k = i, \\ \prod_{j=k+1}^i \left( \frac{\varepsilon h_k^{-1} - \frac{a_j}{2}}{\varepsilon h_k^{-1} + \frac{a_j}{2}} \right), & 0 \leq k \leq i - 1 \end{cases}$$

For  $h = \max_{0 \leq i \leq N} h_i$ , we have

$$z_p = h \sum_{i=0}^{p-1} v_i = h \sum_{i=1}^p v_{i-1}.$$

Substituting this relation in the equation (29), it is found that

$$|z_p| \leq 4\alpha^{-1} \left( \varepsilon |z_{t,0}| + h \sum_{i=1}^{p-1} (|R_i| + b^* |z_i| + c^* |z_{i-M_0}|) \right), 1 \leq p \leq N_0 - 1,$$

where

$$h \sum_{i=1}^p |z_{i-M_0}| = h \sum_{j=1-M_0}^{p-M_0} |z_j| \leq h \sum_{j=1-M_0}^0 |z_j| + h \sum_{j=1}^{p-1} |z_j| + \|\psi\|_{L_1(\omega_{N,0})} + h \sum_{j=1}^{p-1} |z_j|.$$

Thus, we obtain

$$|z_p| \leq C \left( |r^{(0)}| + \|\psi\|_1 + \sum_{j=1}^p (|R_j| + b^* |z_j| + c^* |z_{j-1}|) \right), \tag{30}$$

which shows the proof of the lemma.

**Lemma 3.** For the remainder term  $R_i$ , it can be written the following estimate:

$$\|R\|_{\infty, \omega_{N,p}} \leq CN^{-1}, \quad 1 \leq p \leq m$$

and

$$|r^{(0)}| \leq CN^{-1}.$$

**Proof.** Combining all the remainder terms, we can write that

$$\begin{aligned} |R_i| &\leq \tilde{h}_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} |(a(t) - a(t_i))| |u'(t)| \varphi_i(t) dt \\ &+ \tilde{h}_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} (t - t_i) \left\{ \left| \frac{\partial}{\partial t} f(t, u(t), u(t-r)) \right| \right. \\ &\quad \left. + \left| \frac{\partial}{\partial u} f(t, u(t), u(t-r)) \right| |u'(t)| \right\} dt \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left| \frac{\partial}{\partial v} f(t, u(t), u(t-r)) \right| |u'(t-r)| \} \varphi_i(t) dt \\
 & + \hbar_i^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt \varphi_i^{(1)'}(t) \int_{t_{i-1}}^{t_i} |u'(\xi)| K_0(t, \xi) d\xi \\
 & + \hbar_i^{-1} \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt \varphi_i^{(2)'}(t) \int_{t_i}^{t_{i+1}} |u'(\xi)| K_0(t, \xi) d\xi, \quad 1 \leq i \leq N_0,
 \end{aligned}$$

since partial derivatives are bounded and using the estimate (8), we get

$$\begin{aligned}
 |R_i| & \leq C \left\{ \hbar_i + \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} [|u'(t)| + |u'(t-r)|] dt \right\} \\
 & \leq C \left\{ \hbar_i + \frac{1}{\varepsilon} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} e^{-\frac{\alpha t}{\varepsilon}} dt \right\}, \quad 1 \leq i \leq N_0.
 \end{aligned}$$

At the each submesh  $\omega_{N,p}$ , we estimate the truncation error  $R$  as follows. We consider first the case  $\sigma_p = r_{p-1} + r/2$  and so  $r/2 \leq \alpha^{-1} \varepsilon \ln \varepsilon$ , as on the interval  $I_p$ . Thus, we find that

$$h_i = \begin{cases} h_p^{(1)} = 2(\sigma_p - r_{p-1})N^{-1}, & (p-1)N \leq i \leq (p-1/2)N \\ h_p^{(2)} = 2(r_p - \sigma_p)N^{-1}, & (p-1/2)N + 1 \leq i \leq pN. \end{cases}$$

For the  $h_p^{(1)} = h_p^{(2)}$ , if  $\sigma_p < \frac{r}{N}$

$$h_p^{(1)} = -\alpha^{-1} \varepsilon \ln \left( 1 - (1-\varepsilon) \frac{2i}{N} \right) + \alpha^{-1} \varepsilon \ln \left( 1 - (1-\varepsilon) \frac{2(i-1)}{N} \right)$$

is obtained. Applying the mean value theorem according to  $i$ , we have

$$h_p^{(1)} = \alpha^{-1} \varepsilon \frac{-(1-\varepsilon)2N^{-1}}{1 - (1-\varepsilon)2i_*N^{-1}} (1-\varepsilon)2N^{-1} \leq 2\alpha^{-1}(1-\varepsilon)N^{-1}.$$

From here, it is written that  $|h_p^{(1)}| \leq CN^{-1}$ . Also, if  $\sigma_p = \frac{r}{N}$ , since  $e^{-\frac{\alpha t_i}{\varepsilon}} - e^{-\frac{\alpha t_{i-1}}{\varepsilon}} \leq 2(1-\varepsilon)N^{-1} \leq CN^{-1}$ , we get

$$\begin{aligned}
 h_i & = -\alpha^{-1} \varepsilon \ln \left( 1 - \left( 1 - e^{-\frac{\alpha r}{\varepsilon}} \right) 2iN^{-1} \right) \\
 & \quad + \alpha^{-1} \varepsilon \ln \left( 1 - \left( 1 - e^{-\frac{\alpha r}{2\varepsilon}} \right) \frac{2(i-1)}{N} \right)
 \end{aligned}$$

and

$$h_i = \alpha^{-1} \varepsilon \frac{-(1 - (1 - e^{-\frac{\alpha r}{\varepsilon}})2N^{-1})}{1 - (1 - (1 - e^{-\frac{\alpha r}{\varepsilon}})2i_*N^{-1})} (1 - e^{-\frac{\alpha r}{\varepsilon}})2N^{-1} \leq 2\alpha^{-1}(1 - e^{-\frac{\alpha r}{\varepsilon}})2N^{-1} \leq CN^{-1}.$$



Here  $e^{-\frac{\alpha t_i}{\varepsilon}} - e^{-\frac{\alpha t_{i-1}}{\varepsilon}} \leq 2(1 - e^{-\frac{\alpha r}{2\varepsilon}})N^{-1} \leq CN^{-1}$ . For the interval  $[\sigma_p, r_p]$ , it is found that  $h_p^{(2)} = \frac{2(r_p - \sigma_p)}{N} = \frac{2(r_p - \alpha^{-1}\varepsilon \ln \varepsilon)}{N} \leq CN^{-1}$ . Substituting these results in term  $R_i$ , we obtain

$$h_i^{-1} \varepsilon^{-1} \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} e^{-\frac{\alpha t}{\varepsilon}} dt \leq \varepsilon^{-1} h_p \leq \varepsilon^{-1} \frac{2\alpha^{-1}\varepsilon r}{r N} = 2\alpha^{-1}(1 - \varepsilon)N^{-1} \leq CN^{-1},$$

$$|R_i| \leq CN^{-1}, (p - 1)N \leq i \leq pN, 1 \leq p \leq m - 1.$$

$$|R_i| \leq C(1 + \varepsilon^{-1})h_p^{(1)} = C(2(1 + \varepsilon^{-1}))\frac{\alpha^{-1}}{N}, \quad (p - 1)N \leq i \leq (p - 1/2)N,$$

$$1 \leq p \leq m - 1.$$

$$|R_i| \leq CN^{-1}, (p - 1)N \leq i \leq (p - 1/2)N, 1 \leq p \leq m - 1.$$

$$|R_i| \leq C \left\{ h_p^{(2)} + \alpha^{-1} \left( e^{-\frac{\alpha(t_{i-1})}{\varepsilon}} - e^{-\frac{\alpha(t_i)}{\varepsilon}} \right) \right\}$$

$$|R_i| \leq CN^{-1}.$$

Similarly, for the remainder term  $r^{(0)}$ , we have  $|r^{(0)}| \leq CN^{-1}$ .

**Theorem 1.** Let  $u$  be the solution of the problem (19)-(21) and  $y$  be the solution of the problem (23)-(25). Then the following estimate is satisfied:

$$|y_i - u_i| \leq CN^{-1}, \quad 0 \leq i \leq N_0.$$

### 5. Numerical Results

In this section, the presented method is tested on a numerical example and the obtained results will be discussed. For this, we consider the following problem:

$$\varepsilon u''(t) + u'(t) + u(t - 1) = 1, \quad t \in (0, \infty)$$

$$u(t) = \psi(t) = 1 + t, \quad -1 \leq t \leq 0.$$

$$u'(t) = -\frac{1}{\varepsilon}.$$

The exact solution of this problems is as follow:

$$u(t) = \begin{cases} e^{-t/\varepsilon}, & t \in [0,1] \\ -1 - 2\varepsilon + t + e^{-t/\varepsilon} + (-1 + 2\varepsilon + t)e^{-(t-1)/\varepsilon}, & t \in (1,2]. \end{cases}$$

Now, the difference scheme is written as the form

$$B_i y_{i-1}^{(k)} - C_i y_i^{(k)} + A_i y_{i+1}^{(k)} = -F_i \tag{31}$$

Using the quasilinearization technique, we can write

$$f(t_i, y_i, y_{i-N}) = f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)}) + \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial u} (y_i^{(k)} - y_i^{(k-1)}) + \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial v} (y_{i-M_0}^{(k)} - y_{i-M_0}^{(k-1)}).$$

Thus, we obtain

$$\begin{aligned} \varepsilon \hbar_i^{-1} \left( \frac{y_{i+1}^{(k)} - y_i^{(k)}}{h_{i+1}} - \frac{y_i^{(k)} - y_{i-1}^{(k)}}{h_i} \right) + a_i \left( \frac{y_{i+1}^{(k)} - y_{i-1}^{(k)}}{2\hbar_i} \right) + \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial u} y_i^{(k)} \\ = \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial u} y_i^{(k-1)} + \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial v} (y_{i-M_0}^{(k-1)} - y_{i-M_0}^{(k)}) \\ - f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)}). \end{aligned}$$

Here the coefficients of the equation (31) are as follow:

$$\begin{aligned} A_i &= \varepsilon \hbar_i^{-1} h_{i+1}^{-1} + \frac{a_i}{2\hbar_i}, \\ B_i &= \varepsilon \hbar_i^{-1} h_i^{-1} - \frac{a_i}{2\hbar_i}, \\ C_i &= \varepsilon \hbar_i^{-1} (h_{i+1}^{-1} + h_i^{-1}) + \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial u}, \\ F_i &= f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)}) - \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial u} y_i^{(k-1)} \\ &\quad + \frac{\partial f(t_i, y_i^{(k-1)}, y_{i-M_0}^{(k-1)})}{\partial v} (y_{i-M_0}^{(k)} - y_{i-M_0}^{(k-1)}). \end{aligned}$$

Then, we consider the following iteration:

$$\begin{aligned} A_i y_{i-1}^{(k)} - C_i y_i^{(k)} + B_i y_{i+1}^{(k)} &= -F, i = 1, \dots, N-1; k = 0, 1, \dots \\ y_i^{(0)} &= 0, \\ y_{i-M_0} &= 1 + t_{i-M_0}, \\ y_1 &= \psi(0) + h_1 A/\varepsilon. \end{aligned}$$

Also, for the elimination method in (Samarskii, 2001), we have

$$\begin{aligned} \alpha_{i+1} &= \frac{B_i}{C_i - A_i a_i}, \alpha_1 = -1, i = 2, 3, \dots, N, \\ \beta_{i+1} &= \frac{A_i \beta_i + F_i}{C_i - A_i a_i}, \beta_1 = -h_1 A/\varepsilon, i = 2, 3, \dots, N, \end{aligned}$$

$$y_i^{(k)} = \alpha_{i+1}y_{i+1}^{(k)} + \beta_{i+1}, i = N - 1, N - 2, \dots, 1,$$

Also, the maximum errors are denoted by

$$e^N = \max|y_i^N - y_i^{2N}|,$$

and the convergence rates are calculated as

$$p = \frac{\ln(e^N / e^{2N})}{\ln 2}.$$

According to these, the computed results are presented in Table 1.

Table 1. Exact errors and order of convergence on Bakhvalov mesh

$\varepsilon$	N=64	N=128	N=256	N=512
$2^{-1}$	$e^N=0.01349102$	$e^N=0.00823915$	$e^N=0.00450459$	$e^N=0.00235012$
	$e^{2N}=0.00823915$	$e^{2N}=0.00450459$	$e^{2N}=0.00235012$	$e^{2N}=0.00119972$
	p=0.71143235	p=0.87109910	p=0.93865950	p=0.97003589
$2^{-2}$	$e^N=0.01410116$	$e^N=0.00716200$	$e^N=0.00358096$	$e^N=0.00178774$
	$e^{2N}=0.00716200$	$e^{2N}=0.00358096$	$e^{2N}=0.00178738$	$e^{2N}=0.00089275$
	p=0.97737798	p=1.00001598	p=1.00250216	p=1.00180251
$2^{-3}$	$e^N=0.00773744$	$e^N=0.00233993$	$e^N=0.00105512$	$e^N=0.00050239$
	$e^{2N}=0.00233993$	$e^{2N}=0.00105512$	$e^{2N}=0.00050214$	$e^{2N}=0.00024490$
	p=1.72539127	p=1.14905641	p=1.07123342	p=1.03659430
$2^{-4}$	$e^N=0.00547751$	$e^N=0.00191764$	$e^N=0.00056959$	$e^N=0.00017400$
	$e^{2N}=0.00191764$	$e^{2N}=0.00056934$	$e^{2N}=0.00017388$	$e^{2N}=0.00005810$
	p=1.51418468	p=1.75196790	p=1.71183973	p=1.58240113
$2^{-5}$	$e^N=0.00589368$	$e^N=0.00937462$	$e^N=0.00280064$	$e^N=0.00135739$
	$e^{2N}=0.00937462$	$e^{2N}=0.00280064$	$e^{2N}=0.00135697$	$e^{2N}=0.00126656$
	p=-0.66959124	p=1.74300168	p=1.04536938	p=0.09992271

In Table 1, exact errors and convergence rates are demonstrated for different values  $\varepsilon$  of and  $N$ . According to the obtained results, the scheme is almost first-order convergent.

## 6. Discussion and Conclusion

In this paper, we presented a finite difference scheme on Boglaev-Bakhvalov type mesh for solving singularly perturbed semilinear delay differential equations. The uniform convergence of the presented scheme was proven in the discrete maximum norm and first-order convergence rate was obtained. A numerical example was solved and the computational results were summarized.

## References

- Amiraliyev, G. M., & Mamedov, Y. D. (1995). Difference schemes on the uniform mesh for singularly perturbed pseudo-parabolic equations. *Turkish Journal of Mathematics*, 19(3), 207-222.
- Amiraliyev, G. M., & Duru, H. (2003). A uniformly convergent difference method for the periodical boundary value problem. *Computers & Mathematics with Applications*, 46(5-6), 695-703.
- Amiraliyev, G. M., & Duru, H. (2005). A note on a parameterized singular perturbation problem. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 182(1), 233-242.
- Amiraliyev, G. M., & Cimen, E. (2010). Numerical method for a singularly perturbed convection–diffusion problem with delay. *Applied Mathematics and Computation*, 216(8), 2351-2359.

- Amiraliyeva, I. G., Erdogan, F., & Amiraliyev, G. M. (2010). A uniform numerical method for dealing with a singularly perturbed delay initial value problem. *Applied Mathematics Letters*, 23(10), 1221-1225.
- Boglaev, I. P. (1984). Approximate solution of a nonlinear boundary value problem with a small parameter for the highest-order differential. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 24(6), 30-35.
- Cakir, M., & Amiraliyev, G. M. (2005). A finite difference method for the singularly perturbed problem with nonlocal boundary condition. *Applied Mathematics and Computation*, 160(2), 539-549.
- Doolan, E. R., Miller J. J. H., & Schilders, W. H. A. (1980). *Uniform Numerical Methods for Problems with Initial and Boundary Layers*. Dublin: Boole Press,.
- Duru, H., & Gunes, B., (2019). Numerical solutions for singularly perturbed nonlinear reaction diffusion problems on the piecewise equidistant mesh. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 12 (1), 425-436.
- Duru, H., & Güneş, B. (2020). The finite difference method on adaptive mesh for singularly perturbed nonlinear 1D reaction diffusion boundary value problems. *Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics*, 19(4).
- Erdogan, F., & Amiraliyev, G. M. (2012). Fitted finite difference method for singularly perturbed delay differential equations. *Numerical Algorithms*, 59(1), 131-145.
- Erdogan, F., Sakar, M. G., & Saldır, O. (2020). A finite difference method on layer-adapted mesh for singularly perturbed delay differential equations. *Applied Mathematics and Nonlinear Sciences*, 5(1), 425-436.
- Farrell, P. A., Hegarty, A. F., Miller, J. J. H., O'Riordan E., & Shishkin, G. I. (2000). *Robust Computational Techniques for Boundary Layers*. New York : Chapman-Hall/CRC.
- Gunes, B., Chianeh, A. B., & Demirbas, M., (2020). Comparison of multiple scales method and finite difference method for solving singularly perturbed convection diffusion problem. *Gumushane University Journal of Science and Technology Institute*, 10(4), 1169-1181.
- Kumar, S. (2014). Layer-adapted methods for semilinear singularly perturbed delay differential problems. *Applied Mathematics and Computation*, 233(1), 214-221.
- Miller, J. J. H., O'Riordan, E., & Shishkin, G. I. (1996). *Fitted Numerical Methods for Singular Perturbation Problems. Error Estimates in the Maximum Norm for Linear Problems in One and Two Dimensions*. Singapore: World Scientific.
- Roos, H. G., Stynes, M., & Tobiska, L. (1996). *Numerical Methods for Singularly Perturbed Differential Equations, Convection-Diffusion and Flow Problems*. Berlin: Springer Verlag.
- Samarski, A. A., (2001). *The Theory of Difference Schemes*. Moscow, Russia: M.V. Lomonosov State University.
- Zheng, Q., & Ye, F., (2020). Numerical solution of semilinear singularly perturbed problems by the principle of equidistribution. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 8(10), 103603.



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Diyarbakır İli Kulp İlçesi Koşullarında İpekböceği Yetiştiriciliği Yapan İşletmelerde Kimi Çevre Faktörlerinin Koza Kalite Özelliklerine Etkisi<sup>#</sup>

Rıdvan YAKIŞAN<sup>\*1</sup>, Ayhan YILMAZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

<sup>2</sup> Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, 56220, Siirt, Türkiye

Rıdvan YAKIŞAN, ORCID No:0000-0001-9981-0289, Ayhan YILMAZ, ORCID No: 0000-0002-5990-7550

\*Sorumlu yazar e-posta: ridvanakisan@hotmail.com

#### Makale Bilgileri

Geliş: 25.02.2022

Kabul: 09.06.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1079220

#### Anahtar Kelimeler

Çevresel ölçümler,  
Diyarbakır,  
İpekböceği,  
Koza,  
Koza kalitesi

**Öz:** Bu çalışmada Diyarbakır ili Kulp ilçesindeki işletmelerde ölçülen bazı çevresel özelliklerin koza verim ve kalite özelliklerine etkilerinin belirlenmesi ve işletme kapasitelerine göre koza kalite parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Gruplandırılan işletmeler arasında, nem ve sıcaklık açısından istatistik olarak önemli farklılıklar bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Araştırmada koza verimi  $31.6\pm 1.5$  kg olarak bulunmuştur. Koza kalite özelliklerinden yaş koza ağırlığı (g), yaş koza gömlek ağırlığı (g), kuru koza ağırlığı (g), kuru koza gömlek ağırlığı (g), koza uzunluğu (cm), koza genişliği (cm), ipek zenginliği (%), filament uzunluğu (m), filament denyesi (den), tek kozadan çekilebilen iplik ağırlığı (g), kozadan çekilemeyen kısım ağırlığı (g), reza (%), litredeki koza sayısı (adet), kilogramda koza sayısı (adet) ve hatalı koza oranı (%) sırasıyla  $1.92\pm 0.06$ ,  $0.41\pm 0.02$ ,  $0.73\pm 0.03$ ,  $0.37\pm 0.02$ ,  $3.41\pm 0.05$ ,  $1.89\pm 0.03$ ,  $21.3\pm 0.6$ ,  $1222\pm 35$ ,  $2.76\pm 0.08$ ,  $0.365\pm 0.014$ ,  $0.03\pm 0.005$ ,  $38.5\pm 1.7$ ,  $67\pm 3$ ,  $547.15\pm 22$ ,  $18.7\pm 1.6$  olarak saptanmıştır. Çevresel özellikler ile koza kalite özellikleri arasındaki ilişki incelendiğinde; Karbondioksit oranı ile ipek zenginliği arasında negatif bir ilişki ( $r = -0.560$ ) saptanmıştır ( $P<0.05$ ).

### The Effect of Some Environmental Factors on Cocoon Quality Properties in Farms Reared Silkworm Breeding in Diyarbakır

#### Article Info

Received: 25.02.2022

Accepted: 09.06.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1079220

#### Keywords

Cocoon,  
Cocoon quality,  
Diyarbakır,  
Environmental measurements,  
Silkworm

**Abstract:** In this study, it was aimed to determine the effects of some environmental characteristics measured in enterprises in Kulp district of Diyarbakır province on the cocoon yield and quality characteristics, and to determine the cocoon quality parameters according to the operating capacities. Statistically significant differences were found between the grouped enterprises in terms of humidity and temperature ( $P<0.05$ ). In the study, cocoon yield was  $31.6\pm 1.5$  kg. From cocoon quality properties fresh cocoon weight (g), fresh cocoon weight without pupa (g), dry cocoon weight (g), dry cocoon weight without pupa (g), cocoon length (cm), cocoon width (cm), cocoon shell ratio (%), filament length, filament denier (den), single cocoon weight (g), the cocoon weight of the part that cannot be withdrawn from the cocoon (g), dry cocoon yield compared to wet boll (%), cocoon quantity per liter; cocoon amount in kg, the rate of faulty cocoon (%) were  $1.92\pm 0.06$ ,  $0.41\pm 0.02$ ,  $0.73\pm 0.03$ ,  $0.37\pm 0.02$ ,  $3.41\pm 0.05$ ,  $1.89\pm 0.03$ ,  $21.3\pm 0.6$ ,  $1222\pm 35$ ,  $2.76\pm 0.08$ ,  $0.365\pm 0.014$ ,  $0.03\pm 0.005$ ,  $38.5\pm 1.7$ ,  $67\pm 3$ ,  $547.15\pm 22$  and  $18.7\pm 1.6$ , respectively. When the relationship between environmental characteristics and cocoon quality characteristics is examined; negative correlation was found between carbon dioxide ratio and cocoon shell ratio ( $r = -0.560$ ) ( $P<0.05$ ).

<sup>#</sup> Bu çalışma, birinci yazarın ikinci yazar danışmanlığında hazırladığı yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

## 1. Giriş

Dünya lif üretimi içinde ipek liflerinin oranı düşük olmakla birlikte, diğer liflerle karşılaştırıldığında, oldukça pahalı liflerdir. İpekböceği yetiştiriciliğinin dünya ölçeğinde bu yaygın üretimine rağmen ipek, küresel tekstil pazarının küçük bir oranını oluşturmaktadır. Ağırlıklı olarak Asya kıtasında üretilmekle birlikte son yıllarda Brezilya, Bulgaristan, Mısır ve Madagaskar' da ipekböcekçiliğine yönelim ve buna bağlı endüstriler kurulmaya başlanmıştır. Günümüzde Çin dünyanın en büyük ipek üreticisi olup bunu Hindistan takip etmektedir. İpekböcekçiliği kırsal nüfusun istihdamında can alıcı bir rol oynamakta ve kentlere göçün önlenmesinde oldukça önemlidir; Çin ipek sektöründe 1 milyon; Hindistan'da ise 7.9 milyon kişinin istihdam edildiği düşünüldüğünde bu üretim kolunun sözü edilen ülkeler açısından ne denli önemli olduğu açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır (ISC, 2020).

Ülkemizde ipekböceği yetiştiriciliği yapılan il sayısı 59, ilçe sayısı 225, işletme sayısı 2062'dür. Ayrıca Türkiye genelinde ipekböceği yetiştiriciliği yapılan köy sayısı 675, dağıtım yapılan tohum kutu sayısı 5.890, elde edilen koza miktarı 89.616 kg'dır; Diyarbakır Kulp İlçesi'nde yetiştirici sayısı, yapılan köy sayısı ve koza miktarı 596, 38, 1716, 45.556 kg'dır. Diyarbakır Kulp ilçesi Türkiye toplam koza üretiminin %50.8'i, Diyarbakır ili ise toplam koza üretiminin %53.3'ü oranında bir paya sahiptir. Hem il hem ilçe sıralamasında birinci sırada yer almaktadır. Diyarbakır ilinde üretilen 47.778 kg yaş kozanın 45.556 kg'ı Diyarbakır ili Kulp ilçesinde üretilmektedir. Diğer ilçelerdeki verilerle karşılaştırıldığında Kulp İlçesi Diyarbakır'da üretilen kozaların %95.4'ünü üretmektedir (TÜİK, 2020).

Türkiye' de ipekböceği yetiştiriciliği ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde yılda iki defa yapılabilmekte olup ekonomik açıdan incelendiğinde ilkbahar mevsiminde yapılan yetiştiricilik daha olumlu sonuçlanmaktadır. İnfiçar sonrası ipekböcekleri, Akdeniz ve Ege bölgelerinde erken ısınan havaya bağlı olarak nisan ayının başlarında diğer bölgelerde nisan ayı sonunda veya mayıs başlarında yetiştiricilere teslim edilerek beslenmeye başlanmaktadır. Yetiştiriciler 30 günlük beslenme ve 10 günlük koza örme toplamda 40 günlük yetiştiricilik süresi sonunda ürünlerini teslim etmektedir. Yetiştiricilere verilen ipekböceği kutularında ortalama 20.000 ipekböceği larvası bulunmaktadır. Bu şekilde kayıpsız bir yetiştiricilik yapıldığında 40 - 44 kg kadar yaş koza alınabilmektedir. Yetiştiricinin ilgi ve bakımına göre ülkemiz ortalaması 25 - 30 kg civarındadır (Şahan, 2011).

Akbay (1995) iyi kaliteli kozaların iri olması yanında, sağlam, şekil bakımından uniform, koza üzerindeki ipek miktarının ve çekilebilirlik oranının fazla olması gerektiğini belirtmiştir.

Rahmathulla (2012) yaptığı bir çalışmada *Bombyx Mori*' de koza ağırlığı, ipek zenginliği gibi koza kalite parametrelerinde ipek böceği embriyonik gelişimi ile mevcut çevresel şartlarının dikkat edilmesi gerektiği bildirilmiştir. Bu sebeple ortamın; sıcaklığı, nemi, ışığı, havasının yanı sıra, kaliteli dut yaprağı, genetik yapı, yetiştirme zamanının koza kalitesinde etki ettiği bildirilmiştir.

Bu çalışmada, ipek bezlerinin %85'lik gelişiminin olduğu 5. larval evrede artan büyüme ve fazla alana bağlı olarak besleme yeri değiştirilen ipekböceklerinde 5. yaştaki çevresel ortam verilerinde (sıcaklık, nem, ışık, karbondioksit) yaşanan değişimin, koza verimi ve kalite özelliklerine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca büyüklüklerine göre sınıflandırılan işletmelerde kimi çevre faktörlerinin hem kendi aralarında hem de koza kalite özellikleriyle ilişkilerinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Bu araştırmanın materyalini Diyarbakır il merkezine 130 km mesafede bulunan Kulp ilçesine bağlı işletmelerde, 17-21 Haziran 2019 tarihinde 5. larval evrede yetiştiricilik yapan 20 yetiştiriciden alınan koza numuneleri oluşturmuştur. Araştırmada kullanılan ipek böcekleri, Koza Birlik tarafından 2018 yılında damızlık amaçlı yetiştiriciliği yapılan Çin (M) ve Japon (N) saf hatlarından elde edilmiş MxN hibritleridir. 2018 yılı içerisinde elde edilen bu hibrit tohumlar soğuk ortamda saklanarak 2019 yılında uyandırma işlemi (infiçar) Kulp İpek Çekim Tesisinde bulunan inficar ünitesinde yapılmış 1. yaşına girmiş ipek böcekleri teslimatı yapılmıştır. Dağıtım yapılan ipek böceği miktarında kutu birimi kullanılmakta olup 1 kutu ipek böceği larvası 20.000 yumurtayı ifade etmektedir. Yetiştiriciler, sahip oldukları dut ağacı sayısına ve ipek böceğini besleme alanlarına göre talepte bulunmuşlardır. Bu

işletmelerden 20'si işletme içi çevre faktörlerinin (sıcaklık, nem, ışık CO<sub>2</sub>) ve bu işletmelerde üretilmiş yaş kozaların örnekleneceği işletmeler olarak seçilmişlerdir. Alınan İpekböceği tohum miktarına göre işletme büyüklükleri Çizelge 1'de belirtilmiştir. Bu işletmeler üretim kapasitelerine (kutu sayısı) göre kendi içinde rastgele örnekleme yöntemine göre seçilmiştir. Koza örmenin bittiği dönemde araştırmanın yürütüldüğü işletmelerde 100'er adet koza numunesi alınmış ve öngörülen ölçümler yapılmıştır.

Çizelge 1. İşletmelerin üretim kapasitelerine (kutu sayısı) göre dağılımı

İşletme Büyüklüğü	Alınan Tohum Miktarı	Gruptaki İşletme Sayısı
Küçük	1 kutu	6
Orta	2-3 kutu	8
Büyük	4 kutu	6

Seçilen işletmelerde sıcaklık, nem, ışık ve karbondioksit ölçümleri, her bir ölçüm için problara sahip olan çevresel ölçüm cihazından yararlanılmıştır. Ayrıca koza üretimi ve kalite özelliklerinin belirlenmesi işlemlerinde 1 litrelik mezura, bisturi, 20 adet ağız ipele büzgülenerek bağlanabilen 20x30 cm telis numune torbası, 35 litrelik kova, elektrikli su ısıtıcı rezistans, zeytinyağlı sabun, rende, kevgir, küçük boy leğen, tur hesaplı dönen iplik ölçüm aleti, anlık iplik çekim odasının sıcaklık ve nemini gösteren masaüstü ölçüm aleti kullanılmıştır.

## 2.2. Yöntem

### 2.2.1. İşletmelerin çevresel ortam özelliklerinin belirlenmesi

Araştırmanın yürütüldüğü besleme evlerinde yapılan ön çalışmada 5. larval yaş öncesi diğer evlerde çevresel ortam verilerinin işletmelerde birbiri ile aynı değerlere sahip olduğu saptanmıştır. Fakat 5. larval evrede ipek böceklerinin gelişimiyle birlikte besleme yerlerinin yetersiz kalmasına ve ipek böceklerinin daha geniş ortamlara taşınmasına bağlı olarak bu yeni ortamlardaki çevresel ortam özelliklerinin farklılaştığı saptanmıştır. İpekböceklerinde ipek bezi gelişiminin %85'lik kısmı 5. larval dönemde oluştuğu ve bu dönem sonunda koza örme dönemine girerek ipek iplik salgılamaya başladığı için işletmeler 5. larval evre döneminde ziyaret edilerek işletmelerde bazı çevresel ortam verileri ölçülmüştür. İşletmelerde portatif çevresel ölçüm cihazı kullanılarak 5. yaş süresince sıcaklık (°C), nem (%), ışık (lux) ve karbondioksit (ppm) değerleri saptanmıştır.

### 2.2.2. Koza kalite özelliklerinin belirlenmesi

İşletmeler ile iletişim kurularak koza örmenin bittiği ve krizalit derisinin sertleşerek kahverengimsi bir hal almaya başladığı 8. gününde, koza numuneleri alınmış ve numunelerin bırakıldığı torbalar numaralandırılarak ilgili bilgiler kayıt altına alınmıştır. Boğdurma öncesi işletmelerden alınan koza örneklerinde litrede koza sayısı kilogramdaki koza sayısı, yaş koza ağırlığı, koza kabuğu oranı (ipek zenginliği), koza boyutlarının ölçümü, hatalı koza oranı (çipez oranı); aşağıda incelenen özellikler sırayla yapılmıştır (Akbay, 1995; Şahan, 2011). Koza numuneleri rastgele tesadüfi örnekleme yöntemiyle farklı tabakalar ve yığınların içerisinden yetiştiricilerden alınmıştır.

Boğdurma aşaması (fırınlama) ise ipek zenginliğini belirlemek için kullanılan kozalardan kalanlar diğer kalite özelliklerine bakılmak amacıyla 85 °C'de 15 dakika boyunca Kulp İpek Çekim Tesisinde bulunan koza kurutma fırınlarına numaralandırılarak yerleştirilmiştir. Kozaların içeriğindeki krizalitlerin canlılık faaliyetinin bittiğinin anlaşılabilmesi için koza fırınlarında bulunan rafların ön tarafına tespit amaçlı bir miktar koza yerleştirilerek aralıklı olarak krizalit içinin sıvı formdan katı forma dönüştüğü kontrol edilmiş ve sonrasında boğdurma işlemi sonuçlandırılmıştır. Boğma işlemi sonrası kozalarda açığa çıkan ıslaklığın giderilmesi için kozalar tekrar telis torbalara alınarak Kulp İpek Çekim Tesisinde bulunan koza kurutma depolarına bırakılmıştır. Boğma işlemi sırasında haşerelerin bulaşmasını engellemek için telis torbaların içerisine 2 şer tablet naftalin konulmuştur. Telis torbalar sıcaklığı 24 °C olan koza kurutma deposunda 3 ay muhafaza edilmiştir.

Depolama sonunda sırayla aşağıdaki özelliklerin ölçümleri yapılmıştır. Boğdurma işlemi sonrasında koza kalite özelliklerinden kuru koza ağırlığı filament uzunluğu, denye, yaş kozaya göre kuru koza verimi (reza), çekilen iplikten kalan, çekilemeyen iplik oranı özellikleri belirlenmiştir (Akbaş, 1995; Şahan, 2011).

### 2.2.3. İstatiksel analiz

Araştırma kapsamında elde edilen verilere ait temel istatistik analizleri SPSS istatistik paket programında yapılmıştır (SPSS, 2013). İncelenen özellikler işletme büyüklükleri bakımından farklılıklar duncan çoklu karşılaştırma yöntemi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Çevresel verilerin kendi arasında ve çevresel verilerin kalite özellikleri arasındaki ilişkinin belirlenmesinde Pearson Korelasyon analizinden yararlanılmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Çevresel ölçüm özellikleri

Çizelge 2’de araştırmanın yürütüldüğü işletmelerde sıcaklık (°C) genel ortalaması 28.4±0.4; en yüksek sıcaklık 32.4 °C; en düşük sıcaklık ise 24 °C’dir. En yüksek sıcaklık orta ölçekli işletmede 32.4 °C orta ölçekli; en düşük sıcaklık ise büyük ölçekli işletmede 24°C olmuştur. Ortalama nem (%) 60.7±2.3 olup en yüksek nem değeri (%79.6) büyük ölçekli işletmede en düşük nem değeri (%41.1) ise orta ölçekli işletmede saptanmıştır. Hem sıcaklık hem de nemde işletmeler arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmuştur (P<0.05).

Çizelge 2. İşletme büyüklüklerine göre sıcaklık ve nem değerleri

İşletmeler	n	Sıcaklık (°C)			Nem (%)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	28.4±0.4	24	32.4	60.7±2.3	41.1	79.6
Küçük	6	27.5±0.3 <sup>b</sup>	26.8	28.9	64.6±3.1 <sup>a</sup>	54.1	73.9
Orta	8	29.7±0.7 <sup>a</sup>	27.2	32.4	52.8±2.6 <sup>b</sup>	41.1	61.9
Büyük	6	27.5±0.8 <sup>b</sup>	24	29.7	67.3±4 <sup>a</sup>	53.9	79.6

<sup>a,b</sup>Aynı sütunda farklı harfi taşıyan ortalamalar birbirinden farklıdır (P<0.05)

İpekböceği işletmelerinde sıcaklığın 23-24 °C; nemin ise %70’in altında olması gerekmektedir (Şahan, 2011). Khan (2014) *Multivoltin* ve *Bivoltin* ırklarında 25°C, 30°C, 35°C ve %60, %70 ve %80 nem düzeylerinde koza ağırlığı, pupa ağırlığı, filament uzunluğunun bivoltin ırkı için 25°C; Multivoltin ırkı için ise 30°C sıcaklık düzeyinin uygun olacağını ve ırka göre değişerek *Bivoltin* ırkta daha etkili olduğunu bildirmiştir.

Araştırmanın yürütüldüğü işletmelerde ortalama ışık (lux) ve CO<sub>2</sub> (ppm) sırasıyla 41±12.2 ve 1467±150 olarak bulunmuştur. En yüksek ışık orta ölçekli işletmeden elde edilirken en düşük ışık değeri ise küçük ölçekli işletmede olduğu saptanmıştır. En yüksek ve en düşük CO<sub>2</sub> değerleri ise küçük ölçekli işletmede olup sırasıyla 2820 ve 580 ppm olmuştur. Hem ışık hem de CO<sub>2</sub> bakımından küçük, orta ve büyük ölçekli işletmeler arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır (P>0.05). (Akbaş, 1995; Şahan, 2011; Rahmathulla, 2012). Rahmathulla (2012) atmosferik CO<sub>2</sub> değerinin %0.03-0.04 düzeylerinde olduğunu belirterek yaşa göre değişmekle birlikte ipek böceklerinin loş ışık sevdiğini bildirmektedir. Akbaş (1995) ipek böceği yetiştirildiği sıcak bölgelerde mekanik havalandırmaya ihtiyaç duyulduğunu bildirmektedir.

Çevresel ölçümler arasındaki korelasyonlardan sıcaklık ve nem arasında; negatif korelasyon (r= -0.52) istatistik olarak önemli bulunmuştur. Ölçülen diğer çevresel özelliklerden karbondioksit ile ışık arasında negatif (r = -0.46); nem ile karbondioksit arasında ise pozitif korelasyon (r=0.67) olduğu saptanmıştır (Çizelge 3.).



Çizelge 3. Çevresel ölçüm özellikleri arasındaki ilişkiler

Çevresel ölçümler	Sıcaklık	Nem	Karbondioksit
Nem	-0.52*	1	0.67**
Karbondioksit	-0.03	0.67**	1
Işık	0.20	-0.17	-0.46*

\*P<0.05; \*\*P<0.01

### 3.2. İşletme kapasitesine göre koza kalite özellikleri

Araştırmada yaş koza ağırlığı ortalama  $1.92 \pm 0.06$  g olarak bulunmuştur. En yüksek ve en düşük yaş koza ağırlıkları sırasıyla 2.56 ve 1.92 g olarak saptanmış olup küçük ölçekli işletme grubundan elde edilmiştir. Yaş koza gömlek ağırlığının (g) ise ortalama  $0.41 \pm 0.02$  g; en yüksek yaş koza krizalitsiz ağırlığı 0.565 g ile orta ölçekli işletme grubunda; en düşük yaş koza krizalitsiz ağırlığı ise 0.263 g ile yine orta ölçekli işletme grubunda olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.). Hem yaş koza ağırlığı ve hem de yaş koza gömlek ağırlığı bakımından işletme kapasiteleri arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır ( $P > 0.05$ ).

Çizelge 4. Yaş koza ve yaş koza krizalitsiz ağırlığı

İşletme kapasitesi	n	Yaş Koza ağırlığı (g)			Yaş koza gömlek ağırlığı (g)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	$1.92 \pm 0.06$	1.43	2.56	$0.41 \pm 0.02$	0.263	0.565
Küçük	6	$1.9 \pm 0.16$	1.43	2.56	$0.374 \pm 0.034$	0.292	0.52
Orta	8	$1.87 \pm 0.1$	1.56	2.37	$0.405 \pm 0.036$	0.263	0.565
Büyük	6	$2 \pm 0.07$	1.82	2.27	$0.452 \pm 0.029$	0.363	0.562

Mevcut araştırmada yaş koza ağırlığı bakımından elde edilen değer Söylemezoğlu'nun (1995) Antalya ilinde yaptığı araştırmada bildirdiği en yüksek 2.57 g ile Sharma ve ark.'nın (2020) saptadığı 2.22 g değerlerinden düşük bulunmuştur. Aynı şekilde yaş koza ağırlığı bakımından elde edilen bulgu Khan'nın (2014) NB4D2 ırkı için bildirdiği 2.276 g değerinden düşük olmuştur. Anılan araştırmada ipek böceklerinde yaş koza ağırlığının ırka göre değiştiği bildirilmektedir. Mevcut araştırmada yaş koza ağırlığı bakımından elde edilen bulgunun Hussain ve ark.'nın (2010) bildirdikleri 1.370-1.573 g; Singh & Kour'un (2018) farklı melez genotiplerde saptadıkları 1.75-1.88 g, Barırcı'nın (2019) Batman ili Sason ilçesi işletmelerinde yaş koza ağırlığı bildirdiği 1.99 g değerine benzer olduğu saptanmıştır. Gündüz (2019) Bursa ili Büyükorhan ilçesindeki bir yetiştiricide yaptığı araştırmada aynı ırkta yaş koza ağırlığını 1.9 g olarak bildirmiştir. Odabaş ve ark. (2019) Ankara ili Beypazarı ve Nallıhan ilçelerindeki yetiştiricilerde yapmış oldukları çalışmada yaş koza ağırlığı (g) ortalamalarını sırasıyla  $1.8 \pm 0.076$  ve  $1.9 \pm 0.127$  olarak saptamışlardır.

Mevcut araştırmada yaş koza gömlek ağırlığı için elde edilen (0.41g) değer Şahan (2011)'in hibrit ipek böceklerinde askıya çıkışın 8. gününde yaptığı ölçümde elde ettiği 0.30-0.40 g; Gündüz (2019) Bursa ili Büyükorhan ilçesinde yaptığı araştırmada saptadığı 0.403 g; ve Söylemezoğlu (1995) Antalya ili Alanya ilçe merkezindeki işletmelerde bildirdiği 0.362 g değerine benzer olduğu gözlenmiştir.

Mevcut araştırmadan kuru koza ağırlığı (g) ve kuru koza gömlek ağırlığına (g) ilişkin ortalama değerler sırasıyla  $0.73 \pm 0.029$  ve  $0.369 \pm 0.016$  g olduğu saptanmıştır (Çizelge 5). Çizelgedeki işletme grupları arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır ( $P > 0.05$ ).

Çizelge 5. İşletme kapasitesine göre kuru koza ve kuru koza gömlek ağırlığı

İşletme kapasitesi	n	Kuru koza ağırlığı (g)			Kuru koza gömlek ağırlığı (g)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	0.73±0.029	0.47	0.965	0.369±0.016	0.23	0.495
Küçük	6	0.77±0.053	0.615	0.965	0.388±0.031	0.305	0.495
Orta	8	0.716±0.042	0.55	0.83	0.362±0.022	0.285	0.44
Büyük	6	0.708±0.065	0.47	0.895	0.36±0.036	0.23	0.44

Baki (1989) farklı askı tiplerini incelediği araştırmada kuru koza ağırlığı için ondülün askıda 0.586±0.023 g; sap askıda ise 0.598±0.020 g olarak bildirdiği değerlerden yüksek olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bulgu Söylemezoğlu (1995) Antalya ili Alanya ilçe merkezindeki işletmelerde yaptıkları ölçümde elde ettiği 0.758±0.018 g ile kuru koza gömlek ağırlığı için bildirilen 0.356±0.016 g değerine benzer olmuştur. Aynı şekilde Barıtcı (2019) Batman ili Sason ilçesi işletmelerinde kuru koza ağırlığı ve kuru koza gömlek ağırlığı için sırasıyla bildirdiği 0.81-0.66 g 0.44-0.34 g değerlerine benzer olduğu saptanmıştır.

Çizelge 6'da yer alan ortalama koza uzunluğu ve koza genişliği sırasıyla 3.41±0.05 ve 1.89±0.03 cm olduğu saptanmıştır. Koza uzunluğu bakımından en yüksek değer (3.79) küçük ölçekli işletmede; en düşük değer ise (2.94) büyük ölçekli işletmede olduğu saptanmıştır. Koza genişliği bakımından en yüksek (2.16) ve en düşük (1.61) değerler büyük ölçekli işletmede olduğu saptanmıştır. Hem koza uzunluğu hem de koza genişliği bakımından işletme grupları arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemsiz bulunmuştur (P>0.05).

Çizelge 6. Koza uzunluğu ve genişliğine ilişkin değerler

İşletme kapasitesi	n	Koza uzunluk (cm)			Koza genişlik (cm)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	3.41±0.05	2.94	3.79	1.89±0.03	1.61	2.16
Küçük	6	3.48±0.07	3.28	3.79	1.93±0.04	1.8	2.03
Orta	8	3.39±0.03	3.3	3.52	1.88±0.05	1.67	2.13
Büyük	6	3.36±0.14	2.94	3.74	1.86±0.09	1.61	2.16

Söylemezoğlu (1995) Antalya ili Alanya ilçe merkezindeki işletmelerde koza uzunluğunu (cm) 3.202±0.031; koza genişliğini ise (cm) 1.910±0.017 olarak gözlemişlerdir. Gündüz (2019) Bursa ili Büyükşehir ilçe merkezindeki bir işletmede koza uzunluğunu (cm) 3.46; koza genişliğini ise (cm) 2.04 olarak bildirmektedirler. Zanatta ve ark. (2009) koza uzunluğunu en kısa 2.8 cm, en uzun ise 3.7 cm olarak bildirmektedir. Batman ili Sason ilçesi işletmelerinde koza uzunluğu en yüksek 3.48 ve en düşük 3.31 cm olduğu saptanmıştır (Barıtcı, 2019).

Mevcut araştırmada koza kalite özelliklerinden ipek zenginliği (%) ve genel reza (%) sırasıyla 21.3±0.6 ve 38.5±1.7 olarak bulunmuştur (Çizelge 7.). En yüksek ipek zenginliği (24.8) büyük ölçekli işletme grubunda; en düşük değer (16.3) ise orta ölçekli işletme grubunda olduğu saptanmıştır. Genel reza bakımından en yüksek değer (%51.2) orta ölçekli işletme grubunda; en düşük değer (23.4) ise büyük ölçekli işletme grubunda elde edilmiştir. Her iki özellik bakımından işletme grupları arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır (P>0.05).

Çizelge 7. İpek zenginliği ve reza oranları

İşletme kapasitesi	n	İpek zenginliği (%)			Reza (%)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	21.3±0.6	16.3	24.8	38.5±1.7	23.4	51.2
Küçük	6	19.8±1.1	16.7	22.9	41.1±2.2	32.1	45.8
Orta	8	21.5±1.1	16.3	23.9	38.7±2.5	29.6	51.2
Büyük	6	22.6±1.1	19	24.8	35.7±4	23.4	46.9

Gülümser (1983) yaz ve güz üretim dönemlerinde ipek zenginliğini Adapazarı merkez mahallesinde %43.1±0.35; Bursa (kıyı) bölgesinde %41.2±0.23; Antakya'da %41.7±0.17 ve Eskişehir'de %38.9±0.30 olarak saptamıştır. Gürel (1989)'da farklı ışık şiddetlerini denediği araştırmasında ipek zenginliğini sarı ışıkta %28.5; mavi ışıkta ise %27.2 olarak bildirmektedirler. Söylemezoğlu (1995) ipek zenginliğinin ise %46.3-38.1 arasında; kuru kozada ipek zenginliğinin ise %48.85-%60.38 arasında değiştiği bildirilmektedir. Başkaya (2014) Japon, Çin ve Ç×J genotiplerinde kuru kozada ipek zenginliğine ait ortalamaları sırasıyla %50.6, %52.0 ve %50.6 olarak bildirilmektedir. Batman ili Sason ilçesi işletmelerinde yaş kozaya göre kuru koza verimini (reza) %0.42 - %0.41 olarak bildirmektedir. Kuru kozada ipek zenginliği %0.52-%0.54 olarak bildirilmektedir. Yaş kozada ipek zenginliği ise %0.25-%0.23 olarak bulunmuştur. Araştırmada kozadan çekilemeyen kısım ağırlığıyla ilgili bir çalışmaya rastlanmadığından 100 kg kozanın kuruyunca kaç kilograma düştüğünü oransal olarak veren Reza (%) ortalaması değerlendirilmiştir. Yapılan araştırmalarda koza kuruma (reza) derecesinin %38 – 42 arasında olduğu bildirilmektedir. Söylemezoğlu (1995) Antalya ili Alanya ilçe merkezindeki işletmelerde Reza (%) ortalamasını 39.56± 1.48 olarak bildirmektedir.

Araştırmada filament uzunluğu (m) ve denye ortalamalarına ilişkin değerler sırasıyla 1222±35 cm ve 2.76±0.08 olarak saptanmıştır (Çizelge 8). Her iki özellik bakımından gruplar arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır (P>0.05).

Çizelge 8. Filament uzunluğu ve denyesi

İşletme kapasitesi	n	Filament uzunluğu (m)			Filament denyesi (den)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	1222±35	907	1492	2.76±0.08	1.97	3.36
Küçük	6	1233±46	1099	1374	2.74±0.14	2.37	3.27
Orta	8	1173±47	984	1383	2.73±0.08	2.38	2.97
Büyük	6	1277±90	907	1492	2.83±0.21	1.97	3.36

Araştırmada filament uzunluğu için elde edilen 1222±35 cm değeri Söylemezoğlu (1995) Antalya ili Alanya ilçe merkezindeki işletmelerde bulunduğu 819.0±63.42 değerinden yüksek; Gündüz (2019) Bursa ili Büyükorhan ilçesindeki bir işletmede yaptığı ölçümde filament uzunluğunu (m) 1204; Odabaş ve ark. (2019) Ankara ili Beypazarı ve Nallıhan ilçelerindeki işletmelerde filament uzunluğunu ise (m) sırasıyla 1229±32 ve 1168±83 olarak buldukları değerlere benzer bulunmuştur. Şahan (2011) Türkiye'de yetiştirilen hibritlerde kozadan çekilebilen ipek ipliğinin uzunluğunun 1000-1400 m arasında değiştiğini bildirmektedir. Dene için saptanan değer ise Söylemezoğlu (1995) buldukları 3.412±0.187 değerinden düşük; Gündüz (2019) Bursa ilinde bulunduğu 2.73 ve Odabaş ve ark. (2019)'nın Ankara ili Beypazarı ve Nallıhan ilçeleri için bildirdikleri 2.92±0.08 ve 3.18±0.12 değerlerine benzer bulunmuştur.

Araştırmada tek kozadan çekilebilen iplik ağırlığı (g) ile kozadan iplik çekilemeyen kısım ağırlığına ilişkin değerler verilmektedir (Çizelge 9). Her iki özellik bakımından işletme grupları arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır (P>0.05).

Çizelge 9. Kozadan çekilen ve çekilemeyen kısım tartımları

İşletme kapasitesi	n	Kozadan çekilen iplik (g)			Kozadan iplik çekilemeyen kısım ağırlığı (g)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	0.365±0.014	0.266	0.51	0.03±0.005	0.01	0.118
Küçük	6	0.371±0.023	0.302	0.439	0.046±0.015	0.02	0.118
Orta	8	0.339±0.014	0.291	0.4	0.024±0.006	0.013	0.062
Büyük	6	0.394±0.035	0.266	0.51	0.021±0.004	0.01	0.032

Kozadan çekilen iplik (g) elde edilen değer Söylemezoğlu (1995) Antalya ili Alanya ilçe merkezindeki işletmede bulunduğu değere (0.300±0.016) ve Gündüz'ün (2019) Bursa ili Büyükşehirliklerindeki bir işletmede bildirdiği değere (0.36) benzer bulunmuştur.

Araştırmada litredeki koza sayısı (adet) ve kilogramdaki koza sayısı (adet) 67±3 ve 547±22 olarak saptanmıştır (Çizelge 10). Her iki özellik bakımından işletme grupları arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmamıştır.

Çizelge 10. İşletme kapasitelerine göre litrede ve kiloda koza adedi

İşletme kapasitesi	n	Litredeki koza sayısı (adet)			Kiloda koza sayısı (adet)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	67±3	45	84	547±22	403	813
Küçük	6	71±6	54	84	539±46	403	709
Orta	8	67±5	45	80	537±26	415	617
Büyük	6	63±3	52	71	569±49	503	813

Araştırmada litredeki koza sayısı (adet) ve kilogramdaki koza sayısı (adet) değerleri Söylemezoğlu (1995) Antalya ili Alanya ilçe merkezindeki işletmede yaş olarak bildirdiği litrede koza miktarı (114.00±0.58) değerinden düşük bulunmuştur. Bununla birlikte Odabaş ve ark. (2019)'nın Ankara ili Beypazarı ve Nallıhan ilçelerindeki işletmelerde sırasıyla buldukları 66.6±3.04 ve 58.3±2.6; Gündüz'ün (2019) Bursa ili Büyükşehirliklerindeki bir işletmede 79.67 değerlerine benzer bulunmuştur. Akbay (1995) litrede koza sayısının Uni ve Bivoltin ırklarda 110-150 arasında olduğunu bildirmektedir.

Araştırmada ortalama koza verimi 31.6±1.5 kg olarak bulunmuştur. En yüksek koza verimi büyük ölçekli işletmede (35.6±1.1 kg); en düşük koza verimi (26.9±2.3 kg) orta ölçekli işletmede elde edilmiştir. Barıtçı ve ark. (2017) Diyarbakır ilinde ipek böceği işletmelerinin mevcut durumunu ortaya koydukları çalışmalarında üretimde kutu başına verimin ortalama 30-35 kg olduğunu bildirmektedirler. Güler (2021) TÜİK tarafından belirlenen 24 bölgeyi ipekböcekçiliği bakımından benzerlik ve farklılıklarını ortaya koyarak bölgelerin ipekböcekçiliğine katkılarını çok boyutlu ölçkleme ve kümeleme analizleri yöntemiyle analiz etmiştir. Araştırmada Diyarbakır ve Şanlıurfa'nın yer TRC2 bölgesi en fazla katkıyı sağlayan bölge olduğu bildirilmiştir. Diyarbakır ili için yaş koza verimi 25.07 kg olarak bildirilmektedir. İpekböcekçiliği bakımından dünyada ikinci sırada yer alan Japonya'da kutu başına ortalama koza verimi 35 kg'dır (Şahinler & Şahinler, 2002).

Genel çipez koza (hatalı) oranı (%) ise 18.7±1.6 olup bu özellik bakımından en yüksek değer (%20.6±2.7) büyük ölçekli işletme grubunda; en düşük değer (%14.4±3.7) ise küçük ölçekli işletme grubunda elde edilmiştir (Çizelge 11). Araştırmada koza verimi (kg) bakımından işletme grupları arasındaki farklılıklar istatistik olarak önemli bulunmuştur (P<0.05).

Çizelge 11. Koza verim ve çipez koza oranları

İşletme kapasitesi	n	Koza Verimi (kg)			Çipez oranı (%)		
		$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok	$\bar{x} \pm S_x$	En az	En çok
Genel	20	31.6±1.5	13	40	18.7±1.6	6.7	30
Küçük	6	33.8±2.5 <sup>a</sup>	26	40	14.4±3.7	6.7	28.3
Orta	8	26.9±2.3 <sup>b</sup>	13	36	20.4±1.5	16.7	28.3
Büyük	6	35.6±1.1 <sup>a</sup>	31.5	38.4	20.6±2.7	13.3	30

<sup>a,b</sup>Aynı sütunda farklı harfi taşıyan ortalamalar birbirinden farklıdır (P<0.05)

Mevcut araştırmada bazı çevresel ölçümler ile koza verimi ve kalite özellikleri arasındaki ilişkiler incelenmiş olup (Çizelge 12) sıcaklık ile yaş koza gömlek ağırlığı (r=0.383), kutu başına alınan verim (r=0.357), kozadan çekilemeyen kısım (r=0.345), kuru koza ağırlığı (r=-0.217), koza genişliği (r=-0.238), ipek zenginliği (r=-0.255) ve reza (r=-0.256); nem ile koza genişliği (r=0.213), filament denyesi (r=0.271) ve çekilebilen iplik ağırlığı (r=0.201) arasında pozitif korelasyon olduğu saptanmıştır (P>0.05). Nem ile ipek zenginliği (r=-0.287) arasında ise negatif bir korelasyon saptanmıştır (P>0.05). Işık ile koza genişliği (r=-0.385), filament denyesi (r=-0.317) ve çekilebilen kısım ağırlığı (r=-0.410),

yaş koza krizaltsiz ağırlığı ( $r = -0.237$ ), koza uzunluğu ( $r = -0.246$ ), koza genişliği ( $r = -0.385$ ), filament denyesi ( $r = -0.317$ ); karbondioksit oranı ipek zenginliği ( $r = -0.560$ ) ve çipez koza oranı ( $r = -0.350$ ) arasında negatif ilişki olduğu gözlenmiştir ( $P > 0.05$ ). Karbondioksit ile ipek zenginliği arasında negatif ilişki olduğu saptanmıştır ( $p < 0.05$ ). Karbondioksit ile kozadan çekilemeyen kısım ağırlığı ( $r = 0.289$ ) arasında ise pozitif korelasyon olduğu saptanmıştır ( $P > 0.05$ ). Sharma ve ark. (2020) yaptıkları araştırmada sıcaklık ve nemin koza verimi ile negatif korelasyon gösterdiğini ve sırasıyla  $-0.72$  ve  $0.52$  olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 12. Bazı çevresel ölçümler ile koza verimi ve kalite özellikleri arasındaki ilişkiler

	YKA	YKGA	KKA	KKGA	KU	KG	İZ	FU	D	ÇİA	R	LKS	HKO	KV
Sıcaklık	0.10	0.38	-0.22	-0.19	.	-0.24	-0.26	.	-0.14	-0.19	-0.26	-0.11	-0.11	0.35
Nem	.	-0.20	0.18	0.11	.	0.21	-0.29	.	0.27	0.20	0.14	0.10	-0.19	.
Işık	-0.19	-0.24	-0.20	-0.19	-0.25	-0.39	.	-0.19	-0.32	-0.41	.	.	.	0.25
CO <sub>2</sub>	.	.	.	.	.	0.16	-0.56*	.	0.15	0.14	.	0.17	-0.35	.

\* $P < 0.05$ , YKA: yaş koza ağırlığı, YKGA: yaş koza gömlek ağırlığı, KKA: kuru koza ağırlığı, KKGA: kuru koza gömlek ağırlığı, U: koza uzunluğu, KG: koza genişliği, İZ: ipek zenginliği (%), FU: filament uzunluğu, D: denye, ÇİA: çekilebilir iplik ağırlığı, R: reza, LKS: litredeki koza sayısı, HKO: hatalı koza oranı, KV: koza verimi (kg).

#### 4. Sonuç

Araştırmada koza verimi ve kalite özelliklerinden kutu başına koza verimi, yaş koza ağırlığı, yaş koza gömlek ağırlığı, kuru koza ağırlığı, kuru koza gömlek ağırlığı, koza uzunluğu, koza genişliği, ipek zenginliği, filament uzunluğu, denye, tek kozadan çekilebilen iplik ağırlığı, kozadan çekilemeyen kısım ağırlığı, reza, litredeki koza sayısı, kilo'da koza sayısı ve hatalı koza oranı özellikleri için elde edilen değerlerin genel olarak Türkiye'de yapılan çalışmalarda bildirilen değerlere benzer olduğu saptanmıştır. İşletme kapasitelerine göre ayrılan işletmelerde koza verimi ve kalite özelliklerinden sadece koza verimi bakımından büyük ölçekli işletme grubu istatistik olarak daha yüksek koza verimine sahip olmuştur. Yine kozadaki iplik ile ilgili bilgi veren koza kalite parametrelerinden; yaş koza ağırlığı, yaş koza gömlek ağırlığı, ipek zenginliği, filament uzunluğu, filament denyesi, kozadan çekilebilen iplik miktarı incelendiğinde büyük kapasiteli işletmelerde daha iyi sonuçların çıktığı görülmüştür. Bu bağlamda üretimde büyük kapasiteli işletmelerin önerilmesi ve desteklenmesi uygun görülmektedir. Bu çalışma yetiştirici elinde yürütüldüğü için işletme kapasitelerine göre diğer parametrelerde fark görülmemiş olup yetiştiricilik besleme alanının da ( $m^2$ ) dahil olacağı deneysel kontrollü şartlarda ilgili çalışmanın ayrıca yapılması durumunda farkların daha net görülebileceği ön görülmektedir. Ölçülen çevresel özellikler ile koza verimi ve kalite özellikleri arasındaki ilişkiler koza kalite özelliğine göre farklılık göstermiştir. Sadece karbondioksit oranı ile ipek zenginliği ( $r = -0.560$ ) arasında negatif ve istatistik olarak önemli bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Yetiştirici işletmelerinde yürütülen bu çalışma ile ipek böceği besleme yerlerinde istenilen çevresel ortam verilerinin karşılanmadığı buna bağlı koza kalite özelliklerinin de bundan olumsuz etkilendiği görülmüştür.

#### Kaynakça

- Akbay, R. (1995). *Arı ve İpekböceği Yetiştirme Kitabı*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 1428, Ders Kitabı: 415, ISBN: 975-482-276-X
- Baki, M. (1989). *İpekböcekçiliğinde kullanılan askı tiplerinden plastik ondülin ve sap askılarının koza kalitesi üzerine etkileri*. (Yüksek lisans tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Barıtcı, İ., Adıgüzel, C., & Kanat, M. (2017). Diyarbakır ilinde ipek böceği yetiştiriciliğinin genel durumu. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2), 77-82.
- Barıtcı, Ö. (2019). *Batman ilinde ipek böceği yetiştiriciliği ve koza kalite parametrelerinin belirlenmesi*. (Yüksek lisans tezi), Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye.
- Başkaya, Z. (2014). Gelişimi ve dağılışı bakımından Türkiye ipekböcekçiliğinde Bilecik ilinin yeri, sorunları ve çözüm önerileri. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 18(30), 257-286.
- Güler, D. (2021). Türkiye'de ipek böcekçiliğinin çok boyutlu ölçekleme ve kümeleme analizleri ile incelenmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 24(1), 212-220. doi: 10.18016/ksutarimdoga.vi.723998

- Gülümser, G. (1983). *Türkiye’de ilkbahar ve güz üretimi yapılan bölgelerde elde edilen koza ve liflerinin bazı önemli teknolojik özellikleri üzerinde bir araştırma*. (PhD), Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.
- Gündüz, M. (2019). *Genetik kaynak olarak muhafaza edilen ipek böceği saf hatları ve hibritlerinin üretici koşullarında yaşama gücü, koza, ipek verim ve kalitelerinin incelenmesi*. (PhD), Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye.
- Gürel, F. (1989). *Farklı renkli yapay aydınlatma ile gün ışığının ipek böceği, Bombyx mori ve koza kalitesi üzerine etkileri*. (Yüksek lisans tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Hussain, M., Ahmad Khan, S., Naeem, M., & Mohsin, A. U. (2010). Effect of relative humidity on factors of seed cocoon production in some inbred silk worm (bombyx mori) lines. *International Journal of Agriculture and Biology*, 13(1), 57-60.
- ISC (2020). Global Silk Industry, International Sericulturist Commission. <http://www.inserco.org/en/statistics> Erişim Tarihi: 20.11.2020
- Khan, M. M. (2014). Effects of temperature and r.h. % on commercial characters of silkworm (bombyx mori) cocoons in Anantapuramu district of AP, India. *Research Journal of Agriculture and Forestry Sciences*, Vol. 2(11), 1-3.
- Odabaş, E., Maraş, H., & Ünal, G. (2019, Kasım). *Ankara ili Nallıhan ve Beypazarı ilçelerinde üretilen ipek böceği kozalarında kalitenin belirlenmesi*. I. International Livestock Studies Congress, Antalya, Türkiye.
- Rahmathulla, V. K. (2012). Management of climatic factors for successful silkworm (bombyx mori l.) crop and higher silk production: A review. *Psyche: A Journal of Entomology*, 2012, Article ID 121234. doi:10.1155/2012/121234
- Sharma, A., Chanotra, S., Gupta, R., & Kumar, R. (2020). Influence of climate change on cocoon crop loss under subtropical conditions. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 9(5), 167-171. doi:10.20546/ijcmas.2020.905.018
- Singh, H., & Kour, R. (2018). Rearing performance of bivoltine hybrids of the silkworm, bombyx mori l. in Poonch District of Jammu and Kashmir State during spring rearing season. *International Journal of Applied and Natural Sciences*, 7(5), 1-4.
- Söylemezoğlu, F. (1995). *Antalya ilinde üretilen ipekböceği (bombyx mori) kozalarının koza kalitesi ve kozalardan çekilen ipek liflerinin bazı teknolojik özellikleri üzerinde bir araştırma*. (PhD), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- SPSS. (2013). IBM SPSS Statistics 22.0 for Windows. Armonk, NY.
- Şahan, Ü. (2011). *İpekböcekçiliği*. Dora Basım Yayın Dağıtım Ltd. Şti. ISBN: 978-605-4118-98-4.
- Şahinler, N., & Şahinler, S. (2002). Hatay ilinde ipek böceği yetiştiriciliğinin mevcut durumu sorunları ve çözüm önerileri üzerine bir araştırma. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7(1-2), 95-104.
- TÜİK (2020). İpekböceği il verileri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=101&locale=tr> Erişim Tarihi: 12.03.2020.
- Zanatta, D. B., Bravo, J. P., Barbosa, J. F., Munhoz, R. E. F., & Fernandez, M. A. (2009). Evaluation of economically important traits from sixteen parental strains of the silkworm bombyx mori l. (lepidoptera: bombycidae). *Neotropical Entomology*, 38(3), 327-331. doi: 10.1590/S1519-566X2009000300005



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Rizobakteri Uygulamalarının Kuraklık Stresi Altında Yetiştirilen Fasulyenin (*Phaseolus vulgaris* L.) Bitki Gelişimi Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Mustafa ÇİRKA<sup>\*1,2</sup>, Haluk KULAZ<sup>2</sup>, Rüveyde TUNÇTÜRK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Iğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

Mustafa ÇİRKA, ORCID No: 0000-0001-6506-7407, Haluk KULAZ, ORCID No: 0000-0003-3044-5046,

Rüveyde TUNÇTÜRK, ORCID No: 0000-0002-3759-8232

\*Sorumlu yazar e-posta: m\_cirka@hotmail.com

#### Makale Bilgileri

Geliş: 04.03.2022

Kabul: 10.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1082830

#### Anahtar Kelimeler

Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.),  
Kuraklık,  
MDA,  
Rizobakteri

**Öz:** Bu çalışmada, rizobakterilerin kurak şartlarda yetiştirilen fasulyenin (*Phaseolus vulgaris* L.) bazı biyokimyasal ve fizyolojik özellikler üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için yapılmıştır. Tesadüf parselleri deneme desenine göre faktöriyel düzende 4 tekerrür olarak kurulan denemede, bitki materyali olarak Akman-98 fasulye çeşidi kullanılmıştır. Çalışma, kontrol grubu (B<sub>0</sub>), azot fikse edici (B<sub>1</sub>), fosfor çözücü (B<sub>2</sub>) ve azot fikse edici + fosfor çözücü (B<sub>3</sub>) rizobakteri uygulamaları ile kurulmuştur. Araştırmada NS (Normal su=%100), K<sub>1</sub> (Kuraklık 1 =%50) ve K<sub>2</sub> (Kuraklık 2 =%25) olacak şekilde üç farklı kuraklık stresi uygulanmıştır. Çalışmada, yaprak alanı (cm<sup>2</sup>), klorofil oranı (µg/cm<sup>2</sup>), yaprak sıcaklığı (°C), yaprak dokularında bağlı su içeriği (%), yaprak dokularında iyon sızıntısı (%), yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksi (%) ve malondialdehit içeriği (nmol/g) incelenmiştir. Araştırma sonucunda faktörlerin ortak etkileşimi neticesinde yaprak alanında en yüksek değer (55.31 cm<sup>2</sup>) ile B<sub>1</sub>xNS uygulamasından alınırken en düşük değerler (30.61 cm<sup>2</sup> ve 32.20 cm<sup>2</sup>) ise B<sub>1</sub>xK<sub>1</sub> ve B<sub>3</sub>xK<sub>2</sub> uygulamalarından elde edilmiştir. Klorofil oranı incelendiğinde yüksek değer 41.33 (µg/cm<sup>2</sup>) ile B<sub>0</sub>xK<sub>1</sub> uygulamasından ve en düşük değer ise 28.83 (µg/cm<sup>2</sup>) ile B<sub>3</sub>xK<sub>2</sub> uygulamasından alınmıştır. Çalışmada yaprak dokularında iyon sızıntısına ait en yüksek değer %34.36 ile B<sub>3</sub>xK<sub>3</sub> uygulamasından, en düşük değer ise %28.27 ile B<sub>1</sub>xK<sub>1</sub> uygulamasından elde edilmiştir. Denemede yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksine ait en yüksek değerler (%78.55 ve %78.51) B<sub>0</sub>xK<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>xK<sub>3</sub> uygulamalarından ve en düşük değerler (%68.57, %67.84 ve %68.98) ise sırasıyla B<sub>1</sub>xK<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>xK<sub>1</sub> ve B<sub>3</sub>xK<sub>3</sub> uygulamalarından alınmıştır. Ancak daha gerçekçi sonuçların elde edilebilmesi için bu gibi çalışmaların tarla şartlarında da çalışılması gerekmektedir.

### Investigation of the Effects of Rhizobacteria Applications on Plant Growth of Beans (*Phaseolus vulgaris* L.) Grown under Drought Stress

#### Article Info

Received: 04.03.2022

Accepted: 10.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1082830

**Abstract:** This study was carried out to determine the effects of rhizobacteria on some biochemical and physiological properties of beans (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in arid conditions. Akman-98 bean variety was used as plant material in the experiment, which was established as four replications in factorial order according to the completely randomized plots experimental design. The study was established with the control group (B<sub>0</sub>), nitrogen fixer (B<sub>1</sub>), phosphorus solvent (B<sub>2</sub>), and nitrogen fixer + phosphorus solvent (B<sub>3</sub>) rhizobacteria applications. In the experiment, three different drought stresses were applied as NS (Normal water=100%), K<sub>1</sub> (Drought 1=50%), and K<sub>2</sub> (Drought 1=25%). In the experiment,

**Keywords**

Bean (*Phaseolus vulgaris* L.),  
Drought,  
MDA,  
Rhizobacteria

leaf area (cm<sup>2</sup>), chlorophyll ratio (µg/cm<sup>2</sup>), leaf temperature (°C), relative water content (%) in leaf tissues, ion leakage in leaf tissues (%), membrane durability index (%) in leaf tissues, and malondialdehyde content (nmol/g<sup>1</sup>) were investigated. As a result of the common interaction of the factors in the study, the highest value in the leaf area was obtained from the B<sub>1</sub>xNS application with (55.31 cm<sup>2</sup>), while the lowest values (30.61 cm<sup>2</sup> and 32.20 cm<sup>2</sup>) were obtained from the B<sub>1</sub>xK<sub>1</sub> and B<sub>3</sub>xK<sub>2</sub> applications. When the chlorophyll ratio was examined, the highest value was obtained from the B<sub>0</sub>xK<sub>1</sub> application with 41.33 (µg/cm<sup>2</sup>), and the lowest value was obtained from the B<sub>3</sub>xK<sub>2</sub> application with 28.83 (µg/cm<sup>2</sup>). In the study, the highest ion leakage value in leaf tissues was obtained from the B<sub>3</sub>xK<sub>3</sub> application with 34.36%, and the lowest value was obtained from the B<sub>1</sub>xK<sub>1</sub> application with 28.27%. In the experiment, the highest values of membrane durability index in leaf tissues (78.55% and 78.51%) were obtained from B<sub>0</sub>xK<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>xK<sub>3</sub> applications, and the lowest values (68.57%, 67.84%, and 68.98%) were obtained from B<sub>1</sub>xK<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>xK<sub>1</sub>, and B<sub>3</sub>xK<sub>3</sub> applications, respectively. However, in order to achieve more realistic results, such studies are required under field conditions.

**1. Giriş**

Baklagiller (*Leguminosae*) familyasına ait olan fasulye bitkisinin (*Phaseolus vulgaris* L.) gen merkezinin her ne kadar Hindistan olduğu bilinse de ayrıca yapılan başka çalışmalar neticesinde Avustralya ve Afrika'nın da fasulyenin gen kaynaklarının olduğu belirlenmiştir. Ancak son zamanlarda yapılan araştırmalar Amerika kıtasının fasulyenin gen merkezi olduğu ortak fikrine varılmıştır (Gepts, 2001; Günay, 2005). Genel olarak daha çok Karadeniz bölgesinde geniş yayılım alanlarına sahip olan baklagil bitkisi olan fasulye, ülkemizin hemen hemen her yerinde gerek kuru ve gerekse taze tüketim için yetiştirilmektedir. Gerek tanelerinde yüksek oranlarda (%17-35) protein ve gerekse (%55-60) oranlarında karbonhidrat bulunduran ve ayrıca makro-mikro elementler bakımından kuru fasulye iyi bir besin kaynağıdır (Akçin, 1988). Dünya genelinde toplam 1.579.489 ha alanda taze fasulye ekimi yapılmış ve bu alandan 23.276.716 ton ürün elde edilirken, aynı şekilde 34.801.576 ha alanda kuru fasulye ekimi yapılmış ve bu alandan ise 27.545.942 ton ürün elde edilmiştir (FAO, 2020).

Son zamanlarda kuraklığın artışı neticesinde tarımsal ürünlerde kalite ve verimde büyük kayıplar meydana gelmektedir (Kabay & Şensoy, 2016). Kuraklık stresine giren bitkilerde dokular arasında su dengesi bozulmaya başlamakta, strese bağlı olarak turgor kaybı meydana gelmekte ve sonuç olarak hücre bölünmesi olumsuz bir şekilde etkilenmektedir. Böylece hücrelerde küçülmeler görülmektedir. Hücre küçülmesiyle birlikte hücre çeperindeki sentezi etkilemektedir. Ayrıca klorofil ve protein negatif anlamda etkilenmekte olup, tohumların çimlenme yeteneklerinde düşüşlerin olduğu görülmektedir (Amira & Qados, 2011). Kuraklık stresine bağlı olarak solunum ve fotosentez yavaşlayarak durma eğilimi göstermektedir. Hücre küçülmesi yaprakların da küçülmesine ve böylece fotosentezin azalmasına sebep olmaktadır (Özen & Onay, 2007). Kurak şartların meydana geldiği ilk etapta bitki bu koşullarda suya daha fazla ulaşabilmek adına gövde uzamasını azaltarak kök gelişmesini teşvik etmektedir (Öztürk, 2015). Fasulyede antioksidan enzimlerinin ve malondialdehitin (MDA) artırımını sağlayan kuraklık stresi, aynı zamanda bitki dokularında hasarlara neden olmaktadır (Türkan ve ark., 2005). Aşırı bir şekilde kuraklığa maruz kalan fasulye bitkisinde stoma iletkenliği, antioksidatif ve oksidatif faaliyetlerinde bir artışın olduğu bilinmektedir (Rosales ve ark., 2005).

Nemin hızlı bir şekilde azalması ya da hava sıcaklığındaki artışlar bitkilerde akut susuzluğun nedenlerindedir (Yağmur, 2008). Bitkilerdeki fotosentez, verim, su ilişkisi ve vejetatif gelişmeler gibi birtakım fizyolojik olaylar kuraklık stresi etkisindedir (Farooq ve ark., 2009). Bitkide kök ve sürgün meristem dokularındaki hücre genişlemesinin durmasına bağlı olarak bitki bünyesinde azalmalar meydana gelmektedir. Su eksikliğinin bir sonucu olarak hücre genişlemesi ve bölünmesi fotosentez oranının azalması ile direk bağlantılıdır (Anjum ve ark., 2011). Kuraklığın bir sonucu olarak toprakta meydana gelen su eksikliği, tohumun çimlenmesine, tohum canlılığı etkilenmesine ve fide gelişiminin zayıflaması neden olur (Uslu & Gedik, 2009). Ayrıca bitkilerin kuraklığa karşı tepkileri farklı olup bu durum genotipe göre değişiklik gösterebilmektedir (De Leonardis ve ark., 2007).

Toprakta yaşayan ve Arbuskular Mikorizal Funguslar (AMF) olarak bilinen mikroorganizmalar



ile bitkiler arasında simbiyotik bir ilişkinin olduğu bilinmektedir. (Tüfenkçi ve ark., 2012). Tarımsal üretimde verimi ve kaliteyi önemli düzeyde etkileyebilen stresler biyotik ve abiyotik olarak adlandırılmaktadır. Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) ve AMF birlikteliğinin bitkileri bu gibi stres faktörlerinden koruyabileceği bilinmektedir (Nadeem ve ark., 2014). Bitki kök aksamında yaşayabilen ve bu ortak yaşam neticesinde bitkiye yarar sağlayabilen bazı bakteriler Kloepper ve ark. (1980), tarafından Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) olarak adlandırılmıştır. Ayrıca bu bakterilere bitkiler açısından birçok fayda sağlayabilmelerinden dolayı Probiyotik Rizobakteriler de denilmiştir. Bitkiye sağladıkları bu faydaları, pestisitlerin parçalanması (Ahemad & Khan, 2012), tuzluluğa karşı tolerans (Mayak ve ark., 2004), bitki besin elementleri ve minerallerin bitkiye kazanımının artırılması (Çakmakçı, 2009), bitki hastalık ve zararlılarına karşı biyolojik savaşta (Hynes ve ark., 2008; Tozlu ve ark., 2012) ve ağır metallerin detoksifikasyonu (Wani & Khan, 2010; Ma ve ark., 2011) şeklinde ifade edebiliriz. Ayrıca organik tarım bakımından gerek biyogübreler ve gerekse biyoajanlar önemli unsurlar arasında yer almaktadır. Bu anlamda bitkiler için önemli olan bitki besin elementlerini dönüştürerek tekrar kullanılmasına imlan sağlayan bu mikroorganizmalar, organik tarımın açısından çok önemli bir yer teşkil etmektedir (Şahin ve ark., 2010).

Kuraklık stresi şartlarında fasulye bitkisinde fide gelişimi, fizyolojik ve biyokimyasal içeriğe dair çalışmalar mevcuttur. Ancak rizobakteri ile kuraklık stresi uygulamalarında bitki gelişimi ve biyokimyasal içeriklere dair yeteri kadar ve kapsamlı çalışmalar yapılamamıştır. Bu çalışma, fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) bitkisinde rizobakteri uygulamaları ile kuraklık stresi koşullarından nasıl etkilendiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Deneme, 2021 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'ne ait tam kontrollü bitki büyütme kabininde yürütülmüştür. Denemede; tohumluk materyali olarak Akman-98 standart fasulye çeşidi tohumu kullanılmıştır. Canlı mikroorganizmalar içeren; Azot fikse edici *Bacillus atrophaeus* (TV 126C) B<sub>1</sub>, Fosfor çözücü *Bacillus-GC* group (TV 119E) B<sub>2</sub> ve Azot fikse edici + Fosfor çözücü (*Bacillus atrophaeus* TV126C + *Bacillus-GC* group TV119E) B<sub>3</sub> rizobakteriler ise Siirt Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü'nden temin edilmiştir. Rizobakteri aşılama katı inokulant için 100 kg tohuma 1 kg aşı olacak şekilde hesaplanmış ve tohumlar şekerli su ile ıslatıldıktan sonra tohumlara bakteri aşılama yapılmıştır. Tohumlar kurutma kağıtlarının üzerine serilerek gölge bir ortamda kurutulmuştur. Bitkiler üzerinde oluşturulan stresin PGPR izolatları tarafından ne ölçüde önlenebildiğini gözlemek amacıyla uygulama solüsyonunda 2 saat boyunca bekletilmiş ve hemen sonra kurutma kağıtları üzerine alınıp süzüldükten sonra 1/3 kum, 1/3 perlit ve 1/3 toprak karışımı ile hazırlanmış 500 ml'lik polietilen saksılara 3'er adet tohum gelecek şekilde ve kontrol grubu bitkilere herhangi bir bakteri uygulaması yapılmadan direk olarak saksıya ekim işlemi yapılmıştır. Dikimden sonra saksılar 16/8 saatlik aydınlık/karanlık fotoperiyotta, 25 °C sıcaklık %65 neme sahip tam kontrollü iklim kabinine alınmıştır. Çalışma NS (%100), K<sub>1</sub> (%50), K<sub>2</sub> (%25) olacak şekilde üç farklı su uygulaması yapılmıştır. Çalışmadaki toprak su kapasitesi, Verdonck & Gabriels (1992) tarafından geliştirilen yöntem ile belirlenmiştir. Bu yöntem ile çalışmanın toprak örneği tamamen su ile doyum noktasına (24 saat) gelmesi sağlanmış ve 105 °C'ye kadar sabit sıcaklıkta 24 ile 48 saat arasında kurutulmuştur. Bu şekilde muhafaza edilen toplam su miktarı hesaplanmıştır. Sulama miktarı bitkilerin su ihtiyacına göre belli periyotlarda verilmiştir. Deneme, Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre faktöriyel düzende 4 tekrarlamalı olarak yürütülmüş ve çalışmada çıkıştan sonra her saksıda en iyi fide bırakılacak şekilde tekleme işlemi yapılmıştır. Besin çözeltileri içeriği; 1000 ml için 1.0 g KNO<sub>3</sub>, 0.5 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.25 g NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.5 g MgSO<sub>4</sub>, 0.003 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.0015 g MnCl<sub>2</sub>, 0.0001 g CuSO<sub>4</sub>, 0.0001 g H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 0.0006 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, 0.0003 g FeSO<sub>4</sub> ve 0.0003 g ZnSO<sub>4</sub> olan Hogland çözeltileri ile bitkiler çıkıştan itibaren gün aşırı olacak şekilde sulanmıştır. Field Scout dijital nem sensörü ile saksıların nem miktarına bakılmış ve bu işlem gün aşırı kontrol edilmiştir. Çalışma 45 gün sonra sonlandırılmış ve bitkiler hasat edilmeden önce turgor durumunda iken yaprak sıcaklığı (°C), yaprak alanı, klorofil oranı ve MDA gibi parametreleri ve hasattan sonra kökleriyle bir bütün olarak çıkartılan bitkilerde fide ve kök uzunluğu ile fide ve kök yaş ağırlığı incelenmiştir. Yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksi, yaprak dokularında iyon sızıntısı ve yaprak dokularında bağıl nem içeriği gibi parametreler için ise örneklemeler yapıldıktan sonra yaş ağırlıkları belirlenen fide ve kökler 70 °C etüvde 48 saat süreyle sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuş ve kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Toplam fenolik ve

antioksidan madde analizleri için ise bitki yaprakları etüvde 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

Yapraklarda azot balans indeksi ve klorofil oranı içeriği Dualex scientific+ (FORCE-A, Fransa) cihazı kullanılarak gerçek zamanlı olacak şekilde ölçüm işlemi yapılmıştır. Yaprak sıcaklığı (YS) için infrared termometre ve yaprak alanı ise Easy Leaf Area programıyla ölçülmüştür (Easlon & Bloom, 2014). Yaprak dokularında bağıl su içeriği (Arora ve ark., 2002), yaprak dokularında iyon sızıntısı miktarı ve yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksi (Premachandra ve ark., 1990; Sairam & Saxena, 2000)'a göre yapılmıştır. Çalışmada peroksidasyonunun ürünü olarak ortaya çıkan malondialdehit (MDA) oranları Heath & Packer (1968) ile Sairam & Saxena (2000)'a yöntemiyle belirlenmiştir.

## 2.1. Verilerin istatistiksel analizi

Çalışmada edilen veriler, Costat (sürüm 6.34) paket programı yardımıyla Tesadüf Parselleri Deneme Deseninde faktöriyel düzene göre varyans analizine tabi tutulmuş ve ortalamalar LSD çoklu karşılaştırma testine göre mukayese edilmiştir (Düzgüneş ve ark., 1987).

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Yaprak alanı (cm<sup>2</sup>)

Yaprak alanı üzerine kuraklık stresi uygulamalarının etkisi önemli bulunmuş, en yüksek değer (43.25 cm<sup>2</sup>) ile NS uygulamasına ve en düşük değer ise (32.91 cm<sup>2</sup>-36.20 cm<sup>2</sup>) ile K<sub>2</sub> ve K<sub>1</sub> uygulamasına ait olduğu tespit edilmiştir. Rizobakterilerin fasulyede yaprak alanı üzerindeki etkisinin önemli olduğu saptanmış ve en yüksek yaprak alanı değeri (41.67 cm<sup>2</sup>) olarak B<sub>1</sub> uygulamasından, en düşük değer ise (36.42 cm<sup>2</sup> ve 38.72 cm<sup>2</sup>) ile B<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub> uygulamalarından elde edilmiştir. Rizobakteri ve kuraklık interaksyonunun etkisi önemli bulunmuş olup, en yüksek yaprak alanı değeri (55.31 cm<sup>2</sup>) olarak B<sub>1</sub>xNS'den ve en düşük (26.74 cm<sup>2</sup>) olarak B<sub>0</sub>xK<sub>1</sub> uygulamalarından elde edilmiştir (Çizelge 1). En yüksek yaprak alanı azot fikse eden B<sub>1</sub> uygulamasından elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada kuraklığın kontrole göre düşüş gösterdiği görülmektedir (Çizelge 1). Kuraklığın fasulye bitkisi üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada Yıldırım ve ark. (2020), fasulye bitkisinde en çok yaprak alan daralmasının %60'luk kuraklık uygulamasında ortaya çıktığını rapor etmişlerdir. Dodd ve ark. (2004) tarafından bezelye bitkisi ile yürütülen bir çalışmada, PGPR uygulamalarının kurak ve sulu koşullarda yaprak alanı ve transpirasyon üzerinde etkili olduklarını bildirmişlerdir. Ayrıca Samancıoğlu ve ark. (2016)'nın yaptıkları bir çalışmada, rizobakterilerin lahana bitkisi üzerindeki etkilerine bakılmış, bakteri uygulamalarının %25, %50 ve %75 kısıtlı sulama koşullarında yapraklarda sararma, kıvrılma ve nekrotik zedelenmeleri azalttığını tespit etmişlerdir.

Çizelge 1. Farklı kuraklık uygulamaları ve rizobakteri aşılamalarının fasulyede yaprak alanı, klorofil oranı ve yaprak sıcaklığı üzerindeki etkisi

Rizobakteri	Kuraklık	Yaprak Alanı (cm <sup>2</sup> )	Klorofil Oranı (µg/cm <sup>2</sup> )	Yaprak Sıcaklığı (°C)
B <sub>0</sub>	NS	38.99±3.26 b	30.99±1.18 ef	23.80±0.49
	K <sub>1</sub>	26.74±1.66 f	41.33±2.42 a	23.93±0.15
	K <sub>2</sub>	33.29±4.32 de	32.53±1.47 de	24.03±0.24
	Ort.	33.01 B	34.95	23.92
B <sub>1</sub>	NS	55.31±1.87 a	37.13±0.82 b	24.27±0.87
	K <sub>1</sub>	30.61±2.07 e	35.03±0.87 bcd	24.07±0.27
	K <sub>2</sub>	39.08±3.71 b	32.47±1.43 de	24.07±0.17
	Ort.	41.67 A	34.88	24.13
B <sub>2</sub>	NS	40.52±6.72 b	36.87±2.27 b	23.20±0.23
	K <sub>1</sub>	35.42±1.09 cd	31.50±1.28 ef	22.63±0.18
	K <sub>2</sub>	40.22±4.08 b	33.67±2.89 cde	24.43±0.12
	Ort.	38.72 AB	34.01	23.42
B <sub>3</sub>	NS	38.17±3.17 bc	35.60±0.93 bc	23.70±0.21
	K <sub>1</sub>	38.89±2.86 b	35.77±0.81 bc	23.33±0.22
	K <sub>2</sub>	32.20±0.25 e	28.83±1.60 f	24.30±0.30
	Ort.	36.42 AB	33.40	23.78
Kuraklık Ort.	NS	43.25 A	35.15 A	23.74 AB
	K <sub>1</sub>	32.91 B	35.91 A	23.49 B
	K <sub>2</sub>	36.20 B	31.88 B	24.21 A
LSD (%5) Bakteri *		5.65	Öd	Öd
LSD (%5) Kuraklık ***		4.89	2.38	0.51
LSD (%5) B x K **		3.26	3.15	Öd

\*: Aynı sütunda aynı büyük ve kalın harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak %5 düzeyinde fark yoktur.

\*\* : Aynı sütunda aynı küçük harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak %5 düzeyinde fark yoktur.

\*\*\*: Aynı sütunda aynı büyük ve italik harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak %5 düzeyinde fark yoktur.

### 3.2. Klorofil oranı (µg/cm<sup>2</sup>)

Fasulye bitkisinde klorofil oranı üzerinde kuraklık stresinin etkisi önemli bulunmuş ve en yüksek değerler (35.91-35.15 µg/cm<sup>2</sup>) olarak K<sub>1</sub> ve NS'den ve en düşük değer ise (31.88 µg/cm<sup>2</sup>) olarak K<sub>2</sub> uygulamasından elde edilmiştir. Rizobakterilerin klorofil oranı içeriği üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu ve bu değerlerin 33.40 ile 34.95 µg/cm<sup>2</sup> aralığında değiştiği belirlenmiştir. Kuraklık stresi ve bakteri stresi faktörlerine ait interaksyonun etkisinin önemli olduğu ve en yüksek klorofil oranının (41.33 66 µg/cm<sup>2</sup>) ile B<sub>0</sub>xK<sub>1</sub>'den ve en düşük klorofil oranının ise (28.83 µg/cm<sup>2</sup>) ile B<sub>3</sub>xK<sub>2</sub> uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 1). Oldukça hassas olan fotosentetik sistemler, kuraklık stresine maruz kalan bitkilerde zarar görmeye başlar ve dolayısıyla bu durum klorofil oranının düşmesine yol açmaktadır (Huo ve ark., 2016). Klorofil oranı üzerinde bakterilerin tesiri önemsiz çıkmıştır. Kuraklık stresinde ise kontrole göre K<sub>1</sub> uygulamasında klorofil oranı yükselirken, K<sub>2</sub> uygulamasında düşmüştür. Bitkilerde büyümeye olumlu etkisi olan gerek kök yüzeyinde ve gerekse kök üzerinde bulunan rizobakterilerin ürettikleri çeşitli kimyasallar bitki gelişimine direkt veya indirekt olarak katkı sağlar (Çelik ve ark., 2020) ve buna bağlı olarak bitkilerde fotosentez aktivitesi artarak klorofil oranı gibi bazı parametreleri olumlu yönde etkilediği saptanmıştır (Harman ve ark., 2004).

### 3.3. Yaprak sıcaklığı (°C)

Kuraklık stresinin yaprak sıcaklığı üzerindeki etkisinin önemli olduğu saptanmış ve en yüksek

sıcaklık değerinin (24.21 °C) ile K<sub>2</sub> uygulamasına ve en düşük sıcaklık değerinin ise (23.46 °C) ile K<sub>1</sub> uygulamasına ait olduğu tespit edilmiştir. Rizobakteri uygulamalarının fasulyede yaprak sıcaklığı üzerinde etkisinin önemli olmadığı ve değerlerin ise 23.42 ile 24.13 °C arasında değiştiği belirlenmiştir. Kuraklık stresinin şiddetine bağlı olarak yaprak sıcaklığında artış meydana gelmiştir. Bitkiler kuraklık stresinde yaprakta stomalarını kapatarak sudan daha fazla yararlandıklarından dolayı sıcaklıkları da artmaktadır (Abayomi & Abidove, 2009). Buğday bitkisinde ortalama sıcaklık 19.50 °C olarak ölçülürken, kuraklık stresi uygulamalarında bu değer 21.60 °C, kontrol uygulamalarında ise 17.20 °C olarak belirlenmiştir (Öztürk & Korkut, 2018). Rizobakteri ve alg uygulamalarının kuraklık stresi altında soya fasulyesi üzerindeki etkilerini araştıran Tunçtürk ve ark. (2021), yaprak sıcaklığında en düşük değerin kontrolde ve en yüksek değerin ise ASU<sub>2</sub> (Azaltılmış su uygulaması) uygulamasından elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Çizelge 2. Farklı kuraklık uygulamaları ve rizobakteri aşımalarının fasulyenin bazı fizyolojik ve biyokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi

Rizobakteri	Kuraklık	YDBSİ (%)	YDİS (%)	YDMDİ (%)	MDA (nmol/g)
B <sub>0</sub>	NS	72.35±5.61	22.68±0.34 d	73.03±2.67 d	0.77±0.059
	K <sub>1</sub>	72.44±3.45	21.45±1.47 d	78.55±1.45 a	1.20±0.049
	K <sub>2</sub>	69.96±1.53	22.54±0.41 d	75.46±2.35 c	1.21±0.087
	Ort.	71.58 B	22.22 B	75.68	1.06 B
B <sub>1</sub>	NS	75.41±0.89	28.27±2.62 c	71.73±2.62 d	1.20±0.039
	K <sub>1</sub>	72.67±2.19	31.43±2.02 ab	68.57±2.02 e	0.97±0.042
	K <sub>2</sub>	71.14±1.36	23.84±1.59 d	76.16±1.59 bc	1.34±0.022
	Ort.	73.07 AB	27.85 A	72.15	1.17 A
B <sub>2</sub>	NS	77.73±1.55	31.49±1.83 ab	67.84±1.22 e	1.04±0.021
	K <sub>1</sub>	80.41±4.34	30.56±2.72 bc	72.77±5.53 d	1.05±0.030
	K <sub>2</sub>	75.35±1.79	21.49±0.59 d	78.51±0.57 a	1.09±0.030
	Ort.	77.83 AB	27.85 A	73.04	1.06 B
B <sub>3</sub>	NS	73.83±3.17	24.26±2.04 d	75.74±2.04 bc	0.60±0.041
	K <sub>1</sub>	90.85±6.21	22.56±2.27 d	77.44±2.27 ab	0.97±0.019
	K <sub>2</sub>	73.16±1.48	34.36±0.59 a	68.98±3.34 e	1.04±0.018
	Ort.	79.28 A	27.06 A	74.05	0.87 C
Kuraklık Ort.	NS	74.83 AB	26.67	72.09	0.90 C
	K <sub>1</sub>	79.09 A	26.50	74.33	1.05 A
	K <sub>2</sub>	72.40 B	25.56	74.78	1.17 A
LSD (%5) Bakteri *		5.51	2.95	Öd	0.07
LSD (%5) Kuraklık ***		4.77	Öd	Öd	0.06
LSD (%5) B x K **		Öd	3.70	2.05	Öd

\*: Aynı sütunda aynı büyük ve kalın harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak %5 düzeyinde fark yoktur.

\*\* : Aynı sütunda aynı küçük harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak %5 düzeyinde fark yoktur.

\*\*\*: Aynı sütunda aynı büyük ve italik harf ile gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak %5 düzeyinde fark yoktur.

### 3.4. Yaprak dokularında bağıl su içeriği (YDBSİ, %)

Denemede, fasulye bitkisinde yaprak dokularında bağıl su içeriği üzerinde rizobakterilerin ve kuraklık stresinin etkisinin önemli olduğu ve rizobakteri uygulamalarının %71.58-79.28, kuraklık stresi uygulamalarının ise %74.83-79.09 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 2). Yaprak dokularında bağıl su içeriğinde en yüksek değer azot ve fosfor fikse eden B<sub>3</sub> uygulamasından elde edilmiştir. Kuraklık stresinde ise durum kontrole göre K<sub>1</sub> uygulamasıyla artmış ve K<sub>2</sub> uygulamasıyla düşüş göstermiştir. Diğer bir ifadeyle, kuraklık dozları arttıkça yaprak dokularında bağıl su içeriğinin düştüğü

ifade edebiliriz. Siyanobakteriler, mikroalgler ve transgenik organizmalar, son zamanlarda yürütülen çalışmalarda kuraklık stresi ile yapılacak mücadelelerde önerilen yöntemler arasında yer almaktadır (Paliwal ve ark., 2017). Patateste yapılan bir çalışmada Mullet & Whitsitt (1996), kontrol gurubu da dâhil olmak üzere dört farklı kuraklık stresinde bitkide bağıl su içeriğinin %57 ile %72 arasında değişim gösterdiğini bildirmişlerdir. Li ve ark. (2019) tarafından yürütülen bir çalışmada, mısır bitkisi üzerinde *Bacillus sp.* strain HX-2 bakterisi suşunun yaprak dokularında bağıl su içeriğinin kontrol gruplarına nazaran %12.60 düzeyinde arttığını tespit etmişlerdir.

### 3.5. Yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksi (YDMDİ, %)

Fasulye bitkisinde YDMDİ üzerinde rizobakterilerin ve kuraklık stresi uygulamalarının etkisinin önemli olmadığı belirlenmiş olup, yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksi rizobakteri uygulamalarında %72.15-75.68, kuraklık stresi uygulamalarında ise %72.09-74.78 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca rizobakteri ve kuraklık stresi interaksiyonunun önemli olduğu, yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksi için en yüksek değerler (%78.51 ve %78.55) ile B<sub>2</sub>xK<sub>3</sub> ve B<sub>0</sub>xK<sub>2</sub> uygulamalarından, en düşük değerler ise (%68.57 ve %68.98) olarak B<sub>1</sub>xK<sub>2</sub> ve B<sub>3</sub>xK<sub>3</sub> uygulamalarından alınmıştır (Çizelge 2). Faktörlerin ortak etkileşiminin önemli olduğu, en yüksek değerler (%78.55-78.51) B<sub>0</sub>xK<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>xK<sub>2</sub> uygulamalarından alınırken, en düşük değerler ise (%68.57, 67.84, 68.98) sırasıyla B<sub>1</sub>xK<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>xNS, ve B<sub>3</sub>xK<sub>2</sub> uygulamalarından elde edilmiştir. Yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksinde en yüksek değer (%78.51) ile B<sub>0</sub>xK<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>xK<sub>2</sub> uygulamalarından elde edilmiş olup, bakteri uygulamalarının kuraklık stresi üzerinde etkisinin önemli olduğunu belirtmek isteriz. Soya fasulyesinde kuraklık stresi altında hücre içerisinde membran dayanıklılık indeksinin ve osmotik basıncın arttırarak bitkide zarar düzeyini alt seviyelerde tutmaya çalıştıkları belirlenmiştir (Kijne, 2006). Yapılan başka bir çalışmada Tunçtürk ve ark. (2021), kuraklık stresi altında soya fasulyesinde PGPR izolatlarının etkilerine bakılmış ve yaprak dokularında membran dayanıklılık indeksinin %76.80-80.50 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

### 3.6. Yaprak dokularında iyon sızıntısı (YDİS, %)

Yapılan çalışmada, rizobakteri ve rizobakteri x kuraklık stresi interaksiyonunun etkisi önemli bulunmuştur. Rizobakteri uygulamalarının etkisi önemli olup, en yüksek değerler (%27.23) B<sub>3</sub>, (%27.85) B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> ve en düşük değer ise (%22.22) ile B<sub>2</sub> uygulamalarında görülmüştür. Bakteri uygulamalarının yaprak dokularında iyon sızıntısı artmıştır ve bu anlamda faydalı olduğu anlaşılmıştır. Rizobakteri x kuraklık stresi incelendiğinde en yüksek değer (%34.36) ile B<sub>3</sub>xK<sub>3</sub> ve en düşük değerler ise (%21.45) B<sub>0</sub>xK<sub>2</sub>, (%21.49) B<sub>2</sub>xK<sub>3</sub>, (%22.54) B<sub>0</sub>xK<sub>3</sub>, (%22.56) B<sub>3</sub>xK<sub>2</sub>, (%22.68) B<sub>0</sub>xK<sub>1</sub>, (%23.84) B<sub>1</sub>xK<sub>3</sub> ve (%24.56) B<sub>3</sub>xK<sub>1</sub> uygulamalarından alınmıştır (Çizelge 2). Bakteri ve kuraklık etkileşiminde azot ve fosfor fikse edici bakterinin (B<sub>3</sub>) daha etkili olduğu görülmektedir. Mikroalg ve bakteri uygulamalarının strese bağlı olarak oluşabilen membran zararını iyileştirmektedir (Jodeh ve ark., 2015; Tiwari ve ark., 2016). Valentovic ve ark. (2006)'nın mısır bitkisinde kuraklık seviyelerinde kontrol guruplarına göre iyon sızıntısının %11 ile %54 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Sreenivasulu ve ark. (2000), kuraklık stresi ile membran zararı arasında olumlu bir bağın olduğunu, Vardharajula ve ark. (2011) rizobakteri uygulamalarının bitkide membran bütünlüğünü artırdığını ve kuraklık stresi altındaki bitkilerde elektrolit sızıntısını azalttığını bildirmişlerdir. Mikroalg ve bakteri uygulamalarının strese bağlı olarak oluşabilen membran zararını iyileştirmektedir (Jodeh ve ark., 2015; Tiwari ve ark., 2016). Petunya ve sardunya çeşitleri ile yapılan bir çalışmada Nordstedt & Jones (2020), bakteri aşılmasının membran dayanıklılık indeksini %54 seviyesinde artırdığını bildirmişlerdir.

### 3.7. Malondialdehit (MDA- nmol/g)

Rizobakteri ve kuraklık stresi uygulamalarının fasulye bitkisinde MDA içeriği üzerindeki etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir. Rizobakteri uygulamalarında en yüksek MDA değeri (1.17 nmol/g) ile B<sub>1</sub> ve en düşük MDA değerleri ise (1.06 nmol/g) ile B<sub>0</sub>-B<sub>2</sub> uygulamalarından alınmıştır. Kuraklık stresi uygulamalarında ise en yüksek MDA değerleri (1.05 nmol/g ve 1.17 nmol/g) K<sub>1</sub> ve K<sub>2</sub> uygulamasından, en düşük MDA değeri ise (0.90 nmol/g) NS uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 2). Bu veriler ışığında bakteri uygulamalarında azot fikse edebilen (B<sub>1</sub>) bakterinin daha etkili olduğu ve

kuraklık stresi uygulamalarında ise kontrol gurubuna göre MDA değerinde artış olduğu görülmektedir. Birçok araştırmacıya göre MDA, kuraklık neticesinde membran lipitlerinde meydana gelen oksidatif zarar neticesinde meydana gelmektedir (Abogadallah, 2011; Catola ve ark., 2016). Stres koşullarında bitki bünyesinde meydana gelen MDA içeriği üzerinde mikroalg ve bakterilerin azaltıcı etkisinin olduğu Gill & Tuteja (2021) tarafından bildirilmiştir. Kabay & Şensoy (2016) tarafında fasulye üzerinde yapılan bir çalışmada kuraklık stresinin ileriki dönemlerde bitki yapraklarında MDA düzeyinde artışa sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Kuraklık stresi altında yetiştirilen soya fasulyesinde PGPR bakterilerinin etkilerini incelediği bir çalışmada Tunçtürk ve ark. (2021), en yüksek MDA değerini 1.9 nmol/g ile NSU<sub>2</sub> uygulamasından ve en düşük MDA değerini ise (1.7 nmol/g) ile NSU uygulamasında elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

#### 4. Sonuç

Yürütülen bu çalışma neticesinde, bitkiler üzerinde gerek büyüme ve gerekse gelişme anlamında pozitif etkilere sahip olan rizobakterilerin kuraklık stresi altında yetiştirilen fasulye bitkisinde nasıl bir etkiye sahip olabileceğini belirlemek amacıyla bitkide biyokimyasal ve fizyolojik birtakım değerler incelenmiştir. İncelenen değerler arasında rizobakteri uygulamalarının yaprak alanı, yaprak dokularında iyon sızıntısı ve MDA üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Kuraklık stresi uygulamalarının ise yaprak alanı, klorofil oranı, yaprak sıcaklığı ve MDA üzerinde tesirinin olduğu saptanmıştır. Çalışmada kullanılan rizobakterilerin birçok anlamda fasulye bitkisinde kuraklığın tesirini azaltmada faydalı olduğu görülmüştür. Ancak daha gerçekçi sonuçların elde edilebilmesi için bu gibi çalışmaların arazi koşullarında değerlendirilmesi gerektiğini ve bu çalışmanın bundan sonra yapılacak benzer çalışmalara ışık tutacağını belirtmek isteriz.

#### Kaynakça

- Abayomi, Y. A., & Abidoye, T. O. (2009). Evaluation of cowpea genotypes for soil moisture stress tolerance under screen house conditions. *African Journal of Plant Science*, 3(10), 229-237. doi:10.5897/AJPS.9000113
- Abogadallah, G. M. (2011). Differential regulation of photorespiratory gene expression by moderate and severe salt and drought stress in relation to oxidative stress. *Plant Science*, 180(3), 540-547. doi:10.1016/j.plantsci.2010.12.004
- Ahemad, M., & Khan, M. S. (2012). Productivity of greengram in tebuconazole-stressed soil, by using a tolerant and plant growth-promoting Bradyrhizobium sp. MRM6 strain. *Acta Physiologiae Plantarum*, 34(1), 245-254. doi.org/10.1007/s11738-011-0823-8
- Akçin, A. (1988). *Yemeklik Dane Baklagiller*. Selçuk Üniversitesi Yayınları, 43, 307-367.
- Anjum, S. A., Xie, X. Y., Wang, L. C., Saleem, M. F., Man, C., & Lei, W. (2011). Morphological, physiological and biochemical responses of plants to drought stress. *African Journal of Agricultural Research*, 6(9), 2026-2032. doi:org/10.5897/AJAR10.027
- Amira, M. S., & Qados A. (2011). Effect of salt stress on plant growth and metabolism of bean plant *Vicia faba* (L.). *Journal of The Saudi Society of Agricultural Sciences*, 10, 7-15. doi:/10.1016/j.jssas.2010.06.002
- Arora, A., Sairam, R. K., & Srivastava, G. C. (2002). Oxidative stress and antioxidative system in plants. *Current Science*, 1227-1238.
- Catola, S., Marino, G., Emiliani, G., Huseynova, T., Musayev, M., Akparov, Z., & Maserti, B. E. (2016). Physiological and metabolomic analysis of *Punica granatum* (L.) under drought stress. *Planta*, 243(2), 441-449. doi:10.1007/s00425-015-2414-1
- Çakmakçı, R. (2009). Stres koşullarında ACC deaminaze üretici bakteriler tarafından bitki gelişiminin teşvik edilmesi. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(1), 109-125.
- Çelik, Y., Yarşi, G. & Özarslandan, A. (2020). Yararlı bakteri uygulamalarının bitkisel verim ve dayanıklılık mekanizmalarına etkileri. *Dünya Sağlık ve Tabiat Bilimleri Dergisi*, 3(1), 37-44.
- De Leonardis, A. M., Marone, D., Mazzucotelli, E., Neffar, F., Rizza, F., Di Fonzo, N., & Mastrangelo, A. M. (2007). Durum wheat genes up-regulated in the early phases of cold stress are modulated by drought in a developmental and genotype dependent manner. *Plant Science*, 172(5), 1005-

1016. doi:10.1016/j.plantsci.2007.02.002
- Dodd, I. C., Belimov, A. A., Sobeih, W. Y., Safronova, V. I., Grierson, D., & Davies, W. J. (2004, Eylül). *Will modifying plant ethylene status improve plant productivity in water-limited environments*. 4th International Crop Science Congress, Brisbane, Australia.
- Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O., & Gürbüz. F. (1987). Research and experimental methods. Statistical Methods-II. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, 1, 1021-1295.
- Easlon, H. M., & Bloom, A. J. (2014). Easy Leaf Area: Automated digital image analysis for rapid and accurate measurement of leaf area. *Applications in Plant Sciences*, 2(7), 1400033. doi:10.3732/apps.1400033
- FAO. (2020). Crops and livestock products. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize> Erişim tarihi: 21.03.2022.
- Farooq, M., Wahid, A., Kobayashi, N., Fujita, D., & Basra, S. M. A. (2009). Plant drought stress: effects, mechanisms and management. In Lichtfouse, E., Navarrete, M., Debaeke, P., Véronique, S., Alberola, C. (eds) *Sustainable Agriculture* (pp. 153-188). Dordrecht: Springer. doi:10.1007/978-90-481-2666-8\_12
- Gepts, P. (2001). Origins of plant agriculture and major crop plants. Our fragile world: Challenges and opportunities for sustainable development. *Oxford, UK: EOLSS Publishers*.
- Gill, S. S., & Tuteja, N. (2010). Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 48(12), 909-930. doi:10.1016/j.plaphy.2010.08.016
- Günay, A. (2005). *Sebze yetiştiriciliği*. Cilt II. İzmir: Meta Basımevi.
- Harman, G. E., Howell, C. R., Viterbo, A., Chet, I., & Lorito, M. (2004). Trichoderma species-opportunistic, avirulent plant symbionts. *Nature Reviews Microbiology*, 2(1), 43-56. doi:10.1038/nrmicro797
- Heath, R. L., & Packer, L. (1968). Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 125(1), 189-198. doi:10.1016/0003-9861(68)90654-1
- Huo, Y., Wang, M., Wei, Y., & Xia, Z. (2016). Overexpression of the maize psbA gene enhances drought tolerance through regulating antioxidant system, photosynthetic capability, and stress defense gene expression in tobacco. *Frontiers in Plant Science*, 6, 1223. doi:10.3389/fpls.2015.01223
- Hynes, R. K., Leung, G. C., Hirkala, D. L., & Nelson, L. M. (2008). Isolation, selection, and characterization of beneficial rhizobacteria from pea, lentil, and chickpea grown in western Canada. *Canadian Journal of Microbiology*, 54(4), 248-258. doi.org/10.1139/W08-008
- Jodeh, S., Alkowni, R., Hamed, R., & Samhan, S. (2015). The study of electrolyte leakage from barley (*Hordeum vulgare* L) and pearl millet using plant growth promotion (PGPR) and reverse osmosis. *Journal of Food and Nutrition Research*, 3(7), 422-429. doi:10.12691/jfnr-3-7-3
- Kabay, T., & Şensoy, S. (2016). Kuraklık stresinin bazı fasulye genotiplerinde oluşturduğu enzim, klorofil ve iyon değişimleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 26(3), 380-395.
- Kijne, J. W. (2006). Abiotic stress and water scarcity: identifying and resolving conflicts from plant level to global level. *Field Crops Research*, 97(1), 3-18. doi:10.1016/j.fcr.2005.08.011
- Kloepper, J. W., Schroth, M. N., & Miller, T. D. (1980). Effects of rhizosphere colonization by plant growth-promoting rhizobacteria on potato plant development and yield. *Phytopathology*, 70(11), 1078-1082.
- Li, H., Zhao, Y., & Jiang, X. (2019). Seed soaking with *Bacillus* sp. strain HX-2 alleviates negative effects of drought stress on maize seedlings. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 79(3), 396-404. doi:10.4067/S0718-58392019000300396
- Ma, Y., Rajkumar, M., Luo, Y., & Freitas, H. (2011). Inoculation of endophytic bacteria on host and non-host plants effects on plant growth and Ni uptake. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 230-237. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.034
- Mayak, S., Tirosh, T., & Glick, B. R. (2004). Plant growth-promoting bacteria confer resistance in tomato plants to salt stress. *Plant Physiology and Biochemistry*, 42(6), 565-572. doi.org/10.1016/j.plaphy.2004.05.009
- Mullet, J. E., & Whitsitt, M. S. (1996). Plant cellular responses to water deficit. In Belhassen, E. (Eds.), *Drought Tolerance in Higher Plants: Genetical, Physiological and Molecular Biological*

- Analysis* (pp. 41-46). Dordrecht: Springer. doi: 10.1007/978-94-017-1299-6\_6
- Nadeem, S. M., Ahmad, M., Zahir, Z. A., Javaid, A., & Ashraf, M. (2014). The role of mycorrhizae and plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) in improving crop productivity under stressful environments. *Biotechnology Advances*, 32(2), 429-448. doi:10.1016/j.biotechadv.2013.12.005
- Nordstedt, N. P., & Jones, M. L. (2020). Isolation of rhizosphere bacteria that improve quality and water stress tolerance in greenhouse ornamentals. *Frontiers in Plant Science*, 11, 826. doi:10.3389/fpls.2020.00826
- Özen, H. Ç., & Onay A. (2007). *Bitki fizyolojisi*. Nobel Yayın Dağıtım.
- Öztürk, N. Z. (2015). Bitkilerin kuraklık stresine tepkilerinde bilinenler ve yeni yaklaşımlar. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 3(5), 307-315. doi:10.24925/turjaf.v3i5.307-315.307
- Öztürk, İ., & Korkut, K. Z. (2018). Kuraklığın buğdayın kök ağırlığına etkisi ve kökün bazı fizyolojik parametrelerle ilişkisi. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 27(1), 14-24. doi:10.21566/tarbitderg.436647
- Paliwal, C., Mitra, M., Bhayani, K., Bharadwaj, S. V., Ghosh, T., Dubey, S., & Mishra, S. (2017). Abiotic stresses as tools for metabolites in microalgae. *Bioresource Technology*, 244, 1216-1226. doi:10.1016/j.biortech.2017.05.058
- Premachandra, G. S., Saneoka, H., & Ogata, S. (1990). Cell membrane stability, an indicator of drought tolerance, as affected by applied nitrogen in soyabean. *The Journal of Agricultural Science*, 115(1), 63-66. doi:10.1017/S0021859600073925
- Rosales Serna, R., Shibata, J. K., Acosta Gallegos, J. A., Trejo Lopez, C., Ortiz Cereceres, J., & Kelly, J. D. (2005). Carbohydrate content in plant organs and seed yield in common bean under drought stress. *Agricultura Técnica en México*, 31(2), 139-151.
- Sairam, R. K., & Saxena, D. C. (2000). Oxidative stress and antioxidants in wheat genotypes: possible mechanism of water stress tolerance. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 184(1), 55-61. doi:10.1046/j.1439-037x.2000.00358.x
- Samancıoğlu, A., Yıldırım, E. & Şahin, Ü. (2016). Bitki gelişimini teşvik eden rizobakteri uygulamalarının farklı sulama seviyelerinde yetiştirilen lahanada fide gelişimi, bazı fizyolojik ve biyokimyasal özellikler üzerine etkisi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 19(3), 332-338.
- Şahin, E., Karagöz, K., Çakmakçı, R., & Tosun, M. (2010, Temmuz). *Azot Fiksasyonu ve Fosfat Çözücü Bitki Gelişimini Teşvik Edici Bakteri Aşulamalarının Arpa Gelişimine Etkisi*. Türkiye IV. Organik Tarım Sempozyumu, Erzurum.
- Sreenivasulu, N., Grimm, B., Wobus, U., & Weschke, W. (2000). Differential response of antioxidant compounds to salinity stress in salt-tolerant and salt-sensitive seedlings of foxtail millet (*Setaria italica*). *Physiologia Plantarum*, 109(4), 435-442. doi.org/10.1034/j.1399-3054.2000.100410.x
- Tiwari, S., Lata, C., Chauhan, P. S., & Nautiyal, C. S. (2016). Pseudomonas putida attunes morphophysiological, biochemical and molecular responses in *Cicer arietinum* L. during drought stress and recovery. *Plant Physiology and Biochemistry*, 99, 108-117. doi:10.1016/j.plaphy.2015.11.001
- Tozlu, E., Karagöz, K., Babagil, G. E., Dizikisa, T., & Kotan, R. (2012). Effect of some plant growth promoting bacteria on yield, yield components of dry bean (*Phaseolus vulgaris* L. cv. Aras 98). *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 43(2), 101-106.
- Tunçtürk, R., Tunçtürk, M., & Oral, E. (2021). Kuraklık stresi koşullarında yetiştirilen soya fasulyesinin (*glycine max* L.) bazı fizyolojik özellikleri üzerine rizobakteri (pgpr) uygulamalarının etkisi. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 9 (2), 359-368. doi: 10.33202/comuagri.881226
- Tüfenkçi, Ş., Demir, S., Şensoy, S., Ünsal, H., Durak, E. D., Erdinc, C., & Ekincialp, A. (2012). The effects of arbuscular mycorrhizal fungi on the seedling growth of four hybrid cucumber (*Cucumis sativus* L.) cultivars. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 36(3), 317-327. doi: 10.3906/tar-1012-1608
- Türkan, I., Bor, M., Özdemir, F., & Koca, H. (2005). Differential responses of lipid peroxidation and antioxidants in the leaves of drought-tolerant *P. acutifolius* Gray and drought-sensitive *P. vulgaris* L. subjected to polyethylene glycol mediated water stress. *Plant Science*, 168(1), 223-231. doi: 10.1016/j.plantsci.2004.07.032
- Uslu, Ö. S., & Gedik, O. (2009, Ekim). *Akdeniz ikliminde yetiştirilen tritikalenin tuzluluğa karşı*



- toleransının araştırılması*. III. International Mediterranean Forest and Environment Symposium (IMFES 2019), Kahramanmaraş, Türkiye.
- Valentovic, P., Luxova, M., Kolarovic, L., & Gasparikova, O. (2006). Effect of osmotic stress on compatible solutes content, membrane stability and water relations in two maize cultivars. *Plant Soil and Environment*, 52(4), 184.
- Vardharajula, S., Zulfikar Ali, S., Grover, M., Reddy, G., & Bandi, V. (2011). Drought-tolerant plant growth promoting *Bacillus* spp.: effect on growth, osmolytes, and antioxidant status of maize under drought stress. *Journal of Plant Interactions*, 6(1), 1-14. doi:10.1080/17429145.2010.535178
- Yağmur, Y. (2008). *Farklı asma (Vitis vinifera L.) çeşitlerinin kuraklık stresine karşı bazı fizyolojik ve biyokimyasal tolerans parametrelerinin araştırılması*. (Yüksek lisans tezi), Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.
- Yıldırım, E., Caşka Kılıçaslan, S., Ekinci, M., & Kul, R. (2020). Kuraklık stresinin fasulyede bitki gelişimi, bazı fizyolojik ve biyokimyasal özellikler üzerine etkisi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 36(2), 264-273.
- Verdonck, O., & Gabriels, R. (1992). Reference method for the determination of physical properties of plant substrates. II. Reference method for the determination of chemical properties of plant substrates. *Acta Horticulturae*, 302(10), 169-79. doi.org/10.17660/ActaHortic.1992.302.16
- Wani, P. A., & Khan, M. S. (2010). *Bacillus* species enhance growth parameters of chickpea (*Cicer arietinum* L.) in chromium stressed soils. *Food and Chemical Toxicology*, 48(11), 3262-3267. doi.org/10.1016/j.fct.2010.08.035



Research Article

**Dynamic Simulation of a Reactive Distillation Column for Ethyl Acetate Production: Optimization of Operating Conditions Using Response Surface Methodology**

Adnan ALDEMİR<sup>\*1,2</sup>, Dilan ERSİNGÜN<sup>1</sup>, İsmail BAYRAM<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Van Yüzüncü Yil University, Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, 65080, Van, Turkey

<sup>2</sup>Van Yüzüncü Yil University, Engineering Faculty, Mechanical Engineering Department, 65080, Van, Turkey

<sup>3</sup>Ahi Evran University, Faculty of Engineering and Architecture, Chemical and Process Engineering Department, 40100, Kırşehir, Turkey

Adnan ALDEMİR, ORCID No: 0000-0001-9884-0961, Dilan ERSİNGÜN, ORCID No: 0000-0002-4105-6751,

İsmail BAYRAM, ORCID No: 0000-0002-5065-4497

\*Corresponding author e-mail: [adnanaldemir@yyu.edu.tr](mailto:adnanaldemir@yyu.edu.tr)

**Article Info**

Received: 08.04.2022

Accepted: 18.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1100522

**Keywords**

Dynamic simulation,  
Ethyl acetate,  
Optimization,  
Reactive distillation,  
Response surface methodology

**Abstract:** In this study, we aimed to determine the optimum operating conditions for the production of ethyl acetate (EtAc) through the esterification of ethanol (EtOH) with acetic acid (HAc) in a reactive distillation (RD) column. For this, the designed column was simulated for the production of EtAc. HAc flow rate, EtOH flow rate, HAc feed stage, EtOH feed stage, reflux ratio, and reactive feed temperatures were changed and the effects of these parameters on EtAc production were observed. Central Composite Design was employed to define the optimum operating conditions for the RD column. The determination coefficient  $R^2$  was equal to 0.9197 suggesting a good relationship between the predicted and simulated responses. Adjusted  $R^2$  and predicted  $R^2$  values obtained from the program were 0.8823 and 0.7956, respectively. The optimal conditions for the EtAc production response were HAc flow rate of 120.00 kmol/h, EtOH flow rate of 150.00 kmol/h, HAc feed stage 6, EtOH feed stage 14, reflux ratio 2.2, and feed temperature 70.28 °C, which were designated by the maximum desirability function.

**Etil Asetat Üretimi için Bir Reaktif Distilasyon Kolonunun Dinamik Simülasyonu: Cevap Yüzey Yöntemi ile İşletme Koşullarının Optimizasyonu**

**Makale Bilgileri**

Geliş: 08.04.2022

Kabul: 18.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1100522

**Anahtar Kelimeler**

Dinamik simülasyon,  
Etil asetat,  
Optimizasyon,  
Reaktif distilasyon,  
Yanıt yüzey yöntemi

**Öz:** Bu çalışmada, etanolün (EtOH) asetik asit (HAc) ile reaktif distilasyon (RD) kolonunda, esterleştirilmesi yoluyla etil asetat (EtAc) üretimi için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için tasarlanan kolonun EtAc üretimi için simüle edilmiştir. HAc akış hızı, EtOH akış hızı, HAc besleme aşaması, EtOH besleme aşaması, geri akış oranı ve reaktif besleme sıcaklıkları değiştirilmiş ve bu parametrelerin EtAc üretimi üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. RD kolonu için optimum çalışma koşullarını tanımlamak için Merkezi Kompozit Tasarım kullanılmıştır. Regresyon katsayısı  $R^2$ , 0.9197'ye eşittir ve bu, tahmin edilen ve simüle edilen yanıtlar arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermiştir. Programdan elde edilen düzeltilmiş ve tahmin edilen  $R^2$  değerleri sırasıyla 0.8823 ve 0.7956'dır. EtAc üretim yanıtı için optimal koşullar, 120.00 kmol/saat HAc akış hızı, 150.00 kmol/saat EtOH akış hızı, HAc besleme aşaması 6, EtOH besleme aşaması 14, geri akış oranı 2.2 ve reaktif besleme sıcaklığı 70.28 °C olarak maksimum istenilirlik fonksiyonu ile belirlenmiştir.

## 1. Introduction

Distillation is a widely used method for chemical separation processes and distillation columns consume about 3% of the entire energy around the world and up to 80% of the energy in chemical processes (Bumbac et al., 2009; Diggelen et al., 2010; Nguyen & Demirel, 2011). One of the foci in the separation of distillation columns is to decrease energy consumption in chemical plants. An efficient method for the reduction of energy consumption in distillation consists of process intensification (PI), combining other operations in one piece of equipment (Li et al., 2019; Masuku & Biegler, 2019). Reactive distillation (RD) units combine the reactor and distillation column in a single unit, where separation and reactions occur at the same time. RDs are common examples in the PI field (Ciric & Gu, 1994; Cardoso et al., 2000; Cheng et al., 2009; Huang et al., 2017). In all cases, once RD is employed, a reduction of 20% or more is obtained in the various process requirements including cost, capital expenditure, and energy in comparison to the plant set-up of a reactor followed by distillation. Therefore, many academic and commercial studies have been performed to utilize the benefits of RD (Segovia-Hernandez et al., 2015; Carrera-Rodriguez et al., 2014; Georgiadis et al., 2002; Petchsoongsakul et al., 2017). RD applications are used in many different chemical processes such as esterification which is an exothermic and equilibrium-limited reaction, regulated by chemical equilibrium in the presence of water as a by-product (Aqar et al., 2017; Zhang et al., 2019). In a RD process, the reactor is also a separator. The combination of these two important units to enhance process performance is considered to be an important subject in chemical plants. No separate distillation step is required for separating the product from the reaction mixture; thus, resulting in energy (for heating) and material savings (Taylor & Krishna, 2000; Luyben & Yu, 2009). This separation process provides unique advantages, especially for equilibrium-limited reactions. In this context, RD has arisen as a robust candidate for disproportionate reactions due to the elimination of the conversion and phase limitations (Jie et al., 2016). Since the products are continually removed from the medium, the conversion can exceed the regular one that is governed by equilibrium (Sundmacher & Kienle, 2002; Harvianto et al., 2017).

Research is in progress about various aspects of the RD design, a relatively new field, such as modeling, simulation, column construction, dynamics, and control applications (Zhang et al., 2017). The design and evaluation of the RD column aim especially on the identification and optimization parameters of the separation system to increase its efficiency. It is possible to use optimization strategies reliably for overcoming this related design problem in engineering. Optimization is important particularly for modeling, design, operation of chemical processes (Rangaiah & Bonilla-Petriciolet., 2013). Response Surface Methodology (RSM) is a widely-used statistical approach for the reduction of the research workload and provides a model more appropriate for optimizing the preparation technology than the conventional variable control approaches (Candiotti et al., 2014). Accordingly, the RSM method has been widely utilized in various chemical engineering procedures such as separation processes. However, there have been a few studies concerning the optimization of the operation parameters of the RD column (Komesu et al., 2015; Feyzi & Behesti, 2017; Kaewwisetkul et al., 2017).

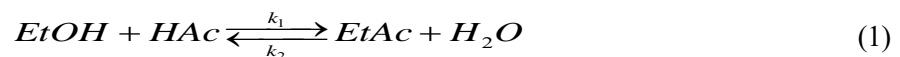
Ethyl acetate (EtAc) is a valuable industrial product mainly employed as a solvent and there are several methods for its production. EtAc is mainly produced through some methods such as acetylation of ethylene, esterification of acetic acid and ethanol, and dehydrogenation of ethanol (Santaella et al., 2015). In this study, we determined the optimum operating conditions for the reaction of ethanol (EtOH) and acetic acid (HAc) for the production EtAc and water (H<sub>2</sub>O) as a by-product in a RD column. For this, the CHEMCAD program was used to simulate the RD column designed for producing EtAc. HAc flow rate, EtOH flow rate, HAc feed stage, EtOH feed stage, reflux ratio, and reactive feed temperatures were changed and then the effects of these parameters on the EtAc production were observed. The simulation design run by the CHEMCAD program was used in RSM created with the Design-Expert program. In this study, Central Composite Design (CCD) one of the best techniques for RSM, was chosen to determine the optimum operating conditions of the RD column. Analysis of variance (ANOVA) was used to examine the interaction between the response and independent variables and resultant production data. In this optimization framework, the goal was to maximize the production rate as the objective function.

## 2. Process Description and Methodology

### 2.1. Design and operation of a RD column

A single RD column was selected in the CHEMCAD program and connected to two feed streams for ethyl acetate production. In the RD column, acetic acid (CAS number: 64-19-7) and ethanol (CAS number: 64-17-5) were selected as reactives and acetic acid was fed from the upper part of the column and ethanol from the bottom of the column. Ethyl acetate (CAS number: 141-78-6) was obtained as the top product and water (CAS number: 7732-18-5) as the bottom product, as a result of reactions in the RD column. The kinetic model expressions with different catalysts and configurations of different RD designs were summarized in previous studies for increased production (Santaella et al., 2017). In our study, this reversible reaction was completed without a catalyst and the kinetic model for this chemical reaction system is adopted from (Lee et al., 2007). The designed RD process was simulated using the CHEMCAD program (trial version). HAC flow rate, EtOH flow rate, HAC feed stage, EtOH feed stage, reflux ratio, and feed temperatures of reactives were selected as important parameters and then the effects of these parameters on EtAc production were observed. The number of stages is an important parameter in the column design since the increase in the number of stages leads to an increase in column dimensions and thus increases the cost (Santaella et al., 2017). In a RD column, the reflux ratio both increases separation and conversion due to the recycles unreacted reactants to the reaction zone (Norkobilov et al., 2017). In the column design, the reflux ratio was varied to achieve high purity EtAc at the top of the column. But the reboiler duty was fixed to ensure the water purity at the bottom stage of the column due to energy savings. The equilibrium stage model, which assumes that the vapor and liquid phase are in thermodynamic equilibrium, was used for modeling and simulation of the RD column (Feyzi & Behesti, 2017). Negligible side reactions and by-product formation, vapor hold-up, adiabatic and perfect mixing on plates, constant pressure, and ideal vapor phase assumptions were used for simulation of the designed RD column. In general, azeotrope formation in the column is accomplished as a result of the increase in the conversion level due to the removal of the products continually (Aqar et al., 2017). The components are complemented by a minimum boil-up ratio for the prevention of azeotrope between reactive and products. For simplicity, all the equilibrium constants were independent of temperature in the simulations (Perez-Cisneros et al., 2016).

In our research, we have used the EtAc production rate as an objective function for the designed RD column, which operated at atmospheric pressure. Reactive flow rates, reactive feed stages, reflux ratio, and feed temperatures were selected as the optimization variables for the RD column to maximize the EtAc production rate. Figure 1 and Table 1 present the RD column representation and flow summaries of reactive and products, respectively. The esterification reaction of EtOH and HAC is a reversible exothermic reaction. Eq. (1) summarizes the equation for this reaction and kinetic model equations for this reaction are given in Eqs. (2) - (4);



$$r_1 = k_1 C_{HAc} C_{EtOH} - k_2 C_{EtAc} C_{H_2O} \quad (2)$$

$$k_1 = 4.76 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{59.774}{R * T}\right) \quad (3)$$

$$k_2 = 1.63 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{59.774}{R * T}\right) \quad (4)$$

where  $k_1$  is the forward reaction rate constant ( $m^3/mol s$ ),  $k_2$  is the backward reaction rate constant ( $m^3/mol s$ ),  $T$  is the temperature (K), and  $R$  is the gas constant (J/mol K).

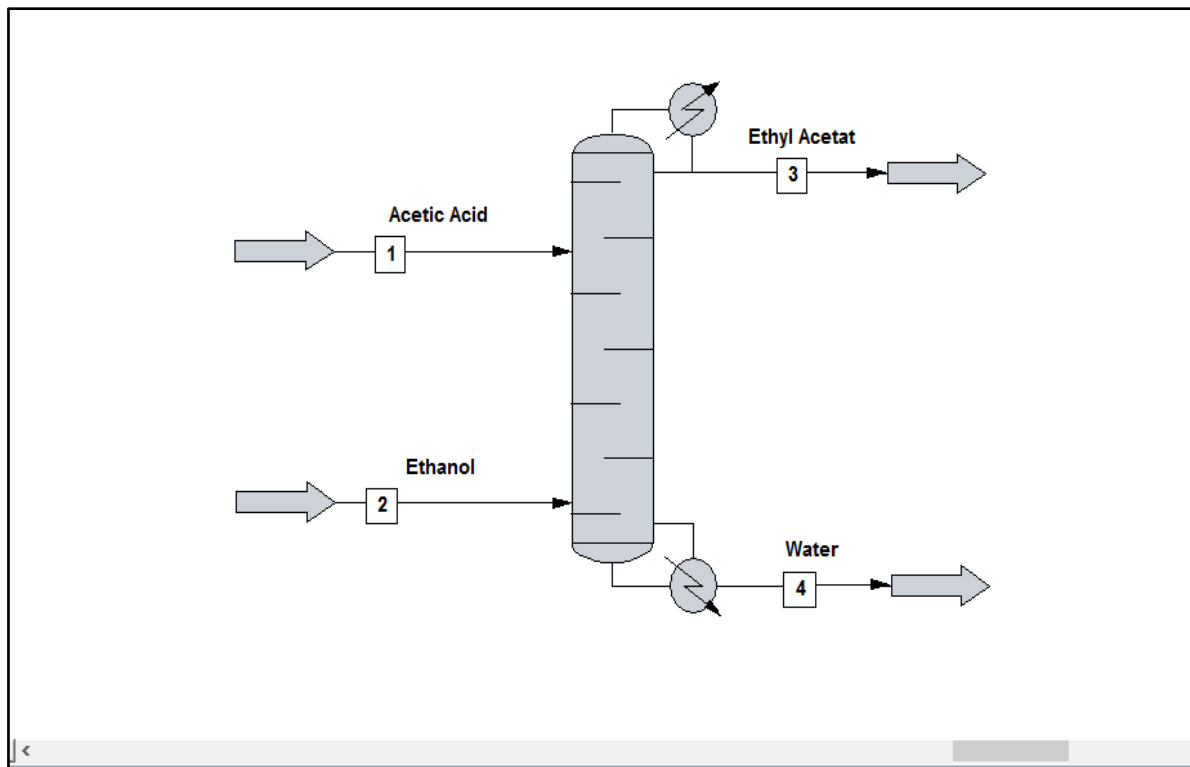


Figure 1. Presentation of reactive distillation column with reactive and product flows.

## 2.2. Design of simulation set and optimization criteria

HAc flow rate, EtOH flow rate, HAc feed stage, EtOH feed stage, reflux ratio, and reactive feed temperatures were selected as independent parameters and the effects of these parameters on the EtAc production rate were observed. Preliminary simulations performed for all mentioned design variables showed that a rapid convergence of the simulations was obtained EtAc production rate as the response. CCD is widely used for studying the effect of variables and exploring the optimum conditions for a multivariable process. CCD was applied by using the Design-Expert 7.0.0 program, which is experimental design software that can perform numerical optimization. The total number of experiments with six variables being the most influential parameters was 86 ( $=2k + 2k + 10$ ), where  $k$  is the number of independent variables. To evaluate pure error, seventy-six experiments were increased by ten replications at the center values (zero level). Table 2 presents the range and levels of the variables under investigation in this study. Simulation data were processed by the Design-Expert 7.0.0 program, including ANOVA to obtain the interaction between the response and process variables. The quality of the fit of the polynomial model was expressed by the regression coefficient ( $R^2$ ) and statistical significance was checked by the F-test in the same program. In the next step, the model that best represents the designed RD column was determined with ANOVA. For the model representing the process, the following conditions must be met;

- Model; 'Significant'
- Lack of fit; 'Insignificant'
- All model terms; '95% confidence interval'
- Coefficient of regression ( $R^2$ ); highest value ( $\sim 1$ ),

After determining the model, 3D figures were created by the program, and the optimization results recommended by the program for different conditions were used in this study. Selected optimization criteria;

- Selected dependent parameters (HAc flow rate ( $X_1$ ), EtOH flow rate ( $X_2$ ), HAc feed stage ( $X_3$ ), EtOH feed stage ( $X_4$ ), reactive feed temperatures ( $X_5$ ), and reflux ratio ( $X_6$ )): 'in range'
- Response (ethyl acetate production rate ( $R$ )): 'maximize'
- The optimum operating conditions of the RD column that provide the highest ethyl acetate production rate and desirability value close to 1.0 were chosen as the solution. It is assumed that the relationship between the selected operation variables and the response can be represented by a mathematical model given by Eq. (5);

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} X_i X_j + err \tag{5}$$

where y is the response,  $\beta_0$  is the constant coefficient,  $X_i$  (i=1–3) are non-coded variables,  $\beta_{is}$  are the linear,  $\beta_{iis}$  are the quadratic and  $\beta_{ijs}$  (I and j=1–3) are second-order interaction coefficients.

Table 1. A sample of flow summaries of reactive and products in the simulated RD column

Simulation Name:	Reactive Distillation			
Stream Number	1	2	3	4
Stream Name	Acetic Acid	Ethanol	Ethyl Acetate	Water
Temp (°C)	70.0000	70.0000	71.4387	75.0296
Pressure (bar)	1.2000	1.2000	1.0130	1.0130
Enthalpy (kcal/h)	-2.689e <sup>+6</sup>	-3.265e <sup>+6</sup>	-4.319e <sup>+6</sup>	-1.762e <sup>+6</sup>
Vapor mole frac.	0.0000	0.0000	0.11129	0.00048441
Total (kmol/h)	25.0000	50.0000	48.6626	26.3374
Total (kg/h)	1501.325	2106.623	3117.918	490.004
Total std L (m <sup>3</sup> /h)	1.4241	2.6132	3.5497	0.4965
Total std V (m <sup>3</sup> /h)	560.34	1120.68	1090.71	590.32
Flow rates (kg/h)				
Ethanol	0.0000	1980.2299	822.7657	25.4986
Acetic Acid	1501.3251	0.0000	25.7469	0.0127
Ethyl Acetate	0.0000	0.0000	2164.8577	0.0002
Water	0.0000	126.3932	104.5480	464.4926

Table 2. Simulation range and levels of the parameters for EtAc production rate

Variables	Index	Range and Level		
		-1	0	+1
HAc flow rate (kmol/h)	X <sub>1</sub>	30.0	75.0	120.0
EtOH flow rate (kmol/h)	X <sub>2</sub>	40.0	85.0	150.0
HAc feed stage	X <sub>3</sub>	4.0	7.0	10.0
EtOH feed stage	X <sub>4</sub>	10.0	14.0	18.0
Feed temperature (°C)	X <sub>5</sub>	30.0	50.0	70.0
Reflux ratio	X <sub>6</sub>	2.2	3.2	4.2

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. CCD simulation results

EtAc was produced from aqueous solutions using six parameters with the CCD. By modifying the HAc flow rate, EtOH flow rate, HAc feed stage, EtOH feed stage, reflux ratio, and reactive feed temperatures, the effects of these parameters on EtAc production were observed. The goal was to maximize the EtAc production rate in the designed RD column. For the evaluation of the pure error, seventy-six simulations in total were performed for optimization purposes, together with ten same replications conducted at the center values. Table 3 presents the order of the simulations and levels of variables in coded (-1, 0, +1) and uncoded forms and responses.

In Table 2, the data obtained as a result of the study about the effect of six independent variables, namely, the HAc flow rate (X<sub>1</sub>), EtOH flow rate (X<sub>2</sub>), HAc feed stage (X<sub>3</sub>), EtOH feed stage (X<sub>4</sub>), reactive feed temperatures (X<sub>5</sub>), and reflux ratio (X<sub>6</sub>), on the response EtAc production rate (R) are presented. The data presented in Table 2 were run through RSM to construct empirical models to represent R values regarding the six independent parameters (selected operation parameters). The p-values and lack of fit error of the parameter estimations were significant based on the regression analysis at a confidence interval of 95%. This indicates that a non-linear model would better fit the data. The quadratic model was utilized to

fit the observed data with the least-squares analysis and the empirical model was obtained for the response to the actual and coded factors of Eq. (6) and Eq. (7), respectively.

$$\begin{aligned}
 & \text{Ethyl Acetate Production Rate (kmol/h)} \\
 & = +12.62812 + 0.38753[\text{HAc flow rate}] + 0.52069[\text{EtOH flow rate}] + 2.44562[\text{HAc feed stage}] \\
 & - 0.36267[\text{EtOH feed stage}] - 0.020118[\text{Temperature}] - 13.68964[\text{Reflux ratio}] \\
 & + 1.51254e^{-3}[\text{HAc flow rate}][\text{EtOH flow rate}] - 0.01062[\text{HAc flow rate}][\text{HAc feed stage}] \\
 & + 4.21810e^{-3}[\text{HAc flow rate}][\text{EtOH feed stage}] - 1.25224e^{-4}[\text{HAc flow rate}][\text{Temperature}] \\
 & - 0.065426[\text{HAc flow rate}][\text{Reflux ratio}] - 2.06354e^{-4}[\text{EtOH flow rate}][\text{HAc feed stage}] \\
 & + 1.54293e^{-3}[\text{EtOH flow rate}][\text{Temperature}] - 0.054235[\text{EtOH flow rate}][\text{Reflux ratio}] \\
 & + 0.078265[\text{HAc feed stage}][\text{EtOH feed stage}] + 5.63107e^{-3}[\text{HAc feed stage}][\text{Temperature}] \\
 & - 107.80[\text{HAc feed stage}][\text{Reflux ratio}] - 2.28529e^{-3}[\text{EtOH feed stage}][\text{Temperature}] \\
 & - 0.067594[\text{EtOH feed stage}][\text{Reflux ratio}] + 8.32852e^{-3}[\text{Temperature}][\text{Reflux ratio}] \\
 & - 1.01863e^{-3}[\text{HAc flow rate}]^2 - 1.01863e^{-3}[\text{EtOH flow rate}]^2 - 0.25441[\text{HAc feed stage}]^2 \\
 & + 1.29233e^{-3}[\text{EtOH feed stage}]^2 - 1.30568e^{-5}[\text{Temperature}]^2 + 3.33993[\text{Reflux ratio}]^2
 \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Ethyl Acetate Production Rate (kmol/h)} \\
 & = +39.33 + 6.47[X_1] + 5.44[X_2] - 2.19[X_3] + 1.14[X_4] + 0.013[X_5] - 3.41[X_6] + 3.74[X_1][X_2] \\
 & - 1.43[X_1][X_3] + 0.76[X_1][X_4] - 0.056[X_1][X_5] - 2.94[X_1][X_6] - 0.034[X_1][X_6] \\
 & - 0.034[X_2][X_3] + 0.34[X_2][X_4] - 7.001e^{-3}[X_2][X_5] - 2.98[X_2][X_6] + 0.94[X_3][X_4] \\
 & + 0.17[X_3][X_5] - 0.32[X_3][X_6] - 0.091[X_4][X_5] - 0.27[X_4][X_6] + 0.083[X_5][X_6] - 2.06[X_1]^2 \\
 & - 6.06[X_2]^2 - 2.29[X_3]^2 + 0.021[X_4]^2 - 1.306e^{-3}[X_5]^2 + 3.34[X_6]^2
 \end{aligned} \tag{7}$$

### 3.2. Analysis of variance (ANOVA) results for response

For the quadratic model utilized to explain the experimental data at a confidence level of 95% to be statistically significant, the model was tested by using ANOVA. For the EtAc production values, Table 3 lists the ANOVA data of the RSM quadratic model for the RD column operating parameters. Statistical test of the simulation values was performed by using the Fisher's test for ANOVA. The regression was observed to be statistically significant in Table 4 at an F-value of 24.60 for the EtAc production rates with very low probability ( $P_{\text{model}} < 0.0001$ ). The statistical importance of the second-order equation reveals that the regression, but not the lack of fit, is significant at a confidence level of 99%. The "Prob > F" values less than 0.0500 indicate that the model terms are significant. In this case, the terms  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_6$ ,  $X_1X_2$ ,  $X_1X_6$ , and  $X_2X_6$ , are significant model terms. The response equation was proven suitable for the CCD experiments as indicated by the results. The determination coefficient  $R^2$  controls the fit of the model. The ANOVA results show that HAc flow rate, EtOH flow rate, and reflux ratio are the most effective parameters since they have the lowest p-values. The single and binary interactions of these parameters have a large F-value and p-value  $< 0.0001$ . Thus, the effect of EtAc production rate in the RD is most strongly modeled with the quadratic term. The model reports a higher  $R^2$  value of 91.97% than found for the response, based on the ANOVA results. In addition, an acceptable agreement with the adjusted determination coefficient is also a requisite. The adjusted  $R^2$  and predicted  $R^2$  values were found to be 88.23% and 79.56%, respectively. The values of  $R^2$  show an acceptable correlation between the observed and predicted indicating that the model provides a good explanation of the correlation between the response and six variables. Figure 2 presents the percentage of probability and residuals plot. As the points on the plot follow a straight line, it is possible to conclude that the residuals were normally distributed. Therefore, the prediction of the simulated data using the quadratic model developed for the response is quite satisfactory and it is possible to use the regression model for predicting the EtAc production rate values from the simulated conditions. The ANOVA results of a previous optimization study showed that the most effective variables were feed stream temperature, boil-up ratio, and reflux ratio for minimization of exergy losses (response) in the RD column (Feyzi & Behesti, 2017).

The 3D surface plots of the response are shown in Figure 3 for the production rate of EtAc by varying independent variables. In these plots, the y-axis indicates the EtAc production rate (kmol/h), and the other axis titles were changed HAc flow rate ( $X_1$ ), EtOH flow rate ( $X_2$ ), HAc feed stage ( $X_3$ ), EtOH feed stage ( $X_4$ ), reactive feed temperatures ( $X_5$ ) and reflux ratio ( $X_6$ ), respectively. The effect of feed temperatures on the EtAc production rate is constant. The flow rates of HAc and EtOH have linear and positive effects on the response. Binary effects of the HAc flow rate with EtOH feed stage and HAc

flow rate with feed temperatures have similar, linear and positive effects on the EtAc production rate. Also, binary interactions of the EtOH flow rate with EtOH feed stage and EtOH flow rate with feed temperatures have similar and positive effects on the response. As the number of HAc feed stages increased in the designed column, the EtAc production rate was negatively affected.

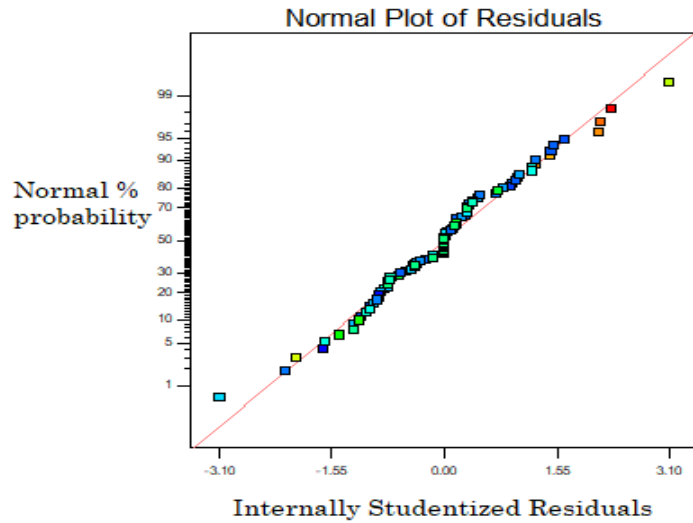


Figure 2. Normal probability plot of the residuals for the response.

Table 3. ANOVA results of the CCD for EtAc production rate

Resource	SS value	df	F-value	p-value	
Model	9429.90	27	24.60	<0.0001	Significant
X <sub>1</sub>	831.20	1	58.54	<0.0001	
X <sub>2</sub>	588.68	1	41.46	<0.0001	
X <sub>3</sub>	95.75	1	6.74	0.0119	
X <sub>4</sub>	25.87	1	1.82	0.1823	
X <sub>5</sub>	1.695E-4	1	1.194E-5	0.9973	
X <sub>6</sub>	230.87	1	16.26	<0.0001	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	896.90	1	63.17	<0.0001	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	131.76	1	9.28	0.0035	
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	36.89	1	2.60	0.1124	
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	0.81	1	0.057	0.8117	
X <sub>1</sub> X <sub>6</sub>	554.76	1	39.07	<0.0001	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0.074	1	5.226E-3	0.9426	
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	7.37	1	0.52	0.4740	
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	0.013	1	8.837E-4	0.9764	
X <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	569.46	1	40.11	<0.0001	
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	56.45	1	3.98	0.0509	
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	7.31	1	0.51	0.4761	
X <sub>3</sub> X <sub>6</sub>	6.69	1	0.47	0.4950	
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	2.14	1	0.15	0.6993	
X <sub>4</sub> X <sub>6</sub>	4.68	1	0.33	0.5682	
X <sub>5</sub> X <sub>6</sub>	1.78	1	0.13	0.7249	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	10.16	1	0.72	0.4010	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	87.77	1	6.18	0.0158	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	12.52	1	0.88	0.3516	
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	1.021E-3	1	7.192E-5	0.9933	
X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	6.515E-5	1	4.588E-6	0.9983	
X <sub>6</sub> <sup>2</sup>	26.64	1	1.88	0.1760	
Residual	823.49	58			
Lack of fit	823.49	49	8.681E+6	<0.0001	
Pure error	1.742E-5	9			
Cor total	10253.39	85			

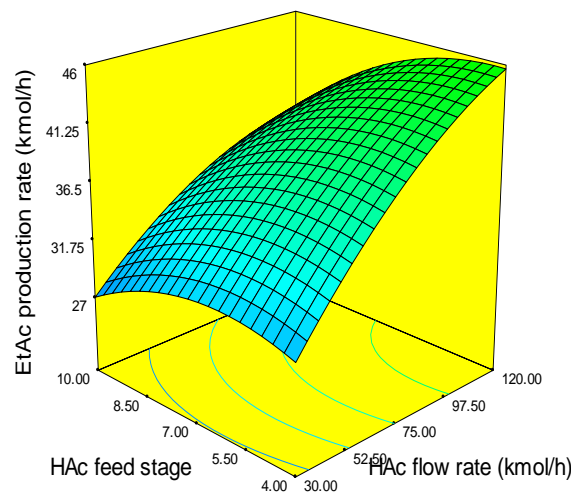
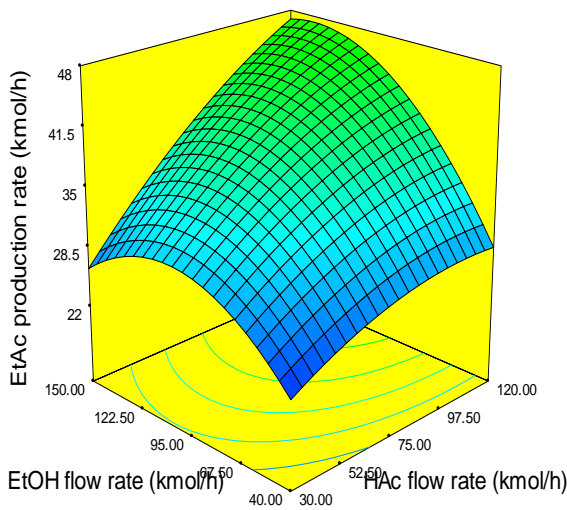


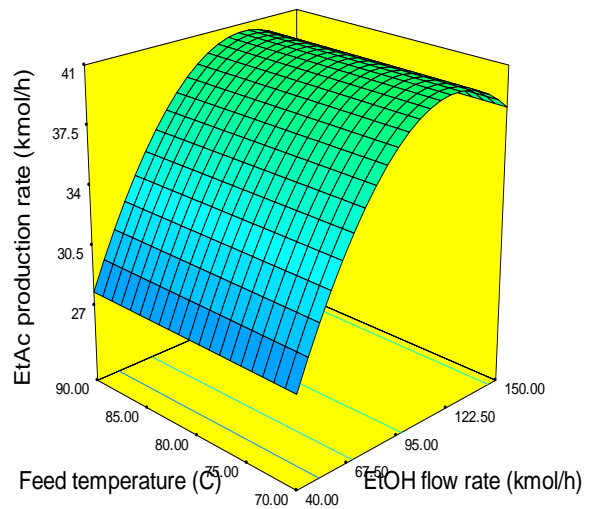
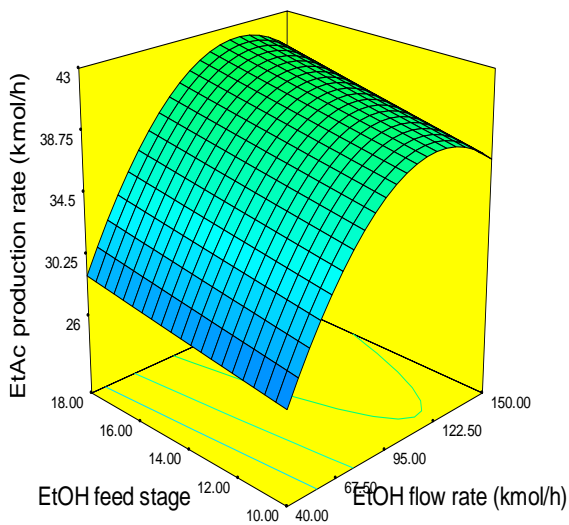
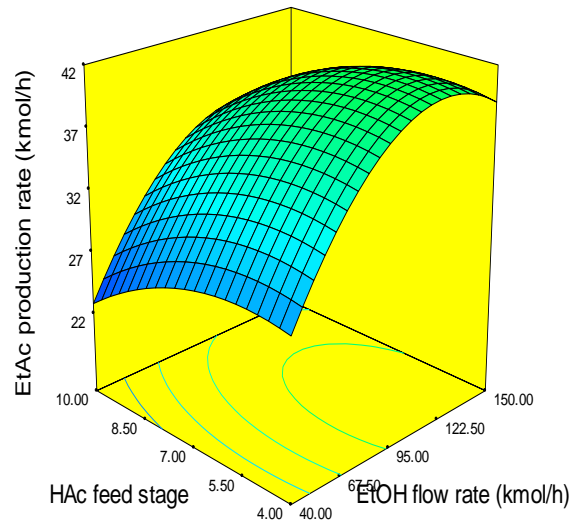
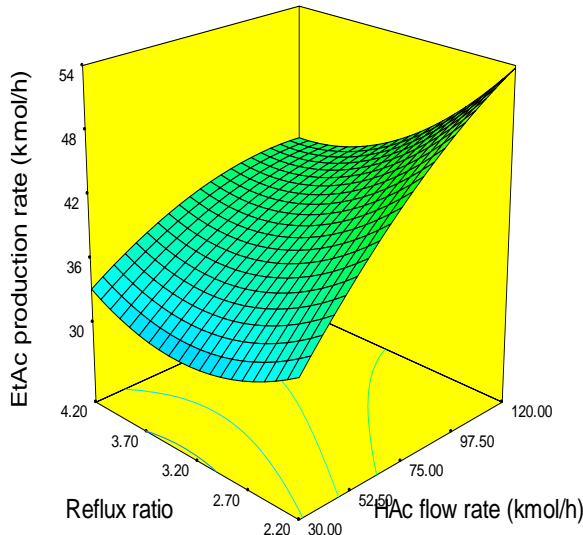
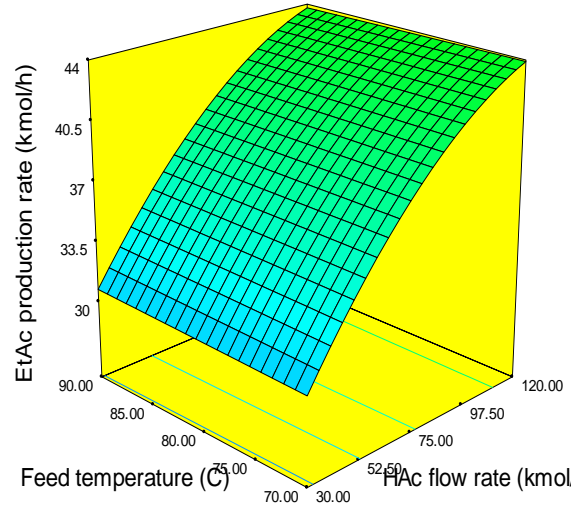
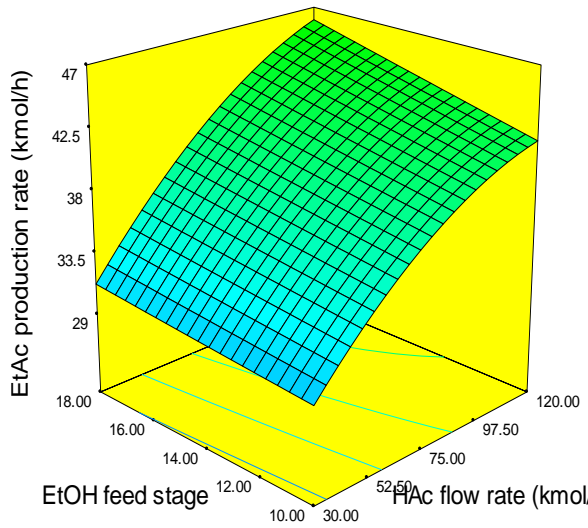
Table 4. CCD simulation results for EtAc production rate according to design parameters

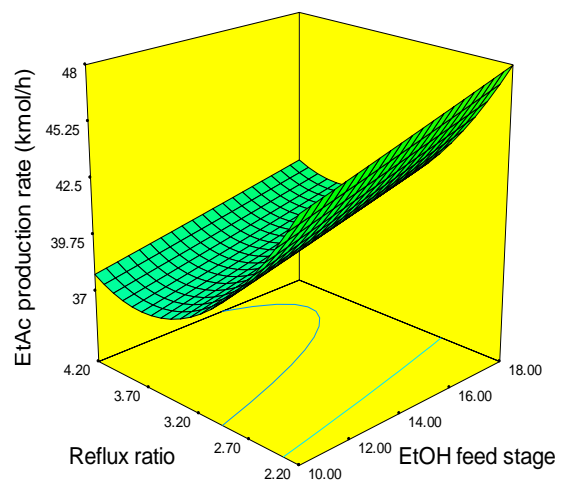
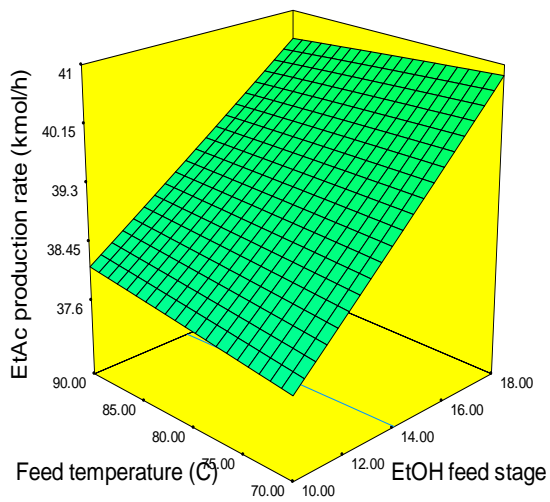
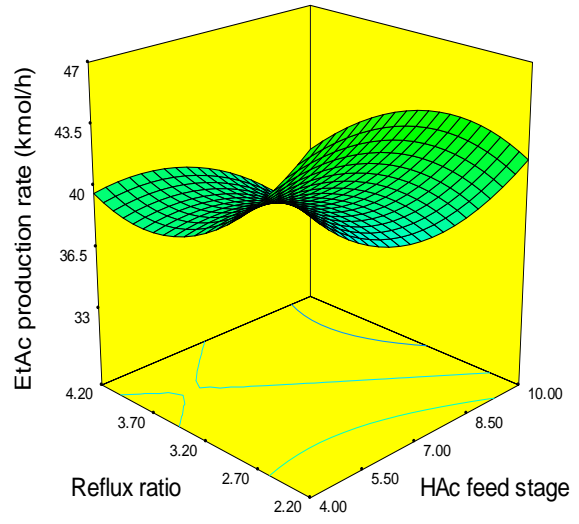
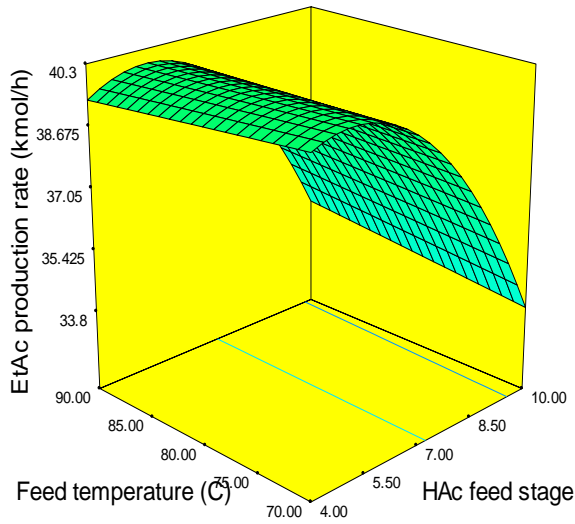
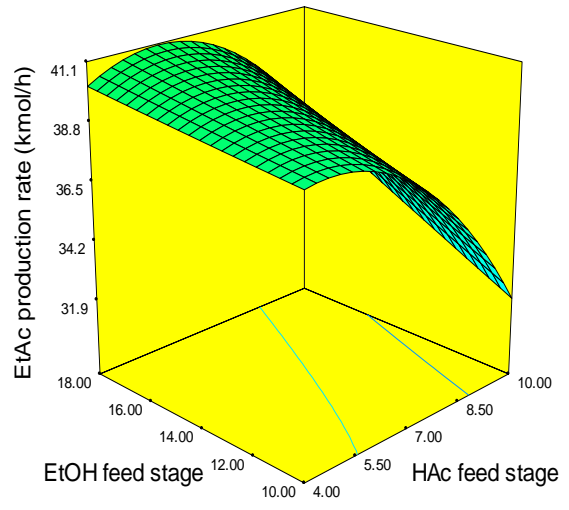
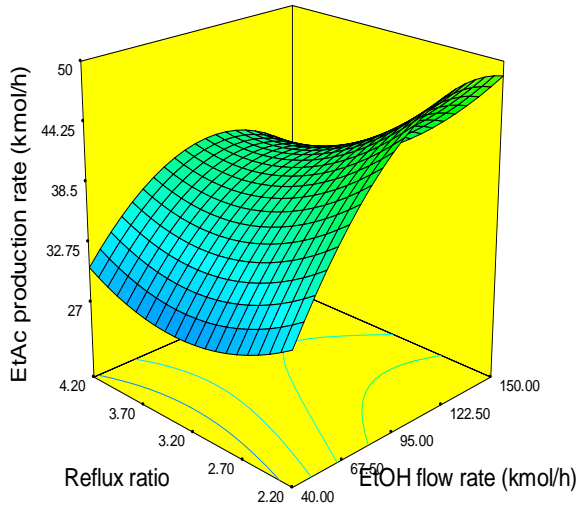
Simulation No	HAc flow rate (kmol/h)	EtOH flow rate (kmol/h)	HAc feed stage	EtOH feed stage	Temperature (°C)	Reflux ratio	EtAc production rate (kmol/h)
1	120(+1)	150(+1)	10(+1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	30.0309
2	30(-1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	27.7271
3	120(+1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	2.20(-1)	33.9147
4	120(+1)	150(+1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	2.20(-1)	65.8321
5	120(+1)	150(+1)	10(+1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	63.9097
6	30(-1)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	29.4944
7	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
8	30(-1)	150(+1)	10(+1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	25.6424
9	30(-1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	70(+1)	2.20(-1)	22.4866
10	30(-1)	150(+1)	4(-1)	10(+1)	30(-1)	2.20(-1)	29.1249
11	120(+1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	31.6377
12	120(+1)	150(+1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	51.7768
13	120(+1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	31.5682
14	120(+1)	150(+1)	10(+1)	10(+1)	30(-1)	4.20(+1)	29.0854
15	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
16	30(-1)	150(+1)	4(-1)	10(-1)	30(-1)	4.20(+1)	26.3671
17	30(-1)	150(+1)	10(-1)	10(+1)	70(+1)	2.20(-1)	28.8583
18	30(-1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	2.20(-1)	23.6629
19	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
20	30(-1)	150(+1)	10(-1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	29.4488
21	120(+1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	42.8061
22	30(-1)	150(+1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	2.20(-1)	29.1213
23	120(+1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	44.3588
24	30(-1)	150(+1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	26.6121
25	30(-1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	30(-1)	4.20(+1)	26.0657
26	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
27	30(-1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	30(-1)	2.20(-1)	21.7368
28	120(+1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	24.3984
29	120(+1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	30(-1)	4.20(+1)	23.5351
30	120(+1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	33.4785
31	120(+1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	56.2931
32	120(+1)	150(+1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	33.8189
33	120(+1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	24.3474
34	30(-1)	150(+1)	10(+1)	10(-1)	30(-1)	4.20(+1)	24.0057
35	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	30(-1)	3.20(0)	38.8091
36	120(+1)	150(+1)	10(+1)	10(-1)	70(+1)	2.20(-1)	46.8278
37	120(+1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	30(-1)	4.20(+1)	33.6163
38	120(+1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	30(-1)	2.20(-1)	23.0528
39	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
40	30(-1)	150(+1)	10(+1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	24.2141
41	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
42	30(-1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	25.5772
43	75(0)	95(0)	4(-1)	14(0)	50(0)	3.20(0)	38.6152
44	30(-1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	22.5311
45	120(+1)	150(+1)	10(+1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	35.1806
46	30(-1)	150(+1)	10(+1)	10(-1)	30(-1)	2.20(-1)	28.8071
47	30(-1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	24.2502
48	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	70(+1)	3.20(0)	39.7471
49	120(+1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	70(+1)	2.20(-1)	23.3009
50	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2771
51	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
52	120(+1)	150(+1)	4(-1)	10(-1)	30(-1)	4.20(+1)	37.9799
53	75(0)	95(0)	10(+1)	14(0)	50(0)	3.20(0)	35.3721
54	75(0)	95(0)	7(0)	18(+1)	50(0)	3.20(0)	42.7487
55	30(-1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	29.1125

Table 4. CCD simulation results for EtAc production rate according to design parameters (continued)

Simulation No	HAc flow rate (kmol/h)	EtOH flow rate (kmol/h)	HAc feed stage	EtOH feed stage	Temperature (°C)	Reflux ratio	EtAc production rate (kmol/h)
56	120(+1)	150(+1)	4(-1)	10(-1)	30(-1)	2.20(-1)	63.8984
57	120(+1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	30(-1)	2.20(-1)	33.8099
58	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	4.20(+1)	30.4552
59	75(0)	40(-1)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	26.8664
60	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
61	30(-1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	29.1145
62	120(+1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	64.1871
63	120(+1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	32.1951
64	30(-1)	150(+1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	25.3977
65	120(+1)	150(+1)	10(+1)	10(-1)	30(-1)	2.20(-1)	45.3955
66	120(+1)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	44.9468
67	30(-1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	27.3786
68	30(-1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	30(-1)	4.20(+1)	20.0371
69	30(-1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	25.5028
70	30(-1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	24.3252
71	120(+1)	150(+1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	39.2469
72	30(-1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	4.20(+1)	27.3892
73	30(-1)	40(-1)	10(+1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	19.3629
74	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.2727
75	120(+1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	24.6579
76	120(+1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	34.0072
77	30(-1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	70(+1)	4.20(+1)	25.9465
78	75(0)	95(0)	7(0)	14(0)	50(0)	2.20(0)	54.7913
79	120(+1)	40(-1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	34.2129
80	75(0)	150(+1)	7(0)	14(0)	50(0)	3.20(0)	39.5758
81	30(-1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	22.5674
82	30(-1)	150(+1)	10(+1)	18(+1)	30(-1)	2.20(-1)	25.3977
83	120(+1)	40(-1)	10(+1)	18(+1)	70(+1)	2.20(-1)	32.5359
84	75(0)	95(0)	7(0)	10(-1)	50(0)	3.20(0)	35.8593
85	30(-1)	150(+1)	4(-1)	18(+1)	70(+1)	4.20(+1)	27.9916
86	30(-1)	40(-1)	4(-1)	10(-1)	30(-1)	2.20(-1)	23.9921







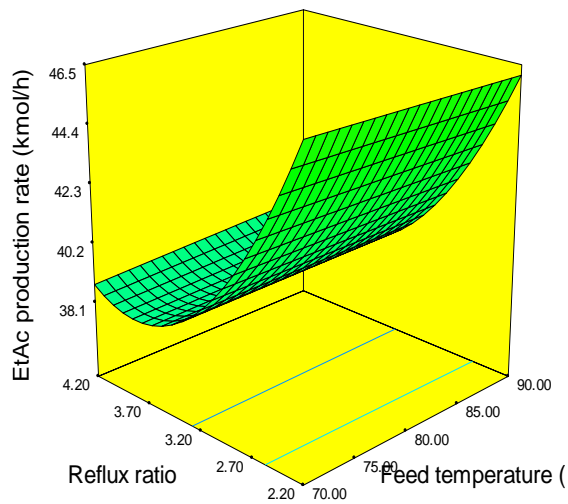


Figure 3. 3D figures for the simultaneous effects on the EtAc production rate.

### 3.3. Optimization results

In this part, the results of the optimization analyses were explained and discussed in detail. The model was subjected to a validation test and the EtAc production rate was optimized to test the validity of the model. Based on the Design-Expert program, a set of simulations was generated, ten sets of replicate simulations were performed, and the EtAc production rates were compared with the predicted and simulated values. As depicted in Table 6, the optimization was performed by employing the targeted criteria. In the validation test, the response, namely the EtAc production rate, is fixed as maximum whereas the other factors are studied in range. The optimal conditions for the EtAc production rate were determined as HAc flow rate of 120.00 kmol/h, EtOH flow rate of 150.00 kmol/h, HAc feed stage 6, EtOH feed stage 14, reflux ratio of 2.20, and reactive feed temperatures of 70.28 °C, which were chosen using a maximum desirability function ( $D = 0.901$ ). Table 6 presents the values desired for all independent parameters and optimization responses by utilizing the desirability function. According to the optimum conditions given in Table 5, HAc and EtOH flow rates had no limitations on the EtAc production rate. The optimum reflux ratio was determined by the program as the minimum value of 2.2 due to the increase in the production rate and to prevent accumulation in the column. The optimum feed temperature was obtained as 70 °C because of providing a higher ethyl acetate production rate to avoid ethanol condensation through the column. The 6th stage for HAc feed and the 14th stage for EtOH feed was selected as the optimum feed stages by the program because of supplying more interactions of these reactants in the column.

Table 5. Optimization criteria applied to EtAc production rate

Parameters	Index	Goal	Lower limit	Upper limit
HAc flow rate (kmol/h)	$X_1$	in range	30	120
EtOH flow rate (kmol/h)	$X_2$	in range	40	150
HAc feed stage	$X_3$	in range	4	10
EtOH feed stage	$X_4$	in range	10	18
Feed temperature (°C)	$X_5$	in range	30	70
Reflux ratio	$X_6$	in range	2.2	4.2
EtAc production rate	R	maximum	19.3629	65.8321

Table 6. Optimization results for maximum response according to the operating parameters

Parameters	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	R	Desirability
Values	120.00	150.00	6.0	14.0	70.28	2.20	67.2745	0.901

#### 4. Conclusion

In this study, optimization of important variables for an esterification reaction in a RD column was explored. The performance of the designed RD column was simulated according to the EtAc production rate. The HAc and EtOH flow rates, HAc and EtOH feed stage, reflux ratio, and reactive feed temperatures were selected as independent parameters and the effects of these parameters on the production rate were observed. CCD, one of the best techniques for RSM, was applied to optimize the operating parameters. The EtAc production rate in the designed RD column was modeled by using an empirical correlation as an objective function of the selected operating parameters. The optimal response conditions were determined as HAc flow rate of 120.00 kmol/h, EtOH flow rate of 150.00 kmol/h, HAc feed stage 6, EtOH feed stage 14, reflux ratio 2.20, and reactive feed temperatures of 70.28 °C, which were designed using a maximum desirability function ( $D = 0.901$ ). The results of ANOVA demonstrate that the most effective operating parameters are the HAc flow rate, EtOH flow rate, and reflux ratio. Also, the interactions of these three parameters are very significant for the response. In summary, the RD process appears to be the best option to achieve production and separation together in one column compared to conventional processes and it is also an attractive option to revamp existing processes.

#### Acknowledgment

This research is supported by Van Yüzüncü Yıl University, Scientific Research Projects Department (Project Name: Determination of the Optimum Operating Conditions for a Reactive Distillation Column through a Dynamic Simulation by using the Response Surface Methodology, Project Number: FYL-2018-6965).

#### References

- Aqar, D. Y., Rahmanian, N., & Mujtaba, I. M. (2017). Feasibility of integrated batch reactive distillation columns for the optimal synthesis of ethyl benzoate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122(1), 10-20. doi:10.1016/j.cep.2017.08.012
- Bumbac, G., Ene, A., Isopescu, R., & Toma, A. (2009). Process simulation of reactive distillation in dividing wall column for ETBE synthesis process. *Chemical Engineering Transactions*, 18(1), 487-492. doi:10.3303/CET0918079
- Candiotti, L. V., De Zan, M. M., Cámara, M. S., & Goicoechea, H. C. (2014). Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, 124(1), 123-138. doi: 10.1016/j.talanta.2014.01.034
- Cardoso, M. F., Salcedo, R. L., Foyo de Azevedo, S., & Barbosa, D. (2000). Optimization of reactive distillation processes with simulated annealing. *Chemical Engineering Science*, 55(21), 5059-5078. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00119-6
- Carrera-Rodríguez, M., Segovia-Hernández, J. G., Hernández-Escoto, H., Hernández, S., & Bonilla-Petriciolet, A. (2014). A note on an extended short-cut method for the design of multicomponent reactive distillation columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(1), 1-12. doi:10.1016/j.cherd.2013.06.018
- Cheng, J. K., Lee, H. Y., Huang, H. P., & Yu, C. C. (2009). Optimal steady-state design of reactive distillation processes using simulated annealing. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(2), 188-196. doi: 10.1016/j.jtice.2008.10.003
- Ciric, A. R., & Gu, D. (1994). Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 40(9), 1479-1487. doi:10.1002/aic.690400907

- Diggelen, R., Kiss, A., & Heemink, A. (2010). Comparison of control strategies for dividing-wall columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(1), 288-307. doi:10.1021/ie9010673
- Feyzi, V., & Beheshti, M. (2017). Exergy analysis and optimization of reactive distillation column in acetic acid production process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 120(1), 161–172. doi:10.1016/j.cep.2017.06.016
- Georgiadis, M. C., Schenk, M., Pistikopoulos, E. N., & Gani, R. (2002). The interactions of design, control and operability in reactive distillation systems. *Computers & Chemical Engineering*, 26(4-5), 735-746. doi:10.1016/S0098-1354(01)00774-8
- Harvianto, G. R., Ahmad, F., & Lee, M. (2017). A hybrid reactive distillation process with high selectivity pervaporation for butyl acetate production via transesterification. *Journal of Membrane Science*, 543(1), 49-57. doi:10.1016/j.memsci.2017.08.041
- Huang, W., Li, H., Wang, R., Li, X., & Gao, X. (2017). Application of the aldolization reaction in separating the mixture of ethylene glycol and 1,2-butanediol: Kinetics and reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 120(1), 173-183. doi:10.1016/j.cep.2017.07.004
- Jie, H., Cui, X., Zhang, Y., Feng, T., Li, X., Lin, R., & Xu, L. (2016). Transesterification of methyl acetate with isobutanol in a reactive and extractive distillation column with ionic liquid as catalyst and molecular liquid as entrainer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(2), 404-419. doi:10.1021/acs.iecr.5b02983
- Kaewwisetkul, P., Simasatitkul, L., & Arpornwichanop, A. (2017). Design and optimization of dimethyl ether production from crude glycerol in a reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 117(1), 80–88. doi:10.1016/j.cep.2017.03.019
- Komesu, A., Martinez, P. F. M., Lunelli, B. H., Filho, R. M., & Maciel, M. R. W. (2015). Lactic acid purification by reactive distillation system using design of experiments. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95(1), 26–30. doi:10.1016/j.cep.2015.05.005
- Lee, H. Y., Huang, H. P., & Chien, I. L. (2007). Control of reactive distillation process for production of ethyl acetate. *Journal of Process Control*, 17(1), 363–377. doi:10.1016/j.jprocont.2006.10.002
- Li, C., Duan, C., Fang, J., & Li, H. (2019). Process intensification and energy saving of reactive distillation for production of ester compounds. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(6), 1307-1323. doi:10.1016/j.cjche.2018.10.007
- Luyben, W. L., & Yu, C. C. (2009). *Reactive Distillation Design and Control*. John Wiley & Sons, Inc.
- Masuku, C. M., & Biegler, L. T. (2019). Recent advances in gas-to-liquids process intensification with emphasis on reactive distillation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 25(1), 95-100. doi:10.1016/j.coche.2018.12.009
- Nguyen, N., & Demirel, Y. (2011). Using thermally coupled reactive distillation columns in biodiesel production. *Energy*, 36(8), 4838-4847. doi:10.1016/j.energy.2011.05.020
- Norkobilov, A., Gorri, D., & Ortiz, I. (2017). Comparative study of conventional, reactive-distillation and pervaporation integrated hybrid process for ethyl tert-butyl ether production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122(1), 434-446. doi:10.1016/j.cep.2017.07.003
- Pérez-Cisneros, E. S., Mena-Espino, X., Rodríguez-López, V., Sales-Cruz, M., Viveros-García, T., & Lobo-Oehmichen, R. (2016). An integrated reactive distillation process for biodiesel production. *Computers & Chemical Engineering*, 91(1), 233-246. doi:10.1016/j.compchemeng.2016.01.008
- Petchsoongsakul, N., Ngaosuwan, K., Kiatkittipong, W., Aiouache, F., & Assabumrungrat, S. (2017). Process design of biodiesel production: Hybridization of ester-and transesterification in a single reactive distillation. *Energy Conversion and Management*, 153(1), 493-503. doi:10.1016/j.enconman.2017.10.013
- Rangaiah, G. P., & Bonilla-Petriciolet, A. (2013). *Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering: Developments and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- Santaella, M. A., Orjuela, A., & Narváez, P. C. (2015). Comparison of different reactive distillation schemes for ethyl acetate production using sustainability indicators. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 96(1), 61-13. doi:10.1016/j.cep.2015.07.027

- Santaella, M. A., Jiménez, L. E., Orjuela, A., & Segovia-Hernández, J. G. (2017). Design of thermally coupled reactive distillation schemes for triethyl citrate production using economic and controllability criteria. *Chemical Engineering Journal*, 328(1), 368-381. doi: 10.1016/j.cej.2017.07.015
- Segovia-Hernández, J. G., Hernández, S., & Bonilla-Petriciolet, A. (2015). Reactive distillation: A review of optimal design using deterministic and stochastic techniques. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97(1), 134-143. doi: 10.1016/j.cep.2015.09.004
- Sundmacher, K., & Kienle, A. (2002). *Reactive Distillation: Status and Future Directions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Taylor, R., & Krishna, R. (2000). Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, 55, 5183. doi:10.1016/S0009-2509(00)00120-2
- Zhang, Q., Guo, T., Yu, C., & Li, Y. (2017). Design and control of different pressure thermally coupled reactive distillation for amyl acetate synthesis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 121(1), 170-179. doi:10.1016/j.cep.2017.09.002
- Zhang, Q., Yan, S., Li, H., & Xu, P. (2019). Optimization and control of a reactive and extractive distillation process for the synthesis of isopropyl acetate. *Chemical Engineering Communications*, 206(5), 559-571. doi:10.1080/00986445.2018.1511982





## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Akın ve Taşkonak Köyleri (Van) Çevresinde Yüzeyleyen Orta-Geç Miyosen Yaşlı Killi Kayaçların Mineralojik Özellikleri ve Paleoklimsel İpuçları#

Türker YAKUPOĞLU<sup>1</sup>, Müzeyyen KAZAK TAŞTAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye

<sup>2</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, 65080, Van, Türkiye

Türker YAKUPOĞLU, ORCID No: 0000-0001-8811-9660, Müzeyyen KAZAK, ORCID No: 0000-0002-2053-710X

\*Sorumlu yazar e-posta: [turkery@yyu.edu.tr](mailto:turkery@yyu.edu.tr)

#### Makale Bilgileri

Geliş: 15.02.2022

Kabul: 29.05.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1073765

#### Anahtar Kelimeler

Mineraloji,

Miyosen,

Paleoklim,

Van

**Öz:** Bu çalışmada Orta-Geç Miyosen yaşlı denizel ortamda oluşmuş olan Van Formasyonu killi kayaçlarının mineralojik özelliklerini belirlemek ve bu kayaçların oluştuğu Orta-Geç Miyosen boyunca çalışma alanındaki eski iklim koşullarını yorumlamak amaçlanmıştır. Çalışma alanı Van Gölü'nün güney batısındadır. Orta-Üst Miyosen kayaçlarından dört stratigrafi kesiti ölçülmüş ve yetmiş üç kilce zengin kayaç numunesi derlenmiştir. Numunelerin tümünün X-ışını difraksiyonu analizleri yapılmış, tüm kayaç bileşimlerinde kuvars, mika, feldispat, kalsit, amfibol, dolomit, kristobalit ve kil mineralleri; kil fraksiyonlarında ise illit, klorit, smektit, serpantin, karışık tabakalı klorit-smektit ve illit-smektit belirlenmiştir. Seçilmiş üç örnek üzerinde yapılan SEM ve EDX çalışmalarında serpantin, klorit ve smektit gözlenmiştir. İyi kristalli illit, smektit, klorit ve feldispat minerallerinin bir arada bulunmalarına dayanılarak, kırıntılı kayaçların oluştuğu süre boyunca bölgede soğuk ve kurak iklim koşullarının hakim olduğu yorumu yapılmıştır.

### Mineralogical Characteristics of Middle-Late Miocene Age Clayey Rocks Crop Out Around Akın and Taşkonak Villages (Van) and Paleoclimatic Clues

#### Article Info

Received: 15.02.2022

Accepted: 29.05.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1073765

#### Keywords

Mineralogy,

Miocene,

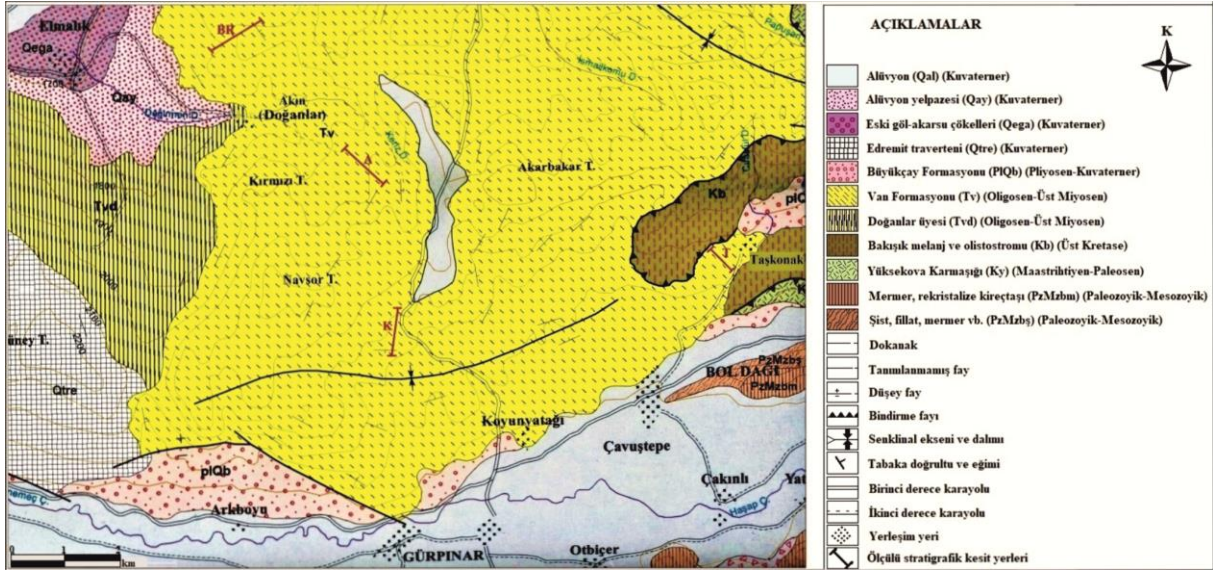
Paleoclimate,

Van

**Abstract:** In this study, it is aimed to determine mineralogical properties of Middle-Late Miocene marine clayey rocks of Van formation and to interpret the paleoclimate conditions during Middle and Late Miocene in which the rocks were formed. The study area is located in the Southeast of Lake Van. Four stratigraphic sections were measured from the Middle-Upper Miocene rocks and seventy three clayey rock samples were collected along these sections. All samples were analysed by X-ray diffraction to identify mineralogical compositions. Quartz, mica, feldspar, calcite, amphibole, dolomite, cristobalite and clay minerals were determined in bulk compositions of the samples. Clay fractions include illite, chlorite, smectite, serpentine, chlorite-smectite and illite-smectite mixed layers. SEM and EDX studies were performed on three selected samples. In the samples, smectite, chlorite, and serpentine were observed. Based on the coexistence of well-crystalline illite, chlorite, smectite and feldspar minerals, it has been interpreted that cold, dry climate conditions prevailed in the region during the formation of clastic rocks.

# Bu makale, ikinci yazarın yüksek lisans tezinden (Kazak Taştan, 2019) üretilmiştir.





Şekil 2. Çalışma alanı jeoloji haritası ve ÖSK lokasyonları (A: Akın köyü ÖSK, BR: Berol tepe ÖSK, K: Karataş ÖSK, T: Taşkonak köyü ÖSK) (Sümengen, 2008'den yararlanılarak hazırlanmıştır).

Çalışma alanında Van Formasyonu, Orta-Geç Miyosen yaşlı çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı, siltaşı, kıltaşı ve bazı düzeylerde killi ya da kumlu kireçtaşlarından oluşmaktadır. Detritik kayaçların ince taneli olanları ve killi kireçtaşları yeşil ya da yeşilimsi gri renk tonlarında gözlenmektedir. Kumtaşı ve çakıltaşı gibi daha iri taneli olanlarda sarımsı kahverengi ve sarı renk tonları hakimdir. Kumlu kireçtaşları gri, kahverengi, sütlü kahve renklerde dir. Konglomeralarda orta-kötü boylanma gözlenir. Polijenik konglomeralar kumtaşlarının altında çok kalın seviyeler meydana getirmişlerdir. Kumtaşlarında çoğunlukla orta ve kalın tabakalanma mevcuttur. Ofiyolitli bileşenler bakımından zengindirler. Kumtaşı seviyelerinde zaman zaman çakıl bulunur. Taban yapıları, çapraz tabakalanma, dereceli tabakalanma gibi türbiditlerde bulunan sedimanter yapılar özellikle kumtaşı ve çakıltaşı gibi iri taneli kayaçlarda yaygındır. İnce-orta tabakalı çamurtaşları, siltaşları ve kıltaşları kumtaşlarıyla ardalanmalı olarak gözlenmiştir. Çamurtaşlarında deformasyon yapıları olağandır. Van Formasyonunun çeşitli seviyelerinde killi kireçtaşları ve breşik kireçtaşı tabakaları gözlenebilmektedir. Bu tabakalarda özellikle mercan gibi makro fosil türleri bulunabilmektedir. Van Formasyonu kendisinden yaşlı birimler üzerinde açıl uyumsuzlukla yer alırken, Yüksekova karmaşığı ve ofiyolitik kayaçlar tarafından tektonik olarak örtülmüştür. Formasyon, Doğu ve Güneydoğu Anadolu'da Avrasya levhası üzerinde oluşmuş en genç denizel birimdir (Gülyüz ve ark., 2020).

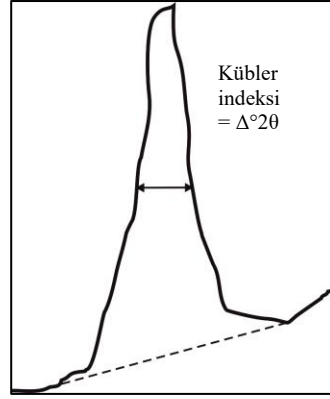
## 2. Materyal ve Yöntem

Akın ve Taşkonak köyleri (Van) civarında mostra veren Orta-Geç Miyosen yaşlı kilce zengin kayaçlar bu makalenin materyalini oluşturmuştur. Saha çalışmaları sürecinde Akın (Doğanlar) köyü, Taşkonak köyü, Karataş mevki ve Berol tepe olmak üzere dört ana lokasyondan stratigrafi kesiti ölçülmüştür (Şekil 2). Stratigrafi kesitleri boyunca yetmiş üç adet kayaç örneği alınmıştır. Laboratuvarında her örnekten 200 g tartılarak naylon poşetler içine yerleştirilmiş ve MTA Genel Müdürlüğü Numune Kabul Birimine gönderilmiştir. Toz örneklerin XRD çekimi Maden Analizleri ve Teknolojisi Daire Başkanlığı X-ışını kırınım laboratuvarında Cu X-ışını tüplü, YynxEye Xe-T dedektörlü ve 90 numune yükleyiciye sahip Bruker D8 Advance cihazı ile 4°-70° 2θ açıları arasında, 0.040 step size, 40 s time per step parametreleri ile 40 kV-30 mA voltaj altında yapılmıştır. Elde edilen XRD tüm kayaç difraktogramları, Hanawalt yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Hanawalt ve ark. (1938) tarafından geliştirilen bu yöntemde öncelikle piklerin 2θ açıları  $d(\text{Å})$ 'ya çevrilir. Şiddeti en fazla olan desenden başlanarak, en şiddetli üç pik değerlendirilir ve indeks kitabından yararlanılarak uygun minerale eşleştirilir. Tüm pikler değerlendirilene kadar işleme devam edilir. Bu şekilde XRD toz difraktogram çekimi yapılan örneğin nitel analizi yapılmış olur.

Toz difraktogram çekimleri değerlendirilerek kil minerallerini içerdikleri belirlenen örneklerin kil fraksiyonu ayrılarak örneklerin normal, etilen glikol, 350°C ısl ve 550°C ısl işlem difraktogram

çekimleri ( $4^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arası) aynı laboratuvarında yaptırılmıştır. Bu difraktogramların ham verileri X'Pert HighScore yazılımı kullanılarak birleştirilmiştir. Kil fraksiyonunu oluşturan mineraller (001) temel yansıma değerleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu yansıma değerleri Çelik-Karakaya (2006)'dan alınmıştır. Ayrıca, X-ışını kırınım desenlerinin (060) düzlemindeki yansıma değerleri kullanılarak minerallerin trioktaedrik/dioktaedrik karakterleri belirlenmiştir. Dioktaedrik mineraller  $1.49$ - $1.53$  Å, trioktaedrik mineraller  $1.53$ - $1.56$  Å arasında  $d(\text{Å})$  değerleri vermektedir (Brown & Brindley, 1980; Moore & Reynolds, 1989).

Örneklerin tüm kayaç ve kil fraksiyonunda belirlenen mineral birliktelikleri yardımıyla paleoiklim yorumu yapılmıştır. Chamley (1989) kil mineralojisi çalışmalarından elde edilen verilerin iklim yorumlarında kullanılırken genellikle illit kristallik derecesinin, smektit vb. genişleyebilen türlerin bağlı bolluğunun önemini belirtmiştir. Buna dayanarak illit minerallerinin Kübler indeksleri hesaplanmıştır. Bu indeks, illit mineralinin ilk yansımasının ( $10$  Å) yarı yüksekliğindeki genişliği ile tanımlanmaktadır (Şekil 3). Bu ölçme yöntemi ilk olarak Kübler (1964) tarafından önerildikten sonra Kübler (1967 ve 1968) ve Dunoyer de Segonzac ve ark. (1968) tarafından geliştirilmiştir (Bozkaya & Yalçın, 1996). Kübler indeksinde sayı değeri kristallik derecesinin artmasıyla azalmaktadır. Öncel çalışmalarda pikin yarı yüksekliğindeki genişliği milimetre cinsinden ifade edilmesine rağmen seksenli yıllardan itibaren çoğunlukla  $^{\circ}2\theta$  olarak verilmektedir (Bozkaya & Yalçın, 1996). Bu nedenle, çalışma alanı örneklerinin X-ışını kil fraksiyonu difraktogramlarındaki illit piklerinin genişlik değerleri  $^{\circ}2\theta$  cinsinden ölçülmüştür.



Şekil 3. İllit mineralinin ilk yansımasında ( $10$  Å) Kübler indeksinin belirlenmesi (Bozkaya & Yalçın, 1996).

Mineral verileriyle yapılan paleoiklim yorumlarını desteklemek amacıyla seçilmiş 7 örnek üzerinde palinolojik inceleme yaptırılmıştır. Bu incelemeler Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ndeki palinoloji laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Van YYÜ BUVAM SEM laboratuvarında seçilmiş beş örnek üzerinde taramalı elektron mikroskop (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada ZEISS SIGMA 300 model FE-SEM kullanılmıştır. FE-SEM analizi esnasında morfolojik özellikler hakkında daha geniş bilgiler sunan İkincil Elektron (SE) dedektörü kullanılmıştır. Mikrokimyasal analizler ise FE-SEM cihazına bağlı AMETEK EDAX marka EDX dedektörü ile yapılmıştır.

### 3. Bulgular

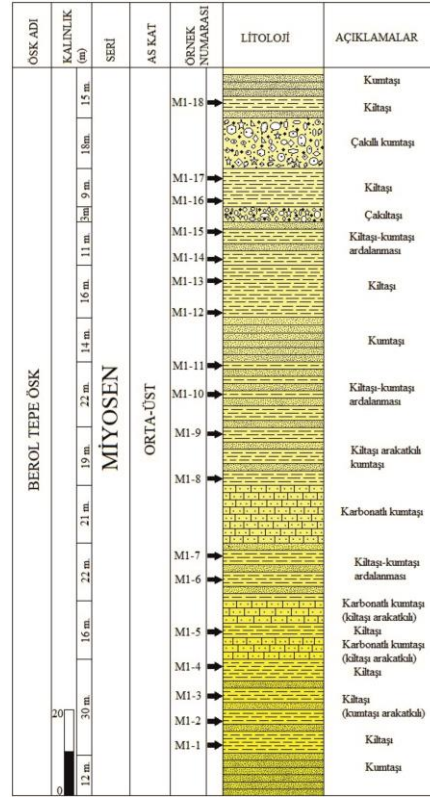
Bu bölümde sahada ölçülmüş stratigrafi kesitleri tanımlanarak, bu kesitler boyunca alınmış örnekler üzerinde yapılan analiz sonuçları sunulmuştur. Örneklerin tüm kayaç ve kil fraksiyonu nitel analizleri yapılırken Çizelge 1'de sunulmuş olan  $d(\text{Å})$  değerleri kullanılmıştır. Örneklerin tamamında belirlenmiş olan klorit minerallerinin (060) yansıma değerleri  $1.540$  ile  $1.544$  arasında değişmekte olup kloritlerin trioktaedrik karakterlerini, dolayısıyla Mg ve Fe bakımından zengin olduklarını göstermesi bakımından önemlidir. Bu nedenle kil fraksiyonu mineralojisi sonuçlarının sunulduğu tüm çizelgelerde klorit minerallerinin (060) yansıma değerlerine ait  $d(\text{Å})$  değerleri de yazılmıştır.

Çizelge 1. Belirlenen minerallerin karakteristik d(Å) değerleri

Mineral	Karakteristik d(Å) değerleri			
	Havada kurutulmuş (N)	Etilen Glikollü (EG)	Fırınlanmış (350°C)	Fırınlanmış (550°C)
Kuars	3,34 Å, 4,26 Å, 2,46 Å			
Feldispat	6.39 Å, 3.67 Å, 3.20 Å			
Mika	9.9-10.1 Å, 4.9-5.0 Å			
Kalsit	3.04 Å, 3.86 Å, 2.28 Å			
Dolomit	2.89 Å, 2.67 Å, 2.19 Å			
Kristobalit	4.04 Å, 2.84 Å, 2.49 Å			
Amfibol	8.2-8.5 Å, 3.05 Å, 3.13 Å			
Serpantin	7,3 Å, 4.56, 3.62 Å	7,3 Å	7,3 Å	7,3 Å
Smektit	15 Å	17 Å	10 Å	10 Å
İllit	10 Å	10 Å	10 Å	10 Å
Klorit	14.0-14.4 Å	14.0-14.4 Å	14.0-14.4 Å	13,8-13,9
Şişebilen Klorit	14-14.9 Å	15-17 Å	13.7-14 Å	13.7-14 Å
Klorit-Smektit	14,5 Å	16 Å	12 Å	12 Å
İllit-Smektit	12.5 Å	13,5 Å	10 Å	10 Å

### 3.1. Berol tepe ölçülü stratigrafi kesiti ve örneklerin mineralojik bileşimleri

Berol tepe stratigrafi kesiti Akın köyünün kuzeyinde, Van L50-b1 paftası içerisinde, Berol tepe boyunca yaklaşık GB-KD yönlü bir hat boyunca ölçülmüştür. İstif kalınlığı 228 m'dir (Şekil 4). İstif tabandan tavana doğru kumtaşı, kıltaşı, kumtaşı arakatlı kıltaşı, kıltaşı-kumtaşı ardalanması, karbonatlı kumtaşı, kıltaşı yer yer çakıltaşı ve kıltaşı-kumtaşı ardalanmasından meydana gelmiştir. Kumtaşları genellikle orta ve kalın tabakalı olup sarı, kahve, gri ve bej renklidir. Kıltaşları ise siyah, gri, koyu yeşil ve yeşilimsi renklere ve ince tabakalıdır. Kumtaşı-kıltaşı ardalanması istif içinde önemli bir kısmı oluşturur. Kalın tabakalı, sarı renkli karbonatlı kumtaşları da istifin alt ve orta kesimlerinde gözlenmiştir. Çakıltaşları ise kalın tabakalı, gri, kahve renklidir ve istifin üst kesimlerinde yer alır.



Şekil 4. Berol tepe ölçülü stratigrafi kesiti.

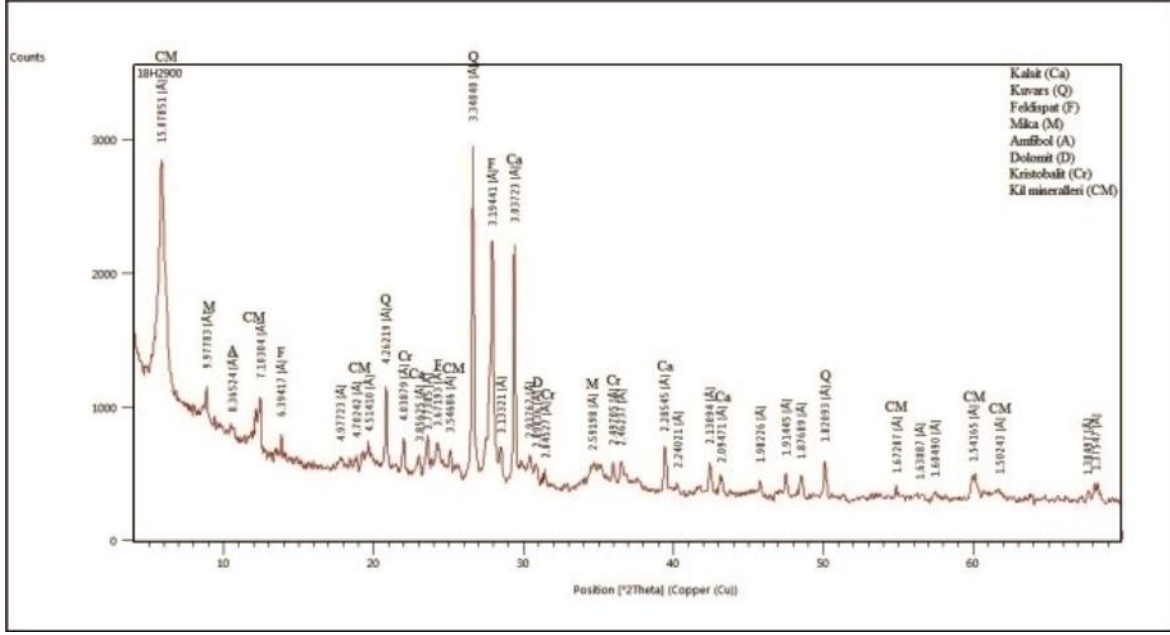
İstifin kıltaşı seviyelerinden toplam 18 adet örnek alınmıştır. Örneklerin XRD tüm kayaç (Çizelge 2) ve kil fraksiyonu (Çizelge 3) mineral bileşimleri ve M1-1 örneğinin tüm kayaç (Şekil 5) ve kil fraksiyonu (Şekil 6) XRD difraktogramları aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 2. Berol Tepe ÖSK örneklerinin tüm kayaç mineralojisi

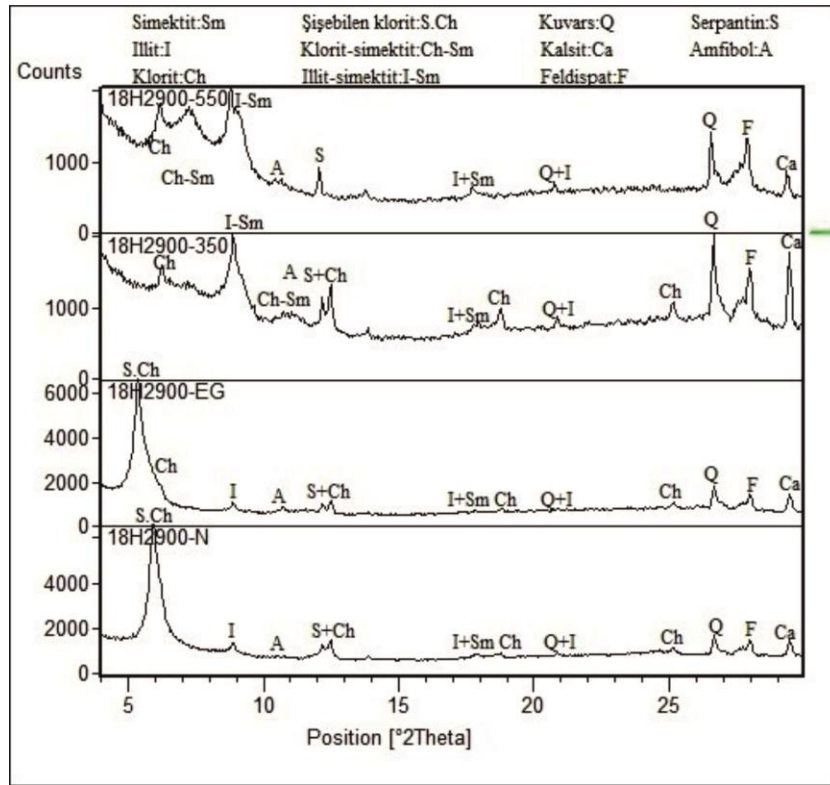
Örnek No	Kuars	Feldispat	Mika	Kil Mineralleri	Kalsit	Dolomit	Kristobalit	Amfibol
M1 - 1	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 2	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 3	x	x	x	x	x		x	x
M1 - 4	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 5	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 6	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 7	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 8	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 9	x	x	x	x	x		x	x
M1 - 10	x	x	x	x	x		x	
M1 - 11	x	x	x	x	x		x	
M1 - 12	x	x	x	x	x		x	
M1 - 13	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 14	x	x	x	x	x		x	
M1 - 15	x	x	x	x	x		x	
M1 - 16	x	x	x	x	x		x	
M1 - 17	x	x	x	x	x		x	x
M1 - 18	x	x	x	x	x	x	x	

Çizelge 3. Berol Tepe ÖSK örneklerinin kil fraksiyonu mineralojisi

Örnek No	Smektit	İllit	Klorit (060)	Şişebilen Klorit	Klorit-Smektit	İllit-Smektit	Kuars	Kalsit	Feldispat	Serpantin	Amfibol
M1 - 1	x	x	x (1,542)	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 2	x	x	x (1,543)	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 3	x	x	x (1,541)		x	x	x	x	x	x	x
M1 - 4	x	x	x (1,543)	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 5	x	x	x (1,543)	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 6	x	x	x (1,544)	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 7	x	x	x (1,542)	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 8	x	x	x (1,544)	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 9	x	x	x (1,542)	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 10	x	x	x (1,542)	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 11	x	x	x (1,543)	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 12	x	x	x (1,543)	x	x	x	x	x	x	x	x
M1 - 13	x	x	x (1,542)	x		x	x	x	x	x	x
M1 - 14		x	x (1,543)	x		x	x	x	x		
M1 - 15	x	x	x (1,544)		x	x	x	x	x	x	
M1 - 16	x	x	x (1,543)			x	x	x	x	x	
M1 - 17	x	x	x (1,543)	x	x	x	x	x	x	x	
M1 - 18	x	x	x (1,543)	x	x	x	x	x	x	x	



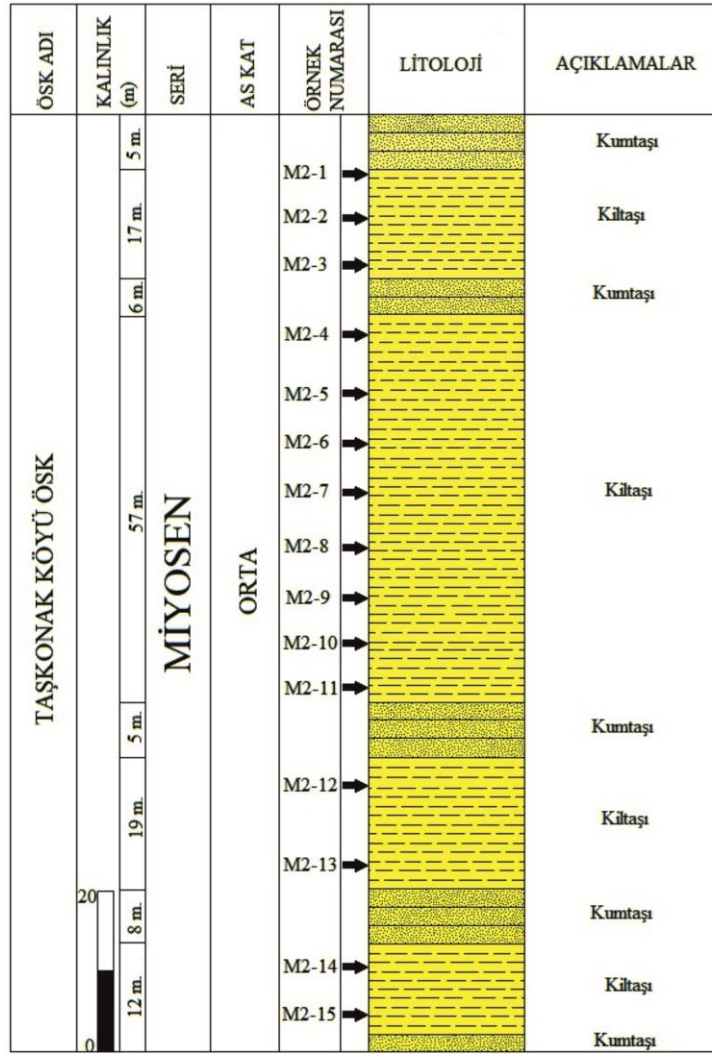
Şekil 5. M1-1 örneğinin XRD tüm kayaç difraktogramı.



Şekil 6. M1-1 örneğinin XRD kil fraksiyonu difraktogramı.

### 3.2. Taşkonak köyü ölçülü stratigrafi kesiti ve örneklerin mineralojik bileşimleri

Taşkonak köyü stratigrafi kesiti köyün yaklaşık olarak 3 km kuzeyinde, Van L50 – b2 paftası içerisinde ölçülmüştür. İstifin kesit boyunca ölçülen kalınlığı 129 m’dir (Şekil 7). İstif yukarıdan aşağıya doğru kumtaşı ve kıltaşı litolojilerinden meydana gelmiştir. Kumtaşı genelde sarı, bej, gri ve kahve renkli olup kalın-orta tabakalıdır. Kumtaşlarının istif içerisindeki kalınlığı 1 ile 9 m arasında değişmektedir. Kumtaşı arasında yer alan ince tabakalı yeşilimsi, gri renkteki kıltaşlarının 11 m ile 57 m kalınlığında bir kıltaşı istifi sunduğu gözlenmiştir.



Şekil 7. Taşkonak köyü ölçülü stratigrafi kesiti.

İstiften toplam 15 adet kiltası örneği alınmıştır. Örneklerin XRD tüm kayaç (Çizelge 4) ve kil fraksiyonu (Çizelge 5) mineral bileşimleri aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 4. Taşkonak köyü ÖSK örneklerinin tüm kayaç mineralojisi

Örnek No	Kuvars	Feldispat	Mika	Kil Mineralleri	Kalsit	Dolomit	Kristobalit
M2 - 1	x	x	x	x	x		x
M2 - 2	x	x	x	x	x		x
M2 - 3	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 4	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 5	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 6	x	x	x	x	x		x
M2 - 7	x	x	x	x	x		x
M2 - 8	x	x	x	x	x		x
M2 - 9	x	x	x	x	x		x
M2 - 10	x	x	x	x	x		x
M2 - 11	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 12	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 13	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 14	x	x	x	x	x		x
M2 - 15	x	x	x	x	x	x	x

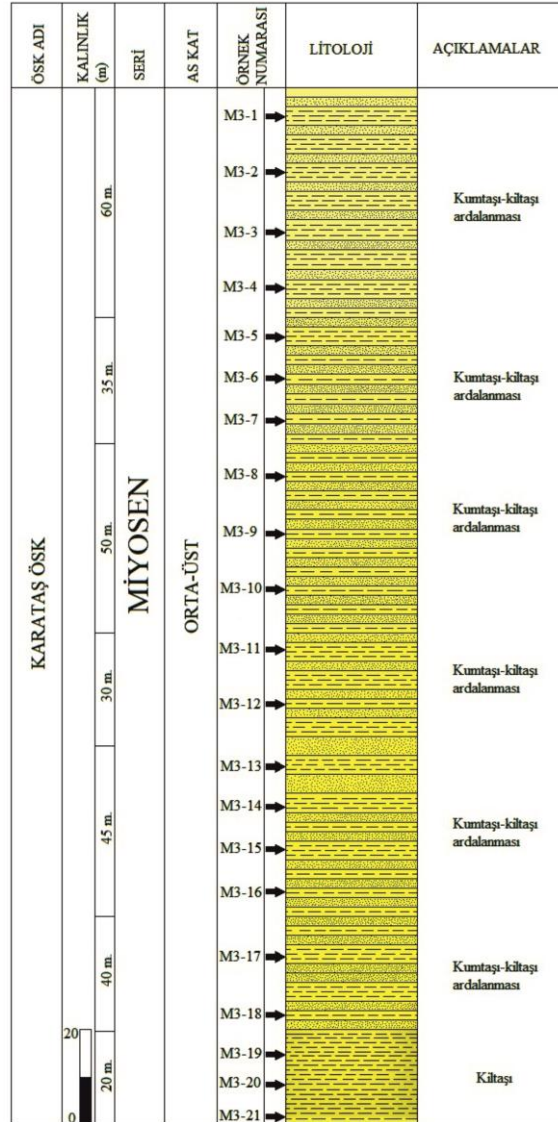


Çizelge 5. Taşkonak köyü ÖSK örneklerinin kil fraksiyonu mineralojisi

Örnek No	Smektit	İllit	Klorit (060)	Şişebilen Klorit	Klorit-Smektit	İllit-Smektit	Kuvars	Kalsit	Feldispat	Serpantin	Amfibol
M2 - 1	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 2	x	x	x (1.540)	x	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 3	x	x	x (1.542)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 4	x	x	x (1.540)	x	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 5	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 6	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 7	x	x	x (1.541)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 8	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	x
M2 - 9	x	x	x (1.540)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 10	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 11	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 12	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 13	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 14	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M2 - 15	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	

### 3.3. Karataş ölçülü stratigrafi kesiti ve örneklerin mineralojik bileşimleri

Karataş mevkii, Van L50 – b3 paftası içerisinde, Van-Gürpınar karayolu üzerinde, Gürpınar'ın yaklaşık olarak 4 km KB'sında yer almaktadır. Kesit boyunca 280 m kalınlık ölçülmüştür (Şekil 8).



Şekil 8. Karataş ölçülü stratigrafi kesiti.

İstifin en üst kesimini sarımsı veya bej renkte, orta ya da kalın tabakalı kumtaşları ile gri renkte kilttaşlarının yer aldığı kalınlığı 60 m'yi bulan kumtaşı-kilttaş araldanması oluşturmaktadır. Bu birimin hemen altında yaklaşık olarak 200 m kalınlığında oluşan tekrar kumtaşı-kilttaş istifinin varlığı gözlenmiştir. Kumtaşı-kilttaş araldanmalı birimde genel olarak sarımtırak, bej renkli orta-kalın tabakalı kumtaşlarının yeşilimsi, gri ve ince tabakalı kilttaşları ile araldanmalı olarak dizilimlerinin varlığı gözlenmiştir. Kumtaşı-kilttaş araldanmasından oluşan bu uzunca istifin yerini tabanda sadece kilttaşlarından oluşan bir istifin aldığı gözlenmiştir. Tabanda 20 m kalınlığındaki yeşilimsi, gri renkli, ince tabakalı bu kilttaş istifi kumtaşı-kilttaş araldanmasından oluşan istifle uyumlu dizilim göstermektedir.

Karataş ÖSK boyunca toplam 21 adet kilttaş örneği alınmıştır. Örneklerin XRD tüm kayaç (Çizelge 6) ve kil fraksiyonu (Çizelge 7) mineral bileşimleri aşağıda sunulmuştur.

Çizelge 6. Karataş ÖSK örneklerinin tüm kayaç mineralojisi

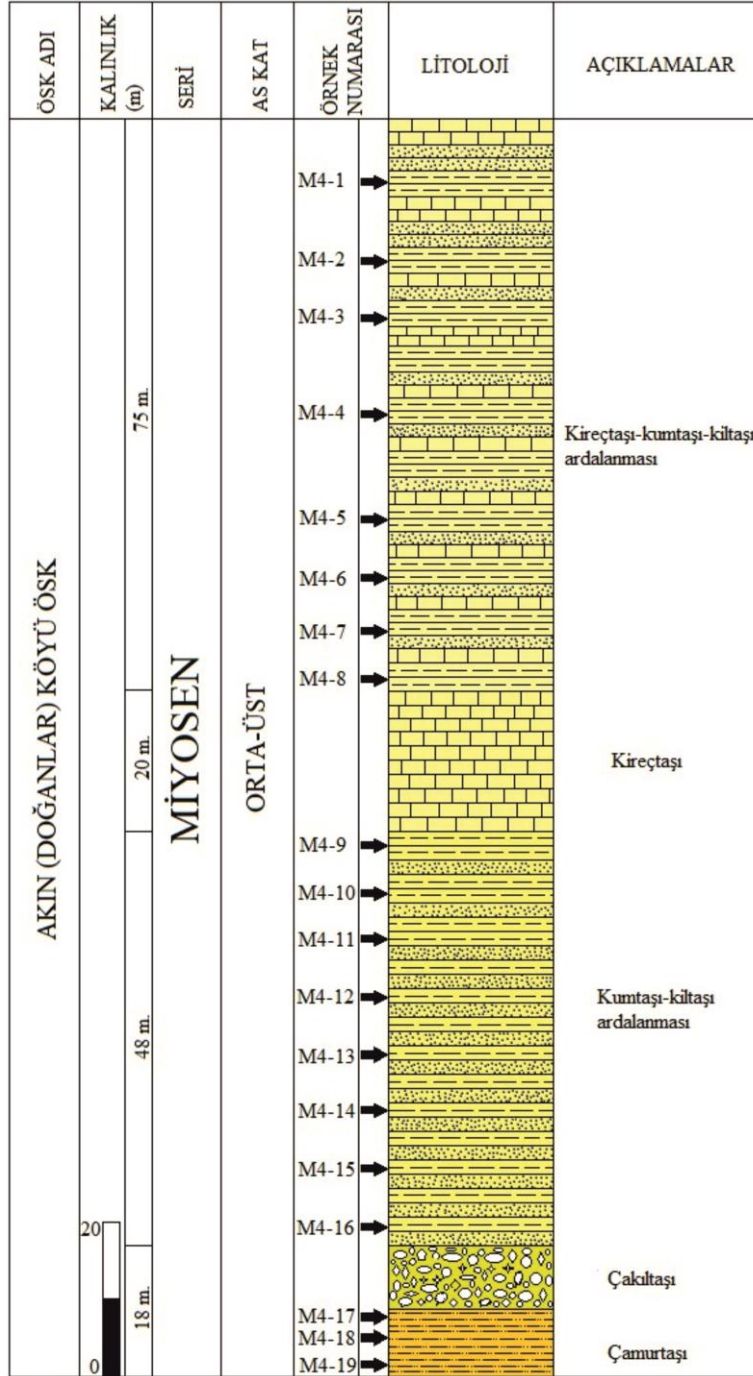
Örnek No	Kuvars	Feldispat	Mika	Kil Mineralleri	Kalsit	Dolomit	Kristobalit	Amfibol
M3 - 1	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 2	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 3	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 4	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 5	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 6	x	x	x	x	x		x	
M3 - 7	x	x	x	x	x		x	
M3 - 8	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 9	x	x	x	x	x		x	
M3 - 10	x	x	x	x	x		x	x
M3 - 11	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 12	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 13	x	x	x	x	x		x	
M3 - 14	x	x	x	x	x		x	
M3 - 15	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 16	x	x	x	x	x		x	x
M3 - 17	x	x	x	x	x		x	
M3 - 18	x	x	x	x	x		x	
M3 - 19	x	x	x	x	x		x	
M3 - 20	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 21	x	x	x	x	x		x	

Çizelge 7. Karataş ÖSK örneklerinin kil fraksiyonu mineralojisi

Örnek No	Smektit	İllit	Klorit (060)	Şişebilen Klorit	Klorit-Smektit	İllit-Smektit	Kuvars	Kalsit	Feldispat	Serpantin	Amfibol
M3 - 1	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	x
M3 - 2	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 3	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 4	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 5	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 6	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 7	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 8	x	x	x (1.541)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 9	x	x	x (1.540)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 10	x	x	x (1.543)	x		x	x	x	x	x	
M3 - 11	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 12	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x		
M3 - 13	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x		
M3 - 14	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M3 - 15	x	x	x (1.540)	x	x	x	x	x	x	x	x
M3 - 16	x	x	x (1.543)		x	x	x	x	x	x	
M3 - 17	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x		
M3 - 18	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x		
M3 - 19	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x		
M3 - 20	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x		
M3 - 21	x	x	x (1.542)	x	x	x	x	x	x	x	

### 3.4. Akın (Doğanlar) köyü ölçülü stratigrafi kesiti ve örneklerin mineralojik bileşimleri

Van-Gürpınar karayolu güzergahı üzerinde bulunan Akın (Doğanlar) köyü yakınlarında, Van L50 – b1 paftası içerisinde ölçülen kesit 161 m kalınlığındadır (Şekil 9). En üstte kireçtaşı-kumtaşı-kiltaşı ardalanması, kireçtaşı, kumtaşı-kiltaşı ardalanması, alta doğru çakıltaşı ve en altta çamurtaşı birimi yüzeylemektedir. Kireçtaşı-kumtaşı-kiltaşı birimi 75 m kalınlığında bir istif sunmuştur. Gri ve kahve renkli kum taneleri içeren kireçtaşı 20 m kalınlığında bir istifle temsil edilmiştir. İnce-orta kalınlıkta tabakalı ve pembe renkteki kumtaşlarının, ince tabakalı yeşil veya yeşilimsi gri renkli kilttaşlarıyla birlikte oluşturdukları kesim 48 m kalınlığındadır. İstifin alt kesiminde ofiyolitli gereçten türetilmiş çakıllı, 8 m kalınlıkta çakıltaşı mostra vermiştir. En altta iyi pekişmemiş, ince tabakalı kırmızı çamurtaşları 10 m kalınlığında bir istif sunmaktadır.



Şekil 9. Akın (Doğanlar) köyü ölçülü stratigrafi kesiti.

Akın Köyü'nde ölçülen çökel istifin kilaşı seviyelerinden alınan 19 adet kilaşı örneğinin XRD tüm kayaç ve kil fraksiyonu mineralojisi aşağıdaki çizelgelerde sunulmuştur (Çizelge 8 ve 9).

Çizelge 8. Akın Köyü ÖSK örneklerinin tüm kayaç mineralojisi

Örnek No	Kuvars	Feldispat	Mika	Kil Mineralleri	Kalsit	Dolomit	Kristobalit	Amfibol
M4-1	x	x	x	x	x		x	
M4-2	x	x	x	x	x		x	
M4-3	x	x	x	x	x		x	
M4-4	x	x	x	x	x		x	
M4-5	x	x	x	x	x		x	
M4-6	x	x	x	x	x		x	
M4-7	x	x	x	x	x	x	x	
M4-8	x	x	x	x	x	x	x	
M4-9	x	x	x	x	x		x	
M4-10	x	x	x	x	x		x	
M4-11	x	x	x	x	x		x	
M4-12	x	x	x	x	x	x	x	
M4-13	x	x	x	x	x	x	x	
M4-14	x	x	x	x	x	x	x	
M4-15	x	x	x	x	x	x	x	
M4-16	x	x	x	x	x	x	x	
M4-17	x	x	x	x	x	x	x	
M4-18	x	x	x	x	x	x	x	
M4-19	x	x	x	x	x		x	x

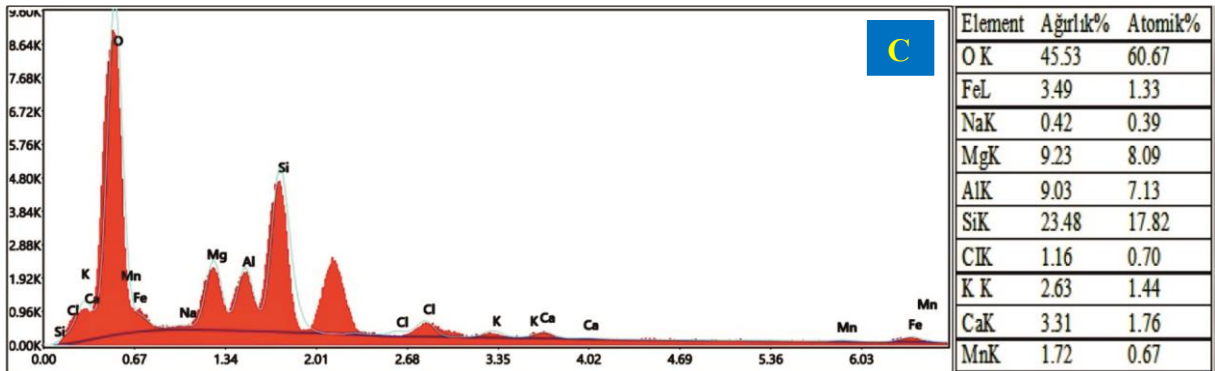
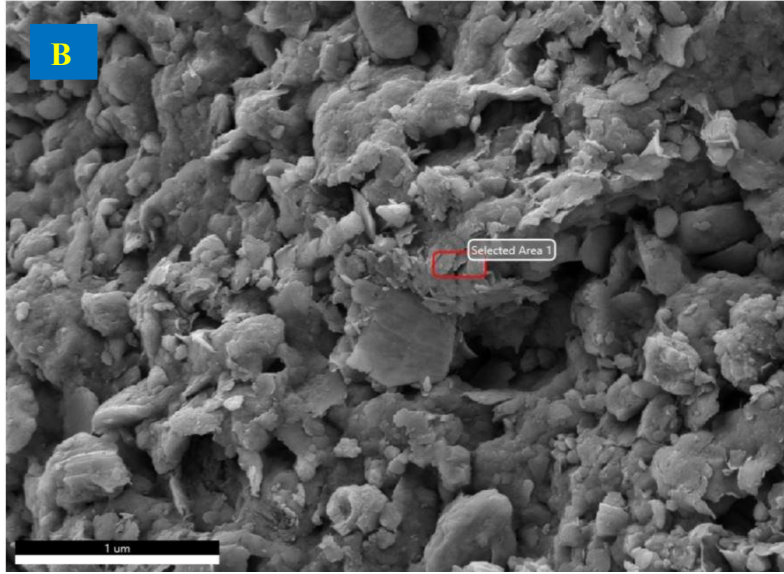
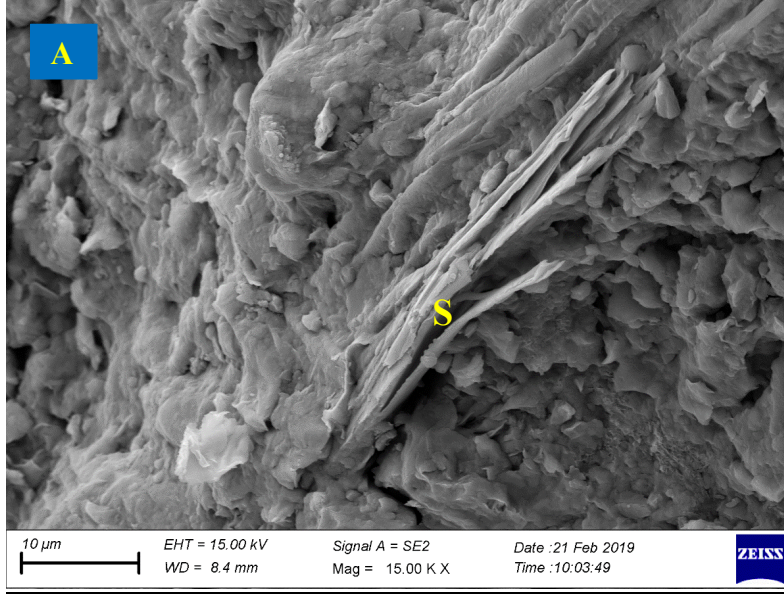
Çizelge 9. Akın Köyü ÖSK örneklerinin kil fraksiyonu mineralojisi

Örnek No	Smektit	İllit	Klorit (060)	Şişebilen Klorit	Klorit-Smektit	İllit-Smektit	Kuvars	Kalsit	Feldispat	Serpantin	Amfibol
M4 - 1	x	x	x (1.541)	x		x	x	x	x	x	
M4 - 2	x	x	x (1.542)	x	x	x	x	x	x	x	
M4 - 3	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M4 - 4	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M4 - 5	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M4 - 6	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	
M4 - 7	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M4 - 8	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x	x	x
M4 - 9		x	x (1.542)	x	x	x	x	x	x		
M4 - 10	x	x	x (1.543)		x	x	x	x	x		
M4 - 11	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x		x	
M4 - 12	x	x	x (1.544)	x	x	x	x	x	x		
M4 - 13	x	x	x (1.543)	x	x	x	x	x	x	x	
M4 - 14	x	x	x (1.543)	x		x	x	x	x		
M4 - 15	x	x	x (1.543)			x	x	x	x	x	
M4 - 16	x	x	x (1.544)			x	x	x	x	x	
M4 - 17	x	x	x (1.543)		x	x	x	x	x	x	
M4 - 18		x	x (1.544)			x	x	x	x		
M4 - 19	x	x	x (1.543)	x		x	x	x	x		

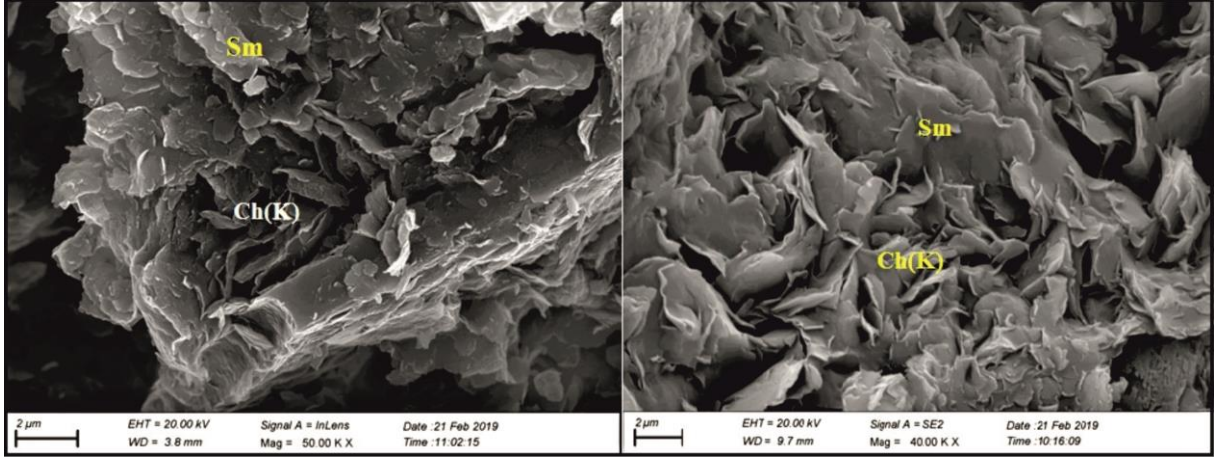
### 3.5. Taramalı elektron mikroskop (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) çalışmaları

Üç farklı alandan alınmış olan M1-1, M2-14 ve M3-14 örneklerinde SEM ve EDX çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerin X-ışını kırınımı tüm kayaç analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda; kil mineralleri, feldispat, kalsit, kuvars, mika, dolomit, amfibol ve kristobalit mineralleri belirlenmiştir. X-ışını kırınımı detay kil analizlerine göre örneklerin kil fraksiyonlarında ise; illit, smektit, klorit, serpantin, şişebilen-klorit, karışık tabakalı illit-smektit ve klorit-smektit ile kil dışı mineral olarak kalsit, feldispat, kuvars ve amfibol mevcuttur. Taramalı elektron mikroskop (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) çalışmaları Welton (1984) yardımıyla yorumlanmış, serpantin (Şekil 10), klorit ve smektit gibi kil mineralleri (Şekil 11, 12) belirlenmiştir. Serpantin mineralleri lifsi, kloritler levha halinde, smektitler kuştüyu dokusunda gözlenmiştir.

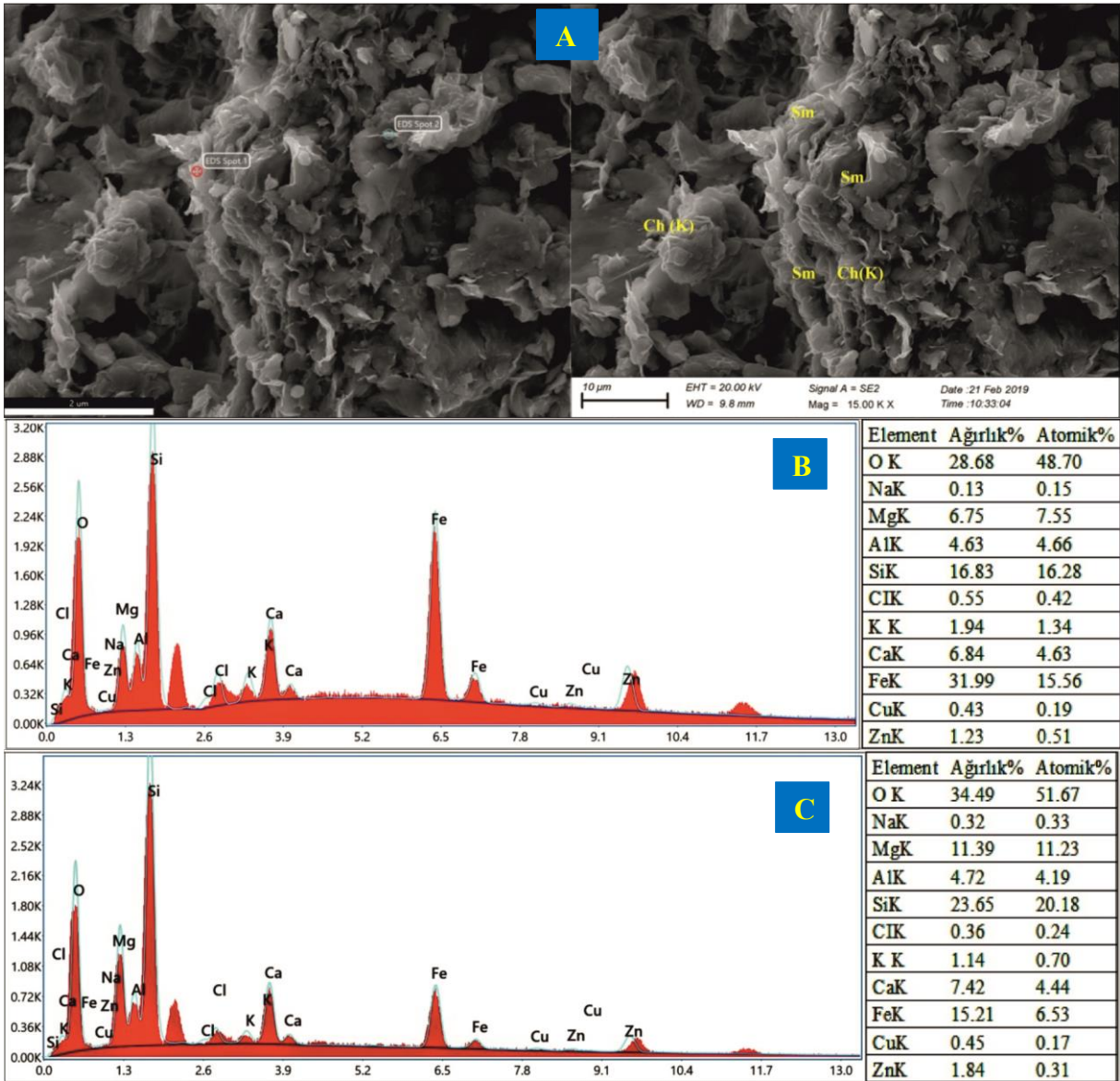
Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) cihazı kullanılarak elde edilen ve Şekil 10 ve 12’de sunulmuş olan mikrokimyasal analiz diyagramlarında düşey eksen pik şiddetini, yatay eksen yörüngelerdeki enerji aralığını göstermektedir.



Şekil 10. M2 - 14 örneği. (A) Mikrofotografılarda belirlenen serpantin (S) minerali. (B) Mikrokimyasal analiz alanı. (C) Mikrokimyasal analiz diyagramı.



Şekil 11. M3 - 14 örneğinin mikrofotograflarında saptanan smektit (Sm) ve klorit (Ch) mineralleri.



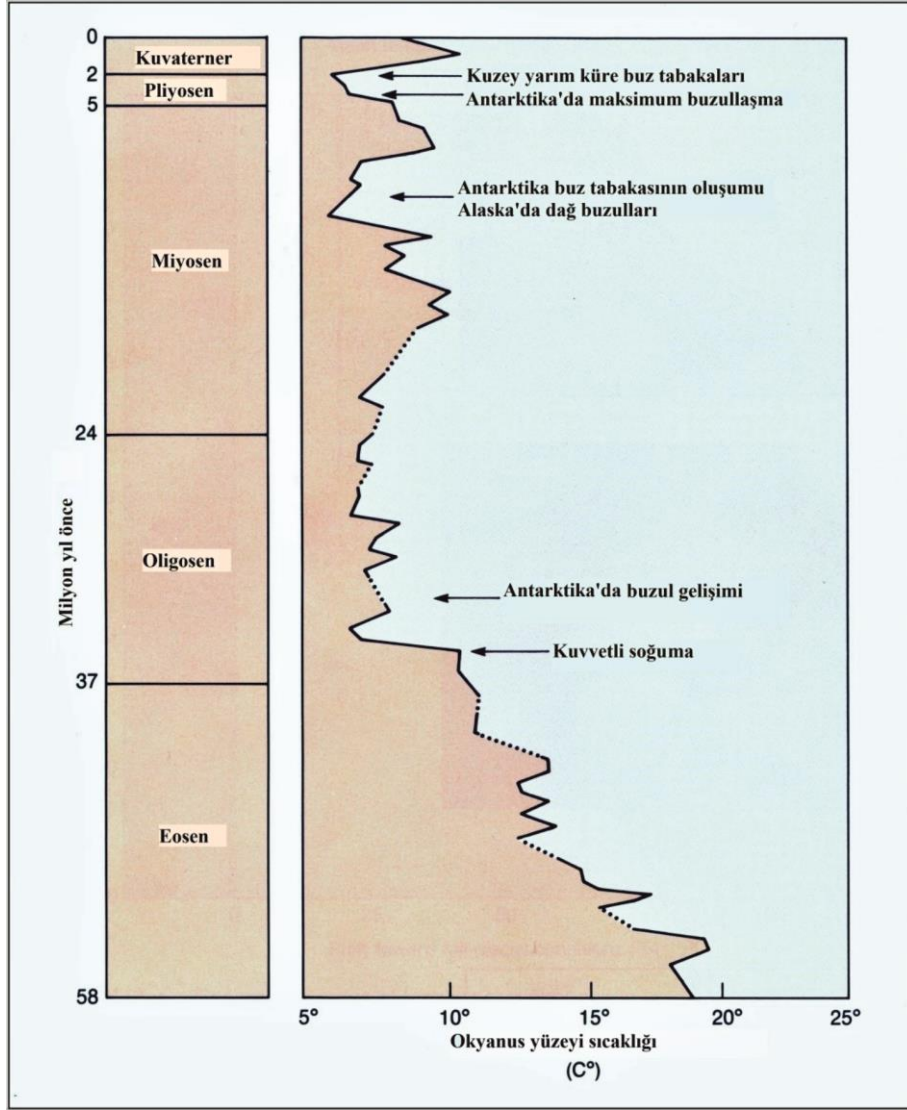
Şekil 12. M1 - 1 örneği. (A) Klorit (Ch) ve smektit (Sm) minerallerinin mikrofotografaları ve mikrokimyasal analiz hedef noktaları. (B) Klorit mineralinin mikrokimyasal analiz diyagramı ve analiz sonucu. (C) Smektit mineralinin mikrokimyasal analiz diyagramı ve analiz sonucu.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Paleoiklimsel çalışmalar Senozoyik'te Dünya'nın soğuduğunu göstermiştir. Örnek olarak, Pasifik Okyanusunun batısından derlenen çökel karotlarının verdiği oksijen izotop oranları, okyanusun yüzey sıcaklığındaki son 58 milyon yıllık değişimi anlatmaktadır (Şekil 13). Bu çalışmaya göre günümüzden 32 milyon yıl öncesinde su soğumaya başlamıştır (Wicander & Monroe, 2010). Geç Mesozoyik-Erken Neojen zaman aralığında gelişen Alp(in) Orojenezi, Avrupa ve Afrika'nın batısından Asya'nın güneydoğusuna kadar, Türkiye'nin de içinde bulunduğu coğrafyada sıradağların oluşumunu sağlamıştır. Bu durum özellikle sıradağların kuzeyinde kalan bölgelerde iklim değişikliğine neden olmuş, Neojen dönemi sırasında iklim, global ve bölgesel olarak önceki dönemlere göre daha fazla soğumuş ve kuraklaşmıştır (Suata-Alpaslan, 2010). Orta Miyosen (yaklaşık 11.2 - 16.4 Ma) ve Geç Miyosen'in erken dönemlerini temsil eden örnekler üzerinde (yaklaşık 11.2 - 7.1 Ma) çoğunluğu Kuzey yarımküre'de yapılan paleobotanik (mikroflora ve makroflora) araştırmalarından elde edilen veriler de söz konusu dönemdeki (özellikle düşük enlemlerde) sıcaklık koşullarının günümüzdeki düzeyinde veya biraz daha soğuk olduğunu göstermiştir (Lohmann & Bickert, 2019). Gregor (1990) "İber Yarımadası'ndan Türkiye'ye kadar olan bölgeyi kapsayan Geç Neojen ve Erken Kuvaterner flora tarihine katkı" başlıklı çalışmasında yıllık ortalama sıcaklık ve yağışın Erken Miyosen'den Pliyosen'e ve Pleyistosen'e kadar düşüş gösterdiğini belirtmiştir (Suata-Alpaslan, 2010).

Çalışma alanımızda Van Formasyonu'nun Orta-Üst Miyosen yaşlı kayaçları yüzeylemektedir. Bununla birlikte yüzeylendiği farklı alanlarda yapılan çalışmalarla Van Formasyonu'nun, Geç Oligosen-Geç Miyosen (Tortoniyen) zaman aralığında oluştuğu belirlenmiştir (Güney ve ark., 2021). Daha önce belirtildiği üzere bu dönemde küresel ve bölgesel anlamda iklimde soğuma ve kuraklaşma görülmüştür. Palinolojik veriler Geç Oligosen'de Doğu Anadolu'nun paleoikliminin Batı Anadolu'ya göre daha soğuk olduğunu göstermiş, bu durum Doğu Anadolu'nun Batı Anadolu'ya göre daha yüksek topoğrafyaya sahip olmasıyla ilişkilendirilmiş; ayrıca Doğu Anadolu'nun düşük yağış değerleri Geç Oligosen'in paleoiklim koşullarında kuru bir dönemi işaret etmiştir (Kayseri-Özer ve ark., 2017). Lüdecke ve ark. (2013) Orta Anadolu'da Üst Oligosen - Alt Miyosen yaşlı gölsel karbonat istiflerinden aldıkları örnekler üzerinde duraylı izotop çalışmaları yapmışlardır. İzotop çalışmaları saha çalışmalarıyla birlikte değerlendirildiğinde Geç Oligosen'de hakim olan nispeten nemli subtropik iklim koşullarının Miyosen'de değişerek yerini daha kurak koşullara bıraktığını belirlemişlerdir. Arabistan ve Avrasya levhalarının Bitlis-Zagros kenet zonu boyunca birleşmesi ile sonuçlanan kıta-kıta çarpışması Erken Miyosen (Akitaniyen) veya öncesinde başlamıştır (Açlan & Altun, 2018) ve halen devam etmektedir (Şengör & Kidd, 1979; Şaroğlu & Güner, 1981; Dewey ve ark., 1986; Şaroğlu & Yılmaz, 1986). Bitlis dağlarının oluşumu ve Doğu Anadolu'nun yüksek bir plato halini alması bu dönemde gerçekleşmiş ve iklim koşullarını değiştirmiştir. Kuvaterner yaşlı örnekler üzerinde Van Gölü çevresinde yapılan palinolojik araştırmalarda paleoiklimsel yorumlar da yapılmış ve Geç Pleyistosen'de bölgede kurak iklim koşullarının hakim olduğu (Kamar, 2005) ve iklim koşullarının günümüze kıyasla daha soğuk olduğu belirlenmiştir (Kaplan, 2013). Van Gölü'ndeki su seviyesi değişimleri de Orta-Geç Holosen ikliminin küresel olarak soğuk evreleriyle ilişkilendirilmiştir (Kamar, 2018).

Sedimanların ve sedimanter kayaçların jeokimyasal ve mineralojik özelliklerinden yararlanılarak kaynak kayaç, alterasyon, çevre kayaçların tektonik yerleşimi ve paleoiklimle ilgili yapılan çalışmalar ulusal ve uluslararası literatürde mevcuttur (Singer, 1980; Singer, 1984; Eker, 2012; Armstrong-Altrin ve ark., 2012 ve 2015; Garzanti ve ark., 2016; Huvaj & Huff, 2016; Şengun & Koralay, 2019, Akkoca ve ark., 2019). Özellikle Singer (1980 ve 1984) kil minerallerinin ve birlikte buldukları kil dışı minerallerin paleoiklim yorumları için önemine değinmiştir. Singer (1984) karalardakinden çok denizlerde oluşan sedimanlardaki kil minerallerinin paleoiklimsel koşulların yararlı göstergeleri olabileceğini vurgulamıştır. Araştırmacıya göre klorit, illit, paligorskit ve kuvars açısından zengin seviyeler nispeten kuru dönemlere karşılık gelirken, daha nemli dönemler daha yoğun ayrışmaya ve sonuç olarak kaolinit gibi kil minerallerinin baskınlığına yol açar. Smektit ise kurak iklim koşullarını göstermektedir. Singer (1984), kil minerallerinden elde edilen paleoiklimsel bilgilerin, mikrofosillerin/polenlerin analizinden ve oksijen izotop verilerinden elde edilenlerle ilişkilendirilmesinin yararını vurgulamıştır. Bu çalışma kapsamında mineral verileriyle yapılan paleoiklim yorumlarını desteklemek amacıyla seçilmiş 7 örnek üzerinde palinolojik inceleme yaptırılmıştır. Ancak bu örneklerde polen bulunamamıştır. Van Formasyonuna ilişkin oksijen izotop



Şekil 13. Eosen'den günümüze değin Pasifik Okyanus'u su sıcaklığının değışimi (Wicander & Monroe, 2010).

verileri de mevcut değildir. Bu nedenle paleoklim yorumları kil minerallerinden elde edilen veriler ile kil mineralleriyle birlikte bulunan kil dışı minerallerden yola çıkılarak yapılmıştır.

Chamley (1989) kil mineralojisi çalışmalarından elde edilen verilerin iklim yorumlarında kullanılırken genellikle illit kristallik derecesinin, smektit vb. genişleyebilen türlerin bağıl bolluğunun önemini belirtmiştir. Yapılan çalışmalarda, mikro canlılardan ya da oksijen izotoplarından elde edilen veriler yardımıyla soğuk iklim koşullarının hüküm sürdüğü dönemlerde meydana gelmiş sedimanların çoğunlukla, iyi kristalli illit, smektit ve klorit ile beraber feldispat minerallerini içerdiği saptanmıştır (Chamley, 1989). Deniz ve okyanus sularının ılık olduğu zamanlarda çökelmiş tortullarda ise kaolinit (fazla), smektit, rastgele interstratifiyeler (kötü kristalli) ve illit saptanmıştır. (Chamley, 1989). Bu çalışmanın yapıldığı sahadan alınan örneklerde belirlenmiş olan illit minerallerinin Kübler indeksi sayısal değerleri 0.1 - 0.3 arasında değişmektedir. Bu veri illit minerallerinde kristalinitenin iyi olduğunu göstermektedir. Örneklerde kaolinit belirlenmemiştir. Kristalinitesi iyi olan illit minerallerinin, klorit ve smektit türü kil minerallerinin yanı sıra feldispat mineralleriyle birlikte bulunması, kayaçların oluştuğu yöredeki iklim koşullarının soğuk ve kurak olduğu yorumuna ulaştırmıştır.

Bilindiği üzere bir yörede/bölgede soğuk ve kurak koşullar mevcutsa kayaçlar kimyasal ayrışmadan daha fazla fiziksel ayrışma nedeniyle parçalanmaktadır. Fiziksel ayrışma yoluyla oluşan irili ufaklı kırıntılar sedimanter süreçlerden geçerek kırıntılı tortul kayaçları meydana getirmektedirler. Van Formasyonu çoğunlukla bu tür kayaçlardan oluşmuştur. Farklı bölgelerde oluşmuş kaynak kayaç



toplulukları tektonizma etkisiyle bloklar halinde hareket etmiş; Miyosen dönemi sonlarında (Van Formasyonu meydana geldikten sonra) formasyonun içine de yerleşmişlerdir (Sümengen, 2008).

Arazi çalışmaları sürecindeki gözlemlerin yanı sıra, kayaç örnekleri üzerinde gerçekleştirilen analizlerle belirlenen mineraller, kaynak kayaç olarak kireçtaşı, ofiyolitli kayaçlar ve metamorfik kayaçları işaret etmektedir. X-ışını kırınımı analizleri yapılan örneklerin tüm kayaç bileşimlerinde kuvars, mika, feldispat, kalsit, amfibol, dolomit, kristobalit ve kil mineralleri; kil fraksiyonlarında ise illit, klorit, smektit, serpantin, karışık tabakalı klorit-smektit ve illit-smektit belirlenmiştir. Bitlis Masifi'nin metamorfik kayaç türleri Van Formasyonu'na kırıntı halinde mineral sağlamışlardır. Kuvarsit ve kuvars şistler kuvars, mika şistler mika mineralleri, feldispatik gnayslar feldispat mineralleri, mermerler kalsit ve dolomit, amfibolitler amfibol mineralleri için önemli kaynak kayaçlardır. Çalışma alanında da yüzlek vermiş olan kumtaşlarında kırıntılar halinde bol bulunan kalsit mineralleri detritik kökenlidirler. Bununla birlikte kırıntılı kayaçlarda çimento olarak bulunan ya da kireçtaşlarının ana mineralini oluşturan kalsitlerin çökeltme ortamının deniz olması nedeniyle aşağıdaki şekilde kimyasal çökeltme oluştukları değerlendirilmiştir (Uygur, 1989).



Kristobalitin, Yüksekova karmaşığı olarak adlandırılan ve çalışma alanında da yüzlek veren birimin asidik volkanik kayaçlarının devitrifikasyonu ile oluştuğu ve bu kayaçların kırıntılarının Van formasyonu kayaçlarının bileşimine katıldıkları yorumu yapılmıştır. Örneklerin kil fraksiyonlarında illit, klorit, smektit, serpantin, karışık tabakalı klorit-smektit ve illit-smektit belirlenmiştir. Bu çalışmanın yapıldığı sahadan alınan örneklerde belirlenmiş olan illit minerallerinin Kübler indeksi sayısal değerleri 0.1 - 0.3 arasında değişmektedir. Bu değerler illit minerallerinin metamorfik fasiyelerde oluştuğunu (Verdel ve ark., 2011), çalıştığımız kayaçlar içindeki illitlerin detritik kökenli olduğunu (Bitlis Masifi'nin metamorfik kayaçlarından taşındığını) göstermektedir. Kloritlerin ve smektitlerin X-ışını difraksiyonu desenlerinin (060) yansımaları 1.53 - 1.56 Å arasında değişmekte olup minerallerin trioktaedrik karakterini, dolayısıyla Mg ve Fe bakımından zengin olduklarını desteklemektedir. Klorit ~550 °C'nin üzerinde ısıdan etkilenmekte, demirce zengin kloritlerde 550 °C'den daha düşük sıcaklıklarda da dehidratasyon gerçekleşmekte, 14 Å'daki pikin şiddetlenmesine bağlı olarak yapının yeniden düzenlenmesiyle önemli yansımalarda kaybolma veya azalma gözlenmektedir (Çelik-Karakaya, 2006). Şekil 5'te görüleceği üzere kloritin 3.53 Å'luk piki 550 °C'de kaybolmuştur. Bu durum diğer örneklerde de gözlenmiş olup çalışmamızda belirlenen kloritlerin demirce zengin olduklarına bir başka kanıt teşkil etmektedir. Bitlis Masifi'nin klorit-kloritoyid şistleri klorit mineralleri için kaynak kayaç olarak düşünülmüştür. Smektit minerallerinin ise Yüksekova Karmaşığının volkanik kayaçlarının bozunma ürünü oldukları ve kalit olarak Van Formasyonu kayaçlarında buldukları yorumu yapılmıştır. SEM çalışmalarında klorit ve smektit minerallerinin oluşumlarıyla ilişkili diyajenez etkisinin görülmemiş olması bu yorumu desteklemektedir. SEM çalışmalarında belirlenen bir başka mineral olan serpantin ise çalışma alanı içinde de gözlenen ofiyolitik bir kayaç türü olan serpantinlerden taşınmış olmalıdır. Karışık tabakalı klorit-smektit ve illit-smektit ise transformasyon (dönüşüm) ürünü olarak değerlendirilmişlerdir.

Çalışma alanı içerisindeki killi kayaçlardan alınan örneklerin X-ışını tüm kayaç ve kil fraksiyonu bileşimlerinin ölçülü stratigrafik istiflerdeki dağılımları değerlendirildiğinde istiflerde yanal ve düşey değişim saptanmamıştır. Bu durum örnek alınan stratigrafik istiflerin birbirlerine uzak lokasyonlarda bulunmamasıyla açıklanabilir.

## Teşekkür

Bu çalışma, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin maddi desteğiyle yapılmıştır (2018-FBE-YL6817 No'lu proje). Yazarlar, saha çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Sefer ÖRÇEN'e, laboratuvar çalışmalarında elde edilen verilerin yorumlanmasındaki katkılarından ötürü Prof. Dr. İsmail Aydın ARAS'a, yapıcı eleştirileriyle çalışmaya katkı veren Dr. Öğr. Üyesi Mehmet AKYAZI'ya, palinolojik incelemeleri gerçekleştiren Dr. Öğr. Üyesi Güldem KAMAR'a, çalışma alanıyla ilgili bilgi paylaşımı için Jeo. Yük. Müh. Elvan DEMİRCİ'ye teşekkürlerini sunarlar.

## Kaynakça

- Acarlar, M., Bilgin, A. Z., Elibol, E., Erkal, T., Gedik, İ., Güner E., Hakyemez, Y., Şen, M. A., Uğuz, M. F., & Umut, M. (1991). *Van Gölü Doğu ve Kuzeyinin Jeolojisi*. Ankara, Türkiye: MTA Genel Müdürlüğü Yayınları No: 1061.
- Açlan, M., & Altun, Y. (2018). Syn-collisional I-type Esenkoy Pluton (Eastern Anatolia-Turkey): An indication for collision between Arabian and Eurasian plates. *Journal of African Earth Sciences*, 12, 1-11. doi:10.1016/j.jafrearsci.2018.02.019
- Akkoca, D. B., Eriş, K., Çağatay, M. N., & Biltekin, D. (2019). The mineralogical and geochemical composition of Holocene sediments from Lake Hazar, Elâzığ, Eastern Turkey: implications for weathering, paleoclimate, redox conditions, provenance, and tectonic setting. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 28(5), 760-785. doi:10.3906/yer-1812-8
- Armstrong-Altrin, J. S., Lee, Y. I., Kasper-Zubillaga, J. J., Carranza-Edwards, A., Garcia D., Eby, G. N., Balaram V., & Cruz-Ortiz N. L. (2012). Geochemistry of beach sands along the western Gulf of Mexico, Mexico: implication for provenance. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 72(4), 345-62. doi:10.3906/yer-1309-21
- Armstrong-Altrin, J. S., Nagarajan, R., Balaram, V., & Natalhy-Pineda, O. (2015). Petrography and geochemistry of sands from the Chachalacas and Veracruz beach areas, western Gulf of Mexico, México: constraints on provenance and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences*, 64, 199-216. doi:10.1016/j.jsames.2015.10.012
- Ateş, Ş., Mutlu, G., Özerk, O. C., Çiçek, İ., & Gülmez, F. A. (2007). *Van İli Kentleşme Alanları Yer Bilim Verileri*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No: 10961.
- Balkaş, Ö. (1980). *Başkale-Gürpınar-Çatak-Van Alanının Jeolojisi ve Petrol Olanakları*. TPAO Rapor no: 1455.
- Bozkaya, Ö., & Yalçın, H. (1996). Diyajenez - Metamorfizma geçişinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler. *Jeoloji Mühendisliği*, 49, 1-22.
- Brown, G., & Brindley, W. G. (1980). X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In W. G. Brindley & G. Brown (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. London, UK: Mineralogical Society of London Publication, 411-438.
- Çelik-Karakaya, M. (2006). *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*. Ankara, TÜRKİYE: Bizim Büro.
- Chamley, H. (1989). *Clay Sedimentology*. Berlin, GERMANY: Springer-Verlag.
- Demirci, E. (2016). *Akın ve Taşkonak Köyü dolayında yüzeyleyen Serravaliyen – Tortoniyen (Orta-Geç Miyosen) yaşlı Van formasyonu çökellerinin mikrofasiyes ve mikropaleontoloji özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Dewey, J. F., Hempton, M. R., Kidd, W. S. F., Şaroğlu, F., Şengör, A. M. C. (1986). Shortening of continental lithosphere: the neotectonics of Eastern Anatolia – a young collision zone. *Geological Society of London. Special Publication*, 19, 3-36.
- Dunoyer de Segonzac, G., Ferrero, J., & Kübler, B. (1968). Sur la cristallinité de l'illite dans la diagenèse et l'anchimé tamorphisme. *Sedimentology*, 10, 137–143.
- Eker, S. C. (2012). Petrography and geochemistry of Eocene sandstones from eastern Pontides (NE Turkey): implications for source area weathering, provenance and tectonic setting. *Geochemistry International*, 50(8), 683-701. doi:10.1134/S001670291206002X
- Garzanti E., Al-Juboury, A. I., Zoleikhaei, Y., Vermeesch P., Jotheri J., Akkoca, D. B., Obaid A. K., Allen M. B., Andó S., Limonta M., Padoan M., Resentini A., Rittner M., & Vezzoli G. (2016). The Euphrates-Tigris-Karun river system: Provenance, recycling and dispersal of quartz-poor foreland-basin sediments in arid climate. *Earth-Science Reviews*, 162, 107-128.
- Gregor, H. J. (1990). Contributions to the Late Neogene and Early Quaternary Floral History of the Mediterranean. *Review of Paleobotany*, 62, 309-338.
- Gülyüz, E., Durak, H., Özkaptan, M., & Krijgsman, W. (2020). Paleomagnetic constraints on the early Miocene closure of the southern Neo-Tethys (Van region; East Anatolia): Inferences for the timing of Eurasia-Arabia collision. *Global and Planetary Change*, 185, 1-13. doi:10.1016/j.gloplacha.2019.103089
- Güney, A., Demirci, E., Korkmaz, K., & Örcen, S. (2021). Van Formasyonu'nun (Van, Doğu Anadolu) mikrofosillerle yeni yaş bulguları. *MTA Dergisi*, 166, 33-52.

- Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., & Frevel, L. K. (1938) Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. *Analytical Chemistry*, 10, 475-512.
- Huvaj, Y. N. & Huff, W. D. (2016). Clay mineralogy and geochemistry of three offshore wells in the southwestern Black Sea, northern Turkey: the effect of burial diagenesis on the conversion of smectite to illite. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 25, 592-610. doi:10.3906/yer-1601-10
- Kamar, G. (2005). *Yüzüncü Yıl Üniversitesi kampüs alanındaki çökellerin palinostratigrafisi ve paleoklimatolojisi*. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Kamar, G. (2018). Palynology of Lake Arin (Eastern Anatolia, Turkey) deposits and its relation with water level change of Lake Van: Preliminary findings. *Quaternary International*, 486, 83-88. doi:10.1016/J.QUAINT.2017.05.020
- Kaplan, G. (2013). Palynological analysis of the Late Pleistocene terrace deposits of Lake Van, eastern Turkey: Reconstruction of paleovegetation and paleoclimate. *Quaternary International*, 292, 168-175. doi:10.1016/j.quaint.2012.10.046
- Kayseri Özer, M. S., Sancay, R. H., Şen, Ş., Sözeri, K., Metais, G., Ayyıldız, T., & Varol, B. (2017). Paleoenvironment of the late oligocene from the Kağızman-Tuzluca basin (Northeastern Anatolia) based on the micro- and macrofloras. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 26, 227-248. doi:10.3906/yer-1612-26
- Kazak, M. (2019). *Akın ve Taşkonak Köyleri (Van) çevresinde yüzeyleyen orta-geç miyosen yaşlı killi kayaçların mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Kübler, B. (1964). Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, 19, 1093-1112.
- Kübler, B. (1967). *La Cristallinité de l'illite et les Zones tout à Fait Supérieures du Métamorphisme*. In Etages tectoniques (pp. 105-121). Coll. Neuchâtel, Switzerland.
- Kübler, B. (1968). Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bulletin-Centre de Recherches de Pau-SNPA*, 2, 385-397.
- Lohmann, G., & Bickert, T. (2019). Paleoclimate. [http://www.cenozoic-climate-cooling.org/en/results/results\\_wp1/](http://www.cenozoic-climate-cooling.org/en/results/results_wp1/) Erişim tarihi: 03.01.2019.
- Lüdecke T., Mikes, T., Rojay, F. B., Cosca, M. A., Mulch, A. (2013). Stable isotope-based reconstruction of Oligo-Miocene paleoenvironment and paleohydrology of Central Anatolian lake basins (Turkey). *Turkish Journal of Earth Science*, 22, 793-819. doi.org/10.3906/yer-1207-11
- Moore, M. D., & Reynolds, R. C. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. New York, USA: Oxford University Press.
- Perinçek, D. (1978). *V-VI-IX. Bölge (Güneydoğu Anadolu otokton-allokon birimler) jeoloji sembolleri*. TPAO Arama Grubu, Arşiv No: 6657.
- Sağlam, A. (2003). *Van Gölü doğusu ve güneydoğusunda yüzeyleyen Van formasyonunun stratigrafisi, paleontolojisi ve çökme ortamları*. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Singer, A. (1980). The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles. *Earth-Science Reviews*, 15(4), 303-326. doi:10.1016/0012-8252(80)90113-0
- Singer, A. (1984). The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments - a review. *Earth-Science Reviews*, 21(4), 251-293. doi:10.1016/0012-8252(84)90055-2
- Suata-Alpaslan, F. (2010, Kasım). *Neojen döneminde Türkiye'de iklim ve ortam*. Batı Akdeniz Doğa Bilimleri Sempozyumu, Burdur.
- Sümengen, M. (2008). *Van L50 Paftası*. MTA Genel Müdürlüğü Jeoloji Etütleri Dairesi, 1/100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları No:63, Ankara.
- Şenel, M., Acarlar, M., Çakmakoğlu, A., Dağar, Z., Erkanol, D., Örcen, S., Taşkıran, M. A., Ulu, Ü., Ünal, M.F., & Yıldırım, H. (1984). *Özalp (Van)-İran Sınırı Arasındaki Alanın Jeolojisi (Başkale-K52)*, MTA Rapor No: 7623.
- Şener, S. (1992). *Van ili yakın güneyinin jeolojisi ve denizel miyosen istifinin fasiyes özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şaroğlu, F., & Güner, Y. (1981). Doğu Anadolu'nun jeomorfolojik gelişimine etki eden öğeler: tektonik volkanizma ilişkileri. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 24, 39-50.

- Şaroğlu, F., & Yılmaz, Y. (1986). *Doğu Anadolu'da neotektonik dönemdeki jeolojik evrim ve havza modelleri*. Ankara, Türkiye: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi.
- Şengör, A. M. C., & Kidd, W. S. F. (1979). Post-collisional tectonics of the Turkish-Iranian Plateau and a comparison with Tibet. *Tectonophysics*, 55, 361- 376. doi:10.1016/0040-1951(79)90184-7
- Şengun, F., & Koralay, O. E. (2019). Petrography, geochemistry, and provenance of Jurassic sandstones from the Sakarya Zone, NW. Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 28, 603-622. doi:10.3906/yer-1901-10
- Uygur, K. (1989). *Karbonat Jeolojisi*. Ankara, Türkiye: T.P.A.O. Arama Grubu Başkanlığı.
- Verdel C., Niemi N., & van der Pluijm B. A. (2011). Variations in the illite-muscovite transition related to metamorphic conditions and detrital muscovite content: insight from the Paleozoic passive margin of the S.W. US. *Journal of Geology*, 119, 419–437.
- Welton, J. E. (1984). *SEM Petrology Atlas.*, USA: The AAPG methods in exploration series, no: 4.
- Wicander, R., & Monroe, J. S. (2010). *Historical Geology*. Belmont, USA: Brooks Cole.



Research Article

## Benders Decomposition Algorithm for Solving the Type-II Simple Assembly Line Balancing Problem with Zoning Restrictions

Alper HAMZADAYI

Van Yuzuncu Yil University, Engineering Faculty, Department of Industrial Engineering, 65080, Van, Turkey

Alper HAMZADAYI, ORCID No: 0000-0003-4035-2775

Corresponding author e-mail: alperhamzadayi@yyu.edu.tr

### Article Info

Received: 28.02.2022

Accepted: 14.06.2022

Online August 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1080238

### Keywords

Assembly line balancing,

Benders decomposition,

Referenced local search,

Type-II,

Zoning restrictions

**Abstract:** This paper considers the type-II assembly line balancing problem under zoning constraints, where a number of tasks must be assigned to a number of workstations while respecting compatibility (or otherwise) between tasks and stations, and by observing the precedence relationships between tasks. The objective is to minimize the latest completion time at any station. The paper proposes an exact algorithm that takes into account an exact formulation of the problem as well as iteratively introduces a set of constraints in the spirit of Benders decomposition. In addition to boundary constraints on the decision variables, the algorithm makes use of combinatorial cuts and a referenced local search in order to generate upper bounds. The algorithm is extensively evaluated on benchmark instances, which indicates that it outperforms the state-of-the-art approaches to the problem.

## Tip-II Basit Montaj Hattı Dengeleme Probleminin Bölge Kısıtlamaları ile Çözümüne Yönelik Benders Ayırıştırma Algoritması

### Makale Bilgileri

Geliş: 28.02.2022

Kabul: 14.06.2022

Online Ağustos 2022

DOI: 10.53433/yyufbed.1080238

### Anahtar Kelimeler

Benders ayırıştırması,

Bölge kısıtlamaları,

Montaj hattı dengeleme,

Referanslı yerel arama,

Tip-II

**Öz:** Bu makale, işler ve istasyonlar arasındaki uyumluluğu (veya başka türlü) dikkate alarak ve istasyonlar arasındaki öncelik ilişkilerini gözlemleyerek belirli bir iş istasyonu kümesine bir dizi iş atamaktan oluşan, bölgeleme kısıtlamaları ile tip II montaj hattı dengeleme problemi ile ilgilidir. Amaç, herhangi bir istasyondaki en son tamamlanma süresini en aza indirmektir. Bu makale, Benders ayırıştırmasının yapısına uygun olarak bir dizi kısıtlamayı yinelemeli olarak ortaya koyan bir problem formasyonuna dayanan kesin bir algoritmayı açıklamaktadır. Algoritma, üst sınırlar oluşturmak için karar değişkenleri, kombinatoriyel kesimler ve referanslı bir yerel arama üzerinde bir dizi sınırlayıcı kısıtlama içerir. Algoritmanın problem için en gelişmiş yaklaşımlardan daha üstün olduğu kıyaslamalı örnekler üzerinde kapsamlı hesaplama deneyleri ile gösterilmiştir.

### 1. Introduction

Assembly lines are part of production systems and consist of successive workstations that are connected by a material handling system, and are used to perform a set of tasks on a product that flows through them. Each workstation must complete the tasks within a fixed duration called the cycle time, where each task has a particular execution time and precedence relationships with other tasks (Hamzadayı, 2018). The simple assembly line balancing problem (SALBP) is concerned with the

allocation of tasks amongst the workstations while respecting the required ordering of the tasks. The problem is said to be of type-I when the aim is to minimize the number of workstations in a predefined cycle time, and of type-II (hereafter denoted SALBP-II) when the goal is to minimize the cycle time by considering the given a predefined number of workstations. The SALBP is NP-Hard (Karp, 1972), following which numerous solution algorithms have been proposed (see, e.g., Scholl & Becker, 2006; Boysen et al., 2008). More relevant to the current paper are the mixed-integer linear programming (MILP) formulations and exact methods. To our knowledge, the first mathematical formulation as a 0-1 mathematical program is proposed by Bowman(1960), later modified by White (1961) by converting some integer variables into binary, and further improved by Patterson and Albracht (1975) a decade later where additional upper and lower bounds were described on the number of workstations to reduce the number of variables. An alternative general integer programming formulation appears in Talbot and Patterson (1984) solved using an adaptation of an algorithm by Balas (1965). It was shown earlier that for this problem the effectiveness of a formulation depends on the technique with which it is solved (Amen, 2006). A model with additional constraints on the indices of the workstations is presented by Pastor and Ferrer (2009) to dynamically reduce the search space as a function of the incumbent solution, which does not require an initial upper bound and uses the intermediary solutions to cut-off solutions from the feasible set. A more recent work by Ritt and Costa (2018) presents a stronger formulation for the problem including precedence constraints and limits on the number of workstations used, that improves upon Patterson and Albracht (1975) and Bowman (1960), yielding optimal solutions for instances not hitherto solved or identification of new best solution values. Other exact methods for the problem include iterative algorithms (Baybars, 1986; Scholl & Becker, 2006), dynamic programming (Held et al.,1963; Jackson, 1956; Schrage & Baker, 1978), and branch-and-bound (Scholl & Klein, 1997) that outperforms dynamic programming. The most prominent of the latter are FABLE (Johnson, 1988), EUREKA (Hoffmann, 1992), SALOME-1 (Scholl & Klein, 1997), task-oriented branch-and-bound (TBB) (Klein & Scholl, 1996) and SALOME-2 (Klein & Scholl, 1996). Of the existing methods, the formulation proposed by Ritt and Costa (2018) and SALOME-2 by Klein and Scholl (1996) seems to be the state-of-the-art in solving the SALBP. The existing exact methods for the SALBP-II are variants of those proposed for the type-I, namely FABLE, EUREKA, SALOME-1 and TBB, with SALOME-2 (Klein & Scholl, 1996) being the currently best-performing exact method that outperforms even the existing heuristic and metaheuristic algorithms for the same problem. One practical extension of the SALBP-II is the case where some tasks are compatible, meaning that they have to be assigned to the same workstation, or physically incompatible, indicating that they cannot be processed in the same workstation. Previous work on assembly line balancing problems with zoning constraints is limited (see, e.g., Klein, 1963; Gokcen & Erel, 1997; Vilarinho & Simaria, 2002; Baykasoglu & Dereli, 2008; Özcan & Toklu, 2009; Akpınar & Bayhan, 2011; Özbakır & Tapkan, 2011), wherein mathematical models and heuristic algorithms are proposed, but no exact techniques were described. The present paper describes, to the best of the authors' knowledge, the first exact algorithm for the SALBP-II with zoning restrictions. The algorithm employs the principles of Benders decomposition, a technique that has seen a limited number of applications to other variants of the assembly line balancing problems (Hazır & Dolgui, 2013 and 2015; Akpınar et al., 2017; Huang et al., 2021; Furugi, 2022). Operating on a formulation that appears in Baybars (1986), the algorithm introduces a new set of constraints on the domain of the decision variables at each iteration. We incorporate three different cut generation strategies and combinatorial cuts within the algorithm. Finally, we describe a referenced local search-based algorithm to obtain upper bounds for the problem. The paper reports the results of extensive computational experimentation undertaken to test the performance of the algorithm, which yields superior results on benchmark instances in comparison with the state-of-the-art on the problem.

The remainder of this paper is structured as follows. Section 2 formally defines the problem and presents two integer programming models. The proposed algorithm is described in detail in Section 3, and computational results are presented in Section 4, followed by conclusions in Section 5.

## 2. Integer Linear Programming Formulations

The SALBP-II can formally be described as the assignment of a set  $N$  of tasks, where each  $i \in N$  has a set  $F_i$  of followers (or a set  $P_i$  of predecessors) and an execution time (or duration) of  $t_i$  units, to a set  $S$  of workstations in order to minimize the cycle time  $c$  defined as the latest completion time at any

station. In any feasible assignment to the problem, all tasks  $j \in P_i$  should be assigned to a workstation that appears before the workstation to which task  $i$  is assigned. We also denote by set  $N^+ = \{(i, j) \mid i \in N, j \in N \setminus \{i\}, i \parallel j\}$  the pair of tasks that need to be assigned to the same workstation, and by set  $N^- = \{(i, j) \mid i \in N, j \in N \setminus \{i\}, i \nparallel j\}$  those pairs of tasks that cannot be assigned to the same workstation, where the operators  $\parallel$  and  $\nparallel$ , denote compatibility and incompatibility, respectively, between distinct pairs of tasks. In what follows, we present extensions of two known formulations for the problem relevant to our work.

### 2.1. A natural formulation

The first formulation given below is an extension of that described by Baybars (1986), where an index set  $S$  of  $m$  workstations is given as input. The model uses a binary variable  $x_{s,i}$  which is set equal to 1 if and only if task  $i \in N$  is assigned to workstation  $s \in S$ , and to 0 otherwise.

Objective function:

$$(BM) \text{ Minimize } c \tag{1}$$

Subject to:

$$\sum_{s \in S} x_{s,i} = 1 \quad i \in N \tag{2}$$

$$x_{t,j} \leq \sum_{s \in S \mid s \leq t} x_{s,i} \quad i \in N, j \in F_i, t \in S \tag{3}$$

$$\sum_{i \in N} t_i x_{s,i} \leq c \quad s \in S \tag{4}$$

$$x_{s,i} - x_{s,j} = 0 \quad (i, j) \in N^+, s \in S \tag{5}$$

$$x_{s,i} + x_{s,j} \leq 1 \quad (i, j) \in N^-, s \in S \tag{6}$$

$$x_{s,i} \in \{0,1\} \quad i \in N, s \in S \tag{7}$$

In this model, the objective function (1) minimizes the cycle time. Constraints (2) ensure that each task  $i \in N$  is assigned to exactly one workstation  $s \in S$ . Constraints (3) ensure that tasks are assigned in accordance with the precedence relationships between them. More specifically, a task  $j$  in the set  $F_i$  of followers for task  $i \in N$  assigned to a workstation  $s \in S$  cannot be assigned to a workstation  $t \geq s$ . Constraints (4) collectively define the cycle time as the longest time spent at any workstation  $s \in S$ . Zoning restrictions are formulated by (5) and (6) for compatible and incompatible pairs of tasks, respectively. Finally, (7) impose integrity restrictions on the  $x_{s,i}$  variables.

### 2.2. The formulation of Ritt and Costa (2018)

The following model denoted RC is an extension of the one proposed by Ritt & Costa (2018), which was computationally shown to be the best-performing formulation to date for the type-II SALBP. In particular, Ritt & Costa (2018) have tested this formulation on 302 standard benchmark instances of the problem and conclude that it achieves the largest number of best solutions in a short time, which is the reason why we adapt it to the problem at hand. The formulation uses the same variables as BM, and is given below.

Objective function:

$$(BM) \text{ Minimize } c \tag{8}$$

Subject to:

$$\sum_{s \in S} x_{s,i} = 1 \quad i \in N$$

$$\sum_{s \in S | s \leq t} x_{s,i} \geq \sum_{s \in S | s \leq t} x_{s,j} \quad i \in N, j \in F_i, t \in S \tag{9}$$

$$\sum_{i \in N} t_i x_{s,i} \leq c \quad s \in S$$

$$x_{s,i} - x_{s,j} = 0 \quad (i, j) \in N^+, s \in S$$

$$x_{s,i} + x_{s,j} \leq 1 \quad (i, j) \in N^-, s \in S$$

$$x_{s,i} \in \{0,1\} \quad i \in N, E_i(U, m) \leq s \leq L_i(U, m) \tag{10}$$

The constraints of this formulation play the same role as in the previous one. One difference is in constraints (10), which limits the index of the workstations to which a task can be assigned. In particular, for a given cycle time  $c$  and a given number of workstations  $m$ , let  $E_i(c, m)$  be the earliest and  $L_i(c, m)$  the latest admissible workstation for task  $i \in N$ . For the SALBP, these bounds can be set to  $E_i(c, m) = \lceil \sum_{j|j \leq i} t_j / c \rceil$  and  $L_i(c, m) = m + 1 - \lfloor \sum_{j|j \leq i} t_j / c \rfloor$ . Thus, task  $i$  can only be assigned to one of the workstations in the workstation interval  $[E_i; L_i]$ . In constraints (10),  $U$  is an upper bound for the cycle time, calculated as  $U = 2L$  as a function of the lower bound  $L = \max\{\mu(N), \lceil \delta(N)/m \rceil\}$  with  $\mu(N) = \max_{i \in N} \{t_i\}$  and  $\delta(N) = \sum_{i \in N} t_i$ . Further details on this model are given by Ritt & Costa (2018).

### 3. The Proposed Exact Algorithm

The algorithm we propose in this paper uses a combination of Benders decomposition, additional cuts, and a referenced local search that generates upper bounds. All three ingredients are described in further detail below.

#### 3.1. Application of Benders decomposition

The application of Benders decomposition (Benders, 1962) to the SALBP-II is as follows. Let  $M(c, x)$  denote the formulation (1)–(7) where  $x = \{x_{s,i} | i \in N, s \in S\}$ . If the assignment variables are fixed as  $x = \{\hat{x} | \hat{x} \text{ satisfies (2), (3), (7)}\}$ , then the remaining problem  $M(c, \hat{x})$  only entails finding the value of the variable  $c$ , and is always feasible. If  $\alpha = \{\alpha_s \geq 0 | s \in S\}$  is the vector of dual variables corresponding to constraints (4), the dual (see constraints (11))  $D(\alpha, \hat{x})$  of  $M(c, \hat{x})$  can be represented as which can be solved by inspection with an optimal solution  $\alpha^*$  such that  $\alpha_{s'}^* = 1$  where  $s' = \operatorname{argmax}_{s \in S} \sum_{i \in N} t_i x_{s,i}$ , and  $\alpha_s^* = 0$  for all  $s \neq s'$ .

$$\text{Maximize } \sum_{s \in S} \alpha_s \sum_{i \in N} t_i \hat{x}_{s,i} \text{ subject to } \sum_{s \in S} \alpha_s = 1 \quad \alpha \geq 0 \tag{11}$$

This gives rise to the following reformulation  $M(P)$  of BM, called the master problem (see constraints (12) and (13)),



Objective function:

$$\text{Minimize } \vartheta \tag{12}$$

Subject to (2), (3), (5), (6), (7) and

$$\vartheta \geq \sum_{s \in S, i \in N} \alpha_s t_i \hat{x}_{s,i} \quad \alpha \in P \tag{13}$$

where  $P$  is the set of extreme points of  $D(\alpha, \hat{x})$  and where (13) are referred to as the optimality cuts. Note that the master problem is no different from the original formulation (8) – (10), with the exception of constraint set (10) being replaced by the optimality cuts, and it may seem counter-intuitive to transform a polynomial-size formulation with an exponential size one. However, our algorithm solves the  $M(P)$  iteratively, which implies that there will only be a single optimality cut added at each iteration, which is precisely the one that corresponds to station  $s'$ .

### 3.2. Additional inequalities

To help speed up the convergence of the algorithm, we add two different sets of cuts at each iteration of the algorithm, described as follows. The first set of inequalities restricts the decision variables given in constraints (7) for the workstation  $s'$  identified through the solution of the dual problem described above. This is done by first computing the earliest and the latest admissible workstation for each task as described in Section 2.2, and then adding the constraints (14) at each iteration for workstation  $s'$ .

$$x_{s',i} = 0 \quad \forall i \in N \text{ such that } L_i(U, m) < s' \text{ or } s' < E_i(U, m) \tag{14}$$

The second set of inequalities are combinatorial cuts (Codato & Fischetti, 2006; Côté et al., 2014). In our implementation, we use combinatorial cuts to eliminate feasible solutions from the set of solutions to the problem. In particular, let  $\Delta_{s'} \subseteq N$  be the set of all tasks that satisfy the condition  $E_i(U, m) \leq s' \leq L_i(U, m)$  for workstation  $s'$ . Let  $D_{s'} \subseteq \Delta_{s'}$  be a subset of task indices that can be assigned to workstation  $s'$  satisfying the precedence relationships, i.e., those that ensure a feasible assignment. We then employ a roulette wheel selection mechanism (Holland, 1975) in choosing a task  $i^* \in D_{s'}$  by using one of the three strategies  $\Gamma \in \{1,2,3\}$  below:

1. The probability of choosing a task is inversely proportional to its duration ( $\Gamma_1$ ),
2. The probability of choosing a task is proportional to its duration ( $\Gamma_2$ ),
3. Each task has a uniform selection probability ( $\Gamma_3$ ).

Task  $i^*$  is added to the (initially empty) set  $C_{s'}$ , is removed from  $\Delta_{s'}$  and set  $D_{s'}$  is updated in line with the precedence relationships. We repeat the procedure until there is a task  $i' \in N \setminus C_{s'}$  for which  $\delta(C_{s'} \cup \{i'\}) > c$ , i.e., the addition of task  $i'$  to set  $C_{s'}$  results in a cycle time larger than  $c$ . In this case, task  $i'$  is added to set  $C_{s'}$ , and the following inequalities are the combinatorial cuts (see constraints (15)) we add to cut a solution off from the feasible set of solutions. We limit the number of cuts to be added by a user-defined parameter  $\zeta_C$  at each iteration.

$$\sum_{i \in C_{s'}} x_{s',i} \leq |C_{s'}| - 1 \tag{15}$$

Algorithm 1. Combinatorial cut generation for one workstation

---

```

1: Input: Workstation  $s'$ ,  $C_{s'} \leftarrow \emptyset$ , cut generating strategy  $\Gamma$ 
2:  $\Delta_{s'} = \{i \in N | L_i(U, m) < s' \text{ or } s' < E_i(U, m)\}$ 
3: repeat
4:   Generate  $D_{s'} \subseteq \Delta_{s'}$  as the set of tasks that meet the precedence constraints
5:   Choose  $i^* \in D_{s'}$  according to strategy  $\Gamma$ 
6:   if  $\delta(C_{s'}) + t_{i^*} \leq c$  then
7:      $C_{s'} \leftarrow C_{s'} \cup \{i^*\}$ 
8:      $D_{s'} \leftarrow D_{s'} \setminus \{i^*\}$ 
9:   end if
10: until  $\delta(C_{s'}) + t_{i^*} > c$ 
11: Output: Set  $C_{s'}$  to construct a combinatorial cut (15)

```

---

3.3. An upper bounding procedure

This section describes a referenced local search (RLS) to generate good-quality upper bounds for the problem and embedded within the exact algorithm. The reason behind the choice of the RLS, as opposed to alternative heuristics, is the simplicity of its implementation and reliance on only a single input parameter, which is generally equal to the number of tasks in the problem. The RLS has been successfully implemented to solve the various flow shop problems (Deng & Gu, 2012; Pan & Ruiz, 2014), and is, to our knowledge, being described for solving an assembly line balancing problem for the first time.

The RLS is a multi-start algorithm that first calculates a range  $[\vartheta', \vartheta'']$  in which the cycle time  $c$  is to lie, where  $\vartheta'$  is set equal to the theoretical lower bound of the problem and  $\vartheta'' = \vartheta' + \rho$ , where  $\rho$  is a step-size initially set equal to the average task execution time. The aim is first to find a cycle time  $c$  that ensures a feasible assignment of all tasks to the  $m$  workstations prescribed in the problem instance, calculated as in Algorithm 2.

Algorithm 2. Computing a feasible cycle time

---

```

1: Input: number  $m$  of workstations in the instance
2: Initialize:  $\vartheta' = \max\{\mu(N), \lceil \delta(N)/m \rceil\}$ ,  $\rho = \lceil \delta(N)/|N| \rceil$ ,  $c = \vartheta''$ 
3: Set  $\pi \leftarrow \pi^{ref}$ ,  $\pi^* \leftarrow \pi$ ,  $i = 1$ ,  $m^* = 0$ 
4: while  $m^* < m$  do
5:   for each  $j \in N$  do
6:     Let  $\pi'$  be the sequence where task  $i$  is inserted into the position  $j$  in  $\pi$ 
7:     Calculate the number  $m'$  of workstations and the total idle time  $\varphi'$  for  $\pi'$ 
8:     if the solution satisfies the zoning constraints, then
9:       if  $m' \geq m$  then
10:         $m^* = m$ 
11:       else
12:         if  $m^* < m$  then
13:            $\pi^* \leftarrow \pi'$ ,  $m^* \leftarrow m'$ ,  $\varphi^* \leftarrow \varphi'$ 
14:         else if  $m^* = m$  then
15:           if  $\varphi^* > \varphi'$  then
16:              $\pi^* \leftarrow \pi'$ ,  $\varphi^* \leftarrow \varphi'$ 
17:           end if
18:         end if
19:       end if
20:     end if
21:   end for
22:   if  $m^* \geq m$  then
23:      $c^* = c$ 
24:   end if
25:    $c = c + \rho$ 
26:    $\pi \leftarrow \pi^*$ 
27:    $i \leftarrow \text{mod}(i + 1, |N|)$ 
28: end while
29: Output: A feasible cycle time  $c^*$ 

```

---

If a given value of  $\vartheta''$  does not produce a feasible solution, then  $\vartheta'$  is set equal to  $\vartheta''$ , and  $\vartheta''$  itself is increased by the step-size  $\rho$ . Once a feasible cycle time is obtained, the algorithm then gradually

reduces the width of the interval  $[\vartheta', \vartheta'']$  to try an obtain a better feasible cycle time that lies within this interval. This is done by setting the cycle time as  $c = (\vartheta', \vartheta'')/2$ . If this value results in a feasible solution, then  $c$  is set equal to  $\vartheta''$ , otherwise it is set equal to  $\vartheta'$ . Note that the  $\vartheta''$  always represents a cycle time value that provides a feasible solution. A pseudo-code of the RLS is given in Algorithm 3.

The RLS assumes an initial task sequence  $\pi^{ref}$  as input, which is generated using the precedence relationships in a given SALBP-II instance, such as the one shown in Figure 1. In the figure, each task is represented with a circle within which lies the task number, and above which is the execution time of that task. An arrow from task  $i$  to task  $j$  shows that task  $i$  has to be completed any time before the start time of task  $j$ . On this instance, we first generate a random sequence of tasks, say  $\{3, 1, 4, 2, 7, 6, 5\}$  that will be used to decide on the priority  $p(i)$  of each task, namely  $p(3) = 1, p(1) = 2, p(4) = 3, p(2) = 4$ , and so on, where  $p(i) > p(j)$  indicates that  $i$  should appear earlier in a feasible sequence. The construction of  $\pi^{ref}$  starts by considering the first position, for which task 1 is the only candidate. As for the second position, the precedence graph in Figure 1 indicates that tasks 2 and 4 are the only candidates, of which the former is chosen given that  $p(2) > p(4)$ . Continuing in a similar manner result in  $\pi^{ref} = \{1, 2, 5, 6, 4, 7, 3\}$ .

Algorithm 3. The referenced local search (RLS) algorithm

---

```

1: Input: number  $m$  of machines in the instance and a feasible cycle time  $c^*$ 
2: Initialize:  $\vartheta' = \max\{\mu(N), \lceil \delta(N)/m \rceil\}, \vartheta'' = c^*, \rho = [(\vartheta'' - \vartheta')/2], c = \vartheta' + \rho$ 
3: while  $\rho > 1$  do
4:   Set  $\pi \leftarrow \pi^{ref}, \pi^* \leftarrow \pi, i = 1, k = 1, m^* = 0, f_{sol} = 0$ 
5:   while  $m^* < m$  or  $k \leq N$  do
6:     for each  $j \in N$  do
7:       Let  $\pi'$  be the sequence where task  $i$  is inserted into the position  $j$  in  $\pi$ 
8:       Calculate the number  $m'$  of workstations and the total idle time  $\varphi'$  for  $\pi'$ 
9:       if the solution satisfies the zoning constraints, then
10:        if  $m' \geq m$  then
11:           $m^* = m$ 
12:           $f_{sol} = 1$ 
13:        else
14:          if  $f_{sol} = 1$  then
15:            if  $m^* > m$  then
16:               $\pi^* \leftarrow \pi', m^* \leftarrow m', \varphi^* \leftarrow \varphi'$ 
17:            else if  $m^* = m$  then
18:              if  $\varphi^* > \varphi'$  then
19:                 $\pi^* \leftarrow \pi', \varphi^* \leftarrow \varphi'$ 
20:              end if
21:            end if
22:          else
23:            if  $m^* < m$  then
24:               $\pi^* \leftarrow \pi', m^* \leftarrow m', \varphi^* \leftarrow \varphi'$ 
25:            else if  $m^* = m$  then
26:              if  $\varphi^* > \varphi'$  then
27:                 $\pi^* \leftarrow \pi', \varphi^* \leftarrow \varphi'$ 
28:              end if
29:            end if
30:          end if
31:        end if
32:      end if
33:    end for
34:     $\pi \leftarrow \pi^*$ 
35:     $i \leftarrow \text{mod}(i + 1, |N|)$ 
36:     $k = k + 1$ 
37:  end while
38:  if  $f_{sol} = 1$  then
39:     $\vartheta'' = c$ 
40:     $\rho = [(\vartheta'' - \vartheta')/2]$ 
41:     $c = \vartheta' + \rho$ 
42:  else
43:     $\vartheta' = c$ 
44:     $\rho = [(\vartheta'' - \vartheta')/2]$ 
45:     $c = \vartheta' + \rho$ 
46:  end if
47: end while
48: Output: Cycle time  $\vartheta''$ 

```

---

Following the construction of  $\pi^{ref}$ , calculate the number  $m^*$  workstations with respect to a certain cycle time  $c$  by partitioning the sequence into groups, and assigning each group to a workstation such that the total time spent at any workstation does not exceed the cycle time. If this is not possible, then a new workstation is added to the solution and the procedure is repeated. Assume a cycle time  $c = 11$  for the example in Figure 1. Using the initial sequence  $\pi^{ref} = \{1, 2, 5, 6, 4, 7, 3\}$ , it is possible to group the tasks as (1, 2, 5), (6, 4) and (7, 3), and assign each group to a workstation. In this case, the idle times of each workstation would be 0, 2 and 2, respectively, resulting in a total idle time  $\varphi^* = 4$ . For each assignment, we check whether the zoning constraints (5) and (6) are satisfied. If they are not, then the solution is discarded and the produce repeats until a feasible solution is obtained.

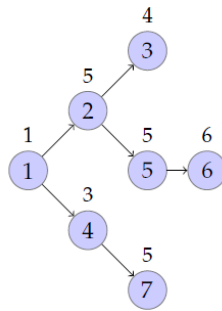


Figure 1. The precedence graph in the example.

Table 1. Zoning restrictions for the instances used in the computational testing

Instance Group	N	Zoning restrictions
Lutz2	89	$N^- = \{(1, 5), (17, 20), (43, 45), (56, 57), (78, 79)\}$ $N^+ = \{(8, 9), (27, 28), (40, 41), (42, 43)\}$
Warnecke	58	$N^- = \{(2, 10), (28, 35), (38, 51)\}$ $N^+ = \{(7, 8), (10, 20), (49, 51)\}$
Wee-Mag	75	$N^- = \{(6, 7), (12, 21), (34, 41), (53, 61)\}$ $N^+ = \{(8, 9), (9, 11), (27, 32), (66, 74)\}$
Mukherje	94	$N^- = \{(11, 14), (26, 27), (31, 33), (54, 56), (76, 77)\}$ $N^+ = \{(12, 13), (23, 24), (33, 34), (68, 69), (77, 78)\}$
Arcus2	111	$N^- = \{(5, 6), (17, 19), (30, 31), (53, 54), (63, 65), (90, 92)\}$ $N^+ = \{(6, 7), (9, 10), (33, 35), (39, 40), (72, 73)\}$
Barthold	148	$N^- = \{(1, 12), (16, 17), (37, 38), (47, 48), (74, 75), (9, 90), (118, 119), (133, 134)\}$ $N^+ = \{(12, 13), (18, 19), (29, 30), (30, 31), (44, 45), (90, 91), (140, 141)\}$

### 3.4. Description of the algorithm

The overall algorithm starts by first producing an upper bound using the RLS, solving the master problem  $M(P)$  with an empty set of optimality constraints which yields a solution  $\hat{x}$ . The solution is then used to solve a subproblem  $D(\alpha, \hat{x})$  that identify a workstation  $s'$  for which an optimality cut is constructed. The optimality cut along with constraints (14), and combinatorial cuts if active, are all introduced to the  $M(P)$  which is resolved to obtain another solution  $\hat{x}$ . The procedure repeats itself optimality cuts for all workstations are introduced into the master problem.

### 4. Computational Results

This section presents a computational study to assess the performance of the proposed algorithm and variants in comparison to the models presented earlier. The algorithms are coded in Visual C++, using CPLEX 12.7.1 as the solver, and run on a computer with an Intel Core i5-2450M, a 2.5 GHz CPU and 4GB of memory. The tests are conducted on the various groups of SALBP-II instances available at <http://assembly-line-balancing.de/> by including the additional zoning restrictions shown in Table 4, as explained in each of the sections below. For comparison reasons, the solution time for each instance is limited to 10 minutes (600 seconds).

#### 4.1. Comparison of formulations and algorithm variants

As part of the first stage of this experiment, the two models presented previously, namely BM and RC, are compared with the mixed-integer linear optimizer of CPLEX 12.7.1, with the Benders decomposition algorithm of CPLEX 12.7.1 applied to the model RC (denoted ABD), with the exact algorithm described in Section 3 without inequalities (14) and (15), and with the exact algorithm including inequalities (14) (denoted BD+). Table 2 presents the comparison results on 20 instances from the group Lutz2, with the number  $m$  of machines that appear next to the instance name ranging from 9 to 28. In the table, the column titled Gap indicates the final optimality gap, expressed in percent, upon termination of the optimization, either upon identifying an optimal solution or upon reaching the time limit, whichever occurs first. The column titled Time indicates the total time required for solving each instance, and it also indicates the best solution identified, which is also the optimal value for instances solved within 600 seconds. Cuts for ABD is an additional column which indicates the number of Benders' optimality cuts applied during the optimization process. The last row in the table indicates the average computation time for the 20 instances.

Table 2. Comparison of five solution methods

Instance( $m$ )	BM			RC			ABD			BD		BD+	
	$c^*$	Gap	Time	$c^*$	Gap	Time	$c^*$	Time	Cuts	$c^*$	Time	$c^*$	Time
Lutz2(9)	55	0	4.34	55	0	1.18	177	600.02	14	55	1.2	55	0.88
Lutz2(10)	52	0	24.14	52	0	13.72	177	600.01	13	52	1.9	52	1.54
Lutz2(11)	46	0	2.16	46	0	1.84	166	600.02	26	46	5.2	46	2.97
Lutz2(12)	42	0.79	600.02	42	0	264.45	177	600.02	15	42	4.4	42	2.67
Lutz2(13)	38	0	17.28	38	0	9.7	182	600.02	17	38	4.24	38	3.62
Lutz2(14)	35	0	29	35	0	10.66	178	600.02	22	35	4.18	35	2.5
Lutz2(15)	33	0	20.75	33	0	73.53	133	605.7	62	33	5.88	33	4.39
Lutz2(16)	31	0	220.73	31	0	35.31	127	602.83	119	31	8.19	31	4.82
Lutz2(17)	30	2.96	600.02	30	2.67	600.03	127	600.03	110	30	18.26	30	9.93
Lutz2(18)	28	0.45	600.01	28	0.45	600.03	116	600.01	159	28	20.99	28	11.01
Lutz2(19)	27	4.04	600.05	26	0	590.95	121	606.66	43	26	14.35	26	10.78
Lutz2(20)	25	0	456.41	25	0	273	117	600.01	61	25	12.47	25	8.49
Lutz2(21)	24	1.75	600.03	24	0	271.75	116	600.02	325	24	250.37	24	12.42
Lutz2(22)	24	7.29	601.45	23	3.38	600.05	105	600.02	484	56	600.03	23	12.63
Lutz2(23)	22	1.42	600.02	22	0	432.45	101	612.77	205	22	30.4	22	17.15
Lutz2(24)	21	1.36	600.06	21	0.95	600.05	148	600.02	177	21	354.76	21	80.68
Lutz2(25)	20	2	600.06	20	0	545.08	110	600.02	289	20	144.71	20	30.79
Lutz2(26)	20	5.24	600.03	20	5	600.02	82	600.02	586	20	575.12	20	210.65
Lutz2(27)	19	4.82	600.53	19	3.7	600.03	137	600.01	236	19	134.54	19	29.89
Lutz2(28)	19	8.19	600.77	18	2.38	600.02	82	600.59	148	18	294.37	18	13.7
Average		398.89			336.19			601.44			124.28		23.58

As is evident from Table 2, BD+ is consistently the fastest in solving all the 20 instances optimally, followed by BD, which solves all instances optimally, except for Lutz2(22), for which the optimality gap is 62.5%. As for the formulations, RC is able to identify optimal solutions to 13 of the instances within the time limit, whereas BM optimally solves eight instances, and in larger computational times except for one instance. On the other hand, the ABD is unable to solve any of the instances to optimality within the 600-second time period, producing an optimality gap of 100% for all the instances tested.

#### 4.2. Incorporating the RLS into the BD+

In this section, we report our computational experience with the algorithm BD+ enhanced with the use of the RLS, which we denote by BD++. The main difference here is that BD++ uses, as an upper bound, the value of the best feasible solution obtained with the RLS heuristic. Table 3 shows the results of this experiment on the same instances as in Table 2. For each instance shown in the first column, the

second and third columns show the value of the best solution obtained with a single replication of the RLS and the required solution time, respectively. In this section, we also report the results obtained with a variant of BD++ where the additional inequalities (14) are included in the model prior to the execution of the algorithm, as opposed to being generated on the fly. We denote this variant with BD-, the aim of which is to numerically test the effect of delayed constraint generation on the efficiency of the algorithm. The results of Table 3 indicate that BD++ significantly improves over BD+ in terms of the time required to solve the instances to optimality, yielding an average solution time equal to 4.64 seconds over the 20 instances, as opposed to that of the latter which averages to 23.58 seconds. It also indicates that the savings in computational time by a delayed addition of constraints (14) is significant, which otherwise results in an average computation time of 26.46 seconds, but can be significant at an instance level, e.g., in the case of Lutz2(26), which is solved in 250.65 and 13.13 seconds with BD- and BD++, respectively. Finally, the table shows that the RLS is quick to identify good quality upper bounds for the instances, with the upper bounds deviating by 3.78% from the optimal values on average. Further tests are conducted with RLS, BD- and BD++ on other instances from groups Wee-Mag and Warnecke, which are shown in Table 4, which yield similar findings as regards the comparison of BD- and BD++. In particular, of the 50 instances tested in this table, BD++ optimally solves all but seven of them within the time limit imposed. The RLS, once again, runs in an average of 1.77 seconds, with the upper bounds identified deviating by an average of 3.68% from the optimal values.

Table 3. Comparisons between RLS, BD- and BD++

Instance( <i>m</i> )	RLS		BD-		BD++	
	<i>c</i> *	Time	<i>c</i> *	Time	<i>c</i> *	Time
Lutz2(9)	55	1.71	55	1.25	55	0.88
Lutz2(10)	52	2.12	52	1.03	52	0.82
Lutz2(11)	46	2.23	46	1.1	46	0.66
Lutz2(12)	42	2.11	42	1.93	42	1.88
Lutz2(13)	39	1.97	38	2.04	38	1.34
Lutz2(14)	37	2.22	35	4.54	35	1.53
Lutz2(15)	35	2.14	33	3.48	33	2.48
Lutz2(16)	32	2.45	31	4.13	31	2.06
Lutz2(17)	31	2.13	30	2.61	30	2.43
Lutz2(18)	29	2.12	28	4.88	28	2.39
Lutz2(19)	27	2.71	26	4.03	26	3.97
Lutz2(20)	26	2.65	25	14.04	25	3.27
Lutz2(21)	25	2.32	24	20.48	24	5.96
Lutz2(22)	24	2.15	23	21.61	23	11.71
Lutz2(23)	24	1.87	22	33.03	22	11.2
Lutz2(24)	23	2.82	21	10.46	21	5.16
Lutz2(25)	21	2.98	20	12.68	20	9.61
Lutz2(26)	20	2.76	20	250.65	20	13.13
Lutz2(27)	19	3.14	19	44.58	19	5.53
Lutz2(28)	20	3.17	18	90.66	18	6.79
Average		2.39		26.46		4.64

### 4.3. Effectiveness of the combinatorial cut generation strategies

The third and last phase of the computational testing numerically evaluates the three cut generation strategies along with effect of the number of additional combinatorial cuts added at each iteration of the algorithm. The tests have been conducted with the BD++ using combinatorial cuts using the cut generation strategies ( $\Gamma = 1,2,3$ ) and where the number  $\zeta_C$  of cuts generated is chosen within  $\{2, 5, 10, 25, 50\}$ . Once again, these tests use the upper bounds obtained with the RLS. The tests are conducted on the instances that proved difficult to solve in Table 4, namely Wee-Mag(18), Wee-Mag(19), Wee-Mag(20), Warnecke(14), Warnecke(21), Warnecke(22) and Warnecke(25) which were not optimally solved by BD++ within the time limit. The results of these experiments are shown in Table 5, which presents the cycle time for each setting of  $\zeta_C$  and the total computational time under column Time that also includes the execution of the RLS. We refer to this algorithm as BD+CC( $\zeta_C$ ). The results suggest that the performance of the algorithm do not drastically change from one setting to another. On the basis of having solved all the seven instances optimally, we suggest the use of the setting  $\zeta_C = 5$

which uses strategy  $\Gamma_2$ . Contrasting these results with those presented in Table 4, it is evident that the use of combinatorial cuts is an effective strategy, as it has allowed the solution of instances that otherwise were not solved to optimality within the time limit. Using these settings, we present further results on the performance of the algorithm on other instances in Table 6.

Table 4. Comparisons between RLS, BD- and BD++

Instance( <i>m</i> )	RLS		BD-			BD++		
	<i>c*</i>	Time	<i>c*</i>	Gap	Time	<i>c*</i>	Gap	Time
Warnecke(3)	519	1.65	517	0	0.3	517	0	0.28
Warnecke(4)	388	1.71	388	0	5.13	388	0	3.18
Warnecke(5)	311	1.75	311	0	0.4	311	0	0.16
Warnecke(6)	261	1.28	259	0	0.83	259	0	0.7
Warnecke(7)	224	1.68	222	0	0.91	222	0	0.8
Warnecke(8)	195	1.66	195	0	1.27	195	0	1.09
Warnecke(9)	177	1.16	175	0	1.86	175	0	0.89
Warnecke(10)	162	1.12	159	0	162.6	159	0	109.09
Warnecke(11)	147	1.5	144	0.69	600.18	144	0	32.35
Warnecke(12)	136	1.96	130	0	6.02	130	0	5.25
Warnecke(13)	123	1.34	120	0	9.6	120	0	4.37
Warnecke(14)	114	1.59	114	2.63	600.65	112	0.89	600.07
Warnecke(15)	111	1.22	111	6.31	600.05	106	0	81.57
Warnecke(16)	103	1.75	99	0	10.02	99	0	2.7
Warnecke(17)	101	1.26	101	8.91	600.1	97	0	4.96
Warnecke(18)	94	1.51	94	8.51	600.07	92	0	208.4
Warnecke(19)	89	1.7	89	7.87	600.11	87	0	7.57
Warnecke(20)	85	1.89	85	8.24	600.09	82	0	39.74
Warnecke(21)	81	1.96	81	4.94	600.61	78	1.28	600.1
Warnecke(22)	82	1.55	82	13.41	600.1	74	1.35	600.16
Warnecke(23)	72	1.14	72	4.17	600.06	69	0	72.07
Warnecke(24)	69	1.15	69	4.35	600.18	66	0	43.65
Warnecke(25)	72	1.26	72	9.72	600.13	66	1.51	600.08
Warnecke(26)	73	1.66	65	0	164.22	65	0	127.4
Warnecke(27)	68	1.54	65	0	5.21	65	0	3.81
Warnecke(28)	72	1.85	65	0	3.44	65	0	2.87
Warnecke(29)	68	1.93	65	0	3.15	65	0	2.89
Wee-Mag(3)	504	1.44	500	0	0.69	500	0	0.21
Wee-Mag(4)	380	1.68	375	0	0.21	375	0	0.15
Wee-Mag(5)	305	1.76	300	0	1.89	300	0	0.2
Wee-Mag(6)	261	1.74	250	0	0.55	250	0	0.25
Wee-Mag(7)	224	1.39	215	0	0.91	215	0	0.28
Wee-Mag(8)	195	1.66	188	0	0.89	188	0	0.35
Wee-Mag(9)	173	1.17	167	0	1.41	167	0	0.67
Wee-Mag(10)	152	1.71	150	0	3.07	150	0	1.18
Wee-Mag(11)	140	2.03	140	2.14	600.52	137	0	0.99
Wee-Mag(12)	127	1.28	127	1.57	600.81	125	0	1.81
Wee-Mag(13)	118	2.05	118	1.69	600.43	116	0	1.46

Table 4. Comparisons between RLS, BD- and BD++ (continued)

Instance( <i>m</i> )	RLS		BD-			BD++		
	<i>c</i> *	Time	<i>c</i> *	Gap	Time	<i>c</i> *	Gap	Time
Wee-Mag(14)	112	2.1	112	3.57	600.15	108	0	2.11
Wee-Mag(15)	104	2.82	104	3.85	600.83	100	0	54.21
Wee-Mag(16)	99	2.69	99	5.05	600.77	94	0	2.96
Wee-Mag(17)	93	2.32	93	4.3	600.33	89	0	3.77
Wee-Mag(18)	88	1.95	88	4.55	600.72	87	3.44	600.05
Wee-Mag(19)	90	2.03	90	12.22	600.41	85	7.05	600.54
Wee-Mag(20)	79	2.38	79	5.06	600.13	78	3.84	600.06
Wee-Mag(21)	75	2.77	75	4	600.82	72	0	7.02
Wee-Mag(22)	72	2.8	72	4.17	600.35	69	0	8.2
Wee-Mag(23)	70	2.19	70	4.29	600.79	67	0	568.27
Wee-Mag(24)	72	2.49	72	6.94	600.81	67	0	3.76
Wee-Mag(25)	73	2.45	73	8.22	600.98	67	0	2.17
Average	1.77		331.92			112.34		

Table 5. Results obtained with algorithm BD+CC( $\zeta_C$ )

Cut Generating Strategy	Instance( <i>m</i> )	$\zeta_C=2$		$\zeta_C=5$		$\zeta_C=10$		$\zeta_C=25$		$\zeta_C=50$	
		$\zeta_C=2$	Time	$\zeta_C=5$	Time	$\zeta_C=10$	Time	$\zeta_C=25$	Time	$\zeta_C=50$	Time
$\Gamma_1$	Wee-Mag(18)	87	54.61	87	46.67	87	60.65	87	65.66	87	72.15
	Wee-Mag(19)	85	25.91	85	11.25	85	10.78	85	21.91	85	95.76
	Wee-Mag(20)	78	110.76	78	86.15	78	83.81	78	89.45	78	97.15
	Warnecke(14)	112	193.37	112	149.86	112	145.45	112	200.21	112	412.89
	Warnecke(21)	78	578.18	78	600.00	78	600.00	78	600.00	78	600.00
	Warnecke(22)	74	300.48	74	312.06	74	405.45	74	411.21	74	431.98
	Warnecke(25)	66	600.00	66	600.00	66	600.00	66	600.00	66	600.00
$\Gamma_2$	Wee-Mag(18)	87	28.76	87	51.12	87	53.14	87	53.45	87	65.10
	Wee-Mag(19)	85	42.22	85	12.45	85	40.13	85	76.45	85	87.54
	Wee-Mag(20)	78	65.65	78	38.15	78	43.76	78	48.23	78	50.43
	Warnecke(14)	112	172.65	112	123.12	112	114.51	112	212.21	112	215.21
	Warnecke(21)	78	412.21	78	478.45	78	521.89	78	589.21	78	600.00
	Warnecke(22)	74	267.17	74	215.45	74	413.54	74	452.45	74	327.12
	Warnecke(25)	66	600.00	66	550.45	66	600.00	66	600.00	66	600.00
$\Gamma_3$	Wee-Mag(18)	87	71.87	87	75.09	87	90.13	87	89.99	87	70.21
	Wee-Mag(19)	85	38.58	85	23.45	85	83.15	85	95.21	85	90.14
	Wee-Mag(20)	78	62.01	78	93.12	78	61.34	78	83.32	78	73.76
	Warnecke(14)	112	175.71	112	251.12	112	156.65	112	152.12	112	350.43
	Warnecke(21)	78	600.00	78	600.00	78	600.00	78	600.00	78	600.00
	Warnecke(22)	74	234.65	74	218.54	74	385.14	74	465.56	74	401.41
	Warnecke(25)	66	600.00	66	600.00	66	600.00	66	600.00	66	600.00



Table 6. Further results obtained with algorithm BD+CC(5)

Instance( <i>m</i> )	RLS		BD+CC(5)		Instance( <i>m</i> )	RLS		BD+CC(5)	
	<i>c</i> *	Time	<i>c</i> *	Time		<i>c</i> *	Time	<i>c</i> *	Time
Barthold(4)	1415	1.91	1409	0.23	Mukherje(20)	226	1.57	221	418.2
Barthold(5)	1130	1.87	1127	0.57	Mukherje(21)	216	1.57	208	4.48
Barthold(6)	944	2.17	939	0.67	Mukherje(22)	204	1.61	200	534.29
Barthold(7)	816	2.19	805	1.73	Mukherje(23)	194	1.84	189	598.81
Barthold(8)	717	2.17	705	1.19	Mukherje(24)	184	1.93	179	4.74
Barthold(9)	635	2.25	626	3.04	Mukherje(25)	179	1.82	172	48.44
Barthold(10)	571	2.16	564	1.41	Mukherje(26)	183	1.73	171	3.02
Barthold(11)	518	2.19	513	1.87	Arcus2(3)	50289	1.86	50136	0.19
Barthold(12)	479	2.15	470	3.45	Arcus2(4)	37616	1.74	37605	0.27
Barthold(13)	440	2.86	434	5.31	Arcus2(5)	30096	1.95	30084	0.44
Barthold(14)	407	2.56	403	10.82	Arcus2(6)	25103	1.76	25070	0.5
Barthold(15)	407	2.87	383	2.76	Arcus2(7)	21499	2.01	21489	0.74
Mukherje(4)	1111	1.49	1101	0.12	Arcus2(8)	18828	2.11	18802	6.47
Mukherje(5)	905	1.68	844	0.26	Arcus2(9)	16735	2.43	16713	77.43
Mukherje(6)	729	1.77	704	0.47	Arcus2(10)	15045	1.76	15042	183.94
Mukherje(7)	626	1.63	621	0.64	Arcus2(11)	13682	1.88	13676	93.15
Mukherje(8)	540	1.79	532	0.58	Arcus2(12)	12542	2.64	12536	116.23
Mukherje(9)	484	1.88	477	0.65	Arcus2(13)	11587	2.31	11578	521.69
Mukherje(10)	435	1.7	424	0.82	Arcus2(14)	10758	2.45	10747	562.17
Mukherje(11)	400	1.67	391	1.3	Arcus2(15)	10057	2.56	10031	93.18
Mukherje(12)	366	1.77	358	1.39	Arcus2(16)	9444	2.31	9432	513.91
Mukherje(13)	334	1.63	325	31.32	Arcus2(17)	8405	2.23	8374	510.72
Mukherje(14)	320	1.76	311	2.5	Arcus2(18)	8405	2.56	7939	218.44
Mukherje(15)	296	1.74	288	2.4	Arcus2(19)	7979	2.79	7528	310.01
Mukherje(16)	272	1.66	268	111.34	Arcus2(20)	7544	2.88	7195	544.34
Mukherje(17)	260	1.79	251	3.09	Arcus2(21)	7224	2.93	6863	595.58
Mukherje(18)	246	1.61	239	4.3	Arcus2(22)	6864	2.67	6594	166.86
Mukherje(19)	234	1.65	226	2.53	Arcus2(23)	6605	2.83	6468	5.91

#### 4.4. Results on the simple assembly line balancing problem

As the problem studied in this paper extends SALBP-II, we present, in this section, some preliminary results on the performance of the algorithm variants when applied to the latter. The SALBP-II can be solved using highly efficient bespoke algorithms, such as the branch-and-bound algorithm SALOME (Scholl & Klein, 1997), which can be accessed by visiting <https://assembly-line-balancing.de/salbp/salome/>. While the purpose of the exact algorithm described in this paper is not to solve the SALBP-II, we provide some comparisons with SALOME in order to provide an overview of the capabilities that this new algorithm might provide. The experiments were conducted on the same set of instances shown in Table 4, where SALOME was compared with BD+ and BD+CC(5). In Table 7, the results are presented using the same format as the previous tables, except for the numbers in parentheses, which represent the best lower bounds obtained in the event that the corresponding instance was not optimally solved within the 600-second time limit. Due to the use of combinatorial cuts within that algorithm, the lower bounds for BD+CC(5) are not reported. According to the comparisons presented in Table 7, SALOME, as a tailored algorithm for solving the SALBP-II, produces optimal solutions in a very short timeframe for all Warnecke instances. Additionally, BD+CC(5) is also capable of identifying optimal solutions to the same instances, but the computation time is considerably longer. It is to be expected, particularly since the latter algorithm involves an iterative solution, which is time consuming. SALOME is, however, unable to guarantee optimality for the Wee-Mag group within the time period in some instances. The Wee-Mag(10), Wee-Mag(14), Wee-Mag(16), Wee-Mag(21), Wee-Mag(22), Wee-Mag(24), Wee-Mag(25) and Wee-Mag(27) instances can be optimally solved, either by the BD+ or BD+CC(5), in much shorter computational times. However, despite the results confirming the general superiority of SALOME as a bespoke solution tool for the SALBP-II, they also suggest that the proposed algorithm and variants may be considered as an alternative solution method for cases that proved difficult to resolve using SALOME.

Table 7. Comparisons between SALOME, BD+ and BD++ on SALBP-II

Instance( <i>m</i> )	SALOME		BD+		BD+CC(5)	
	<i>c</i> *	Time	<i>c</i> *	Time	<i>c</i> *	Time
Warnecke(3)	516	0.025	516	0.12	516	0.34
Warnecke(4)	387	0.004	387	1.39	387	0.7
Warnecke(5)	310	0.004	310	0.34	310	0.65
Warnecke(6)	258	0.004	258	1.15	258	2.49
Warnecke(7)	222	0.006	222	1.28	222	0.87
Warnecke(8)	194	0.006	194	1.26	194	3.39
Warnecke(9)	172	0.005	172	6.35	172	8.54
Warnecke(10)	155	0.007	155	3.34	155	10.74
Warnecke(11)	142	0.008	142	4.84	142	22.95
Warnecke(12)	130	0.01	130	6.19	130	21.47
Warnecke(13)	120	0.008	120	48.85	120	11.92
Warnecke(14)	111	0.008	111	227.7	111	17.83
Warnecke(15)	104	0.012	104	132.2	104	8.05
Warnecke(16)	98	0.039	98	13.04	98	18.13
Warnecke(17)	92	0.025	92	21.05	92	17.05
Warnecke(18)	87	0.788	87	213.5	87	200.42
Warnecke(19)	84	0.031	84	560.7	84	541.41
Warnecke(20)	79	0.079	79	226.5	79	32.03
Warnecke(21)	76	0.23	76 (75)	600.2	76	374.16
Warnecke(22)	73	2.511	73 (72)	600.3	73	37.08
Warnecke(23)	69	0.165	69	290.7	69	145.12
Warnecke(24)	66	1.334	66	152.6	66	18.94
Warnecke(25)	64	1.15	65 (64)	600.3	64	155.12
Warnecke(26)	64	2.551	64	55.91	64	13.21
Warnecke(27)	60	0.136	60 (59)	600.1	60	36.15
Warnecke(28)	59	0.112	59 (57)	600	59	272.78
Warnecke(29)	56	0.486	57 (55)	600.1	56	345.95
Wee-Mag(3)	500	0.037	500	0.14	500	0.16
Wee-Mag(4)	375	0.005	375	0.37	375	1.13
Wee-Mag(5)	300	0.007	300	0.4	300	0.98
Wee-Mag(6)	250	0.007	250	0.97	250	0.78
Wee-Mag(7)	215	0.019	215	0.37	215	0.41
Wee-Mag(8)	188	0.006	188	1.28	188	0.84
Wee-Mag(9)	167	0.055	167	1.91	167	1.13
Wee-Mag(10)	151 (150)	600.45	150	3.13	150	1.51
Wee-Mag(11)	137	0.013	137	1.78	137	1.09
Wee-Mag(12)	125	0.012	125	2.92	125	5.15
Wee-Mag(13)	116	0.011	116	2.4	116	1.51
Wee-Mag(14)	109 (108)	600.32	108	7.45	108	28.66
Wee-Mag(15)	100	321.09	100	45.2	100	112.45
Wee-Mag(16)	96 (94)	600.21	94	9	94	2.04
Wee-Mag(17)	89	0.01	89	33.5	89	37.36
Wee-Mag(18)	88 (84)	600.05	87 (85)	600.2	87	600.12
Wee-Mag(19)	90 (79)	600.03	85 (80)	600.3	85	600.05
Wee-Mag(20)	77	0.006	77	204	77	15.23
Wee-Mag(21)	73 (72)	600.31	72	13.6	72	16.5
Wee-Mag(22)	70 (69)	600.45	69	30.59	69	6.6
Wee-Mag(23)	69 (66)	600.06	67 (66)	600.1	67	600.07
Wee-Mag(24)	67 (66)	600.01	66	32.2	66	12.34
Wee-Mag(25)	66 (65)	600.12	65	127.5	65	55.12
Wee-Mag(26)	65 (64)	600.03	65 (63)	600.1	65	600.36
Wee-Mag(27)	67 (62)	600.05	65	120.8	65	98.12
Wee-Mag(28)	64 (63)	600.04	64 (58)	600	64	600.04
Wee-Mag(29)	63	0.007	63	194.4	63	25.41
Wee-Mag(30)	56	0.005	56	78.74	56	9.41

## 5. Discussion and Conclusions

This paper describes an algorithm for the type II simple assembly line balancing problem with zoning constraints, which, to the best of the authors' knowledge, is the first exact algorithm to be available to solve this problem. Essentially, the algorithm solves a formulation of the problem where some of the constraints are initially relaxed and added subsequently on the fly iteratively, in the spirit of Benders decomposition. The algorithm has demonstrated a promising computational performance by

incorporating additional features such as a local search heuristic to provide good quality upper bounds and combinatorial cuts to discard feasible solutions. Particularly, all the instances tested here have been optimally resolved within a time limit of 10 minutes. Additionally, the algorithm and its variants are capable of solving the type-II simple assembly line balancing problem and have shown promising results in some instances that are difficult to solve with conventional methods.

## References

- Akpınar, S., & Bayhan, G. M. (2011). A hybrid genetic algorithm for mixed model assembly line balancing problem with parallel workstations and zoning constraints. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 24(3), 449-457. doi: 10.1016/j.engappai.2010.08.006
- Akpınar, S., Elmi, A., & Bektaş, T. (2017). Combinatorial Benders cuts for assembly line balancing problems with setups. *European Journal of Operational Research*, 259(2), 527-537. doi: 10.1016/j.ejor.2016.11.001
- Amen, M. (2006). Cost-oriented assembly line balancing: Model formulations, solution difficulty, upper and lower bounds. *European Journal of Operational Research*, 168(3), 747-770. doi: 10.1016/j.ejor.2004.07.026
- Balas, E. (1965). An additive algorithm for solving linear programs with zero-one variables. *Operations Research*, 13(4), 517-546. doi: 10.1287/opre.13.4.517
- Baybars, İ. (1986). A survey of exact algorithms for the simple assembly line balancing problem. *Management Science*, 32(8), 909-932. doi: 10.1287/mnsc.32.8.909
- Baykasoglu, A., & Dereli, T. (2008). Two-sided assembly line balancing using an ant-colony based heuristic. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 36(5-6), 582-588. doi: 10.1007/s00170-006-0861-3
- Benders, J. F. (1962). Partitioning procedures for solving mixed-variables programming problems. *Numerische Mathematik*, 4(1), 238-252.
- Bowman, E. H. (1960). Assembly-line balancing by linear programming. *Operations Research*, 8(3), 385-389. doi: 10.1287/opre.8.3.385
- Boysen, N., Flidner, M., & Scholl, A. (2008). Assembly line balancing: Which model to use when? *International Journal of Production Economics*, 111(2), 509-528. doi: 10.1016/j.ijpe.2007.02.026
- Codato, G., & Fischetti, M. (2006). Combinatorial Benders' cuts for mixed-integer linear programming. *Operations Research*, 54(4), 756-766. doi: 10.1287/opre.1060.0286
- Côté, J.-F., Dell'Amico, M., & Iori, M. (2014). Combinatorial Benders' cuts for the strip packing problem. *Operations Research*, 62(3), 643-661. doi: 10.1287/opre.2013.1248
- Deng, G., & Gu, X. (2012). A hybrid discrete differential evolution algorithm for the no-idle permutation flow shop scheduling problem with makespan criterion. *Computers & Operations Research*, 39(9), 2152-2160. doi: 10.1016/j.cor.2011.10.024
- Furugi, A. (2022). Sequence-dependent time- and cost-oriented assembly line balancing problems: a combinatorial Benders' decomposition approach. *Engineering Optimization*, 54(1), 170-184. doi: 10.1080/0305215X.2021.1953003
- Gokcen, H., & Erel, E. (1997). A goal programming approach to mixed-model assembly line balancing problem. *International Journal of Production Economics*, 48(2), 177-185. doi: 10.1016/S0925-5273(96)00069-2
- Hamzadayı, A. (2018). Balancing of mixed-model two-sided assembly lines using teaching-learning based optimization algorithm. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(4), 682-691. doi: 10.5505/pajes.2017.14227
- Hazır, Ö., & Dolgui, A. (2013). Assembly line balancing under uncertainty: Robust optimization models and exact solution method. *Computers & Industrial Engineering*, 65(2), 261-267. doi: 10.1016/j.cie.2013.03.004
- Hazır, Ö., & Dolgui, A. (2015). A decomposition based solution algorithm for u-type assembly line balancing with interval data. *Computers & Operations Research*, 59, 126-131. doi: 10.1016/j.cor.2015.01.010
- Held, M., Karp, R. M., & Shreshian, R. (1963). Assembly-line balancing - dynamic programming with precedence constraints. *Operations Research*, 11(3), 442-459. doi: 10.1287/opre.11.3.442

- Hoffmann, T. R. (1992). Eureka: A hybrid system for assembly line balancing. *Management Science*, 38(1), 39-47. doi: 10.1287/mnsc.38.1.39
- Holland, J. H. (1975). *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control and Artificial Intelligence*. University of Michigan Press, Ann Arbor, MI.
- Huang, D., Mao, Z., Fang, K. & Yuan, B. (2021). Combinatorial Benders decomposition for mixed-model two-sided assembly line balancing problem. *International Journal of Production Research*, 60(8), 2598-2624. doi: 10.1080/00207543.2021.1901152
- Jackson, J. R. (1956). A computing procedure for a line balancing problem. *Management Science*, 2(3), 261-271. doi: 10.1287/mnsc.2.3.261
- Johnson, R. V. (1988). Optimally balancing large assembly lines with FABLE. *Management Science*, 34(2), 240-253. doi: 10.1287/mnsc.34.2.240
- Karp, R. M. (1972). *Reducibility among combinatorial problems*. In Complexity of Computer Computations, 85-103. Springer.
- Klein, M. (1963). On assembly line balancing. *Operations Research*, 11(2), 274-281. doi: 10.1287/opre.11.2.274
- Klein, R., & Scholl, A. (1996). Maximizing the production rate in simple assembly line balancing—a branch and bound procedure. *European Journal of Operational Research*, 91(2), 367-385. doi: 10.1016/0377-2217(95)00047-X
- Özbakır, L., & Tapkan, P. (2011). Bee colony intelligence in zone constrained two-sided assembly line balancing problem. *Expert Systems with Applications*, 38(9), 11947-11957. doi: 10.1016/j.eswa.2011.03.089
- Özcan, U., & Toklu, B. (2009). Multiple-criteria decision-making in two-sided assembly line balancing: A goal programming and a fuzzy goal programming models. *Computers & Operations Research*, 36(6), 1955-1965. doi: 10.1016/j.cor.2008.06.009
- Pan, Q.-K., & Ruiz, R. (2014). An effective iterated greedy algorithm for the mixed no-idle permutation flowshop scheduling problem. *Omega*, 44, 41-50. doi: 10.1016/j.omega.2013.10.002
- Pastor, R., & Ferrer, L. (2009). An improved mathematical program to solve the simple assembly line balancing problem. *International Journal of Production Research*, 47(11), 2943-2959. doi: 10.1080/00207540701713832
- Patterson, J. H., & Albracht, J. J. (1975). Assembly-line balancing: zero-one programming with fibonacci search. *Operations Research*, 23(1), 166-172. doi: 10.1287/opre.23.1.166
- Ritt, M., & Costa, A. M. (2018). Improved integer programming models for simple assembly line balancing and related problems. *International Transactions in Operational Research*, 25(4), 1345-1359. doi: 10.1111/itor.12206
- Scholl, A., & Becker, C. (2006). State-of-the-art exact and heuristic solution procedures for simple assembly line balancing. *European Journal of Operational Research*, 168(3), 666-693. doi: 10.1016/j.ejor.2004.07.022
- Scholl, A., & Klein, R. (1997). SALOME: A bidirectional branch-and-bound procedure for assembly line balancing. *INFORMS Journal on Computing*, 9(4), 319-334. doi: 10.1287/ijoc.9.4.319
- Schrage, L., & Baker, K. R. (1978). Dynamic programming solution of sequencing problems with precedence constraints. *Operations Research*, 26(3), 444-449. doi: 10.1287/opre.26.3.444
- Talbot, F. B., & Patterson, J. H. (1984). An integer programming algorithm with network cuts for solving the assembly line balancing problem. *Management Science*, 30(1), 85-99. doi: 10.1287/mnsc.30.1.85
- Vilarinho, P. M., & Simaria, A. S. (2002). A two-stage heuristic method for balancing mixed model assembly lines with parallel workstations. *International Journal of Production Research*, 40(6), 1405-1420. doi: 10.1080/00207540110116273
- White, W. W. (1961). Letter to the editor – comments on a paper by Bowman. *Operations Research*, 9(2), 274–276. doi: 10.1287/opre.9.2.274



Araştırma Makalesi

## Zilan Jeotermal Alanının (Erciş-Van) Jeolojisi ve Aktif Tektonik Özellikleri

Azad SAĞLAM SELÇUK

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye  
Azad SAĞLAM SELÇUK, ORCID No:0000-0003-4943-3870

Sorumlu yazar e-posta: azadsaglam@yyu.edu.tr

### Makale Bilgileri

Geliş: 08.03.2022  
Kabul: 02.06.2022  
Online Ağustos 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1084633

### Anahtar Kelimeler

Diyadin,  
Erciş,  
Ilıca-Zilan Vadisi,  
Zilan Fayı,  
Zilan Jeotermal Alanı

**Öz:** Doğu Anadolu geçmişten günümüze aktif tektonizma etkisi altında kalarak gelişimini sürdürmektedir. Aktif tektonizma ve volkanizmanın sonucu olarak da bölge orta-yüksek sıcaklıklı kaynak potansiyeline sahiptir. Son yıllarda, jeotermal potansiyeli tanımlanmış Batı Anadolu jeotermal kaynakları; enerji üretimi, konut/şehir ısıtma, termal turizm, seracılık vb. gibi geniş bir yelpazede kullanım olanağı sağlamaktadır. Ancak Doğu Anadolu (DA) jeotermal kaynakları yerel ölçekte sadece termal turizm amacı ve küçük ölçekli seracılık çalışmalarında kullanılmaktadır. Doğu Anadolu Bölgesi'nde günümüze kadar yaklaşık 23 adet jeotermal kaynak belirlenmiştir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar sıcak su kaynaklarının çıkış noktaları ile fay hatları arasında bir ilişkinin olduğunu göstermektedir. Yani sıcak su kaynakları kırık hatları boyunca yüzeye ulaşmakta ve konumları da bu hatlara paralellik göstermektedir. KD-GB uzanımlı Erciş-Zilan-Ilıca Vadisi boyunca da yaklaşık 11 adet sıcak su kaynağı bulunup, dizilimleri yaklaşık olarak vadi uzanımına paraleldir. Bu çalışmada, yörede yer alan jeotermal kaynakların, Zilan Fayı ile ilişkisi ortaya konulmaya çalışılmıştır. Sıcak su noktalarının çıkış merkezleri, hassas RTK-GPS aracılığı ile belirlenmiş ve vadi boyunca arazi çalışmaları yapılarak faylanma verisi toplanmıştır. Elde edilen verilere göre Erciş bölgesini ve civarını etkileyebilecek Zilan Fayı'nın, KD-GB uzanımlı sol yanal doğrultu atımlı aktif bir fay olduğu ve bölgede yer alan Zilan jeotermal alanının deformasyonunu denetlediği anlaşılmıştır.

## Geology and Active Tectonics Properties of Zilan Geothermal Field (Erciş-Van )

### Article Info

Received: 08.03.2022  
Accepted: 02.06.2022  
Online August 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1084633

### Keywords

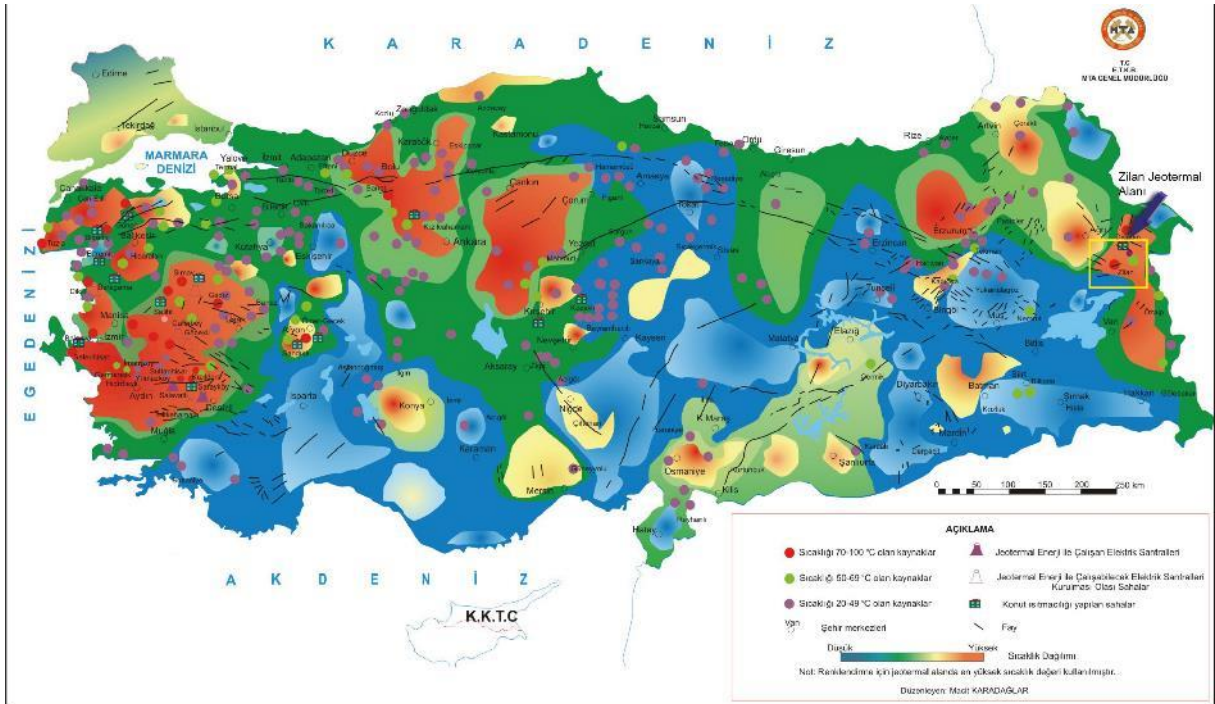
Diyadin,  
Erciş,  
Ilıca-Zilan Valley,  
Zilan Fault,  
Zilan Geothermal Field

**Abstract:** Development of Eastern Anatolia under the influence of active tectonics has continued from past to present. As a result of active tectonism and volcanism, there is a high geothermal potential in the region. In recent years, the geothermal resources of Western Anatolia, whose geothermal potential has been defined; energy production, housing/city heating, thermal tourism, greenhouse cultivation etc. provide a wide range of uses. However, Eastern Anatolia (EA) geothermal resources have been used only for thermal tourism purposes and small-scale greenhouse studies at the local scale. To date, approximately 23 geothermal resources were identified in the Eastern Anatolia Region. The some studies indicate that there is a relationship between the points of hot water sources and fault lines. Hot waters reach the surface along these fracture lines and are located parallel to the fault line. There are approximately 11 hot water points along the NE-SW trending Erciş-Zilan-Ilıca valley and their arrangement is approximately parallel to the valley extension. In this study, the relationship between the geothermal resources in the region and the Zilan Fault has been tried to be revealed. The locations of hot water points were determined by RTK-GPS and faulting data were collected by field studies along the valley. According to the data obtained, it has been understood that the Zilan Fault, which may affect the Erciş region and its surroundings, is a NE-SW trending left lateral strike-slip active fault and controls the deformation of the Zilan geothermal field in the region.

## 1. Giriş

Jeotermal kaynak kısaca yer kabuğunun derinliklerinde birikmiş, çeşitli mineraller ve gazlar içeren sıcak su, buhar ve gazlardır. Buradan yola çıkarak yer kabuğunun derinliklerinde bulunan magmatik ısı kaynakları (örneğin, dayk, intrüzyon, magma) ve bu kaynakların yüzeye çıkış alanları, jeotermal kaynakların oluşumu için oldukça önemli görülmektedir (Şener, 2018). Dünyada, tektonizma ve genç volkanik alanların bir arada bulunduğu bölgeler, jeotermal kaynaklar için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Türkiye zengin jeotermal kaynaklara sahip olup potansiyel olarak dünyanın 7. ülkesi konumundadır (MTA, 2019). Ülkemizde aktif faylara ve volkanizmaya bağlı olarak başta Ege Bölgesi olmak üzere, Kuzeybatı, Orta, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde 600'ün üzerinde jeotermal kaynak bulunmaktadır (Şekil 1) (MTA, 2005). Jeotermal sahaların dağılımı göz önünde bulundurulduğunda sahaların tamamına yakını aktif fay zonları (Kuzey Anadolu Fayı, Doğu Anadolu Fayı, Çaldıran Fayı, Ege Graben Sistemi vb.) ve genç volkanik alanlar (Nemrut, Süphan, Tendürek, Hasandağı, Erciyes vb.) üzerinde ve yakınında yer almaktadır. Dolayısı ile bir bölgedeki tektonik ve volkanik aktivitenin belirlenmesi, o bölgedeki jeotermal potansiyelin değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır.

Geçmişten günümüze yoğun bir tektonizma etkisi altında olan Doğu Anadolu Bölgesi, aynı zamanda, bununla bağlantılı aktif volkanizmanın ürünlerini sergilemektedir. Bunun sonucu olarak da bölgede orta-yüksek sıcaklıklı kaynak potansiyeli mevcuttur. Bölge içerisinde 23 adet termal su kaynağı yer almaktadır (MTA, 2019). Geçmişte, farklı alanlardaki bu termal suların hidro-jeokimyasal özellikleri ile ilgili araştırmalar yapılmış ve buna bağlı olarak ta Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan jeotermal potansiyel alanlar belirlenmiştir (Akkuş ve ark., 2005; Baba ve ark., 2010; Fırat Ersoy & Çalık Sönmez, 2014; Pasvanoğlu, 2014 ve 2020; Temizel & Gültekin, 2018; Uzelli ve ark., 2021).



Şekil 1. Türkiye jeotermal kaynakları ve sıcaklık dağılımı (MTA, 2019).

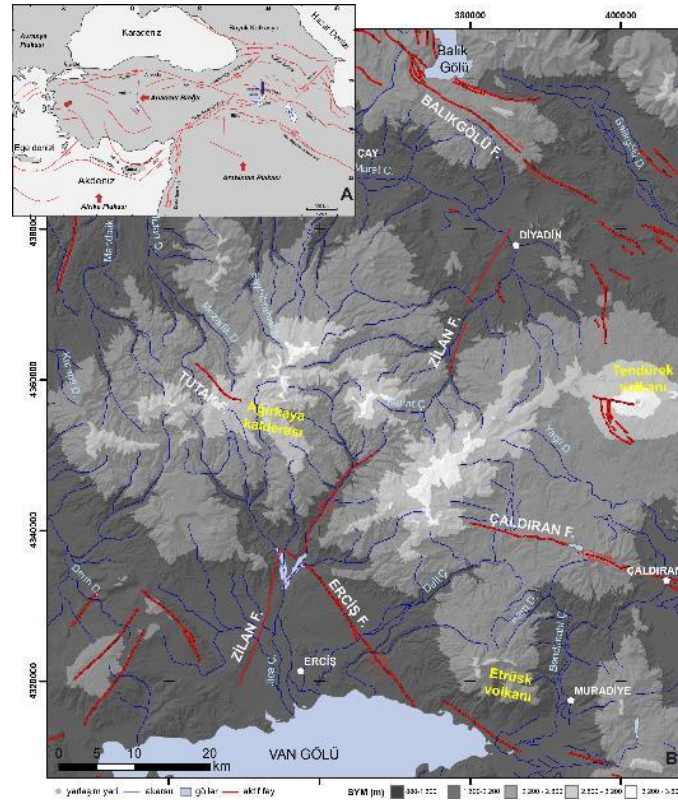
Son yıllarda, tektonik hatlar ve jeotermal aktivite arasındaki ilişkileri tanımlamak için birçok çalışma yapılmış ve bu iki değişken arasında yakın bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur (Faulds ve ark., 2009; 2010; 2011; Moeck, 2014; Faulds & Hinz, 2015; Siler ve ark., 2015; Hacıoğlu ve ark., 2020; Ateş & Özden, 2021; Uzelli ve ark., 2021). Aydın ve ark. (2020) ile Uzelli ve ark. (2021) yaptıkları çalışmalarda, Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan termal su kaynaklarının çoğunun fay kontrollü olduğunu belirlemişlerdir. Kaynak alanların dağılımı bölgedeki başlıca birkaç aktif fay (örneğin, Kuzey

Anadolu Fayı, Karayazı Fayı, Kuzeydoğu Anadolu Fayı, Dumlulu Fayı, Çobandede Fayı, Horasan Fayı, Kağızman Fayı ve Çaldıran Fayı) tarafından kontrol edilmektedir (Şekil 1) (Aydın ve ark., 2020).

Doğu Anadolu Bölgesi'nde K-G sıkışmaya bağlı olarak gelişmiş KB-KD doğrultu atımlı faylar, D-B ters faylar, K-G normal faylar ile genişleme çatlakları yer almaktadır (Şengör & Kidd, 1979; Şengör & Yılmaz, 1981; Dewey ve ark., 1986; Şaroğlu & Yılmaz, 1986; Yılmaz ve ark., 1987; Koçyiğit ve ark., 2001; Okuldaş & Üner, 2013; Sağlam Selçuk ve ark., 2016). Bununla birlikte bölgede volkanların çıkış merkezlerini denetleyen K-G doğrultulu açılma çatlakları ve bu sıkışmaya dik yönde gelişmiş D-B eksenli kıvrımlar da bulunmaktadır (Şaroğlu & Yılmaz, 1986). Bölgenin kuzeydoğusu yaklaşık birbirine paralel Erciş, Çaldıran, Doğubayazıt Fayı ile Balık Gölü Fay Zonu gibi sağ yanal doğrultu atımlı faylar tarafından kontrol edilmektedir. Bu bölge içerisinde yer alan Zilan ile Diyadin jeotermal alanı iki önemli deformasyon zonu olan, sağ yanal doğrultu atım karakterindeki, Erciş Fayı ile Balık Gölü Fay Zonu arasında yer almaktadır. Bu çalışmanın amacı, sağ yanal makaslama zonu içerisinde gelişen Zilan Jeotermal Alanı'nın, bölgenin aktif tektonik yapısı ile olan ilişkisini ortaya koymaktır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışma alanı olan Erciş (Van) ilçesinin kuzeyi ile Diyadin (Ağrı) arasında, Van Gölü Havzası'nın KKD kesiminde, 39°-39.5° K enlem ile 43°-43.5° D boylamları arasında kalır (Şekil 2). Zilan ve Diyadin jeotermal alanı olarak tanımlanan (MTA, 2005) alanda yaklaşık olarak 11 farklı noktada termal su kaynağı tanımlanmış (MTA, 2005; Pasvanoğlu, 2014) olup Doğu Anadolu Bölgesi'nin yaklaşık %40'luk sıcak su potansiyeline karşılık gelmektedir.



Şekil 2. A. Doğu Akdeniz ve Orta Doğu'nun aktif tektonik konumu (Reilinger ve ark., 2006; Şengör ve ark., 2008), B. Çalışma alanı civarında yer alan aktif faylar (Emre ve ark., 2012; Sağlam Selçuk ve ark., 2016).

Zilan Jeotermal Alanı'nın yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, (i) vadi boyunca arazi çalışmaları yapılarak çalışma alanının litolojisi belirlenmiş, (ii) çizgisel bir hat sunan su kaynaklarının bulunduğu bölgenin morfolojik öğeleri (dere ötelenmesi, eğim değişikliği vb.) tespit edilmiş ve (iii) çalışma alanı içerisinde yer alan doğal/yapay yarmalardan kinematik veriler (doğrultu, eğim, kayma çizgisi yönü, hareket yönü, miktarı ve türü) toplanmıştır. Ayrıca, Zilan Fayı 1/25000 ölçeğinde

haritalanmış ve sıcak su noktalarının konumları RTK-GPS ile belirlenmiş ve haritaya işlenmiştir. Ek olarak, Harita Genel Müdürlüğü'nden proje kapsamında elde edilen renkli sayısal hava fotoğraflarından yüksek çözünürlüklü DSM (digital surface model) oluşturulmuştur.

### 3. Bölgesel Jeoloji

Çalışma alanının da içinde yer aldığı Doğu Anadolu Sıkışmalı Tektonik Bölgesi (DASTB) (Şengör ve ark., 1985) güneyden Bitlis-Zagros Bindirme Kuşağı ve kuzeyden ise Kafkas Bindirmesi ile sınırlıdır. Günümüzden 20-16 milyon yıl öncesinde gerçekleşen Arap ve Avrasya levhalarının çarpışması ile Doğu Anadolu'daki son okyanusal litosfer yitime uğramış (Okay ve ark., 2010) ve 13 milyon yıl önceden itibaren Doğu Anadolu Yüksek Platosu oluşumuna başlamıştır (Şengör & Kidd, 1979; Dewey ve ark., 1986; Şaroğlu & Yılmaz, 1986). Arap ve Avrasya levhaları arasında gerçekleşen bu kıta-kıta çarpışması, bölgenin yükselmesine ve kabuk kalınlaşmasına neden olmuştur (Şaroğlu & Yılmaz, 1986; Yılmaz ve ark., 1987). Doğu Anadolu Yüksek Platosu, geçen sürede yaklaşık 2000 m kadar yükselmiş olup bu yükselme günümüzde de devam etmektedir (Şekil 2A) (Şengör ve ark., 2008). Bu çarpışmanın en önemli sonuçlarından biri de Van Gölü Havzası'nın batısında ve kuzeyinde yüzeyleyen volkanik aktivitedir.

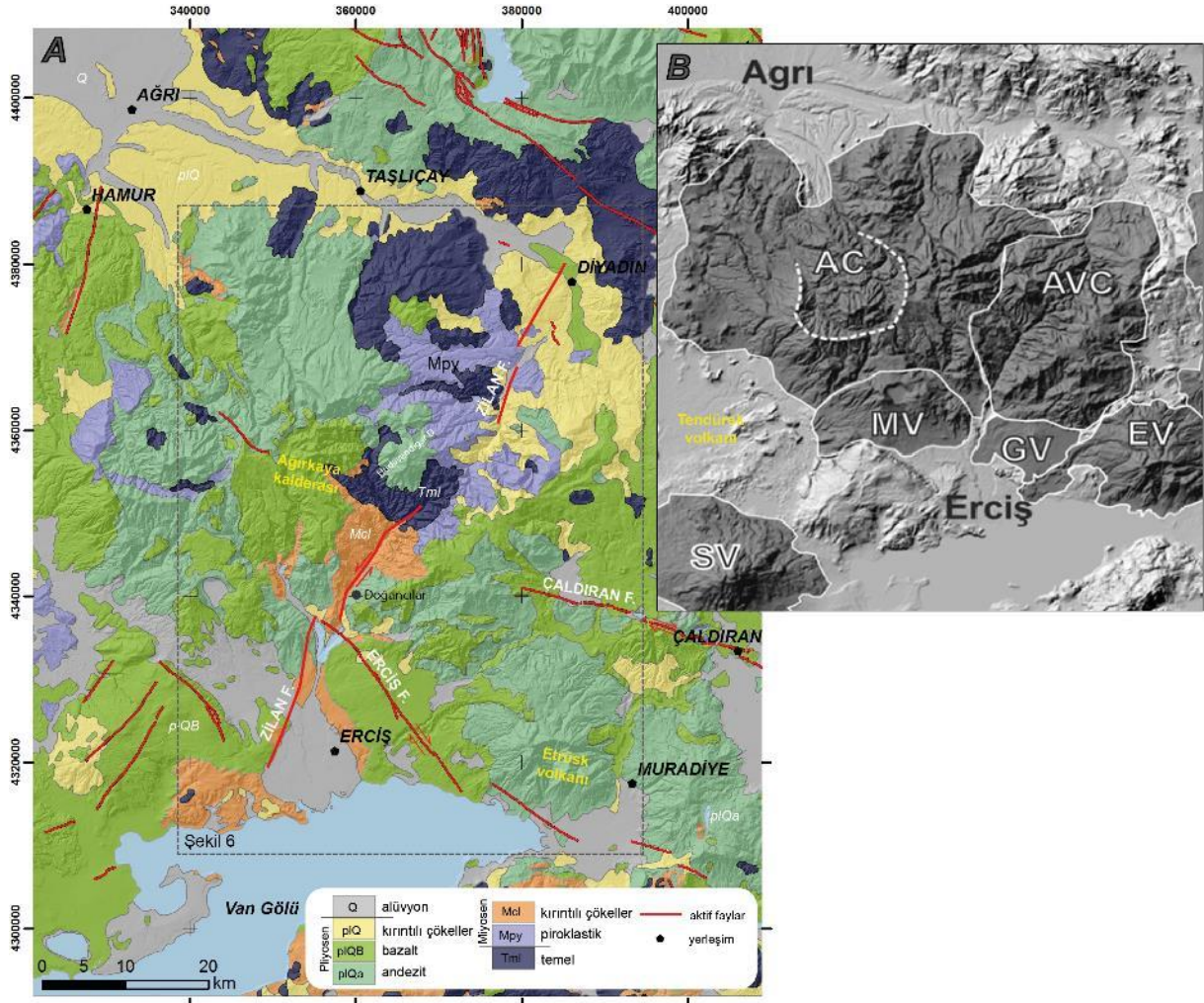
#### 3.1. Zilan Jeotermal Alanı'nın jeolojisi ve tektoniği

Çalışma alanı, Van Gölü kapalı havzasının kuzeyinde yer almaktadır (Şekil 2B). Bölge, farklı dönemlerde oluşmuş volkanizma-tektonizma etkisini net bir şekilde göstermektedir. Bu alandaki deformasyonu denetleyen birçok aktif fay tanımlanmıştır (Şaroğlu & Yılmaz, 1986; Şaroğlu, 1985; Yılmaz ve ark., 1987; Koçyiğit ve ark., 2001; Sağlam Selçuk ve ark., 2016). Erciş Fayı, Çaldıran ve Tutak fayları ile daha kuzeyde Balık Gölü Fay Zonu bunlardan en bilinenleridir (Şekil 2B). Bu fayların tümü yaklaşık KB-GD uzanımlı ve sağ yanal doğrultu atım karakterindedir. Çalışma alanının da içinde yer aldığı DASTB'nin deformasyonu doğrultu atımlı ve ters faylar tarafından kontrol edilse de bölgenin kuzeydoğusu baskın olarak sağ yanal doğrultu atımlı faylar tarafından kontrol etmektedir. Bununla birlikte, bölgede sol yanal doğrultu atımlı faylar ve açılma çatlaklarının da bu deformasyon üzerinde etkin olduğu görülmektedir (örneğin 2020 Başkale depremi).

Zilan deformasyon alanının da içerisinde yer aldığı Van Gölü Havzası'nın kuzeyinde bölgeyi etkileyen çarpışma sonrası volkanizmanın ürünleri baskın olarak yüzeylemektedir. Çalışma alanı içerisinde ve yakın civarında Etrüsk, Ağırkaya ve Tendürek volkanı yer almaktadır (Şekil 2B). Bu volkanların ürünleri, Miyosen'den Kuvaterner'e kadar değişen yaşlara ve litolojilere sahiptir (Şekil 3A). Farklı araştırmacılarca çalışılan bu bölgenin volkanizmasının, kalkalkalinden alkaline kadar değişen bileşimler sundukları belirlenmiştir (Şekil 3A) (Innocenti ve ark., 1976; Ercan ve ark., 1990; Pearce ve ark., 1990; Lebedev ve ark., 2010; Karaoğlu ve ark., 2005; Oyan, 2011; Özdemir & Güleç, 2014).

Çalışma alanını oluşturan Zilan Vadisi boyunca yoğun olarak volkanik birimler yüzeylemektedir. Alan içerisinde gözlenen litolojik birimler genel olarak temel kayalar, volkanik ürünler ile örtü kayaları şeklindedir. Ofiyolit ve mermerlerden oluşan temel kayalar, çalışma alanının kuzeyinde yaygın olarak yüzeylemektedir (Şekil 3A).



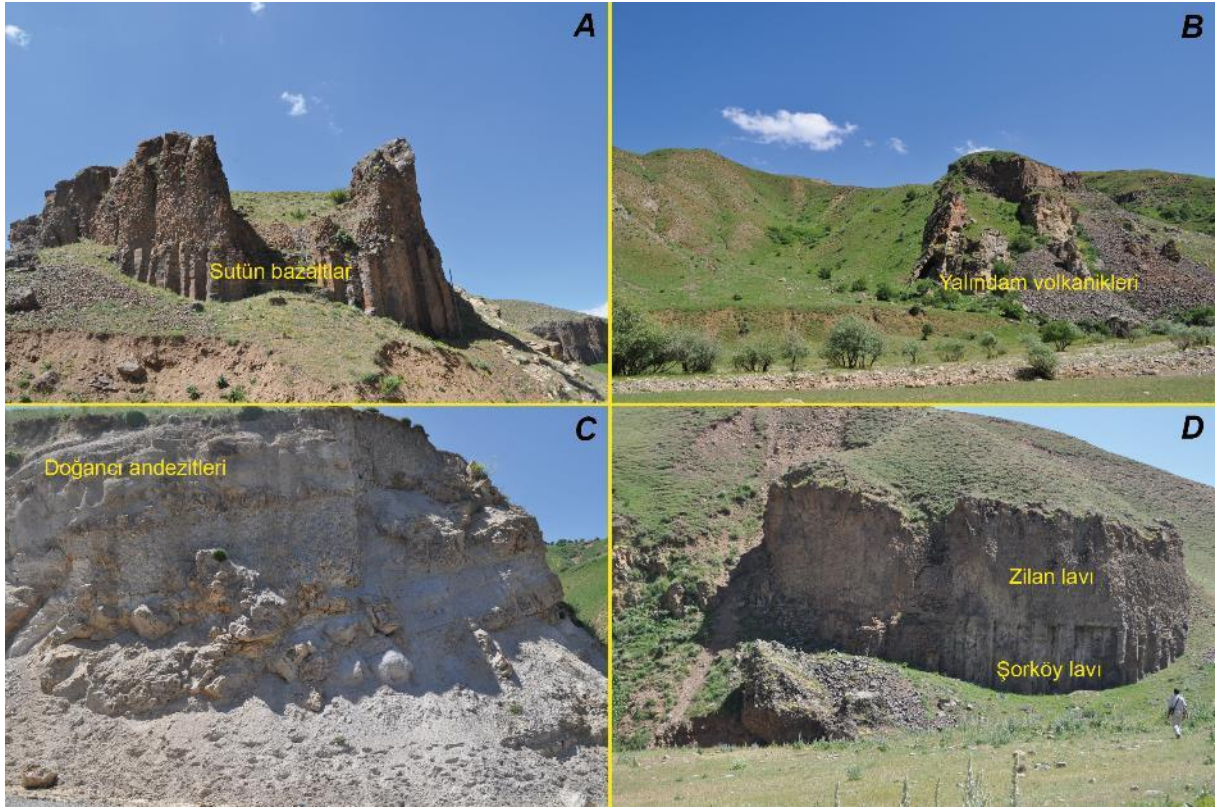


Şekil 3. A. Van Gölü kuzeyinin jeoloji haritası (Ateş ve ark., 2007), B. Çalışma alanı ve yakın civarındaki volkanik alanlar (Oyan ve ark., 2016) (AC: Ağırkaya volkanik alanı, AVC: Aladağ volkanik Alanı, MV: Meydan volkanik alanı, SV: Süphan volkanik alanı ve GV: Girekol volkanik alanı).

Volkanik ürünler ise, 4 farklı volkanizmanın ürünü olarak ayırt edilmiştir. Bunlar; Aladağ Volkanik Alanı (Alt-Orta Miyosen) (AVC), Ağırkaya Volkanik Alanı (Üst Miyosen) (AC), Meydan Volkanik Alanı (Pliyosen-Kuvaterner) (MV) ve Girekol Volkanik Alanı (GV) şeklindedir (Şekil 3B) (Oyan ve ark., 2016). Van Gölü kuzeyinde Miyosen’de ilk volkanizmanın Aladağ Volkanizması olduğu (Innocenti ve ark., 1976; Ercan ve ark., 1990; Lebedev ve ark., 2010; Oyan ve ark., 2016) ve bu volkanizmanın ürünlerinin, çalışma alanının kuzeyinde ve doğusunda geniş bir alanda yayılım sunduğu görülür. Lebedev ve ark. (2010) tarafından AVC’nin Van Gölü Havzası’ndaki en yaşlı volkanik ürünleri barındırdığı ve yaşının 15-13 My olduğu ifade edilmiştir. Bunlar Şorköy’ün batısında net yüzlekler sunmaktadır (Şekil 4A). Volkanitler çoğunlukla andezitik karakterde olup kahverenkli ve soğuma sonucu oluşan sütun yapılarına sahiptir (Şekil 4A) (Karamanderesi ve ark., 1984). Yalındam Lavı olarak da adlandırılan bu birim (Karamanderesi ve ark., 1984), arazide parazitik koniler şeklinde gözlenmektedir (Şekil 4B). Miyosen-Pliyosen arasında magmatik bir durgunluğun olduğu ve dönemin yaklaşık 3 My sürdüğü ifade edilmektedir (Lebedev ve ark., 2010) (Şekil 3B). Pliyosen yaşlı stratovolkan yapısı gösteren, 3100 m yüksekliğinde yaklaşık 170 km<sup>2</sup> taban alanına sahip (Oyan, 2011) Etrüsk Volkanı’nda, trakitik, trakiandezitik, trakidasitik ve riyoitik lavların merkezi püskürmelerle çıkışı meydana gelmiştir (Keskin ve ark., 2010). Çalışma alanının güneybatısında bulunan Süphan Stratovolkanı, 4058 m yüksekliğindedir. 2000 km<sup>2</sup>’nin üzerinde geniş bir alana yayılmıştır. Kuvaterner yaşlı bir volkanidir (Güner & Şaroğlu, 1987; Özdemir ve ark., 2011). Süphan volkanizması ürünleri lav, dom ve piroklastiklerdir ve bazalttan riyoite kadar uzanan ortaç alkali ve kalkalkali seriler arasında

geçiş özelliği gösterir (Özdemir ve ark., 2011). Doğancı Lavı (Doğancı andezitleri) ise (Karamanderesi ve ark., 1984), çalışma alanının orta kesimlerinde yer alan Doğancı Köyü ve civarında geniş yayılımlar sunmaktadır (Şekil 4C). Genel olarak gri-pembe renkli andezitlerden oluşmaktadır. Volkan konileri ve bacalarında sütun yapısını gösteren Doğancı andezitleri, tüflerle birlikte yayılım gösterir (Karamanderesi ve ark., 1984). Çalışma alanının kuzeydoğusunda 3529 m yüksekliğinde Hüdavendigar Dağı yer almaktadır. Bu yükselti Hüdavendigar andezitleri olarak adlandırılan birimden meydana gelmektedir ve andezitler Hüdavendigar Dağı'ndan çıkarak geniş bir alanı kaplamıştır (Şekil 3B).

Zilan Çayı Vadisi'nin her iki yakasında, Zilan Lavı olarak adlandırılan birim yer almaktadır (Şekil 3A, 4D) (Oyan ve ark., 2016). Birim çalışma alanı içerisinde yer alan en genç volkanik üründür. Genel olarak Zilan Çayı'na ait taraça seviyelerinin alt kısımlarında yer almaktadır (Şekil 4D). Siyah renkli olan Zilan Lavı, akma dokusu özelliği sunmaktadır. Zilan Lavı üzerine, Kuvaterner yaşlı eski akarsu çökelleri uyumsuz olarak gelmektedir.

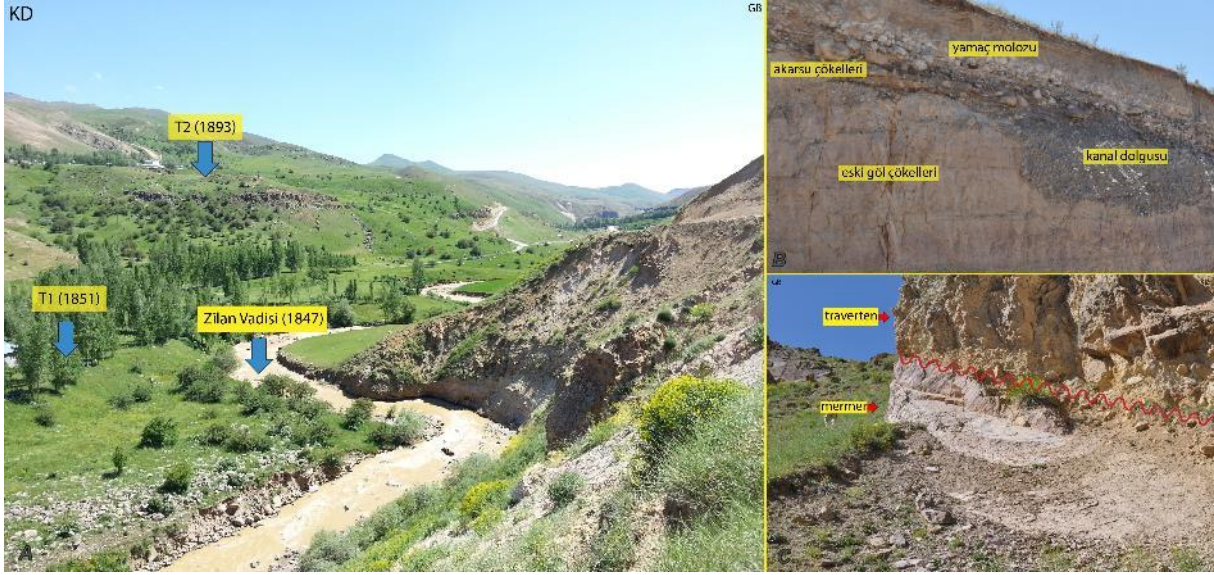


Şekil 4. A. Çalışma alanı içerisinde yer alan sütun bazaltlara, B. Zilan Vadisi boyunca Yalındam volkaniklerine, C. Doğancı Lavına, D. Şorköy Lavı ve Zilan Lavına ait araziden görünüm.

Van Gölü Havzası'na gerek sürekli ve gerekse mevsimsel akan akarsularla göle sediman taşınmaktadır. Çalışma alanında havzaya sediman taşıyan önemli ve sürekli akan akarsulardan biri de Zilan Çayı'dır. Göl havzasında meydana gelen iklimsel, tektonik ve volkanik etkilerle, Van Gölü su seviyesinde değişimler meydana gelmektedir. Havzada, bu değişimler sonucu gelişmiş ve çeşitli seviyelerde korunmuş taraçalar gözlenmektedir (Görür ve ark., 2015). Göl ve akarsu ortamında depolanan bu Kuvaterner çökelleri, Van Gölü Formasyonu olarak adlandırılmaktadır (Aksoy, 1988; Üner ve ark., 2010).

Zilan Çayı Vadisi boyunca da eski taraça seviyeleri göze çarpmaktadır (Şekil 5A). Bu taraça seviyeleri, genel olarak çakıltası-kumtaşı ve bunları kesen kanal dolguları ile karakteristiktir (Şekil 5B). Çakıllar genel olarak yuvarlaklaşmış, 2-10 cm boyutunda ve volkanik kökenlidir. Çalışma alanı içerisinde Zilan Çayı'nın güney kesimlerinde eski göl çökelleri sınırlı bir alanda yüzlekler sunmaktadır (Şekil 5B). Bu çökeller genel olarak karbonatlı kumtaşı ve çakıltı şeklindedir. Kumtaşlarının ortalama kalınlığı 1-1.5 m arasında değişmekte-olup iyi yıkanmış, gevşek tutturulmuş, sarı-gri renkli, ince-orta ve seyrek olarak da çapraz katmanlıdır. Çapraz katmanlanmayı küçük kanal dolguları kesmektedir (Şekil 5B). Gölsel çökeller ince-kaba kum arasında değişen tane boyutunda ve yer yer biyoturbasyon yapıldır.

Kumtaşları ile aralanmalı bol *Dreissensia* sp. fosilli seviyeler, birimin üst seviyelerine doğru yoğunluk kazanmaktadır. Yine çökelin üst seviyelerine doğru gidildikçe kumtaşı ara düzeyli çakıltaşı seviyeler göze çarpmaktadır. Çakıllar, iyi boylanmış, gevşek tutturulmuş ve kum matrislidir.

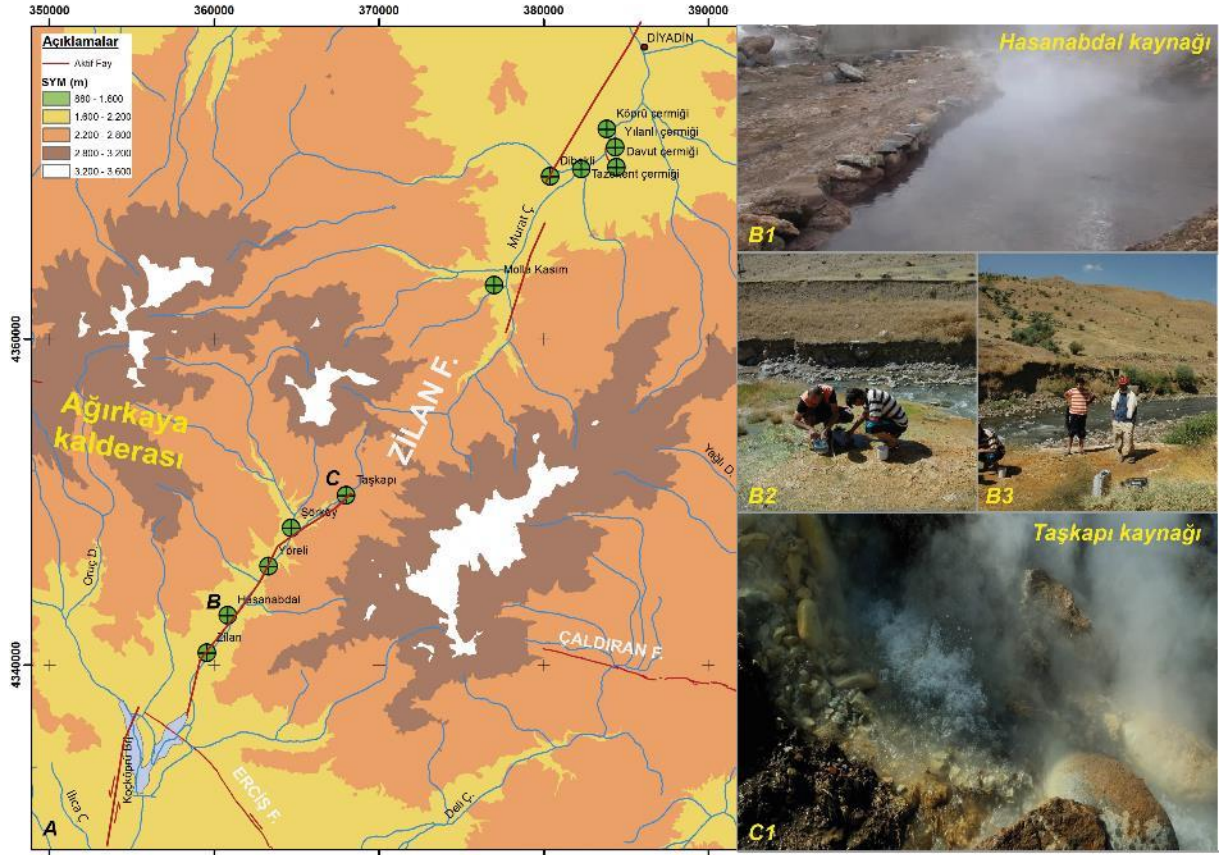


Şekil 5. A. Zilan Çayı'na ait akarsu taraçalarındaki (T1 ve T2) seviye değişimi, B. Zilan Çayı boyunca yüzeyleyen örtü kaya birimlerinin görünümü, C. Kuvaterner yaşlı travertenlerin arazideki görünümü.

Çalışma alanında özellikle Zilan Vadisi boyunca çıkan sıcak sulara bağlı lokal traverten oluşumları görülmektedir (Şekil 5C). Bu traverten oluşumlarından bazıları, halen günümüzde devam etmektedir. Genel olarak kirli sarı renkli masif bir yapıya sahiptirler. Bölgede yer alan mermerler üzerinde uyumsuz olarak yer almaktadır.

### 3.2. Çalışma alanının jeotermal özellikleri

Çalışma alanının içinde yer aldığı Van ve Ağrı illerinde toplam 12 adet Jeotermal Alan (JA) tespit edilmiştir (MTA, 2005; Aydın ve ark., 2013; Mutlu ve ark., 2013). Bu alanlardan beşi, Van Gölü kuzeyinde geri kalan üç tanesi ise Van Gölü doğusu ve güneydoğusunda yer almaktadır. Çalışma alanının içinde yer aldığı, Zilan ve Diyadin (Ağrı) Jeotermal alanlarında, 52 adet termal su noktası tanımlanmıştır (Karamaneresi ve ark., 1984; Mutlu ve Aydın, 2010). Termal sular, Türkiye'nin doğusundaki ortalama yaz sıcaklığı (20.4° C) kullanılarak sınıflandırılmıştır (Aydın ve ark., 2020). Bu noktalardan 11 tanesi ekonomik jeoloji açısından potansiyele sahip olup (Şekil 6), hazne sıcaklığının 200°-250°C arasında olabileceği belirtilmiştir (MTA, 2005; Aydın ve ark., 2013; Mutlu ve ark., 2012, 2013). Bununla birlikte, Pasvanoğlu (2014 ve 2020) tarafından bu bölgede yapılan çalışmada kaplıcalar ve mineral kaynakların 20–78°C arasında değişen sıcaklıklara ve 3–20 L/s debilere sahip olduğu belirtilmiştir. Zilan Jeotermal Alanı içerisindeki en önemli kaynaklardan biri Hasanabdal Kaynağı'dır (Şekil 6B). Kaynağın yüzeye çıkış sıcaklığı 65 C° olup (MTA, 2005), Zilan Vadisi'nin güneybatı ucunda yer almaktadır (Şekil 6A ve 6B). Çalışma alanının orta kesimlerinde yer alan Taşkapı Kaynağı'nın ortalama sıcaklığı 50-70 C° arasında değişmektedir (MTA, 2005; Şekil 6B).



Şekil 6. A. Çalışma alanı civarında yer alan jeotermal kaynakların dizilimi (MTA, 2005'den değiştirilerek) ve faylar (Emre ve ark., 2012; Sağlam Selçuk ve ark., 2016; Sağlam Selçuk & Kul, 2021) ile ilişkisi, B. Hasanabdal kaynağı, C. Taşkapı kaynağı.

Hasanabdal ve Taşkapı bölgelerinde 1988 ile 2000 yılları arasında MTA tarafından termal su kaynak araştırmaları için sondaj çalışmaları yapılmıştır. Sondajlardan üç tanesi Taşkapı (ZG-1, ZG-2, ZG-3) ve bir tanesi Hasanabdal (ZD-1) bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Sondajlar 264 ile 1170 m aralığındaki derinliklere, 78 °C ile 98 °C aralığında sıcaklığa ve 4-40 L/s akış hızlarına sahiptir (Ertürk, 2002; Akkuş ve ark., 2005). Tüm kuyular yüksek akışkan basıncı nedeniyle kapatılmış, ancak 1168m derinlikte ZD-1 jeotermal kuyusunda ölçülen dip delik sıcaklığı 105°C ve 1064-1066 m derinlikteki kuyudan alınan kaya örneklerinde bulunan sıvı kapanımları için minimum homojenizasyon sıcaklığı 132°C olarak hesaplanmıştır (Ölmez & Güner, 1989). Bununla birlikte yüzeyden yapılan ölçümlerde termal suların 20–78°C arasında değişen sıcaklıklara ve 3–20 L/s debilere sahip olduğu belirtilmiştir (Pasvanoğlu, 2020).

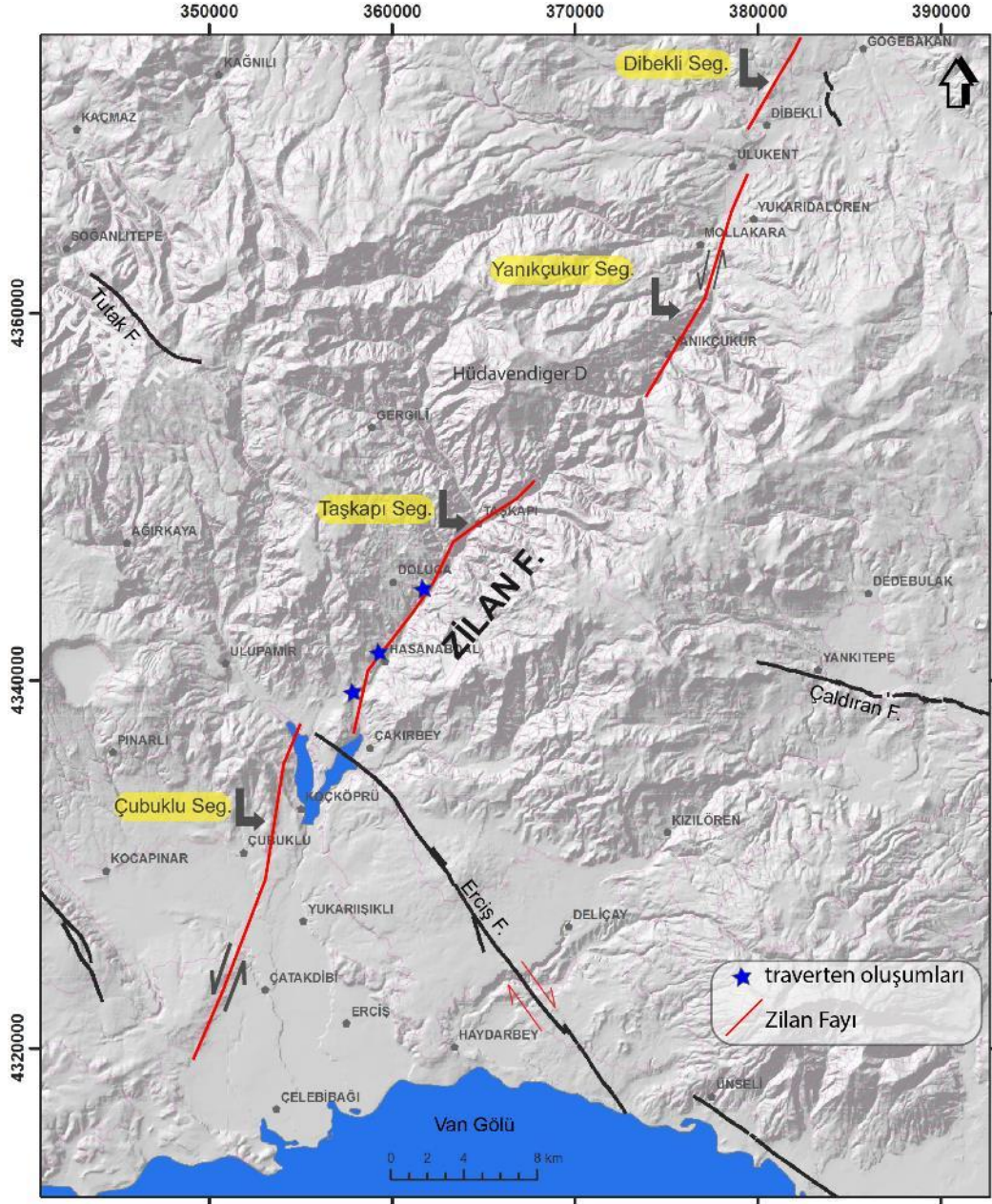
Zilan bölgesinde termal suların yanı sıra soğuk su çıkışları da bulunmaktadır. Bölgedeki jeotermal ve soğuk su kaynaklarının nasıl etkileştiği henüz açıklanmasa da bazı yazarlar (Karamanderesi ve ark., 1984; Ölmez & Güner, 1989), kaynak sıcaklığına ve hidrokimyasına dayalı olarak jeotermal akışkan ile sığ soğuk yeraltı suları arasında karışmanın meydana geldiğini varsaymışlardır, ancak bu karışımın gerçekten vadi boyunca olup olmadığı ise bilinmemektedir (Pasvanoğlu, 2020).

### 3.3. Çalışma alanının genç tektonik özellikleri

Doğu Anadolu bölgesi, son yıllarda yapılan GPS katı blok modellerine bağlı olarak küçük tektonik bloklara ayrılmıştır. Bu bloklar, güneyden kuzeye doğru Türkiye-İran bloğu (TIP), Küçük Kafkas (LCT) ve Büyük Kafkas (GC) bloğu şeklindedir (Reilinger ve ark., 2006; Djomour ve ark., 2011). Çalışma alanının içinde yer aldığı LCT bloğunun güney sınırını Erciş-Çaldıran-Tutak fayları, kuzey sınırını ise Nahçıvan Fayı oluşturmaktadır. LCT bloğunda gelişen sağ yanal makaslama zonu içerisinde KB doğrultulu sağ yanal ve KD doğrultulu sol yanal yapısal süreksizler yer almaktadır.

Zilan deformasyon alanı (ZDA) içerisinde daha önceki yıllarda sadece KD doğrultulu sol yanal faylar olduğu ifade edilmiştir (MTA, 2005). Zilan Fayı (ZF), Van Gölü havzasının kuzeyinde ve ZDA içerisinde yer alan sol yanal doğrultu atımlı bir faydır (Şekil 7A). Bu bölgenin kuzeyinde Balık Gölü Fay Zonu, güneyinde Erciş Fayı ve orta kesimlerinde Çaldıran Fayı yer alır ve bu faylar yaklaşık KB doğrultusunda uzanan sağ yanal faylardır. Ancak ZF, bu makaslama zonunda KD doğrultusunda uzanan, yamulmaya dik gelişen ana süreksizliklerden biridir (Şekil 7A).

Yaklaşık olarak K30°-70°D arasında değişen doğrultularla uzanan ZF, Erciş ilçesinin yaklaşık 7 km batısından başlayıp GB-KD doğrultulu Zilan Vadisi boyunca devam ederek Diyadin ilçe merkezine kadar uzanmaktadır (Şekil 7). Uzanımı boyunca akarsu ötelenmeleri, traverten oluşumları, farklı taraça seviyeleri, derine kazınmış vadiler ve çizgisel sıcak su çıkışları ile karakteristik morfolojik yapılar sunmaktadır.



Şekil 7. Zilan Fayı segment haritası.

Zilan deformasyon alanının morfolojisini kontrol eden ana faktörler, tektonizma ve volkanizmadır. Genel olarak engebeli bir topografya sunan bölge (Şekil 7A), Van'ın, Erciş ilçesinden kuzeye doğru gidildikçe sürekli yükselmekte ve Hüdevendigar Dağı'nda 3535 m'ye ulaşmaktadır.

Bölgede 15 km çapında volkanik çıkış merkezi bulunmaktadır. Bunun dışında çok sayıda ikincil çıkış merkezleri de bulunmaktadır (Şaroğlu, 1985). Aynı zamanda bölge içerisinde yer alan Ağırkaya volkanik alanı da bölgedeki önemli morfolojik yükseltiyi oluşturmaktadır. Bu volkanik yükseltilerin yoğun bir deformasyon geçirerek aşındığı ve tam bir volkan morfolojisi sunmadığı görülür. Bunun nedenleri arasında bölgedeki ani tektonik yükseltiler ve buna bağlı gelişen akarsu drenaj ağının morfoloji üzerindeki aşındırma etkisidir.

### 3.4. Zilan Fayı

Zilan Fayı'nın, hava fotoğrafları ve arazi çalışmaları sonucunda, dört farklı segmentten oluştuğu belirlenmiştir. Güneyden kuzeye doğru bu segmentler, Çubuklu Segmenti, Taşkapı Segmenti, Yanıkçukur Segmenti ve Dibeikli Segmenti'dir (Şekil 7). Çubuklu Segmenti (ÇS), Çelebibağ Mahallesi'nin (Erciş) 4 km batısından başlayıp Koçköprü Köyü'nün kuzeyine kadar uzanmaktadır (Şekil 7). Yaklaşık 20 km uzunluğunda olup Çubuklu Köyü'nün güneyine kadar K15°D doğrultusunda uzanırken, bu noktadan itibaren K20°D yönüne dönmektedir. Uzanımı boyunca Miyosen yaşlı kırıntılı çökeller ile Pliyosen yaşlı volkanikler ve Pliyosen-Pleyistosen yaşlı kırıntılı çökeller (eski göl ve akarsu çökelleri) arasında dokanak oluşturmaktadır (Şekil 3A). Bu alanda yer alan eski göl ve akarsu çökellerinin yoğun bir deformasyona uğradığı görülmektedir (Şekil 3A). Çubuklu Segmenti, arazide ve hava fotoğraflarında morfolojik olarak takip edilebilmektedir. Segment, Hasanabdal Köyü civarındaki yol yarmasında akarsu ve eski göl çökellerini kesmiş ve ötelemiştir. (Şekil 8A). İstifin en alt seviyesini oluşturan akarsu çökelleri, orta yuvarlaklaşmış kireçtaşı ve bazalt çakıllarından oluşmaktadır. Birimin en üst düzeyini taşkın ovası çökellerini içeren siltli bir seviye temsil etmektedir. Bu seviyenin üzerinde gelen göl çökelleri ise laminalı bir yapı gösteren kum ve killerden oluşmaktadır. Yarmanın en üst kesiminde yüzeyleyen yamaç molozu çökelleri, köşeli bazalt-andezit parçaları içeren, tutturulmamış kaba malzemedenden oluşmuştur. Birim sınırında Çubuklu segmentine ait fay izi net olarak gözlenmektedir (Şekil 8B). Fay aynası üzerinde fay çizikleri net olarak görülmekte olup fayın doğrultusu ve eğimi (K10°D-85°KB/25°GB) ile atım miktarı (100 cm), ölçülebilmektedir (Şekil 8B; Çizelge 1). Çubuklu segmenti normal bileşenli sol yanallı doğrultulu atımlı fay karakterinde olup, birim sınırlarında sürüme kıvrımı görülmektedir (Şekil 8).

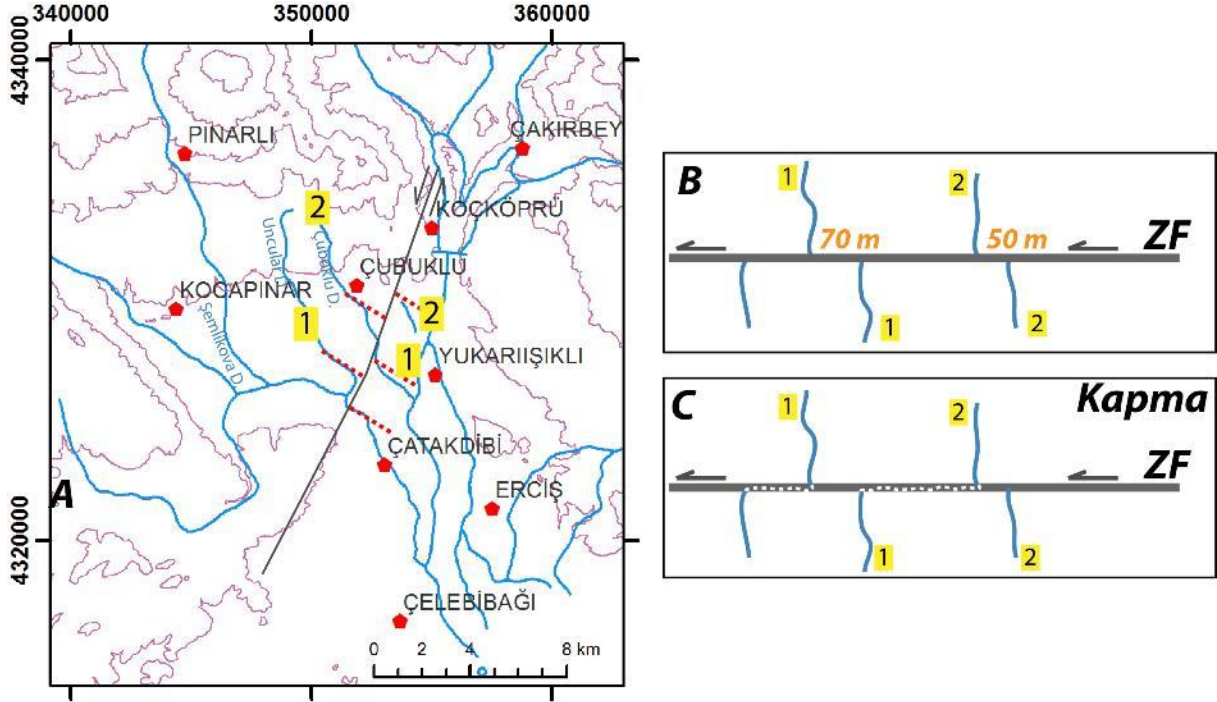
Çizelge 1. Zilan Fayı boyunca ölçülen fay düzlemi verileri

Segment Adı	Doğrultu	Eğim	Sapma açısı
Çubuklu	K10°D	85°KB	25°GB
Taşkapı	K50°D	73°KB	05°GB
Yanıkçukur (1)	D-B	20K	70°K
Yanıkçukur (2)	K20°B	80°GB	55°KB



Şekil 8. A. Çubuklu Segmenti'nin arazideki görünümü, B. fay düzlemi ve meydana gelen düşey ötelenme C. fay düzleminin yakından görünümü.

Çubuklu Köyü'nün güneybatısında yer alan iki dere kanalında 50-70 m arasında değişen ötelenmeler görülmektedir (Şekil 9A). Çubuklu Deresi'nin, sol yanal harekete bağlı olarak yaklaşık 50 m ve Uncular Deresi'nde de yaklaşık olarak 70 m ötelendiği görülmektedir (Şekil 9B). Çobanlı Deresi'nin fay izini takip ederek ötelendiği ve kendi yatağını terk ederek Uncular Deresi'nin yatağını kullandığı görülmektedir (Şekil 9C). Aynı şekilde Uncular Deresi de Şenlikova Deresi tarafından kapılmaktadır.



Şekil 9. A. Çubuklu Segmenti kuzeydoğusunda yer alan ötelenmeler, B. sol yanal yer değiştirmeye bağlı gelişen dere ötelenmeleri, C. derelerde meydana gelen kapma olayları.

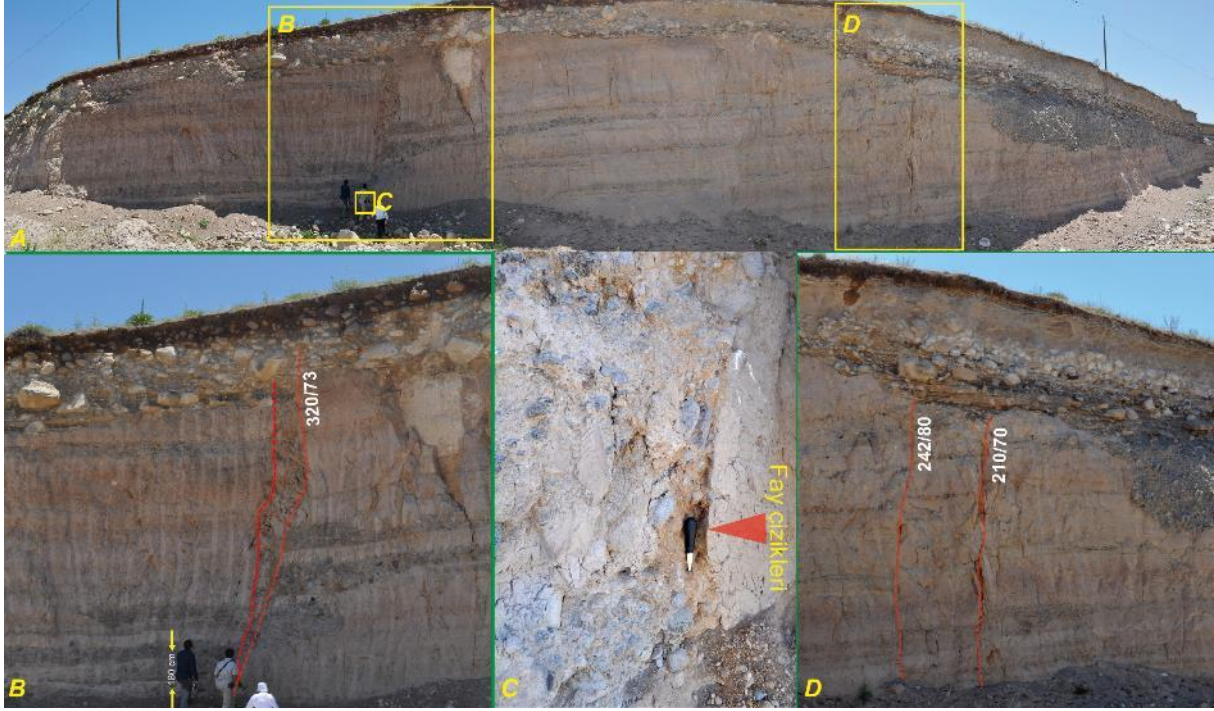
Çubuklu Segmenti, Koçköprü Köyü'nün kuzeydoğusunda sağa doğru sıçrama yaparak Taşkapı Segmenti olarak devam etmektedir (Şekil 7). İki segment arasındaki bu sağ yanal sıçramaya bağlı olarak bölgede lokal bir sıkışma meydana gelmektedir. Bu sıkışmanın sonucunda, sıçramanın olduğu kesimde yersel bir yükselme söz konusu olmuştur. Bu durum Çakırbey Köyünün batısında Zilan vadisinin önünde bir set şeklinde göze çarpmaktadır (Şekil 7). Bu bölgede volkanizmanın farklı ürünlerinin yoğun olarak gözlenmekte olup özellikle andezitler ve andezitleri kesen dayklar ile karakteristiktir (Şekil 10A). Ayrıca birimlerin yoğun bir deformasyona uğradığı ve farklı doğrultudaki faylar tarafından kesilip ötelendiği görülmektedir (Şekil 10B-C).





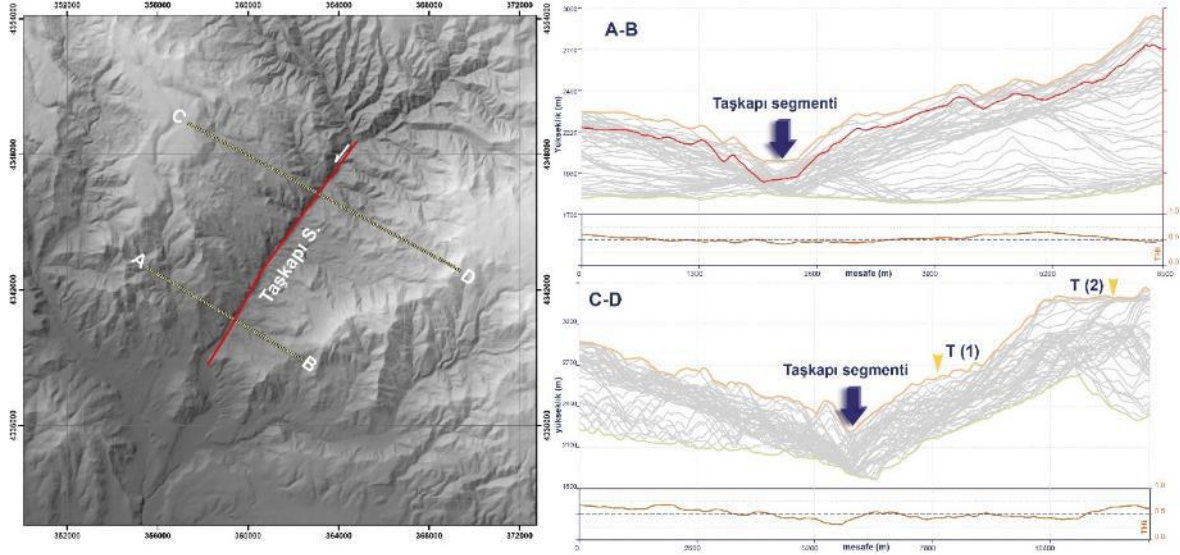
Şekil 10. A. Taşkapı Segmenti civarında yüzeyleyen volkanik birimler ve birimleri kesen dayklar ile volkanik birimler içinde gelişen B. Normal, C. Ters faylanmalar.

K40°D doğrultusunda uzanan Taşkapı Segmenti yaklaşık 9.5 km uzunluğundadır (Şekil 7). Güneyde Çakırbey köyünden başlamakta ve kuzeyde Taşkapı köyüne kadar Zilan Vadisi boyunca devam etmektedir. Bu segment boyunca 5 farklı noktada sıcak su çıkışı yer almaktadır. Vadi boyunca kuzeydoğuya doğru gelindiğinde kalın bir akarsu istifi yüzeylenmektedir. Doğancı Köyü yakınlarındaki yol yarmasında kumlu, siltli ve killi akarsu çökelleri görülmektedir (Şekil 11A). Bu çökelleri güncel toprak seviyesi örtmektedir. Akarsu çökelleri içerisindeki çakıllı, kumlu kanal dolguları net olarak izlenmekte ve meydana gelen ötelenme ile fayın atım miktarı (180 cm) net olarak ölçülmektedir (Şekil 11B). Fayın doğrultusu K50°D olup yaklaşık 73° ile KB'ya doğru eğimli sol yanal doğrultu atım karakterindedir (Şekil 11B). Faylanmanın oluşturduğu deformasyon alanında yapılan kinematik analiz çalışmalarında 5°GB yönünde sapma açısı ölçülmüştür (Şekil 11C). Ancak yarmada gelişen ikincil faylanmalar sağ yanal doğrultu atımlı fay karakterinde olup sırasıyla 5°G ve 45°K sapma açıları ölçülmüştür (Şekil 11D).



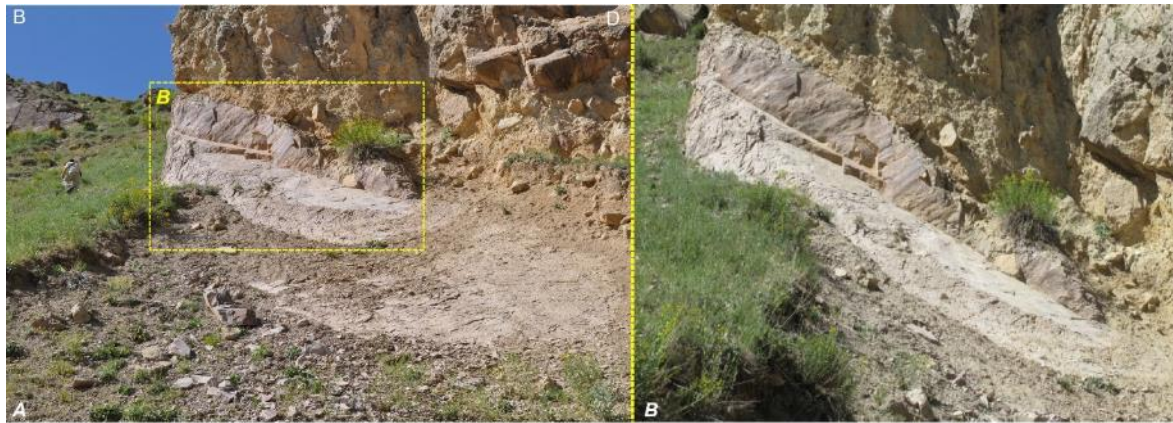
Şekil 11. A. Taşkapı segmentinin Doğancılar köyü güneyindeki görünümü, B. akarsu çökellerinin kesip-ötendiği deformasyon zonu, C. fay düzlemi, D. yarmanın güneyinde yer alan ikincil faylanmalar.

Bölge yoğun drenaj sistemi içerisinde, özellikle çalışma alanının orta kesimleri, derin vadilerle aşınmış ve parçalanmıştır (Şekil 12). Çalışma alanının güneydoğu kesiminde vadiler genel olarak K-G yönünde akmakta ve “U” şekilli vadiler meydana gelmektedir. Ancak alanın orta kesimlerinde daha derine kazılmış vadiler yani “V” şekilli vadiler bulunmaktadır (Şekil 12). Bu vadilerin genç vadiler olduğu ve bölgedeki yükselim/aşınım hızının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, vadilerin eski taraça seviyeleri ile güncel taban seviyesi arasında bazı kesimlerinde 70 m’lik kot farkı bulunmaktadır (Şekil 5A,12). Bölgedeki aşınmayı kontrol eden bu vadilerin Doluca ve Taşkapı civarlarında yamaç eğim açılarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılığın ortaya net konulması için Taşkapı Segmentine dik olacak şekilde iki ayrı yerden enine profil alınmıştır (Swath profilleri- Şekil 12). Segmentin güney ve kuzey kesimini temsil edecek şekilde alınan profillerden A-B profilinde görüleceği gibi yamaç eğimleri birbiri ile aynı olmamakla birlikte, doğu kesimde yer alan kısımda iki farklı yükseklikte taraça basamağı görülebilmektedir (Şekil 12, A-B, C-D profili). C-D profili Taşkapı Segmenti’nin kuzey kesimlerinden alınmış olup bu alandaki vadiler baskın olarak “V” şeklindedir. Ancak vadi yatağının bulunduğu alandaki batı yamacın (C) eğiminin doğu yamacına (D) göre daha dik olduğu görülür (Şekil 12). Bununla birlikte yine doğu kesimde iki farklı akarsu taraça basamağının varlığı burada daha net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 12. A. Taşkapağı Segmenti'ne dik olarak alınan enine profiller (Swath profilleri).

Zilan deformasyon alanının kuzey kesimlerinin deformasyonu Yanıkçukur ve Dibekli segmentleri tarafından kontrol edilmektedir (Şekil 7). Yanıkçukur Segmenti, bu alanın güneyinde yer almaktadır ve yaklaşık olarak 6.5 km uzunluğundadır. K25°D doğrultusunda uzanan segment boyunca sıcak su ve buhar çıkışları yer almaktadır. Aynı zamanda bu alandaki vadi morfolojisi incelendiğinde Taşkapağı ve Çubuklu segmentlerinin aksine batı yamaçlarının daha yüksek eğime sahip olduğu görülmektedir (Şekil 7). Batı yamaçlarında mermerler üzerinde gelişmiş traverten oluşumları mevcuttur (Şekil 7, 13A). Traverten oluşumlarının yoğun gözenekli bir yapıda oldukları görülmektedir. Yanıkçukur segmentinin kuzeydoğu kesimlerinde travertenler ile mermerler arasında gelişmiş farklı fay düzlemleri üzerinde fay çizikleri gelişmiştir (Şekil 13B). Şekil 13B'de görüldüğü üzere mermerler üzerinde gelişmiş iki farklı doğrultudaki fay düzlemleri görülmektedir. Bu düzlemlerden 1 nolu fay düzlemi yaklaşık D-B doğrultulu olup 20° ile kuzeye doğru eğimlidir. 2 nolu fay düzlemi ise K20°B doğrultulu olup 80° ile güneye doğru eğimlidir ve 1 nolu fay düzlemini kesmektedir. Her iki fay düzlemi üzerinde fay çizikleri ve fay kertikleri net bir şekilde görülmektedir (Şekil 13B). En kuzeyde yer alan Dibekli Segmenti Mollakara ve Gögebakan köyleri arasında 12 km uzunluğundadır. Sıcak su çıkışlarının en yoğun olduğu bölgelerden biri durumundadır.



Şekil 13. A. Mermerler üzerine gelişen traverten oluşumları, B. Fay düzlemi.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

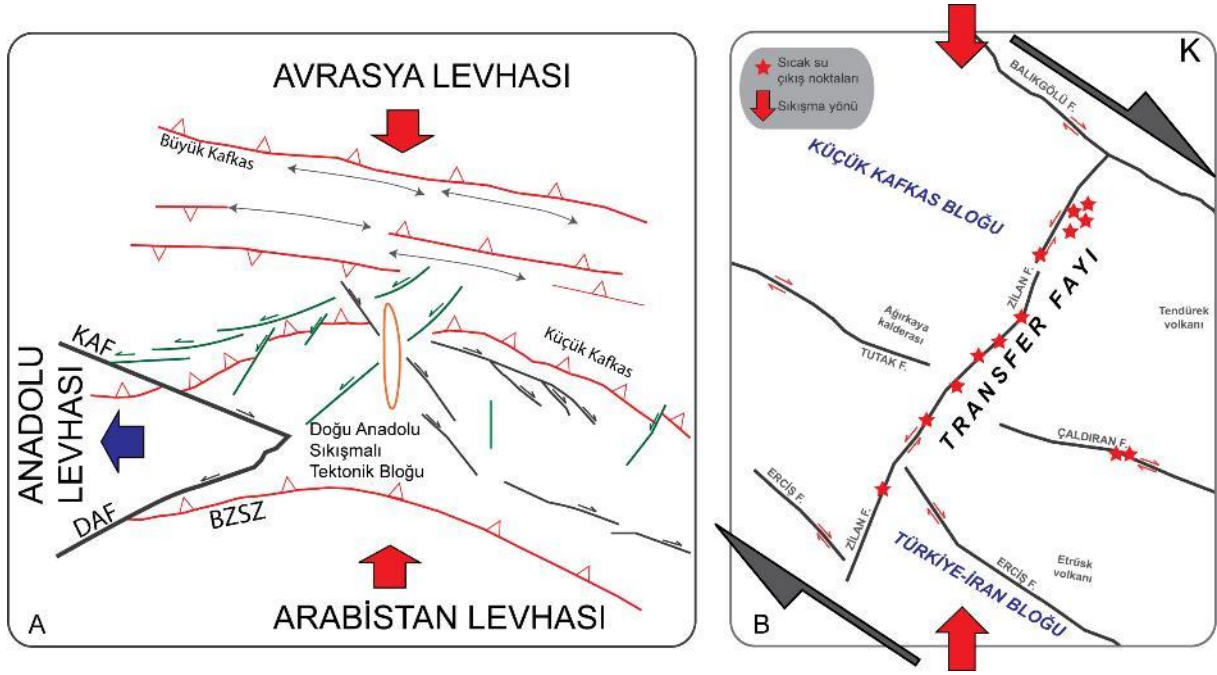
Zilan jeotermal alanı, Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki sıkışmalı tektonik rejime bağlı olarak gelişen KB-GD gidişli, sağ yanıl doğrultu atımlı fayların (Erciş, Çaldıran, Balık Gölü Fay Zonu) oluşturduğu bir makaslama zonu içerisinde yer almaktadır. Bu makaslama zonu içerisinde Van

Gölü'nün kuzeyinden başlayıp, KD'da Diyadin'e (Ağrı) kadar uzanan sol yanal doğrultu atımlı Zilan Fayı tanımlanmıştır. Tanımlanan fay üzerinde birden fazla ekonomik açıdan öneme sahip termal su kaynağı bulunmaktadır.

Bu çalışma ile yapısal özellikleri tanımlanan ve ilk defa isimlendirilen Zilan Fayı, KD-GB gidişli ve sol yanal doğrultu atım karakterlidir. Arazi çalışmaları ve hava fotoğrafları üzerinden yapılan incelemeler sonucunda Zilan Fayı'nın dört farklı segmentten oluştuğu belirlenmiştir. Bu segmentler, güneyden kuzeye doğru Çubuklu Segmenti, Taşkapı Segmenti, Yanıkçukur Segmenti ve Dibekli Segmenti olarak isimlendirilmiştir. Uzanımı boyunca akarsu ötelenmeleri, traverten çıkışları, farklı taraça seviyeleri, derine kazınmış vadiler, çizgisel sıcak su çıkışları ve traverten oluşumları ile karakteristik morfolojik yapılar sunmaktadır. Çubuklu ve Taşkapı segmentleri boyunca bölgeyi etkileyen tektonizmanın neden olduğu morfolojik yapılar söz konusudur. 50-70 m arasında değişen sol yanal dere ötelenmeleri ile akarsu-eski göl çökelleri ve volkanik birimlerin yoğun deformasyona ve ötelenmeye uğraması bunlara verilebilecek birkaç örnektir. Ayrıca, Zilan Vadisinin akarsu taraça seviyelerinde meydana gelen değişimler (+40), bölgedeki ani yükselmenin ve yükselime bağlı olarak derine kazınmanın göstergesidir.

Doğu Anadolu Sıkışmalı Tektonik Bloğu (DASTB) için yapılan modellerde, bloğun şekillenmesinde üç ana faktörün rol aldığı ve bunların KB-KD doğrultulu sağ - sol yanal faylar, K-G ve KKB gidişli açılma çatlakları ile Pliyo-Kuvaterner volkanların olduğu belirtilmiştir (Şekil 14A) (Koçyiğit ve ark., 2001; Allen ve ark., 2011). DASTB için yapılan hem modellerde hem de diri fay haritalarında bölgede KB doğrultulu sağ yanal fayların varlığı dikkat çekmektedir. KD doğrultu sol yanal fayların sağ yanal faylar ve bindime fayları kadar baskın olmadığı ve genel olarak bindirme fayları arasında gelişen transfer fay olarak nitelendirildiği görülmektedir. Çalışma alanının da içinde yer aldığı Küçük Kafkas bloğunda genel olarak güneyden kuzeye doğru Erciş (1945 Erciş Depremi) ile Çaldıran fayları (1976 Çaldıran depremi) ve Balık Gölü Fay Zonu olup bunlar KB doğrultu sağ yanal faylardır. Bu sağ yanal makaslamanın önemli bileşenlerinden biri de sol yanal Zilan Fayı'dır. Zilan Fayı boyunca termal suların KD-GB doğrultusunda Erciş ilçesinden Diyadin'e kadar uzanan Zilan-Ilıca vadisi boyunca yoğunlaştığı görülmektedir. Bununla birlikte çizgisel olarak net takip edilebilen bu süreksizlik boyunca travertenlerin oluşumlarına devam etmesi de Zilan Fayı'nın alanın deformasyonunda etkin olduğunun belirteci durumundadır. Zilan Fayı muhtemelen bölgedeki etkin tektonik süreksizliklerden biridir. Fay güneybatı kesimlerinde Erciş Fayı tarafından kesilip ötelenmektedir.

Van Gölü Havzası'nın kuzey kesimleri baskın olarak sağ yanal doğrultu atımlı fayların (örneğin Erciş, Çaldıran, Tutak fayları) kontrolü altındadır. Sağ yönlü makaslama ile sonuçlanan bir gerilme rejimi kontrolünde gelişen makaslama evrimi içerisinde önce birincil antitetik ve sentetik makaslama (R ve R'), deformasyonun ileri aşamalarında ise ana yer değiştirme zonu (Y) ile ona eşlik eden ikincil antitetik ve sentetik makaslama (P ve X) gelişmektedir (Dresen, 1991). İkincil olarak gelişen X makaslama sol yanal doğrultu atımlı faydır. Van gölü kuzeyindeki sağ yanal makaslama zonunun bir parçası olarak ifade edilen Zilan deformasyon alanını kontrol eden antitetik ve sentetik faylar bulunmaktadır. Zilan Fayı bu deformasyon alanı içerisinde tanımlanan sol yanal doğrultu atımlı bir faydır. Bu durumda Zilan Fayı'nın makaslama zonu içerisine yer alan ikincil antitetik (X) bir faylanma olduğu görülmektedir (Şekil 14). Doğu Anadolu Bölgesi'nde K-G sıkışma sonucu oluşan ve volkanizmayı kontrol eden KKB-KKD arasında değişen doğrultulara sahip açılma çatlakları da yer almaktadır. Zilan Fayı'nın sonradan deformasyona uğramış bir açılma çatlağı olması ihtimalide göz önüne alınmıştır. Ancak, vadi boyunca yapılan çalışmalarda farklı fay düzlemlerinin bulunması ve bu fay düzlemleri üzerindeki farklı sapma açıları, Zilan Fayı'nın değişen tektonik rejim ile birlikte yeniden aktive olmuş bir fay olabileceğini (farklı yönlerde gelişmiş fay çizikleri) tanısını daha baskın hale getirmiştir. Bununla birlikte Zilan Vadisinin vadi tabanındaki sıcak su kaynaklarının diğer alandaki sıcak su kaynaklarına göre daha sıcak oluşu bu fayın daha derin uzanımlı bir fay olduğunun kanıtı niteliğindedir. Yine bu sıcak su çıkışlarından en iyi bilinenlerinden olan 65 °C sıcaklığa sahip Hasanabdal Kaynağı ile sıcaklığı 50-70 °C arasında değişen Taşkapı Kaynağı, deformasyonun yoğun olarak gözlemlendiği yerlerde bulunmaktadır.



Şekil 14. A. Doğu Anadolu platosu ve Kafkasya'nın neotektonik ana hatlarını gösteren model (Koçyiğit ve ark., 2001), B. Sağ yanal makaslama zonu içerisinde gelişen Zilan Fayı'nın tektonik modeli.

Sonuç olarak bu çalışma, Doğu Anadolu Bölgesi'nde jeotermal potansiyele sahip alanlardan biri olan Zilan Jeotermal Alanı'nın bulunduğu deformasyon alanı içerisindeki önemli yapısal unsurlardan birinin, KD-GB uzanımlı Zilan Fayı olduğunu ve bölgedeki sağ yanal makaslama boyunca sol yanal fayların da içsel deformasyonda etkin olduğunu ortaya koymaktadır.

## Teşekkür

Bu çalışma, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimi FAP-2019-7859 nolu projeden sağlanan ödenek yardımıyla tamamlanmıştır. Yazar, arazi çalışmalarında verdikleri desteklerden dolayı M. Korhan ERTURAÇ, Harun AYDIN, Özgür KARAOĞLU ve Pınar GUTSUZ'a, bilimsel değerlendirmelerinden dolayı Bora UZEL'e teşekkür eder.

## Kaynakça

- Allen M. B., Kheirkhah, M., Emami, M. H., & Jones, S. J. (2011). Right-lateral shear across Iran and kinematic change in the Arabia—Eurasia collision zone. *Geophysical Journal International*, 184(2), 555-574. doi:10.1111/j.1365-246X.2010.04874.x
- Akkuş, İ., Akıllı, H., Ceyhan, S., Dilemre, A., & Tekin, Z. (2005). *Jeotermal Kaynaklar Envanteri*. MTA Genel Müdürlüğü, Envanter Serisi-201, Ankara, 849s.
- Aksoy, E. (1988). *Van ili doğu-kuzeydoğu yöresinin stratigrafisi ve tektoniği*. (Doktora tezi), Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elâzığ, Türkiye.
- Ateş, S., Mutlu, G., Özerk, O. C., Çiçek, I., Gülmez, F. A., Üstün, A. B., & Aksoy, A. (2007). Van province urbanization areas earth science data. *General Directorate of Mineral Research and Exploration*, 10961, 1-45.
- Ateş, Ö., & Özden, S. (2021). Jeotermal sistemlerdeki aktif tektonik kaynaklı bazı hidrojeokimyasal değişiklikler: Muğla Bölgesi örneği. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 8, 1-14. doi: 10.38065/euroasiaorg.425
- Aydın, H., Mutlu, H., & Kazancı, A. (2013, Mayıs). *Çaldıran (Van) jeotermal sahasının hidrojeokimyasal özellikleri*. 11. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, Jeotermal Enerji Semineri, İzmir, Türkiye.

- Aydın, H., Karakuş, H., & Mutlu, H. (2020). Hydrogeochemistry of geothermal waters in eastern Turkey: Geochemical and isotopic constraints on water-rock interaction. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 390, 106708. doi: 10.1016/j.jvolgeores.2019.106708
- Baba, A., Yiğitbaş, E., & Ertekin, C. (2010, Nisan). *Hydrogeochemistry of geothermal resources of eastern part of turkey: a case study, varto region*. World Geothermal Congress, Bali, Indonesia.
- Dewey, J. F., Hempton, M. R., Kidd, W. S. F., Saroglu, F., & Şengör, A. M. C. (1986). Shortening of continental lithosphere: The neotectonics of Eastern Anatolia – A young collision zone. *Geological Society Special Publication*, 1(36), 342-363. doi:10.1144/GSL.SP.1986.019.01.01
- Djamour, Y., Andrnant, P., Nankali, H. R., & Tavakoli, F. (2011). NW Iran-Eastern Turkey present-day kinematics: Results from the Iranian permanent GPS network. *Earth and Planetary Science Letters*, 307, 27-34. doi: 10.1016/j.epsl.2011.04.029
- Dresen, G. (1991). Stress distribution and the orientation of Riedel shears. *Tectonophysics*, 188, 239-247. doi:10.3906/yer-0910-27
- Emre, Ö., Duman, T. Y., Özalp, S., Olgun, Ş., & Elmacı, H. (2012). *1:250.000 ölçekli Türkiye diri fay haritaları serisi, Van (NJ38-5) Paftası, Seri No:52*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
- Ercan, T., Fujitani, T., Matsuda, J., Natsu, K., & Tokel, S. (1990). Doğu ve Güneydoğu Anadolu Neojen-Kuvaterner volkaniklerine ilişkin yeni Jeokimyasal, radyometrik ve izotopik verilerin yorumu. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 110, 143-164.
- Ertürk, İ. (2002). Van-Erciş-Taşkapa (Şorköy) ZG-2 ve ZG-3 sıcak su sondajları kuyu bitirme raporu: Maden Tetkik ve Arama Derleme Raporu, No:10589, 27s.
- Faulds, J. E., Bouchot, V., Moeck, I., & Oguz, K. (2009). Structural controls on geothermal systems in western Turkey: A preliminary report. *Geothermal Resources Council Transactions*, 33, 375-382.
- Faulds, J., Coolbaugh, M., Bouchot, V., Moek, I., & Oguz, K. (2010, Nisan). *Characterizing structural controls of geothermal reservoirs in the Great Basin, USA, and Western Turkey: developing successful exploration strategies in extended terranes*. World Geothermal Congress, Bali, Indonesia.
- Faulds, J. E., Coolbaugh, M. F., Hinz, N. H., Cashman, P. H., Kratt, C., Dering, G., Edwards, J., Mayhew, B., & McLachlan, H. (2011). Assessment of favorable structural settings of geothermal systems in the Great Basin, western USA: *Geothermal Resources Council Transactions*, 35, 777-784.
- Faulds, J. E., & Hinz, N. H. (2015, Nisan). *Favorable tectonic and structural settings of geothermal systems in the Great Basin region, western USA, Proxies for discovering blind geothermal systems*. World Geothermal Congress, Melbourne, Australia.
- Fırat Ersoy, A. & Çalılık Sönmez, S. (2014). Hydrogeochemical and isotopic characteristics of the Ilica geothermal system (Erzurum, Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 72, 4451–4462. doi.org/10.1007/s12665-014-3345-z
- Görür, N., Çağatay, M., Zabcı, C., Sakınç, M., Akkök, R., Hande, Ş., & Örcen, S. (2015). The late quaternary tectono-stratigraphic evolution of the Lake Van, Turkey. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 151, 1-46. doi: 10.19111/bmre.75031
- Güner, Y., & Şaroğlu, F. (1987, Nisan). *Doğu Anadolu'da Kuvaterner Volkanizması ve Jeotermal Enerji Açısından Önemi*. Türkiye 7. Petrol Kongresi Bildiriler Kitabı, 371–383.
- Hacıoğlu, Ö., Başokur, A. T., Diner, Ç., Meqbel, N., Arslan, H. İ., & Oğuz, K. (2020). The effect of active extensional tectonics on the structural controls and heat transport mechanism in the Menderes massif geothermal province: Inferred from three-dimensional electrical resistivity structure of the Kurşunlu geothermal field (Gediz Graben, western Anatolia). *Geothermics*, 85, 101-118. doi: 10.1016/j.geothermics.2019.07.006
- Temizel, E. H., & Gültekin, F. (2018). Hydrochemical, isotopic, and reservoir characterization of the Pasinler (Erzurum) geothermal field, eastern Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*, 11, 3. doi:10.1007/s12517-017-3349-6
- Innocenti, F., Mazzuoli, R., Pasquare, G., Radicati di Brozolo, F., & Villari, L. (1976). Evolution of volcanism in the area of interaction between the Arabian, Anatolian and Iranian Plates (Lake

- Van, Eastern Turkey). *Journal Volcanology and Geothermal Research*, 1, 103–112. doi:10.1016/0377-0273(76)90001-9
- Karamandereci, İ. H., Can, A. R., Coşkun, B., Güner, A., Çağlar, F., Polat, Z., Tarakçıoğlu, H., & Yıldırım, T. (1984). *Zilan deresi (Van- Erciş) Jeolojisi ve Jeotermal enerji olanakları*. M. T. A. Raporu, No: 7793, Ankara.
- Karaoğlu, Ö., Özdemir Y., Tolluoğlu, A. Ü., Karabıyıkoglu, M., Köse, O., & Froger, J. F. (2005). Stratigraphy of the volcanic products around Nemrut Caldera: implications for reconstruction of the caldera formation. *Turkish Journal Earth Sciences*, 14, 123-143.
- Keskin, M., Lebedev, V., Sharkov, E., Oyan, V., & Ünal, E. (2010). *A new look at the collision-related volcanism in Eastern Anatolia, Turkey: Volcanic history of the Northern-Van neovolcanic province*. EGU General Assembly Conference, Vienna, Austria.
- Koçyiğit, A., Yılmaz, A., Adamia, S., & Kuloshvili, S. (2001). Neotectonic of East Anatolian Plateau (Turkey) and Lesser Caucasus: Implication for transition from thrusting to strike-slip faulting. *Geodinamica Acta*, 14, 177-195. doi:10.1080/0985311.2001.11432443
- Lebedev, V., Sharkov, E., Keskin, M., & Oyan, V. (2010). Geochronology of Late Cenozoic volcanism in the area of Van Lake, Turkey: An example of development dynamics for magmatic processes, *Doklady. Earth Sciences*, 432, 1031-1037. doi:10.1134/S1028334X1008009X
- Moeck, I. S. (2014). Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 867-882. doi: 10.1016/j.rser.2014.05.032
- MTA. (2005). *Türkiye Jeotermal Kaynak Envanteri*, Maden Tetkik Arama Raporu, Rapor No: 3372, Ankara.
- MTA. (2019). Türkiye jeotermal enerji potansiyeli ve arama çalışmaları. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/arastirmalar/jeotermal-enerji-arastirmalari>, Erişim tarihi: 21.12.2020.
- Mutlu, H., & Aydın, H. (2010). *Diyadin (Ağrı) jeotermal sahasının hidrojeokimyasal etüt raporu* JEOMAR Jeotermal Enerji Sanayi ve Ticaret A.Ş., 56 s.
- Mutlu, H., Güleç, N., Hilton, D. R., Aydın, H., & Halldórsson S. A. (2012). Spatial variations in gas and stable isotope compositions of thermal fluids around Lake Van: implications for crust–mantle dynamics in eastern Turkey. *Chemical Geology*, 3, 18. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.01.026
- Mutlu, H., Aydın, H., & Kazancı, A. (2013, Nisan). *Diyadin Ağrı jeotermal sahasına yönelik jeokimyasal ve izotopik bulgular*. 11. Ulusal Tesistat Mühendisliği Kongresi, Jeotermal Enerji Semineri, İzmir, Türkiye.
- Okay, A. I., Zattin, M., & Cavazza, W. (2010). Apatite fission-track data for the Miocene Arabia-Eurasia collision. *Geology*, 38, 35-38. doi:10.1130/G30234.1
- Okuldaş, C., & Üner, S. (2013, Nisan). *Alaköy Fayı'nın Jeomorfolojik Özellikleri*. 66. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Bildiri Özleri Kitabı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Oyan, V. (2011). *Vocanostratigraphy, petrology and magmatic evolution of the etrusk volcano and surrounding areas (North of Lake Van, Turkey)*. (Doktora Tezi) Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Oyan, V., Keskin, M., Lebedev, V. A., Chugaev, A. V., & Sharkov, E. V. (2016). Magmatic evolution of the early Pliocene Etrüsk stratovolcano, Eastern Anatolian collision zone, Turkey. *Lithos*, 256, 88-108. doi: 10.1016/j.lithos.2016.03.017
- Ölmez, E., & Güner, A. (1989). *Van-Erciş-Zilan Gradyan Sondajı (ZG-1) kuyu bitirme raporu: Maden Tetkik ve Arama Derleme Raporu*, Rapor No: 8724, 10 s., Ankara.
- Özdemir, Y., Blundy, J., & Güleç, N. (2011). The importance of fractional crystallization and magma mixing in controlling chemical differentiation at Süphan stratovolcano, eastern Anatolia, Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162, 573-597. doi:10.1007/s00410-011-0613-8
- Özdemir, Y., & Güleç, N. (2014). Geological and geochemical evolution of the Quaternary Süphan Stratovolcano, Eastern Anatolia, Turkey: evidence for the lithosphere–asthenosphere interaction in post-collisional volcanism. *Journal of Petrology*, 55, 37-62. doi:10.1093/petrology/egt060
- Pasvanoğlu, S. (2014). Geochemistry of thermal waters in Eastern Anatolia: a case study of Diyardin (Ağrı) and Erciş-Zilan (Van). In A. Baba, J. Bundschuh, D. Chandrasekharam (Eds.), *Geothermal systems and energy resources: Turkey and Greece*. CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN:9781138001091

- Pasvanoğlu, S. (2020). Geochemistry and conceptual model of thermal waters from Erciş – Zilan Valley, Eastern Turkey. *Geothermics*, 86, 101803. doi:10.1016/j.geothermics.2020.101803
- Pearce, J. A., Bender, J. F., De Long, S. E., Kidd, W. S. F., Low, P. J., Güner, Y., & Mitchell, J. G. (1990). Genesis of collision volcanism in Eastern Anatolia, Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 44, 189-229. doi:10.1016/0377-0273(90)90018-B
- Reilinger, R., McClusky, S., Vernant, P., Lawrence, S., Ergintav, S., Cakmak, R., Ozener, H., Kadirov, F., Guliev, I., & Stepanyan, R. (2006). GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia-Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B5), B05411. doi:10.1029/2005JB004051
- Sağlam-Selçuk, A., Erturaç, M. K., & Nomade S. (2016). Geology of the Caldiran Fault, Eastern Turkey: Age, slip rate and implications on the characteristic slip behavior. *Tectonophysics*, 680, 155-173. doi: 10.1016/j.tecto.2016.05.019
- Sağlam Selçuk, A., & Kul, A. Ö. (2021). Long-term slip rate estimation for Erciş Fault in East Anatolian Compressive Tectonic Block from geologic and geomorphologic field evidence. *Geological Journal*, 56, 5290-5310. doi:10.1002/gj.4237
- Siler, D. L., Faulds, J. E., & Hinz, N. H. (2015, Nisan). *Regional and local geothermal potential evaluation: examples from the Great Basin, USA, Iceland and East Africa*. World Geothermal Congress, Melbourne, Australia.
- Şaroğlu, F. (1985) *Doğu Anadolu'nun neotektonik dönemde jeolojik ve yapısal evrimi*. (Doktora tezi), İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şaroğlu, F., & Yılmaz, Y. (1986). Doğu Anadolu'da neotektonik dönemdeki jeolojik evrim ve havza modelleri. *Maden Tektik ve Arama Dergisi*, 107, 73-94.
- Şener, M. F. (2018). Akhüyük (Konya) jeotermal alanındaki hidrotermal akışkan dolaşımı ve traverten oluşum mekanizması, Orta Anadolu, Türkiye. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 61, 193-206.
- Şengör, A. M. C., & Kidd, W. S. F. (1979). Post-collisional tectonics of the Turkish-Iranian plateau and a comparison with Tibet. *Tectonophysics*, 55, 361-376. doi:10.1016/0040-191(79)90184-7
- Şengör, A. M. C., & Yılmaz, Y. (1981). Tethyan evolution of Turkey: A plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75(3-4), 181-241. doi:10.1016/0040-1951(81)90275-4
- Şengör, A. M. C., Görür, N., & Şaroğlu, F. (1985). Strike-slip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study. In K. T. Biddle & N. Christie-Blick (Eds.), *Strike-Slip Deformation, Basin Formation, and Sedimentation* (pp. 227-264). SEPM Society for Sedimentary.
- Şengör, A. M. C., Özeren M. S., Keskin, M., Sakıncı, M., Özbakır, A. D., & Kayan, İ. (2008). Eastern Turkish high plateau as a small Turkic - type orogen: Implications for post - collisional crust-forming processes in Turkic - type orogens. *Earth- Science Reviews*, 90, 1-48. doi: 10.1016/j.earscirev.2008.05.002
- Uzelli, T., Şener M. F., Dölek, İ., Baba, A., Sözbilir, H., & Dirik, R. (2021). Structural controls and hydrogeochemical properties of geothermal fields in the Varto region, East Anatolia. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 30, 1076-1095.
- Üner, S., Yeşilova, Ç., Yakupoğlu, T., & Üner, T. (2010). Pekişmemiş sedimanlarda depremlerle oluşan deformasyon yapıları (sismitler): Van Gölü Havzası, Doğu Anadolu. *Yerbilimleri*, 31(1), 53-66.
- Yılmaz, Y., Şaroğlu, F., & Güner, Y. (1987). Initiation of the neomagmatism in East Anatolia. *Tectonophysics*, 134, 177-199. doi:10.1016/0040-1951(87)90256-3





## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi

### Bisfenol F'nin Sıçan Pankreası Üzerindeki Toksik Etkileri<sup>#</sup>

Emine DOĞAN<sup>1</sup>, Burak KAPTANER\*<sup>1</sup>, Abdulahad DOĞAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 65080, Van, Türkiye

<sup>2</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, 65080, Van, Türkiye  
Emine DOĞAN, ORCID No: 0000-0002-4484-5625, Burak KAPTANER, ORCID No: 0000-0003-2366-6756,  
Abdulahad DOĞAN, ORCID No: 0000-0002-5438-8560

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

#### Makale Bilgileri

Geliş: 22.04.2022  
Kabul: 09.06.2022  
Online August 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1107438

#### Anahtar Kelimeler

β hücreleri,  
Antioksidan belirteçler,  
Bisfenol F,  
Histopatoloji,  
Pankreas

**Öz:** Bu çalışmada, bisfenol F (BPF)'nin sıçan pankreası üzerindeki toksik etkilerinin belirlenmesi amaçlandı. Bu amaç doğrultusunda yirmi sekiz adet *Wistar albino* erkek sıçan, BPF'ye 0, 20, 100 ve 500 mg/kg vücut ağırlığı (v.a.) konsantrasyonlarda, 28 gün boyunca oral gavaj ile maruz bırakıldı. Histolojik incelemelere göre BPF maruziyeti sonrasında, pankreatik Langerhans adacıklarında vakuolar dejenerasyon gösteren hücrelerin varlığı tespit edildi. Histomorfolojik ölçümler, BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. konsantrasyonlarına maruz bırakılan gruplarda, adacık çap ve alan ortalamalarının düştüğünü gösterdi. Ek olarak, adacıklarda immunohistokimyasal olarak boyanan insülin pozitif β hücre yüzdesinin, BPF uygulanan bütün gruplarda, anlamlı bir şekilde azaldığı tespit edildi. Serum açlık glukoz, total kan HbA1c ve serum C-peptid ile insülin seviyelerinin, BPF maruziyeti sonrasında anlamlı değişimler göstermedikleri gözlemlendi. BPF'nin malondialdehit düzeyi dışında, pankreas antioksidan savunma sistemi belirteçlerinde anlamlı değişimlere yol açtığı belirlendi. Elde edilen sonuçlar BPF'nin endüstriyel alanlarda, bisfenol A yerine güvenilir bir alternatif olarak, kullanımına daha fazla dikkat edilmesi gerektiğini göstermektedir.

### Toxic Effects of Bisphenol F on Rat Pancreas

#### Article Info

Received: 22.04.2022  
Accepted: 09.06.2022  
Online August 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1107438

#### Keywords

β cell,  
Antioxidant indicators,  
Bisphenol F,  
Histopathology,  
Pancreas

**Abstract:** In this study, it was aimed to investigate the toxic effects of bisphenol F (BPF) on rat pancreas. Toward this aim, twenty eight male *Wistar albino* rats were exposed to BPF at concentrations of 0, 20, 100, and 500 mg/kg of body weight (b.w.) via oral gavage for 28 days. According to the histological examinations, the presence of cells displaying vacuolar degeneration in the pancreatic Langerhans islets was determined after BPF exposure. Histomorphometric measurements demonstrated that averages of the islet diameter and area decreased in the groups exposed to BPF concentrations of 100 and 500 mg/kg of b.w. In addition, the percentage of immunohistochemically-stained insulin-positive β cells in the islets was determined to have diminished significantly at all of the groups exposed to BPF. The levels of serum fasting glucose, total blood HbA1c, serum C-peptide or insulin did not display significant changes after BPF exposure. BPF was determined to lead significant changes in the antioxidant defense system indicators of the pancreas, except for the malondialdehyde level. The results obtained herein showed that more attention should be given regarding the usage of BPF instead of bisphenol A as a safe alternative in industrial areas.

<sup>#</sup> Bu çalışma Emine DOĞAN'ın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

## 1. Giriş

Endokrin bozucu kimyasallar, endokrin sistemin normal fonksiyonunu değiştiren bileşiklerdir. Bu bileşiklerin insanlardaki biyobirikimi, sağlık problemlerine sebebiyet verebilmektedir. Endüstriyel olarak üretilen ve endokrin bozucu yönü iyi bilinen Bisfenol A (BPA), epoksi rezinlerin ve polikarbonat plastiklerin bir bileşeni olarak, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. BPA tabanlı plastikler ve rezinler, gıdalar ile temas eden ambalaj, kap ve termal kağıt gibi materyallerin içeriğinde yer almaktadır. İnsanların BPA'ya maruziyeti temel olarak, gıdalar ve gıda temalı materyaller ile meydana gelmektedir. BPA ayrıca, metal konserve kutularının epoksi kaplamalarında, mutfak gereçlerinde, tıbbi aletlerde ve diş kompozitleri ile yapıştırıcılarında bulunmaktadır. BPA'nın insanlarda, gelişimsel, üreme ile ilgili, kardiyovasküler, bağışıklık sistemi ile ilgili ve metabolik rahatsızlıklara yol açtığı kanıtlanmıştır. Avrupa Kimyasal Ajansı BPA'yı 2017 yılında, çok yüksek endişe verici maddeler listesine almıştır. BPA ile ilgili yapılan son düzenlemelerde, bu kimyasalın gıdalar ile temas eden materyallerdeki kullanımına, daha geniş sınırlamalar getirilmiştir. Gıda ambalaj şirketleri ise BPA'yı ürettikleri ürünlerden dereceli bir şekilde çıkartmak amacı ile BPA'nın yerine geçebilecek, yeni arayışlar içerisine girmişlerdir (Andújar ve ark., 2019).

BPA'nın Dünya genelinde kullanımının kısıtlanması, BPA'ya alternatif olarak, bisfenol F (BPF) ve bisfenol S (BPS) gibi BPA analoglarının kullanımına neden olmuştur ancak son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar BPA analoglarının, BPA'ya benzer olumsuz etkilere sahip olduklarını ve kullanımlarının, insan ve çevre sağlığı açısından, risk oluşturabileceğini ortaya koymuştur (İyigünoğdu ve ark., 2020). Bisfenol AF (BPAF), BPF ve BPS gibi BPA analoglarının, abiyotik çevrelerde ve bazı bölgelerdeki insanların idrar örneklerinde, BPA'ya benzer veya BPA'dan daha yüksek seviyelerde, tespit edildiği rapor edilmiştir. Birçok BPA analogunun, endokrin bozucu etkiler, sitotoksik etkiler, genotoksik etkiler, dioksin benzeri etkiler, üreme ile ilgili toksik etkiler ve nörotoksik etkiler meydana getirdiği, çok sayıda laboratuvar çalışmasında ortaya konulmuştur. Ek olarak, yapılan çalışmalarda, BPAF, BPF, BPS ve bisfenol B gibi BPA analoglarının, BPA'nın sahip olduğu östrojenik ve antiandrojenik aktivitelere benzer, hatta onunkinden daha fazla aktiviteye sahip oldukları, belirlenmiştir (Chen ve ark., 2016).

Tip II diyabet, insülin direnci ve insülin eksikliği ile belirti gösteren metabolik bir hastalıktır. Erişkin bireylerde küresel Tip II diyabet prevalansının 415 milyon civarında olduğu ancak Uluslararası Diyabet Federasyonu'nun tahminlerine göre bu sayısının, 2040'ta 642 milyona ulaşacağı bildirilmiştir. Yapılan meta-analiz çalışmalarına göre, insanlarda BPA maruziyeti ile tip II diyabet riski arasında pozitif bir ilişki olduğu rapor edilmiştir (Hwang ve ark., 2018). Erişkinlerde yapılan saha çalışmalarında ise, BPA'ya yüksek konsantrasyonlarda maruziyet ile artan glikolize hemogloblin (HbA1c) ve insülin seviyeleri, insülin direnci, prediyabet riski ve tip II diyabet gelişme riski arasında korelasyon olduğu, ifade edilmiştir (Mustieles ve ark., 2020). Yapılan deneysel çalışmalarda ise endokrin pankreasın BPA'ya karşı hassas bir doku olduğu ve BPA'nın, 17 $\beta$ -östradiolün meydana getirdiği etkileri aynı şekilde taklit ederek, aşırı insülin uyarımına sebep olduğu ve insülin direncini tetiklediği, gösterilmiştir (Nadal ve ark., 2009). BPA'nın tip II diyabet gelişim riskini, direkt olarak pankreatik  $\beta$  hücrelerini etkileyerek, insülin ve glukagon salgılanmasını bozarak,  $\beta$  hücre gelişimini inhibe ederek,  $\beta$  hücre apoptozunu tetikleyerek, kas, karaciğer ve yağ hücre fonksiyonunu etkileyerek ve insülin direnci durumunu harekete geçirerek, arttırabileceği, ifade edilmiştir (Provisiero ve ark., 2016). BPA'nın, özellikle streptozotosin ile tip I diyabet oluşturulmuş fare modelinde,  $\beta$  hücresi kalsiyum homeostazisinde bozulmaya ve endoplazmik retikulum stresinde artışa neden olarak, insülin direncine yol açtığı bildirilmiştir (Ahn ve ark., 2018). BPA'nın düşük dozlarına (5, 50 ve 500  $\mu$ g/kg vücut ağırlığı/gün) maruz bırakılan sıçanların kan plazmasında oksidatif stres belirteçlerinin uyarıldığı, bildirilmiştir. Öte yandan, plazma total kolesterol, trigliserit, düşük dansiteli lipoprotein, yüksek dansiteli lipoprotein, insülin ve glukoz düzeylerinin, BPA maruziyeti sonrasında değişmediği ancak Langerhans adacıklarında, insülin pozitif  $\beta$  hücre yüzdesinin anlamlı bir şekilde arttığı ve pankreatik  $\beta$  hücre fonksiyonunun bozulduğu ifade edilmiştir (Özaydın ve ark., 2018).

Bisfenol ailesine ait olan BPF'nin, kimyasal ismi bis (4-hidroksifenil) metan'dır. Yapısal olarak, metilen vasıtasıyla bağlanan iki fenol halkasına sahiptir. BPF'nin BPA epoksi rezinlerine kıyasla düşük vizkositesinden ve solventlere karşı daha dayanıklı olmasından dolayı üretimi ve kullanımı, birçok ülkede giderek artmaktadır. BPF, epoksi rezinlerin ve polikarbonatların üretiminde kullanılmaktadır. Bu nedenle endüstriyel sektörün birçok uygulama alanında BPF ile karşılaşmakta ve BPF dereceli olarak

BPA'nın yerini almaktadır. Gıda paketleri, boru kaplamaları, diş dolguları, endüstriyel döşemeler, derz, vernikler, kaplamalar, plastikler ve adezivlerin üretiminde, BPF kullanılmaktadır. BPF, kişisel bakım ürünleri, meşrubat ve enerji içecekleri, konserve gıdalar, hazır yemekler, gıdalar ile temaslı geri dönüşüm kağıtları, evlerde günlük olarak kullanılan atık kağıt veya kağıt ürünleri, ticari süt ve külotlu çorap gibi birçok tüketici ürününde, tespit edilmiştir. BPF'nin gıda maddelerinde baskın bulunan bir bisfenol tipi olduğu ve gıda maddelerindeki varlığının, diğer bisfenoller içerisinde %17'ye karşılık geldiği, ifade edilmiştir (Usman ve ark., 2019).

*In vivo*'da yapılmış olan deneysel çalışmalar, BPF'nin östrojenik, androjenik ve tiroidojenik etkilerinin olduğunu ve organizmalarda fizyolojik/biyokimyasal değişimlere yol açabildiğini göstermiştir. Yapılan *in vitro* çalışmalarda ise, BPF'nin sitotoksik etkiler gösterdiği, oksidatif stresi uyardığı, kromozomal aberasyonlara sebep olduğu, DNA hasarına yol açtığı ve genotoksisiteye neden olduğu rapor edilmiştir (İyigündoğdu ve ark., 2020). Yapılan bir *in vitro* çalışmada, BPF ve BPS'ye maruz bırakılan fare pankreatik  $\beta$  hücrelerinde, glukoz ile uyarılan insülin salınımının arttığı, gözlenmiştir. Bu durumun, kısa süreli uygulamalarda, potasyum kanallarının inhibe edilmesi sonucunda meydana geldiği ifade edilirken, uzun süreli maruziyette voltaj-kapılı kalsiyum, sodyum ve potasyum kanallarının düzenlenmesi ile ilgili daha kompleks mekanizmaları kapsadığı, bildirilmiştir. Dolayısıyla bu bisfenol analoglarının, östrojen reseptörü  $\beta$  agonistleri oldukları ve ekstrasnükleer olarak harekete geçirilen bir yolağı aktive edebildikleri belirlenmiştir (Marroqui ve ark., 2021).

BPF'nin pankreas üzerindeki olumsuz etkilerine ilişkin bilgi, sınırlıdır. Bu çalışmada, BPF'nin pankreas üzerindeki toksik etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, *Wistar albino* erkek sıçanlar, BPF'nin farklı dozlarına oral gavaj ile 28 gün boyunca maruz bırakılmış, daha sonra BPF'nin pankreatik Langerhans adacık histolojisi ile histomorfolojisi, adacık  $\beta$  hücre yüzdesi, pankreas antioksidan sistem belirteçleri ve kanda bazı biyokimyasal değerler üzerindeki etkisi araştırılmış ve elde edilen bulgular tartışılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Deneysel hayvanı

Çalışmada ağırlıkları 160-290 g olan 2-3 aylık, toplam 28 adet, *Wistar albino* ırkı erkek sıçanlar kullanıldı. Sıçanlar, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Deneysel Tıp Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden temin edildi. Sıçanlar, deney süresince, ortalama 25 °C sıcaklıkta ve 12 saat aydınlık / 12 saat karanlık ışık periyodu altında barındırıldı ve standart plastik kaplarda *ad libitum* olarak beslenmeleri sağlandı. Deneyler, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Deneysel Tıp Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirildi. Deneyler sırasında meydana gelebilecek olumsuzlukların en aza indirilmesi için gereken bütün önlemler alındı. Çalışma süresince, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Yönergesi'nde belirtilen kurallara riayet edildi. Bu çalışma, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu (VAN YUHADYEK) tarafından onaylanmıştır (Karar no: 2022/03-20).

### 2.2. Deneysel dizayn

Her grupta yedi (7) adet sıçan olacak şekilde, toplam dört (4) deney grubu oluşturuldu. Sıçanlar gruplara rastgele olarak dağıtıldı. Deneysel uygulamalar, toplam 28 gün süre ile gerçekleştirildi. Test kimyasalı olan bisfenol F (BPF, 4,4'-dihidroksidifenilmetan,  $C_{13}H_{12}O_2$ , saflık: %98, Alfa Aesar, Kandel, Almanya)'nin, etanol-zeytinyağı karışımı (1:4 v/v) içerisinde tamamen çözünmesi sağlandı (Pal ve ark., 2017; Silva ve ark., 2018). Hayvanlara oral gavaj ile günlük olarak uygulanan BPF konsantrasyonları, Higashihara ve ark. (2007)'na göre belirlendi. Toplam yirmi sekiz gün süren çalışmadaki deney grupları aşağıda belirtilmiştir:

**Grup I:** Kontrol grubu hayvanlarını (n = 7) içeren ve sadece test kimyasalının çözündüğü etanol-zeytinyağı karışımı (1:4 v/v)'nin hayvanlara günlük olarak oral gavaj yolu ile verildiği gruptur. Gruptaki hayvanların deney süresince standart yem ve su ile *ad libitum* olarak beslenmeleri sağlandı.

**Grup II:** Her hayvanın vücut ağırlığına göre BPF'nin 20 mg/kg v.a. konsantrasyonuna, oral gavaj yolu ile günlük olarak maruz bırakıldığı gruptur. Gruptaki hayvanların (n = 7) deney süresince standart yem ve su ile *ad libitum* olarak beslenmeleri sağlandı.

**Grup III:** Her hayvanın vücut ağırlığına göre BPF'nin 100 mg/kg v.a. konsantrasyonuna, oral gavaj yolu ile günlük olarak maruz bırakıldığı gruptur. Gruptaki hayvanların (n = 7) deney süresince standart yem ve su ile *ad libitum* olarak beslenmeleri sağlandı.

**Grup IV:** Her hayvanın vücut ağırlığına göre BPF'nin 500 mg/kg v.a. konsantrasyonuna, oral gavaj yolu ile günlük olarak maruz bırakıldığı gruptur. Gruptaki hayvanların (n = 7) deney süresince standart yem ve su ile *ad libitum* olarak beslenmeleri sağlandı.

### 2.3. Kan ve doku örneklerinin alınması

Deney süresinin tamamlanmasından hemen sonra sıçanlar, ketamin/ksilazin karışımı ile anestezi edildi. Hayvanların kalbinden enjektör ile alınan kan örnekleri, biyokimyasal analizler için biyokimya tüplerine aktarılırken, total kan HbA1c ölçümü için EDTA'lı tüplere alındı. Daha sonra, her hayvanın pankreasının bir bölümü histolojik incelemeler için, diğer bir bölümü ise antioksidan indikatörlerin ölçümü için dikkatlice çıkartıldı.

### 2.4. Histolojik prosedürler

Hayvanlardan çıkartılan pankreas dokuları, % 10'luk nötral tamponlu formaldehit fiksatifli ile 24 saat tespit edildi. Tespit edilen dokular, fosfat tuz tamponu (PBS; 0.01 M, pH: 7.4) ile yıkandıktan sonra dereceli etanol (%70, %80, %96 ve absolü) serilerinden geçirilerek, dehidrate edildi. Dokular daha sonra ksilende şeffaflaştırılarak parafine gömüldü. Parafin bloklardan Rotary mikrotom (MICROM H315, Microm GmbH) ile alınan 5 µm kalınlığındaki kesitler, adeziv kaplı lamlara aktarıldı. Kesitler rutin histolojik incelemeler için, Hematoksilin & Eozin (H&E) ile boyandı. H&E ile boyanan kesitler, kamera ataçmanlı mikroskop (Leica DMI 6000B, Leica Microsystems, Almanya) ile incelendikten sonra, uygun büyütmede fotoğrafları çekildi.

### 2.5. Pankreas langerhans adacıklarında β hücrelerinin immunohistokimyasal olarak boyanması

Langerhans adacıklarında insülin-pozitif β hücrelerinin işaretlenmesi için immunohistokimya yöntemi tercih edildi. Bu yöntem uygulanırken, spesifik "insülin monoklonal primer antikoru" (Katalog no: MA5-12037, Invitrogen, Thermo Fisher Scientific, ABD) ve avidin-biyotin mikropolimer işaretleme sistemine göre çalışan ticari bir immunohistokimya kiti (Mouse and Rabbit Specific HRP/DAB IHC Detetion Kit-Micropolymer, katalog no: ab236466, Abcam Cambridge, UK) kullanıldı. İmmun boyama esnasında kitin protokollerine riayet edildi. Kısaca; adeziv kaplı lamlara aktarılan pankreas kesitleri, deparafinize ve rehidrate edildikten sonra, tris tuz tamponu (TBS: 20 mM Tris 140 mM NaCl, pH: 7.6) ile bir kaç kez yıkandı. Kesitler, yukarıda belirtilen immunohistokimya kiti içinde sağlanmış olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile inkübe edilerek dokudaki endojen peroksidaz aktivitesi inaktif hale getirildi. TBS ile yıkamadan sonra kesitlere bu kez, kitte mevcut olan protein bloke edici solüsyon damlatılarak, protein blokasyonu sağlandı. Daha sonra kesitler, içerisinde % 1 oranında sığır serum albumin bulunan TBS ile 1:40 oranında sulandırılmış olan, insülin primer antikoru ile bir gece boyunca +4 °C'de inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon, kesitlerin kurumaması için, nemli oda kullanılarak gerçekleştirildi. Kesitler, TBS ile birkaç defa yıkandıktan sonra kitin komplement solüsyonu ile inkübe edildi. TBS ile tekrar yıkanan kesitlere bu kez, horseradish peroksidaz (HRP) konjugatı uygulandı. HRP-konjugat ile inkübe edilen kesitler, TBS ile yıkandıktan sonra DAB (3,3'-diaminobenzidine) kromojen solüsyonu ile muamele edildi ve β hücrelerinde kahverengi renk oluşumu gözleninceye kadar (1-3 dk) bu solüsyonda bekletildi. Zemin boyaması Mayer'in hematoksilen boyası ile yapıldı. Lamlar dereceli etanolden (%95, %100) ve ksilenden geçirilerek Entellan ile kapatıldı. Negatif kontrol kesitlerinde, primer antikor yerine TBS kondu. Preparatlar mikroskop ile incelenerek fotoğrafları çekildi.

### 2.6. Adacık morfolometri ve β hücre sayımı

Deney gruplarındaki sıçanlardan (n = 7) alınan ve H&E ile boyanmış olan pankreas kesitlerinde, Langerhans adacığı çap ve alan ölçümleri gerçekleştirildi. Bunun için, deney gruplarındaki her sıçana ait olan pankreas kesitinin birbirinden farklı en az 10 farklı sahasında yer alan Langerhans adacıklarından, mikroskop ile bağlantılı bir kamera (Leica DFC490, Leica Microsystems, Almanya)

kullanılarak, 200× veya 400× büyütmede, fotoğraflar çekildi. Adacık çap ve alan ölçümleri <https://imagej.nih.gov/ij/download.html> internet adresinden serbest olarak indirilebilen, ImageJ 1.46 yazılımından yararlanılarak gerçekleştirildi. Çekilen fotoğraflar yazılıma aktarıldıktan sonra, yazılımın “analiz” eklentisi kullanılarak adacık çap ve alan ölçümleri yapıldı. Adacık çap ve alan ölçümleri, yazılımın kullanıcı rehberi (ImageJ User Guide, version revised edition IJ 1.46r)'ndeki tariflere uyularak gerçekleştirildi. Adacık çap ölçümünde belirlenen kriterler ise, Dra ve ark. (2019) ve Hanalp ve ark. (2021)'ndan bazı modifikasyonlar yapılarak belirlendi. Kısaca; bir sıçana ait olan pankreas kesitindeki en az 10 farklı Langerhans adacığının çekilen resimler üzerinde en ve boy uzunlukları, ölçüldü. Daha sonra her adacık için belirlenen en ve boy uzunluklarının ortalaması alındı. Bu şekilde, deney hayvanının her adacığı için “ortalama çap uzunluğu” belirlendi. Hayvanın her adacığı için elde edilen “ortalama çap uzunluğu” değerlerinin ortalaması alınarak, o hayvan için “ortalama Langerhans adacık çapı” belirlendi. Gruplardaki her hayvan için belirlenen “ortalama Langerhans adacığı çap değerleri” istatistiksel analizler için kullanıldı. Alan ölçümü için, çap ölçümüne benzer olarak, her hayvanın en az 10 farklı Langerhans adacığından çekilmiş olan fotoğraflar, ImageJ 1.46 yazılımına aktarıldı. Daha sonra, bir hayvana ait pankreas kesitindeki en az 10 farklı Langerhans adacığının alanı ölçüldü. En az 10 farklı Langerhans adacığından elde edilen alan ölçüm sonuçlarının ortalaması alınarak, hayvana ait olan “ortalama adacık alanı” belirlendi. Her hayvan için “ortalama Langerhans adacığı alan değeri” belirlendikten sonra, elde edilen veriler istatistiksel analizler için kullanıldı.

Langerhans adacıklarında immunohistokimya yöntemi ile boyanan insülin pozitif  $\beta$  hücrelerinin sayısı, Hanalp ve ark. (2021)'nin belirttiğı şekilde gerçekleştirildi. Her sıçanın immunohistokiya ile boyanmış olan pankreas kesitinin, birbirinden farklı en az 10 farklı sahasında yer alan Langerhans adacıklarından, mikroskop ile bağlantılı bir kamera kullanılarak, 200× veya 400× büyütmede, fotoğraflar çekildi. Çekilen fotoğraflar, ImageJ 1.46 yazılımına aktarıldı. Daha sonra bu yazılımın hücre sayıcı eklentisi kullanılarak, insülin-pozitif boyanan  $\beta$  hücrelerinin ve boyanmayan negatif hücrelerin sayısı yapıldı. Sayımın yapıldığı her adacık için  $\beta$  indeks değeri, aşağıda verilen eşitliğe göre, hesaplandı:

$$\beta \text{ hücre indeksi} = (\text{Adacıkta sayılan insülin pozitif } \beta \text{ hücre sayısı} \div \text{Adacıkta sayılan toplam hücre sayısı}) \times 100 \quad (1)$$

Bir hayvan için en az 10 farklı adacıktan elde edilen indeks değerlerinin ortalamaları alındıktan sonra, hayvana ait olan “ortalama  $\beta$  hücre indeksi” değeri belirlendi. Her hayvan için hesaplanan, “ortalama  $\beta$  hücre indeksi” verileri, istatistiksel analizler için kullanıldı.

## 2.7. Biyokimyasal analizler

Serum glukoz ve total kanda HbA1c düzeyleri, Cobas 6000 otoanalizör cihazı (Roche Diagnostics GmbH, Mannheim, Almanya) ve bu cihaza spesifik olarak kullanılan glukoz ölçüm kiti (Glucose HK Gen.3, Cobas Integra / Cobas c systems, Roche Diagnostics GmbH, Mannheim, Almanya) ve HbA1c ölçüm kiti (Tina-quant HemoglobinA1c Gen.3, Cobas Integra / Cobas c systems, Roche Diagnostics GmbH, Mannheim, Almanya) kullanılarak belirlendi. Sonuçlar, mg/dL olarak ifade edildi. Serum C-peptid ve insülin seviyeleri ise sıçan C-peptid ve sıçan insülin ELISA kitleri (Hangzhou Eastbiopharm Co., Ltd., Hangzhou, Çin) kullanılarak ve bu kitlerin protokollerine uyularak belirlendi. Ölçümler mikropilaka okuyucu ile yapıldı. Sonuçlar; C-peptid düzeyi için pg/mL olarak, insülin düzeyi için mIU/L olarak verildi.

## 2.8. Antioksidan savunma sistemi belirteçlerinin tayini

Derin dondurucuda saklanan pankreas dokuları, homojenizasyon öncesinde çıkartılarak buz üzerinde erimeleri sağlandı. Daha sonra, dokular PBS (pH: 7.4) ile ultrasonik parçalayıcı (Bandelin Sonopuls, HD 2070, Bandelin Electronic GmbH & Co KG) kullanılarak, 5 dk. boyunca, homojenize edildi. Homojenatlar, 15000 × g'de 25 dk boyunca santrifüj edildikten sonra süpernatantlar alınarak, tüplere aktarıldı. Yapılan bu işlemlerin hepsi, +4 °C veya buz üzerinde gerçekleştirildi. Elde edilen

süpernatantlar, antioksidan savunma sistemi belirteçlerinin analizleri ve total protein tayini için  $-20^{\circ}\text{C}$ 'de saklandı.

Süperoksit dizmutaz (SOD) aktivitesi, Ransod ticari kiti (Randox Lab., İngiltere) kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçüm,  $37^{\circ}\text{C}$  ve 505 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ve kit prokollerine uyularak yapıldı. SOD aktivitesi U/mg protein olarak ifade edildi.

Katalaz (CAT) aktivitesi, 10 mM hidrojen peroksitin 240 nm dalga boyundaki absorbansının düşüşüne dayanan metoda göre ölçüldü (Aebi, 1974). CAT aktivitesi, tüketilen  $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2/\text{dk/g}$  protein olarak ifade edildi.

Redükte glutatyon (GSH) içeriği Beutler (1984)'in tanımladığı metoda göre, 412 nm'de spektrofotometrik olarak, ölçüldü. Örneklerdeki GSH konsantrasyonu, eksternal standartlardan elde edilen eğriye göre hesaplandı. Sonuçlar  $\mu\text{mol GSH/mg}$  protein olarak ifade edildi.

Glutatyon peroksidaz (GPx) aktivitesi, Ransod ticari kiti (Randox Lab., İngiltere) kullanılarak gerçekleştirildi. Paglia & Valentine (1967)'nin tanımladığı metoda dayanan bu ölçüm,  $37^{\circ}\text{C}$  ve 340 nm dalga boyunda, kit prokollerine uyularak yapıldı. GPx aktivitesi U/g protein olarak ifade edildi.

Glutatyon S-transferaz (GST) aktivitesi, 1-kloro-2,4-dinitrobenzen (CDNB)'in substrat olarak kullanımı ile ölçüldü. Ölçüm, 0.1 M fosfat tampon (pH: 6.5), 1 mM CDNB ve 1 mM indirgenmiş GSH karışımı içeren kuvartz küvete, süpernatantın eklenmesinden sonra spektrofotometre kullanılarak, gerçekleştirildi. Örneğin eklenmesi ile başlatılan reaksiyondaki absorbans artışı, 340 nm optik dansitede kaydedilip enzim aktivitesi hesaplandı (Habig ve ark., 1974). Sonuçlar, CDNB-glutatyon konjugatı (nmol) /dk/mg protein olarak ifade edildi.

Lipid peroksidasyon ölçümü, süpernatantlardaki malondialdehit (MDA) içeriği ölçülerek belirlendi. MDA içeriği, tiyobarbitürik asit reaktivitesine dayanan Buege & Aust (1978)'un tanımladığı metoda göre belirlendi. Örneklerdeki MDA konsantrasyonu, eksternal 1,1,3,3-tetraetoksipropan standartlarından türetilen, standart eğri kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar  $\mu\text{mol/mg}$  protein olarak ifade edildi.

Süpernatantlardaki total protein konsantrasyonu, Bradford (1976) metoduna göre, sıgır serum albumin (BSA)'in standart olarak kullanılması ile belirlendi.

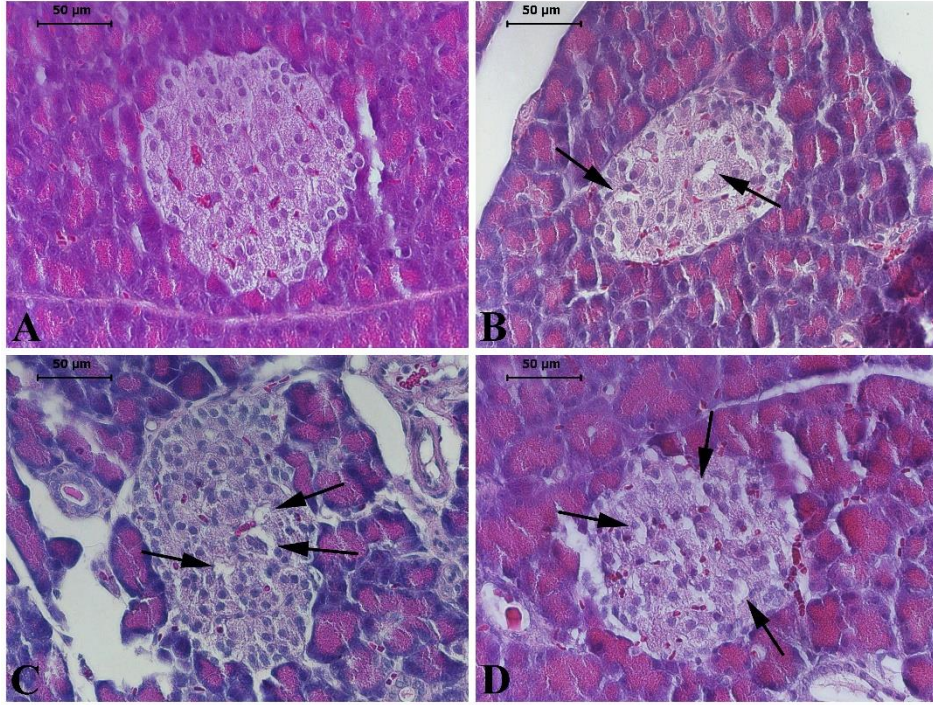
## 2.9. İstatistiksel analizler

Çalışmadan elde edilen veriler, SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) 20.0 istatistik paket programı (IBM SPSS Statistics)'nda, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile analiz edildi. Gruplar arasındaki farklılıkların belirlenmesi için Duncan *post hoc* çoklu karşılaştırma testi kullanıldı. Analizler sonucunda elde edilen veriler, ortalama  $\pm$  standart sapma olarak ifade edildi. İstatistiksel önem derecesi  $P < 0.05$  olarak kabul edildi.

## 3. Bulgular

### 3.1. Histopatolojik değişimler

Kontrol grubuna ait sıçanların pankreas kesitlerinde yapılan histolojik incelemeler sonucunda, Langerhans adacıklarının ve adacık hücrelerinin normal görünümde oldukları gözlemlendi (Şekil 1A). BPF'nin 20, 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda ise hafif histopatolojik değişimlerin meydana geldiği belirlendi. Bu gruplarda, pankreasın bazı Langerhans adacıklarının küçüldükleri (atrofi) ve bu adacıkların bazı hücrelerinde vakuolar dejenerasyona sahip adacık hücrelerinin olduğu, gözlemlendi (Şekil 1B, C, D)



Şekil 1. Farklı grupların H&E ile boyanmış pankreas kesitleri. A: Kontrol grubuna ait bir sıçanın normal görünümüne sahip olan Langerhans adacığı. B: BPF'nin 20 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan bir sıçanın atrofiye olmuş ve hücrelerinde vakuolar dejenerasyon (oklar) meydana gelen Langerhans adacığı. C: BPF'nin 100 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan bir sıçanın Langerhans adacığında hasarlı veya dejeneratif hücreler (oklar). D: BPF'nin 500 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan bir sıçanın adacık hücrelerinde vakuolar dejenerasyon (oklar).

### 3.2. Adacık morfometrisi

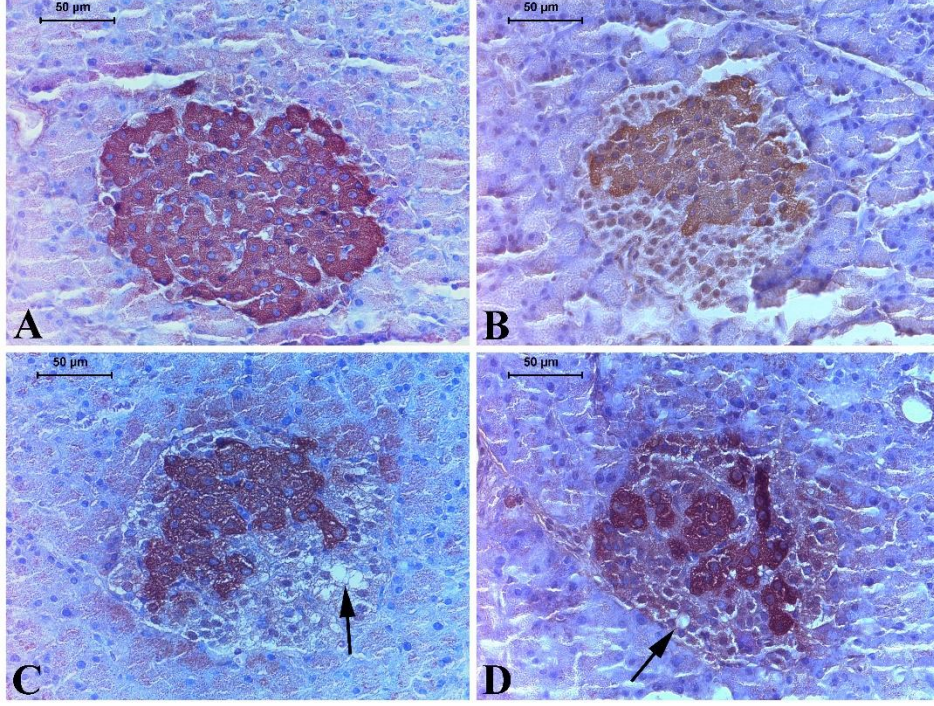
Langerhans adacıklarında yapılan morfometrik ölçümler (adacık çapı ve adacık alanı)'e ait değerler, Çizelge 1'de gösterilmiştir. Adacık çap ortalamasının BPF'nin 20 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan grupta, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir değişim göstermediği belirlendi ( $p > 0.05$ ). Öte yandan adacık çap ortalamasının BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde azaldığı gözlemlendi ( $p < 0.05$ ). Adacık alan ortalamasının ise BPF'nin 20 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan grupta, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir değişim göstermediği ( $p > 0.05$ ) ancak BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde, azaldığı belirlendi ( $p < 0.05$ ).

Çizelge 1. Farklı gruplara ait adacık çap ve alan ortalamaları. Veriler ortalama  $\pm$  standart sapma olarak sunulmuştur ( $n = 7$ ). Değerler üzerindeki birbirinden farklı küçük harfler, Duncan *post hoc* çoklu karşılaştırma testine göre, aynı sütunda farklı gruplar arasındaki istatistiksel olarak anlamlı olan farklılıkları, ifade etmektedir ( $p < 0.05$ ).

Grup	Adacık çapı ( $\mu\text{m}$ )	Adacık alanı ( $\text{mm}^2$ )
Kontrol	155.53 $\pm$ 5.94 <sup>a</sup>	21.41 $\pm$ 1.41 <sup>a</sup>
BPF (20 mg/kg v.a.)	157.59 $\pm$ 35.82 <sup>a</sup>	23.09 $\pm$ 9.14 <sup>a</sup>
BPF (100 mg/kg v.a.)	137.59 $\pm$ 23.78 <sup>ab</sup>	18.73 $\pm$ 7.53 <sup>ab</sup>
BPF (500 mg/kg v.a.)	124.61 $\pm$ 16.69 <sup>b</sup>	13.73 $\pm$ 2.60 <sup>b</sup>

### 3.3. Pankreatik $\beta$ hücrelerinin immunohistokimyasal boyanması ve $\beta$ indeks değerleri

İmunohistokimyasal olarak işaretlenen  $\beta$  hücrelerinin, kontrol grubuna ait hayvanların Langerhans adacıklarında, çoğunlukla merkezi alanda lokalize oldukları ve güçlü immun boyanma gösterdikleri gözlemlendi (Şekil 2A). BPF'nin 20, 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplardaki sıçanların adacıklarının bazılarında insülin-pozitif  $\beta$  hücrelerinde azalmaların olduğu, belirlendi. Özellikle adacık hücrelerinde vakuolizasyonun gözlemlendiği alanlarda immun boyanmanın çok az olduğu veya hiç olmadığı tespit edildi (Şekil 2B, C, D).



Şekil 2. Farklı grupların Langerhans adacıklarında, immunohistokimya yöntemi ile boyanmış olan,  $\beta$  hücreleri. A: Kontrol grubuna ait bir sıçanın güçlü sitoplazmik immun boyanma (kahverengi) gösteren ve çoğunlukla adacık merkezinde lokalize olan  $\beta$  hücreleri. B: BPF'nin 20 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan bir sıçanın Langerhans adacığında azalmış olan  $\beta$  hücreleri. C: BPF'nin 100 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan bir sıçanın Langerhans adacığında azalmış olan  $\beta$  hücreleri. Adacıkta vakuolar dejenerasyon (ok) olduğu alanlarda immun boyanmanın gerçekleşmediği görülmektedir. D: BPF'nin 500 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan bir sıçanın Langerhans adacığının merkezinde azalmış olan  $\beta$  hücreleri ve bir adacık hücresinde vakuolar dejenerasyon (ok).

Kontrol grubuna ve BPF uygulanan gruplara ait  $\beta$  hücre indeks değerleri, Çizelge 2'de gösterilmiştir. Yukarıda sözü edilen gözlemler ile uyumlu olarak,  $\beta$  hücre indeks değerlerinin, BPF'nin 20, 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, azaldıkları belirlendi ( $p < 0.05$ ).

Çizelge 2. Kontrol grubuna ve BPF uygulanan gruplara ait  $\beta$  hücre indeks değerleri. Veriler ortalama  $\pm$  standart sapma olarak sunulmuştur ( $n = 7$ ). Değerler üzerindeki birbirinden farklı küçük harfler, Duncan *post hoc* çoklu karşılaştırma testine göre, gruplar arasındaki istatistiksel olarak anlamlı olan farklılıkları, ifade etmektedir ( $p < 0.05$ ).

	Kontrol	BPF (20 mg/kg v.a.)	BPF (100 mg/kg v.a.)	BPF (500 mg/kg v.a.)
$\beta$ hücre indeksi (%)	75.67 $\pm$ 4.17 <sup>a</sup>	70.64 $\pm$ 4.60 <sup>ab</sup>	66.91 $\pm$ 5.69 <sup>bc</sup>	62.55 $\pm$ 6.80 <sup>c</sup>



### 3.3. BPF'nin glukoz, HbA1c, C-peptid ve insülin seviyeleri üzerindeki etkisi

Kontrol grubuna ve BPF uygulanan gruplara ait serum açlık glukoz, total kan HbA1c ve serum C-peptid ile insülin seviyeleri, Çizelge 3'de gösterilmiştir. Serum açlık glukoz, total kan HbA1c ve serum C-peptid ile insülin seviyelerinin, BPF uygulanan gruplarda kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir değişim göstermedikleri gözlemlendi ( $p > 0.05$ ).

Çizelge 3. Kontrol grubuna ve BPF uygulanan gruplara ait serum açlık glukoz, total kan HbA1c, serum C-peptid ve insülin seviyeleri. Veriler ortalama  $\pm$  standart sapma olarak sunulmuştur ( $n = 7$ ). Aynı sütun içerisinde yer alan değerler üzerindeki harf (a), Duncan *post hoc* çoklu karşılaştırma testine göre, gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılığın olmadığını ifade etmektedir ( $p > 0.05$ ).

Grup	Glukoz (mg/dL)	HbA1c (mg/dL)	C-peptid (pg/mL)	İnsülin (mIU/L)
Kontrol	198.20 $\pm$ 37.86 <sup>a</sup>	3.41 $\pm$ 0.35 <sup>a</sup>	2228.43 $\pm$ 691.58 <sup>a</sup>	1.55 $\pm$ 0.32 <sup>a</sup>
BPF (20 mg/kg v.a.)	198.66 $\pm$ 65.34 <sup>a</sup>	3.45 $\pm$ 0.24 <sup>a</sup>	2324.97 $\pm$ 592.09 <sup>a</sup>	1.49 $\pm$ 0.72 <sup>a</sup>
BPF (100 mg/kg v.a.)	193.57 $\pm$ 54.27 <sup>a</sup>	3.68 $\pm$ 0.20 <sup>a</sup>	2166.55 $\pm$ 595.80 <sup>a</sup>	0.98 $\pm$ 0.18 <sup>a</sup>
BPF (500 mg/kg v.a.)	164.77 $\pm$ 20.66 <sup>a</sup>	3.41 $\pm$ 0.33 <sup>a</sup>	2782.91 $\pm$ 708.17 <sup>a</sup>	1.50 $\pm$ 0.32 <sup>a</sup>

### 3.4. BPF'nin pankreas antioksidan savunma sistemi belirteçleri üzerindeki etkisi

BPF'nin, pankreasta antioksidan savunma sistem belirteçleri üzerinde oluşturduğu etkiler, Çizelge 4'te gösterilmiştir. SOD aktivitesinin, BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde yükseldiği ( $p < 0.05$ ) ancak BPF'nin 20 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan grupta değişmediği ( $p > 0.05$ ) gözlemlendi. CAT aktivitesinin, BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde azaldığı ( $p < 0.05$ ) ancak BPF'nin 20 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan grupta değişmediği ( $p > 0.05$ ) belirlendi. GPx aktivitesinin BPF uygulanan bütün gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde düştüğü tespit edildi ( $p < 0.05$ ). GST aktivitesinin, BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde yükseldiği ( $p < 0.05$ ) ancak BPF'nin 20 mg/kg v.a. dozuna maruz bırakılan grupta değişmediği ( $p > 0.05$ ) belirlendi.

Çizelge 4. BPF'ye maruz bırakılan sıçanların pankreas bezinde antioksidan savunma sistem belirteçlerindeki değişimler. Değerler, ortalama  $\pm$  standart sapma olarak sunulmuştur ( $n = 7$ ). Aynı sütun içerisinde yer alan değerler üzerindeki farklı harfler, Duncan *post hoc* çoklu karşılaştırma testine göre gruplar arasında, istatistiksel olarak anlamlı olan farklılıkları ifade etmektedir ( $p < 0.05$ ).

Belirteç	Kontrol	BPF		
		(20 mg/kg v.a.)	(100 mg/kg v.a.)	(500 mg/kg v.a.)
SOD (U / mg protein)	0.17 $\pm$ 0.018 <sup>c</sup>	0.15 $\pm$ 0.019 <sup>c</sup>	0.35 $\pm$ 0.049 <sup>b</sup>	0.39 $\pm$ 0.028 <sup>a</sup>
CAT ( $\mu$ mol/dk/g protein)	0.15 $\pm$ 0.022 <sup>a</sup>	0.17 $\pm$ 0.024 <sup>a</sup>	0.14 $\pm$ 0.035 <sup>ab</sup>	0.11 $\pm$ 0.030 <sup>b</sup>
GPx (U / g protein)	12.87 $\pm$ 2.36 <sup>a</sup>	12.16 $\pm$ 1.44 <sup>ab</sup>	8.83 $\pm$ 0.48 <sup>c</sup>	9.93 $\pm$ 3.23 <sup>bc</sup>
GST (nmol/dk/mg protein)	2.08 $\pm$ 0.31 <sup>a</sup>	2.03 $\pm$ 0.50 <sup>a</sup>	2.21 $\pm$ 0.25 <sup>ab</sup>	2.52 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>
GSH ( $\mu$ mol/mg protein)	29.23 $\pm$ 1.45 <sup>a</sup>	27.62 $\pm$ 2.16 <sup>a</sup>	23.77 $\pm$ 1.41 <sup>b</sup>	22.69 $\pm$ 3.93 <sup>b</sup>
MDA (nmol/mg protein)	2.02 $\pm$ 0.25 <sup>a</sup>	2.35 $\pm$ 0.72 <sup>a</sup>	1.73 $\pm$ 0.12 <sup>a</sup>	1.95 $\pm$ 0.44 <sup>a</sup>

GSH içeriğinin, BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde azaldığı ( $p < 0.05$ ) ancak BPF'nin 20 mg/kg v.a.

dozuna maruz bırakılan grupta değişmediği ( $p > 0.05$ ) gözlemlendi. MDA düzeyinin, BPF'ye maruz bırakılan grupların herhangi birisinde kontrol grubuna kıyasla, istatistiksel olarak anlamlı bir değişim göstermediği belirlendi ( $p > 0.05$ ).

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada BPF uygulanan gruplarda, bazı adacıkların küçüldüğü ve adacık hücrelerinde vakuolar dejenerasyonların meydana geldiği gözlemlendi. Diğer taraftan, BPF'nin bu çalışmada seçilen konsantrasyonların aynısına, 14 gün boyunca maruz bırakılan sıçanların pankreas, karaciğer, böbrek ve diğer dokularında herhangi bir histopatolojik değişimin meydana gelmediği bildirilmiştir (Higashihara ve ark., 2007). Bu çalışmada adacıklarda belirlenen histopatolojik değişimlerin sebebi, uygulama süresinin daha uzun olmasından kaynaklanabilir. Çalışmamızdaki gözlemler ile uyumlu olarak, BPA'nın 100 mg/kg/gün dozuna 14 gün boyunca maruz bırakılan sıçanların pankreas Langerhans adacıklarında, vakuolar dejenerasyon gösteren hücrelerin varlığı tespit edilmiştir (Yıldız ve ark., 2020). Benzer şekilde, BPA'ya 50 mg/kg v.a. konsantrasyonda günlük olarak maruz bırakılan sıçanların Langerhans adacık hücrelerinde, vakuolizasyon meydana geldiği, rapor edilmiştir (Mohamed ve Bastwrous, 2021). Buna karşılık, BPA'nın düşük konsantrasyonları (5, 50, ve 500 µg/kg/gün)'na oral olarak 8 hafta süre ile maruz bırakılan erkek sıçanların Langerhans adacıklarında ise herhangi bir histopatolojik değişimin meydana gelmediği belirlenmiştir (Özaydın ve ark., 2018). Dolayısıyla çalışmalarda bildirilen farklı histolojik gözlemler, seçilen bisfenolün konsantrasyonundan ve uygulama süresinden kaynaklanmış olabilir.

Adacık çap ve alan ortalamalarının, çalışmada belirlenen histopatolojik gözlemler ile uyumlu olarak, BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarında anlamlı düşüşler gösterdiği belirlendi. Benzer şekilde, BPA'nın 100 mg/kg konsantrasyonuna intraperitoneal enjeksiyon ile maruz bırakılan dişi farelerin Langerhans adacıklarının boyutunda ve hücre miktarında azalmaların meydana geldiği ve BPA'nın, streptozotosinin adacıklarda oluşturduğu lezyonların şiddetini artırdığı ifade edilmiştir (Arroyo-Salgado ve ark., 2018).

Bu çalışmada, insülin pozitif  $\beta$  hücre indeks değerlerinin, BPF'nin 20, 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda, kontrol grubuna kıyasla, düştüğü belirlendi. BPA'nın düşük dozuna (50 µg/kg/gün) 35 hafta maruz bırakılan erkek sıçanlarda,  $\beta$  hücre kitlesinin yükseldiği belirlenmiştir (Ding ve ark., 2014). BPA'nın düşük konsantrasyonları (5, 50, ve 500 µg/kg/gün)'na maruz bırakılan erkek sıçanlarda, adacık alanında anlamlı değişimlerin meydana gelmemesine karşılık, en yüksek BPA konsantrasyonunda insülin immunreaktif  $\beta$  hücre yüzdesinin, anlamlı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir (Özaydın ve ark., 2018). BPA'nın düşük dozlarına (10 ve 100 µg/kg/gün) maruz bırakılan gebe farelerin erkek yavrularında, doğum gününde ve doğumdan 20 ile 30 gün sonra, Langerhans adacığı  $\beta$  hücre kitlesinde artışın meydana geldiği ve apoptozun azaldığı, gösterilmiştir ancak doğumdan 120 gün sonra yavrulardan alınan pankreas örneklerinde, Langerhans adacığı  $\beta$  hücre kitlesinin kontroller ile eşit düzeyde veya kontrollerden anlamlı derecede daha düşük seviyede olduğu bildirilmiştir (García-Arévalo ve ark., 2016). BPA'ya 10 ve 100 µg/kg/gün dozlarında uzun süre maruz bırakılan gebe farelerin, Langerhans adacıklarında  $\beta$  hücre kitlesinin doğumdan 7 ay sonra azaldığı,  $\beta$  hücre proliferasyonunun düştüğü ve  $\beta$  hücre apoptozunun yükseldiği bildirilmiştir (Alonso-Magdalena ve ark., 2006). Bir başka çalışmada, BPA'ya diyet ile 25 mg/kg konsantrasyonda maruz bırakılan gebe farelerin fötüslerinde, immunohistokimyasal olarak işaretlenen insulin ifadesinin değişmediği ancak glukagon ifadesinin arttığı belirlenmiştir (Whitehead ve ark., 2016). BPA'nın yüksek dozlarına (1 ve 100 mg/L) içme suyu ile uzun süre (7 – 12 hafta) maruz bırakılan obez olmayan farelerde insülit gelişiminin BPA tarafından hızlandırıldığı bildirilmiş, aynı zamanda BPA'nın, insülit gelişimden önce, adacıklardaki  $\beta$  hücre apoptozunu uyardığı belirlenmiştir (Bodin ve ark., 2013). Yıldız ve ark. (2020) ise, yüksek doz (100 mg/kg/gün) BPA'nın erişkin erkek sıçanlarda, adacık çapı, adacık alanı ve  $\beta$  hücre alanı üzerinde anlamlı farklılıklar meydana getirmediğini bildirmişlerdir. Yapılan bir *in vitro* çalışmada, sıçan insülinoma hücre (INS-1)'lerinin BPA'ya düşük konsantrasyonda ve kısa süreli olarak maruziyet sonrasında, hücre canlılığında anlamlı değişimlerin meydana gelmediği ancak BPA'nın doz artışı ile birlikte apoptozu uyararak hücre canlılığını azalttığı, aynı zamanda glukoz ile uyarılan insülin salınımını düşürdüğü ifade edilmiştir (Lin ve ark., 2013). Benzer şekilde BPA'ya, *in vitro*'da uzun süreliğine (72 saat) maruz bırakılan sıçan pankreatik  $\beta$ -hücreleri (INS-1E)'nde, hücre canlılığının ve insülin

sekresyonunun azaldığı bildirilmiştir (Weldingh ve ark., 2017). BPA'ya *in vitro*'da maruz bırakılan murin pankreatik adacıklarında, mitokondriyal membran potansiyelinin bozulduğu, reaktif oksijen türlerinde artışın meydana geldiği ve apoptozun arttığı bildirilmiştir. Ek olarak BPA'nın, *in vivo*'da, adacıkların hasara karşı verdiği yanıtı zayıflattığı ifade edilmiştir (Carchia ve ark., 2015). BPF'nin pankreatik  $\beta$  hücresi üzerindeki etkisine yönelik geçmişte yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır ve bu çalışmada ilk kez, BPF'nin pankreatik  $\beta$  hücre yüzdesi üzerinde anlamlı azalışlara neden olduğu gözlenmiştir. BPA ile yapılmış olan ve yukarıda sözü edilen çalışmalar göz önünde tutulduğunda BPA'nın, uygulama süresine, uygulama konsantrasyonuna ve deneysel dizayna bağlı olarak,  $\beta$  hücreleri üzerinde, artışlara ve azalışlara sebep olabilmektedir yahut herhangi bir değişime neden olmamaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmada BPF'nin  $\beta$  hücreleri üzerindeki azaltıcı etkisi uygulanan konsantrasyonların yüksek olmasına bağlı olarak meydana gelen toksik etkilerden kaynaklanabilir.

Bu çalışmada serum açlık glukoz, total kan HbA1c ve serum C-peptid ve insülin seviyelerinde, anlamlı değişimler gözlenmedi. Düşük doz BPA'nın fareden izole edilen Langerhans adacıklarında, ER  $\alpha$  aracılığı ile insülin içeriğini artırdığı belirlenmiştir (Alonso-Magdalena ve ark., 2008). 17- $\beta$  östradiol (E2) ve BPA'ya maruziyetin erişkin farelerde pankreatik  $\beta$  hücre insülin içeriğini, ER'ye bağımlı bir tarzda, artırdığı gözlenmiştir (Alonso-Magdalena ve ark., 2006). BPA'ya maruz bırakılan farelerde yemek sonrası hiperinsülinemi ve insülin direnci ile birlikte,  $\beta$  hücresi insülin içeriğinin arttığı, bildirilmiştir (Ropero ve ark., 2008). BPA'nın E2'yi taklit ederek veya E2'nin sahip olduğu aynı potansiyel ile insülin uyarım sinyali ürettiği,  $\beta$  hücre tükenmişliğine sebebiyet verdiği ve sonuçta insülin direncine yol açabileceği ifade edilmiştir (Nadal ve ark., 2009). Pankreatik  $\beta$  hücrelerinin E2 ve BPA'ya nanomolar konsantrasyonlarda (1-10 nM) maruz bırakılması sonucunda, potasyum kanallarının inhibe olduğu ve ER $\beta$ 'ya bağımlı bir mekanizma vasıtasıyla glukoz ile uyarılan insülin salınımının artırdığı, gözlenmiştir (Soriano ve ark., 2009 ve 2012). Öte yandan bu çalışmadaki bulgulara benzer olarak, BPA'nın düşük dozlarına maruz bırakılan sıçanlarda, pankreatik  $\beta$  hücre miktarındaki artışa rağmen, plazma glukoz ve insülin seviyelerinin değişmediği rapor edilmiştir (Özaydın ve ark., 2018). BPA'nın 20 mg/kg v.a konsantrasyonuna 28 gün boyunca maruz bırakılan erkek sıçanlarda, plazma insülin düzeyinin arttığı belirlenmiştir (Agustine ve ark., 2019). Başka bir çalışmada ise, BPA'nın 20 ve 200 mg/kg v.a./gün dozlarına maruz bırakılan erkek sıçanlarda plazma insülin düzeyinin arttığı ancak açlık kan glukoz düzeyinin değişmediği bildirilmiştir (Indumathi ve ark., 2013). Pankreatik  $\beta$  hücrelerinin BPF'ye kısa süreli maruziyeti sonrasında, potasyum iyon kanallarının inhibe olduğu ve insülin salınımının arttığı bildirilmiştir. Hücrelerin BPF'ye uzun süreli maruziyetinde ise mekanizmaların daha kompleks olduğu ve artan insülin salınımının voltaj-kapılı kalsiyum, sodyum ve potasyum kanallarının düzenlenmesi ile ilgili olabileceği, ifade edilmiştir (Marroqui ve ark., 2021). Bu çalışmada, BPF'ye maruziyet sonrasında pankreatik  $\beta$  hücre yüzdesinde bir azalma olmasına rağmen, plazma insülin düzeyinde anlamlı değişimlerin meydana gelmediği gözlemlendi. Bu durum BPF'nin BPA'ya benzer şekilde,  $\beta$  hücre insülin salınımını artırmış olmasından kaynaklanabilir. Bununla birlikte, BPF'nin plazma insülin seviyesi ve glukoz homeostazisi üzerindeki etkilerinin aydınlatılması için daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Pankreas SOD aktivitesinin BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. konsantrasyonlarında anlamlı artışlar gösterdiği gözlemlendi. SOD, süperoksit anyon radikallerinin, hidrojen peroksit ve suya dönüştürülmesinde rol oynar ve antioksidan savunmanın ilk basamağını oluşturur. SOD aktivitesindeki artışlar, süperoksit anyon radikallerinin seviyesindeki artışlardan dolayı meydana gelmiş olabilir. Benzer olarak, BPA'ya maruz bırakılan fare karaciğerinde SOD aktivitesinin yükseldiği bildirilmiştir (Kabuto ve ark., 2003). Yapılan bazı *in vitro* çalışmalarda, bu çalışmada olduğu gibi BPA ve BPF'ye maruz bırakılan hepatositlerde SOD aktivitesinin arttığı belirlenmiştir (Kaya ve Kaptaner, 2016; Aykut ve Kaptaner, 2021). CAT aktivitesinin BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. konsantrasyonlarında anlamlı azalışlar gösterdiği belirlendi. CAT, SOD aktivitesi sonucunda meydana gelen ve bir hidroksil radikal öncüsü olan hidrojen peroksinin, indirgenmesini gerçekleştirir. Bu çalışmaya benzer olarak, Maćczak ve ark. (2017), BPF'ye *in vitro*'da maruz bırakılan insan eritrositlerinde CAT aktivitesinde düşüşler olduğunu belirlemişlerdir. Ullah ve ark. (2019) ise, BPF'ye içme suyu ile maruz bırakılan sıçanların testis dokusunda CAT aktivitesinin azaldığını ifade etmişlerdir. CAT aktivitesinde meydana gelen azalmalar, BPA'ya maruz bırakılan sıçanların kan plazmasında da gözlenmiştir (Özaydın ve ark., 2018). Antioksidan enzimler, oksidan moleküllerin aşırı artışından dolayı inhibe olabilir veya enzimin kendi

substratı, bir oksidan olarak davranabilir. Dolayısıyla düşük CAT aktivitesi, süperoksit radikallerinin üretimi sonucunda hızlanan SOD aktivitesi sonucunda meydana gelen hidrojen peroksitin aşırı bir şekilde artmasından, kaynaklanabilir (Pigeolet ve ark., 1990; Modesto ve Martinez, 2010; Aboul Ezz ve ark., 2015). Bu çalışmadaki bulgular ile uyumlu olarak Kabuto ve ark. (2003), BPA'ya maruz bırakılan sıçanların karaciğerinde, SOD aktivitesindeki artışlar ile birlikte, CAT aktivitesinin düştüğünü rapor etmişlerdir.

GSH, antioksidan savunmanın ikinci basamağında yer alan ve yapısında sistein, g-glutamin ve glisin içeren bir tripeptittir. Bu molekül zenobiyotiklere direkt olarak bağlanarak, onların detoksifiye ve metabolize edilmelerini gerçekleştirir. GSH'ın seviyesindeki artış ve azalışlar oksidatif stresin bir göstergesidir (Meister ve Anderson, 1983). Bu çalışmada pankreas GSH düzeyinin, BPF maruziyetinden sonra azaldığı ve bu azalmaların BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. konsantrasyonlarında istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlendi. Bu bulgulara paralel olarak, *in vitro*'da yapılan çalışmalar, BPF'ye maruz bırakılan hücrelerde GSH seviyesinin anlamlı olarak azaldığını bildirmişlerdir (Maćczak ve ark. 2017; Aykut & Kaptaner, 2021). GSH seviyesindeki azalma, BPA'ya maruz bırakılan sıçanların farklı dokularında da belirlenmiştir (Kabuto ve ark., 2003; Aydoğan ve ark., 2008; Korkmaz ve ark., 2010; Özaydın ve ark., 2018). GSH, zenobiyotiklerin zararlı etkilerinin ortadan kaldırılması sırasında GST tarafından kullanılan, bir konjugasyon molekülüdür. Dolayısıyla artan GST aktivitesi, GSH havuzunda düşüşe neden olabilir (Minghong ve ark., 2011). BPA'nın sıçan karaciğerinde, glutatyon redüktaz aktivitesini anlamlı bir şekilde düşürdüğü rapor edilmiştir (Bindhumol ve ark., 2003). Bu çalışmada glutatyon redüktaz aktivitesi ölçülmemiş olsa da, BPF'nin BPA'ya benzer olarak GSH sentezinde rol oynayan bu enzimin aktivitesini düşürmesi neticesinde, GSH seviyesi azalmış olabilir. Kısaca, GSH seviyesindeki azalmalar, detoksifikasyon işlevine bağlı olarak aşırı kullanımının ve sentezindeki bozulmanın bir sonucu olarak, meydana gelmiş olabilir.

Bu çalışmada GPx aktivitesinin, BPF uygulanan bütün gruplarda anlamlı azalışlar gösterdiği gözlemlendi. Benzer olarak, BPF'ye maruz bırakılan insan eritrositlerinde, GPx aktivitesinin düştüğü bildirilmiştir (Maćczak ve ark. 2017). Ayrıca, BPA'ya (50 mg/kg/gün) intraperitoneal olarak 5 gün boyunca maruz bırakılan sıçanların böbrek dokusunda, GPx aktivitesinin azaldığı rapor edilmiştir (Kabuto ve ark., 2003). Özaydın ve ark. (2018), BPA'ya 5, 50, ve 500 µg/kg v.a./gün konsantrasyonlarına 8 hafta süre ile maruz bıraktıkları sıçanların kan plazmasında, GPx seviyelerinde anlamlı düşüşlerin meydana geldiğini, bildirmişlerdir. Süpürücü bir antioksidan enzim olan GPx, GSH'ı kofatör olarak kullanır ve organik peroksitler ile lipid peroksitlerin indirgenmesini gerçekleştirir. Bununla birlikte GPx aktivitesi, GSH düzeyi ile yakından ilişkilidir ve GSH düzeyindeki azalmalar, enzimin aktivitesinin azalmasına neden olabilir (Łukaszewicz-Hussain, 2003). Dolayısıyla, GSH'ın GPx tarafından kullanılabilirliğinin BPF maruziyeti sonucunda azalması, enzimin aktivitesinde düşüşlerin meydana gelmesine yol açmış olabilir. Bu çalışma ile uyumlu olarak BPA'ya maruz bırakılan sıçanların karaciğerinde de, GSH düzeyindeki azalmalar ile birlikte GPx aktivitesinin de düştüğü, rapor edilmiştir (Hassan ve ark., 2012; Abdel-Wahab ve ark., 2014).

GST, reaktif oksijen türlerine ve zenobiyotiklere karşı hücrel korunmada kritik rol oynayan, bir faz-II detoksifiye edici enzimdir. Bu enzim endojen ve eksojen elektrofilik maddelere, GSH'ın konjuge edilmesini gerçekleştirir (Li, 2009). Çalışmamızda, GST aktivitesinin, BPF'nin 100 ve 500 mg/kg v.a. dozlarına maruz bırakılan gruplarda anlamlı bir şekilde yükseldiği belirlendi. BPF'nin sıçanlarda GST aktivitesi üzerindeki etkisine ilişkin herhangi bir çalışmaya rastlanılamamıştır ancak bu çalışmaya benzer olarak, BPA'nın 25 mg/kg konsantrasyonuna 6 hafta boyunca maruz bırakılan sıçanların kalp dokusunda GST aktivitesinde artış meydana geldiği bildirilmiştir (Aboul Ezz ve ark., 2015). Yükselen GST aktivitesi, BPF'nin metabolize edilmesi sonucunda meydana gelen serbest radikal artışından kaynaklanabilir (Minghong ve ark., 2011; Kaya ve Kaptaner, 2016; Aykut ve Kaptaner, 2021).

MDA, lipid peroksidasyonunun temel ürünüdür ve oksidatif hasarın önemli bir göstergesidir (Ayala ve ark., 2014). Yapılan *in vitro* çalışmalarda, BPF'nin hücrelerde MDA içeriğini artırdığı belirlenmiştir (Maćczak ve ark. 2017; Aykut ve Kaptaner 2021). BPF'ye maruz bırakılan sıçanların testis dokusunda ise lipid peroksidasyon düzeyinin arttığı bildirilmiştir. BPA'ya maruz bırakılan sıçanların, farklı dokularında da lipid peroksidasyon seviyesinin yükseldiği gözlenmiştir (Bindhumol ve ark., 2003; Aydoğan ve ark., 2008; Korkmaz ve ark., 2010; Hassan ve ark., 2012; Abdel-Wahab ve ark., 2014). Ancak bu çalışmada, pankreas MDA içeriğinde anlamlı değişimlerin meydana gelmediği belirlendi. Benzer olarak Kabuto ve ark. (2003), BPA'nın 25 ve 50 mg/kg konsantrasyonlarına

intraperitoneal olarak maruz bırakılan farelerin karaciğer, böbrek, beyin ve testis dokularında, reaktif oksijen türlerinde anlamlı artışlar gözlenmesine rağmen, MDA düzeylerinin değişmediğini bildirmişlerdir. Pankreas MDA düzeylerinin BPF'ye maruziyet sonrasında değişimler göstermemesi, uygulama süresinin kısa olmasından kaynaklanabilir.

Sonuç olarak BPF'nin sıçan pankreatik Langerhans adacıklarında hafif histolojik değişimlere sebep olmasına rağmen, adacık çap ortalamaları ile alan ortalamalarında ve  $\beta$  hücre yüzdesinde anlamlı azalmalara yol açtığı belirlendi. Aynı zamanda BPF'nin pankreasta antioksidan savunma sistemi belirteçlerinde değişimlere yol açtığı gözlemlendi. Bu da BPF'nin pankreas antioksidan dengesini bozabildiğini ve dokuda oksidatif stresi tetikleyebileceğini göstermektedir. Öte yandan, glukoz homeostazisinde önemli belirteçler olan, açlık kan glukoz, total HbA1c, C-peptid ve insülin düzeylerinin, BPF maruziyeti sonrasında anlamlı değişimler göstermediği belirlendi. Böyle bir etkinin altında yatan sebeplerin aydınlatılması için daha detaylı ve uzun süreli çalışmaların yapılması gerekmektedir. Elde edilen sonuçlar BPF'nin, BPA'nın yerine güvenilir bir alternatif olarak, kullanımına dikkatle yaklaşılması gerektiğini göstermektedir.

## Teşekkür

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Van YYÜ BAPB) tarafından, "FYL-2021-9360" numaralı proje olarak desteklenmiştir. Van YYÜ BAPB'na, sağladığı maddi destekten dolayı, teşekkür ederiz.

## Kaynakça

- Abdel-Wahab, W. M. (2014). Thymoquinone attenuates toxicity and oxidative stress induced by bisphenol A in liver of male rats. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 17(11), 1152-1160. doi: 10.3923/pjbs.2014.1152.1160
- Aboul Ezz, H. S., Khadrawy, Y. A., & Mourad, I. M. (2015). The effect of bisphenol A on some oxidative stress parameters and acetylcholinesterase activity in the heart of male albino rats. *Cytotechnology*, 6 (1), 145-155. doi: 10.1007/s10616-013-9672-1
- Aebi, H. (1974). Catalase. In H. U. Bergemeyer (Ed.), *Methods of Enzymatic Analysis* (pp. 673–684). Academic Press.
- Agustine, F. N., Prasetyarini, S., & Hamzah, Z. (2019). Effect of BPA (Bisphenol A) on blood serum insulin levels in adult male wistar ras. *Stomatognatic-Jurnal Kedokteran Gigi*, 16 (1), 28-32.
- Ahn, C., Kang, H. S., Lee, J. H., Hong, E. J., Jung, E. M., Yoo, Y. M., & Jeung, E. B. (2018). Bisphenol A and octylphenol exacerbate type 1 diabetes mellitus by disrupting calcium homeostasis in mouse pancreas. *Toxicology Letters*, 295, 162-172. doi: 10.1016/j.toxlet.2018.06.1071
- Alonso-Magdalena, P., Morimoto, S., Ripoll, C., Fuentes, E., & Nadal, A. (2006). The estrogenic effect of bisphenol A disrupts pancreatic  $\beta$ -cell function in vivo and induces insulin resistance. *Environmental Health Perspectives*, 114(1), 106-112. doi: 10.1289/ehp.8451
- Alonso-Magdalena, P., Ropero, A. B., Carrera, M. P., Cederroth, C. R., Baquie, M., Gauthier, B. R., Nef, S., Stefani, E., & Nadal, A. (2008). Pancreatic insulin content regulation by the estrogen receptor ER $\alpha$ . *PLoS One*, 3(4), e2069. doi: 10.1371/journal.pone.0002069
- Andújar, N., Gálvez-Ontiveros, Y., Zafra-Gómez, A., Rodrigo, L., Álvarez-Cubero, M. J., Aguilera, M., Monteagudo, C., & Rivas, A. (2019). Bisphenol A analogues in food and their hormonal and obesogenic effects: a review. *Nutrients*, 11(9), 2136. doi: 10.3390/nu11092136
- Arroyo-Salgado, B., Garcia-Espiñeira, M., & Olivero-Verbel, J. (2018). Effects of bisphenol A on streptozotocin treated female mice. *Indian Journal of Experimental Biology*, 56(6), 419-429.
- Ayala, A., Muñoz, M. F., & Argüelles, S. (2014). Lipid peroxidation: production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. *Oxidative Medicine & Cellular Longevity*, 2014: 360438. doi: 10.1155/2014/360438
- Aydoğan, M., Korkmaz, A., Barlas, N., & Kolankaya, D. (2008). The effect of vitamin C on bisphenol A, nonylphenol and octylphenol induced brain damages of male rats. *Toxicology*, 249(1), 35-39. doi: 10.1016/j.tox.2008.04.002

- Aykut, H., & Kaptaner, B. (2021). In vitro effects of bisphenol F on antioxidant system indicators in the isolated hepatocytes of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Molecular Biology Reports*, 48(3), 2591-2599. doi: 10.1007/s11033-021-06310-3
- Beutler, E. (1984). Red cell metabolism. In E. Beutler (Eds), *A Manual of Biochemical Methods*. 3rd, ed. (pp. 105–106). Orlando, FL: Grune & Startton.
- Bindhumol, V., Chitra, K. C., & Mathur, P. P. (2003). Bisphenol A induces reactive oxygen species generation in the liver of male rats. *Toxicology*, 188(2-3), 117-124. doi: 10.1016/s0300-483x(03)00056-8
- Bodin, J., Bølling, A. K., Samuelsen, M., Becher, R., Løvik, M., & Nygaard, U. C. (2013). Long-term bisphenol A exposure accelerates insulinitis development in diabetes-prone NOD mice. *Immunopharmacology & Immunotoxicology*, 35(3), 349-358. doi: 10.3109/08923973.2013.772195
- Bradford, M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72(1-2): 248-254. doi: 10.1006/abio.1976.9999
- Buege, J. A., & Aust, S. D. (1978). Microsomal lipid peroxidation. *Methods in Enzymology*, 52, 302-310. doi: 10.1016/s0076-6879(78)52032-6
- Carchia, E., Porreca, I., Almeida, P. J., D'angelo, F., Cuomo, D., Ceccarelli, M., Felice, M. De., Mallardo M., & Ambrosino, C. (2015). Evaluation of low doses BPA-induced perturbation of glycemia by toxicogenomics points to a primary role of pancreatic islets and to the mechanism of toxicity. *Cell death & Disease*, 6(10), e1959. doi: 10.1038/cddis.2015.319
- Chen, D., Kannan, K., Tan, H., Zheng, Z., Feng, Y. L., Wu, Y., & Widelka, M. (2016). Bisphenol analogues other than BPA: environmental occurrence, human exposure, and toxicity- a review. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5438-5453. doi: 10.1021/acs.est.5b05387
- Ding, S., Fan, Y., Zhao, N., Yang, H., Ye, X., He, D., Jin, X., Liu, J., Tian, C., Li, H., Xu, S., & Ying, C. (2014). High-fat diet aggravates glucose homeostasis disorder caused by chronic exposure to bisphenol A. *Journal of Endocrinology*, 221(1), 167–179. doi: 10.1530/JOE-13-0386
- Dra, L. A., Sellami, S., Rais, H., Aziz, F., Aghraz, A., Bekkouche, K., Markouk, M., & Larhsini, M., (2019). Antidiabetic potential of *Caralluma europaea* against alloxan-induced diabetes in mice. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(6), 1171-1178. doi: 10.1016/j.sjbs.2018.05.028
- García-Arévalo, M., Alonso-Magdalena, P., Servitja, J. M., Boronat-Belda, T., Merino, B., Villar-Pazos, S., Medina-Gómez, G., Novials, A., Quesada, I., & Nadal, A. (2016). Maternal exposure to bisphenol-A during pregnancy increases pancreatic  $\beta$ -cell growth during early life in male mice offspring. *Endocrinology*, 157(11), 4158-4171. doi: 10.1210/en.2016-1390
- Habig, W. H., Pabst, M. J., & Jakoby, W. B. (1974). Glutathione S-transferases. The first enzymatic step in mercapturic acid formation. *Journal of Biological Chemistry*, 249(22), 7130-7139. doi: 10.1016/S0021-9258(19)42083-8
- Hanalp, H. C., Kaptaner, B., & Doğan, A. (2021). Protective Effects of Lyophilized Ethanolic Extract of *Achillea arabica* Kotschy. On the Islet  $\beta$  Cells of Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. *KSU Journal of Agriculture & Nature* 24(4), 689-700. doi: 10.18016/ksutarimdog.vi.811253
- Hassan, Z. K., Elobeid, M. A., Virk, P., Omer, S. A., ElAmin, M., Daghestani, M. H., & AlOlayan, E. M. (2012). Bisphenol A induces hepatotoxicity through oxidative stress in rat model. *Oxidative Medicine & Cellular Longevity*, 2012, 194829. doi: 10.1155/2012/194829
- Higashihara, N., Shiraishi, K., Miyata, K., Oshima, Y., Minobe, Y., & Yamasaki, K. (2007). Subacute oral toxicity study of bisphenol F based on the draft protocol for the “Enhanced OECD Test Guideline no. 407”. *Archives of Toxicology*, 81(12), 825-832. doi: 10.1007/s00204-007-0223-4
- Hwang, S., Lim, J. E., Choi, Y., & Jee, S. H. (2018). Bisphenol A exposure and type 2 diabetes mellitus risk: a meta-analysis. *BMC Endocrine Disorders*, 18(1), 81. doi:10.1186/s12902-018-0310-y
- Indumathi, D., Jayashree, S., Selvaraj, J., Sathish, S., Mayilvanan, C., Akilavalli, N., & Balasubramanian, K. (2013). Effect of bisphenol-A on insulin signal transduction and glucose oxidation in skeletal muscle of adult male albino rat. *Human and Experimental Toxicology*, 32(9), 960-971. doi: 10.1177/0960327112470273

- İyigündoğdu, İ., Üstündağ, A., & Duydu, Y. (2020). Toxicological evaluation of bisphenol A and its analogues. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 17(4), 457-462. doi: 10.4274/tjps.galenos.2019.58219
- Kabuto, H., Hasuike, S., Minagawa, N., & Shishibori, T., (2003). Effects of bisphenol A on the metabolisms of active oxygen species in mouse tissues. *Environmental Research*, 93(1), 31-35. doi: 10.1016/s0013-9351(03)00062-8
- Kaya, Ö., & Kaptaner, B. (2016). Antioxidant defense system parameters in isolated fish hepatocytes exposed to bisphenol A - Effect of vitamin C. *Acta Biologica Hungarica*, 67(3), 225-235. doi: 10.1556/018.67.2016.3.1
- Korkmaz, A., Ahabab, M. A., Kolankaya, D., & Barlas, N. (2010). Influence of vitamin C on bisphenol A, nonylphenol and octylphenol induced oxidative damages in liver of male rats. *Food & Chemical Toxicology*, 48(10), 2865-2871. doi: 10.1016/j.fct.2010.07.019
- Li, X. (2009). Glutathione and glutathione-s-transferase in detoxification mechanisms. *General, Applied & Systems Toxicology*. doi: 10.1002/9780470744307.gat166
- Lin, Y., Sun, X., Qiu, L., Wei, J., Huang, Q., Fang, C., Ye, T., Kang, M., Shen, H., & Dong, S. (2013). Exposure to bisphenol A induces dysfunction of insulin secretion and apoptosis through the damage of mitochondria in rat insulinoma (INS-1) cells. *Cell Death & Disease*, 4(1), e460-e460. doi: 10.1038/cddis.2012.206
- Łukaszewicz-Hussain, A. (2003). The role of glutathione and glutathione-related enzymes in antioxidative process. *Medycyna Pracy*, 54(5), 473-479.
- Maćczak, A., Cyrkler, M., Bukowska, B., & Michałowicz, J. (2017). Bisphenol A, bisphenol S, bisphenol F and bisphenol AF induce different oxidative stress and damage in human red blood cells (*in vitro* study). *Toxicology in Vitro*, 41, 143-149. doi: 10.1016/j.tiv.2017.02.018
- Marroqui, L., Martinez-Pinna, J., Castellano-Muñoz, M., Dos Santos, R. S., Medina-Gali, R. M., Soriano, S., Quesada, I., Gustafsson, J. A., Encinar, J. A., & Nadal, A. (2021). Bisphenol-S and Bisphenol-F alter mouse pancreatic  $\beta$ -cell ion channel expression and activity and insulin release through an estrogen receptor ER $\beta$  mediated pathway. *Chemosphere*, 265, 129051. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129051
- Meister, A., & Anderson, M. E. (1983). Glutathione. *Annual Review of Biochemistry*, 52(1), 711-760. doi: 10.1146/annurev.bi.52.070183.003431
- Minghong, W., Hai, X., Ming, Y. & Gag, X. (2011) Effects of chronic bisphenol A exposure on hepatic antioxidant parameters in medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicological & Environmental Chemistry* 93(2), 270–278. doi: 10.1080/02772248.2010.530136
- Modesto, K. A., & Martinez, C. B. R. (2010). Roundup<sup>®</sup> causes oxidative stress in liver and inhibits acetylcholinesterase in muscle and brain of the fish *Prochilodus lineatus*. *Chemosphere*, 78, 294–299. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.10.047
- Mohamed, H. Z., & Bastwrous, A. E. (2021). A Histological study on the effects of bisphenol an administration on the liver, spleen and pancreas of adult male albino rats and the possible protective role of lycopene. *Egyptian Academic Journal of Biological Sciences, D. Histology & Histochemistry*, 13(1), 43-61. doi: 10.21608/eajbsd.2021.159174
- Mustieles, V., D'Cruz, S. C., Couderq, S., Rodríguez-Carrillo, A., Fini, J. B., Hofer, T., Steffensen, I. L., Dirven, H., Baroukig, R., Olea, N., Fernández, M. F., & David, A. (2020). Bisphenol A and its analogues: a comprehensive review to identify and prioritize effect biomarkers for human biomonitoring. *Environment International*, 144, 105811. doi: 10.1016/j.envint.2020.105811
- Nadal, A., Alonso-Magdalena, P., Soriano, S., Quesada, I., & Roperro, A. B. (2009). The pancreatic  $\beta$ -cell as a target of estrogens and xenoestrogens: implications for blood glucose homeostasis and diabetes. *Molecular & Cellular Endocrinology*, 304(1-2), 63-68. doi: 10.1016/j.mce.2009.02.016
- Özaydın, T., Öznurlu, Y., Sur, E., Çelik, I., Uluışık, D., & Dayan, M. O. (2018). Effects of bisphenol A on antioxidant system and lipid profile in rats. *Biotechnic & Histochemistry*, 93(4), 231-238. doi: 10.1080/10520295.2017.1420821
- Paglia, D. E., & Valentine, W. N. (1967). Studies on the quantitative and qualitative characterization of erythrocyte glutathione peroxidase. *Journal of Laboratory & Clinical Medicine*, 70(1), 158-169.

- Pal, S., Sarkar, K., Nath, P. P., Mondal, M., Khatun, A., & Paul, G. (2017). Bisphenol S impairs blood functions and induces cardiovascular risks in rats. *Toxicology Reports*, 4, 560-565. doi: 10.1016/j.toxrep.2017.10.006
- Pigeolet, E., Corbisier, P., Houbion, A., Lambert, D., Michiels, C., Raes, M., & Remacle, J. (1990). Glutathione peroxidase, superoxide dismutase, and catalase inactivation by peroxides and oxygen derived free radicals. *Mechanisms of Ageing & Development*, 51(3), 283-297. doi: 10.1016/0047-6374(90)90078-t
- Provisiero, D. P., Pivonello, C., Muscogiuri, G., Negri, M., De Angelis, C., Simeoli, C., Pivonello, R., & Colao, A. (2016). Influence of bisphenol A on type 2 diabetes mellitus. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 13(10), 989. doi: 10.3390/ijerph13100989
- Ropero, A. B., Alonso-Magdalena, P., Garcia-Garcia, E., Ripoll, C., Fuentes, E., & Nadal, A. (2008). Bisphenol-A disruption of the endocrine pancreas and blood glucose homeostasis. *International Journal of Andrology*, 31(2), 194-200. doi: 10.1111/j.1365-2605.2007.00832.x
- Silva, M. M. D., Xavier, L. L. F., Gonçalves, C. F. L., Santos-Silva, A. P., Paiva-Melo, F. D., De Freitas, M. L., Fortunato, R. S., Miranda-Alves, L., & Ferreira, A. C. F. (2018). Bisphenol A increases hydrogen peroxide generation by thyrocytes both in vivo and in vitro. *Endocrine Connections*, 7(11), 1196-1207. doi: 10.1530/EC-18-0348
- Soriano, S., Alonso-Magdalena, P., Garcia-Arevalo, M., Novials, A., Muhammed, S. J., Salehi, A., Gustafsson, J. A., Quesada, I., & Nadal, A. (2012). Rapid insulinotropic action of low doses of bisphenol-A on mouse and human islets of Langerhans: role of estrogen receptor  $\beta$ . *PLoS One*, 7, e31109. doi: 10.1371/journal.pone.0031109
- Soriano, S., Ropero, A. B., Alonso-Magdalena, P., Ripoll, C., Quesada, I., Gassner, B., Kuhn, M., Gustafsson, J. A., & Nadal, A. (2009). Rapid regulation of KATP channel activity by 17 $\beta$ -estradiol in pancreatic  $\beta$ -cells involves the estrogen receptor  $\beta$  and the atrial natriuretic peptide receptor. *Molecular Endocrinology*, 23(12), 1973-1982. doi: 10.1210/me.2009-0287
- Ullah, A., Pirzada, M., Afsar, T., Razak, S., Almajwal, A., & Jahan, S. (2019). Effect of bisphenol F, an analog of bisphenol A, on the reproductive functions of male rats. *Environmental Health & Preventive Medicine*, 24(1), 1-11. doi: 10.1186/s12199-019-0797-5
- Usman, A., Ikhlas, S., & Ahmad, M. (2019). Occurrence, toxicity and endocrine disrupting potential of Bisphenol-B and Bisphenol-F: A mini-review. *Toxicology Letters*, 312, 222-227. doi: 10.1016/j.toxlet.2019.05.018
- Weldingh, N. M., Jørgensen-Kaur, L., Becher, R., Holme, J. A., Bodin, J., Nygaard, U. C., & Bølling, A. K. (2017). Bisphenol A is more potent than phthalate metabolites in reducing pancreatic  $\beta$ -cell function. *BioMed Research International*, 2017, 4614379. doi: 10.1155/2017/4614379
- Whitehead, R., Guan, H., Arany, E., Cernea, M., & Yang, K. (2016). Prenatal exposure to bisphenol A alters mouse fetal pancreatic morphology and islet composition. *Hormone Molecular Biology & Clinical Investigation*, 25(3), 171-179. doi: 10.1515/hmbci-2015-0052
- Yıldız, M., Güleş, Ö., Sandıkçı, M., & Kum, Ş. (2020). Sıçanlarda bisfenol A'nın neden olduğu pankreatik değişimler üzerine koenzim Q10'un etkileri. *Harran Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 17(3), 335-341. doi: 10.35440/hutfd.688689





## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

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



Araştırma Makalesi

### Van Gölü'nde Sintine Suyu Kaynaklı Kirliliğin İncelenmesi#

Rasim AKMAN<sup>1</sup>, Ataman Altuğ ATICI\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Van Büyükşehir Belediyesi, Ulaşım Dairesi Başkanlığı, Kara ve Deniz Ulaşım Şube Müdürlüğü 5000, Van, Türkiye

<sup>2</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü, 65080, Van, Türkiye  
Rasim AKMAN, ORCID No: 0000-0001-6292-1022, Ataman Altuğ ATICI, ORCID No: 0000-0001-8700-8969

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

#### Makale Bilgileri

Geliş: 16.01.2022  
Kabul: 23.06.2022  
Online Ağustos 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1058474

#### Anahtar Kelimeler

Gemi,  
KOİ,  
Sintine suyu,  
Su kirliliği,  
Van Gölü,  
Yağ-gres

**Öz:** Van Gölü'nde faaliyet gösteren gemilerin sintine sularından kaynaklı su kirliliği araştırılmıştır. Gemilerin barındığı on ayrı istasyondaki göl suyunda multimetre ile yerinde ölçümler yapılırken, göl suyunda ve gemilerden alınan sintine sularında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve yağ-gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Göl sularında en düşük ve en yüksek KOİ değerleri sırasıyla 32 ve 240 mg/L, en düşük ve en yüksek yağ-gres değerleri sırasıyla 23 ve 146.5 mg/L olmuştur. Sintine su örneklerinde ise en düşük ve en yüksek KOİ değerleri sırasıyla 22 ve 5890 mg/L, en düşük ve en yüksek yağ-gres değerleri sırasıyla 11.3 ve 10000.0 mg/L bulunmuştur. İstasyonlarda göl suyunda yapılan ölçümlerde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre genel olarak su sıcaklığının I-II. sınıf, çözülmüş oksijenin I. sınıf, oksijen doyunluğunun I. sınıf ve göl suyunun sodalı özelliğinden dolayı pH'nın IV. sınıfta yer aldığı belirlenmiştir. İstasyon göl sularından alınan örneklerde ortalama KOİ ve yağ-gres değerleri ise IV. sınıfta bulunmuştur. Tüm teknelerdeki yağ-gres değerleri MARPOL 73/78'e göre sınır değer (15 mg/L) üstünde çıkmıştır. Çalışma sonucunda barınak olarak kullanılan bölgelerin, gemilerin bıraktığı sintine sularından olumsuz etkilendiği belirlenmiştir.

### Investigation of the Pollution from Bilge Water in Van Lake

#### Article Info

Received: 16.01.2022  
Accepted: 23.06.2022  
Online August 2022  
DOI: 10.53433/yyufbed.1058474

#### Keywords

Bilge water,  
COD,  
Oil-grease,  
Ship,  
Van Lake,  
Water pollution

**Abstract:** The water pollution caused by the bilge waters of the ships operating in Van Lake was investigated. While on-site measurements were made with a multimeter in the lake water in ten different stations that used as ship havens, chemical oxygen demand (COD) and oil-grease analyses were carried out in the lake water and bilge waters taken from the ships. In the sample waters taken from the lake, the lowest and highest COD values were 32 and 240 mg/L, respectively, and the lowest and highest oil-grease values were 23 and 146.5 mg/L, respectively. In the bilge waters, the lowest and highest COD values were 22 and 5890 mg/L, respectively, and the lowest and highest oil-grease values were 11.3 and 10000.0 mg/L, respectively. Generally, according to the Water Pollution Control Regulation, it was found that the water temperature was in the I-II. class, dissolved oxygen and oxygen saturation I. class in lake water, and pH in IV. class due to the alkaline lake water. However, the mean COD and oil-grease values in the samples of lake water are IV. class. The oil-grease values in all ships were above the limit value (15 mg/L) according to MARPOL 73/78. As a result of the study, it was determined that the areas used as a ship haven were adversely affected by the bilge waters left by the ships.

# Bu makale birinci yazarın yüksek lisans tezinden (Akman, 2022) yararlanılarak yazılmıştır.

## 1. Giriş

Sintine sularının deniz ve göl gibi su kaynaklarına bırakılması su kaynaklarındaki gemilerden kaynaklı sorunların başında yer almaktadır. Sintine suyunun kronik bir petrol kirliliği kaynağı olarak, dünya genelinde gemiler tarafından okyanuslara salınan yağlı suyun %20'sini oluşturduğu rapor edilmiştir (Tomaszewska ve ark., 2005). Gemilerden yapılan bu tür boşaltımların okyanusa salınan hidrokarbonun başlıca kaynağını oluşturduğu tahmin edilmektedir (Geyer, 1980).

Gemilerden su ortamına sintine suyunun boşaltılması, alıcı ortamdaki en büyük insan kaynaklı kirlilik girdisidir ve bu girdi miktarının kazara olan petrol sızıntılarından bile daha yüksek olduğu bildirilmektedir (NRC, 2003; Pavlakis ve ark., 2001; GESAMP, 2007; Etkin, 2009).

Sintine suyu, yağlı sıvılar ile birlikte metaller ve deterjanlar gibi diğer kirleticiler dahil çeşitli kaynaklardan gelen (makinelere bulunan motorlar ve borular gibi) çözücüler içeren karmaşık bir karışımdır (EPA, 2010). Sintine suyundaki yağ ve gres ise, heksan gibi belirli çözücüler tarafından ekstrakte edilebilen kimyasal bir bileşikten oluşmaktadır (EPA, 1999). Bu bileşikler polar olmayıp, doğada hidrofobiktir (Travis ve ark., 2008) ve genel olarak suda çözünmezler (Tatem ve ark., 1978; Wake, 2005). Yağ ve gres, anaerobik koşullar altında uzun zincirli yağ asitlerine (LCFA) ve gliserole hidrolize olur (Hanaki ve ark., 1981; Salminen ve ark., 2000). Bu atıklar ile birlikte gemideki tank veya ambar gibi bölümlerin yıkanması sonucunda ortaya çıkan yağ ve gresli sular da sintinelerde birirmektedir (Haşimoğlu, 2021).

Yağ ve gres ile kontamine olmuş atık sular, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı tarafından çevre için en zararlı ve tehlikeli atık sulardan biri olarak kabul edilmektedir (EPA, 2004). İşlem görmeyen veya zayıf işlem gören yağ ve gresli atık su, uygun olmayan şekilde boşaltıldığında o bölgedeki çevre için ciddi hava kirliliği riski oluşturmaktadır, ayrıca yüzey ve yeraltı sularına yağ ve gresli atık su bulaşabilmektedir (Shete & Shinkar, 2013; Ibrahim ve ark., 2017).

Su kaynaklarına yağ ve gresli atık su salınımının potansiyel etkileri arasında sucul ortamdaki canlılarda organ fonksiyonunda veya üremede bozukluk, sudaki besin zincirlerinde biyobirikim, akut ölüm, oksijen tükenmesi, hayvansal ve bitkisel canlıları fiziksel olarak kaplayarak oksijen alımını engelleme, canlıların yaşama ve üreme alanlarını yok etme ve ötrofikasyon sayılabilmektedir (Poulton ve ark., 2002; McLaughlin ve ark., 2014; Seveso ve ark., 2021). Canlılar üzerindeki öldürücü etkileri daha detaylı incelendiğinde balıkların solungaçlarındaki epitel yüzeyleri kaplayarak solunumu engelleme, kaldırma kuvveti kaybı nedeniyle su kuşlarının boğulmasına neden olma, bitki ve hayvan gelişimini inhibe eden ve insan için eşit derecede mutajenik ve kanserojen olan fenoller, petrol hidrokarbonlar ve poliaromatik hidrokarbonlar gibi toksik maddeler içermesi, ışık geçirgenliğini ve buna bağlı fotosentezi azaltması, hava ile su arasındaki oksijen transferini engellemesi yer almaktadır (Alade ve ark., 2011; Pintor ve ark., 2016). Ayrıca atık sudaki yağ ve gres, su arıtma tesislerinin, drenaj ve kanalizasyon hatlarının tıkanmasına, kanalizasyon hatlarını aşınmasına, kötü kokular oluşmasına neden olmakta, tutuşturucu özelliğinden dolayı alev alabilmekte ve bulaştığı su yüzeyinde, kıyı ve plajlarda çirkin görünüm sergilemektedir (Kiely, 1997; Xu & Zhu, 2004; Madaki & Seng, 2013; He ve ark., 2015).

Bu kirleticileri okyanus ve deniz ortamlarında önlemek için birçok düzenleme gerçekleştirilmiş olmakla beraber ilk olarak 1981 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde, 1983'ten sonra da tüm dünyada kabul edilen Denizlerin Gemilerden Kirlenmesini Önleme Uluslararası Sözleşmesi (MARPOL 73/78) günümüzde en geçerli olan sözleşmedir (Motoyoshi & Nishi, 2020). Ülkemizin de taraf olduğu bu sözleşmeye göre 15 mg/L'den daha az yağ ve gres bulunan suyun hiçbir sınırlama olmadan denize bırakılabileceği belirtilmiş olup, aynı sözleşmede kirliliği önleme, atıkları depolama ve nasıl bertaraf edileceğine dair sınırlamalar da ortaya konulmuştur (IMO, 2002). Bu sözleşme dışında ülkemizde yayımlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY, 2004)'nde yer alan Kıtaiçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri'nde yağ ve gres değerlerine göre su kalite sınıfları oluşturulmuştur.

Denizlerin en önemli sorunlarından olan yağ ve gres kirliliği iç sularda da kendini göstermeye başlamıştır. Bahse konu olan su kaynaklarından bir tanesi de ülkemizin en büyük gölü olan Van Gölü'dür. Gölde balıkçılık en önemli faaliyet olmakla beraber ulaşım, turizm ve su sporları da gerçekleştirilen diğer önemli faaliyetler arasındadır (Çetinkaya, 1993).

Van Gölü'nde özellikle ulaşımda kullanılan tren feribotları, gezi tekneleri, yatlar ve deniz otobüsleri gibi araçlar göl üzerinde yoğun araç trafiği oluşturmaktadır. İhtiyaca bağlı olarak gemi tonajlarının artmasıyla beraber kullanılan yağ ve yakıt miktarı arttığından, gölde kirliliğin artacağı

öngörülmektedir. Ayrıca her geçen gün Van Gölü'nde artan gemi sayısı, gemilerden kaynaklı kirliliği de beraberinde getirmektedir. Gemilerdeki personelin bilinçli olmaması da kirliliği farklı bir boyuta taşımaktadır (Küçük & Topçu, 2012).

Kapalı bir göl özelliğinde olan Van Gölü gemilerden kaynaklı ciddi bir kirlilik ile karşı karşıyadır. Bu çalışmada Van Gölü'ndeki kayıtlı gemiler tarafından göle bırakılan sintine sularının neden olduğu yağ ve gres kirliliğinin boyutları ve bu kirliliğin nedenlerinin belirlenmesi amaçlanmış ve gölde alınması gereken önlemlerin temelleri belirtilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

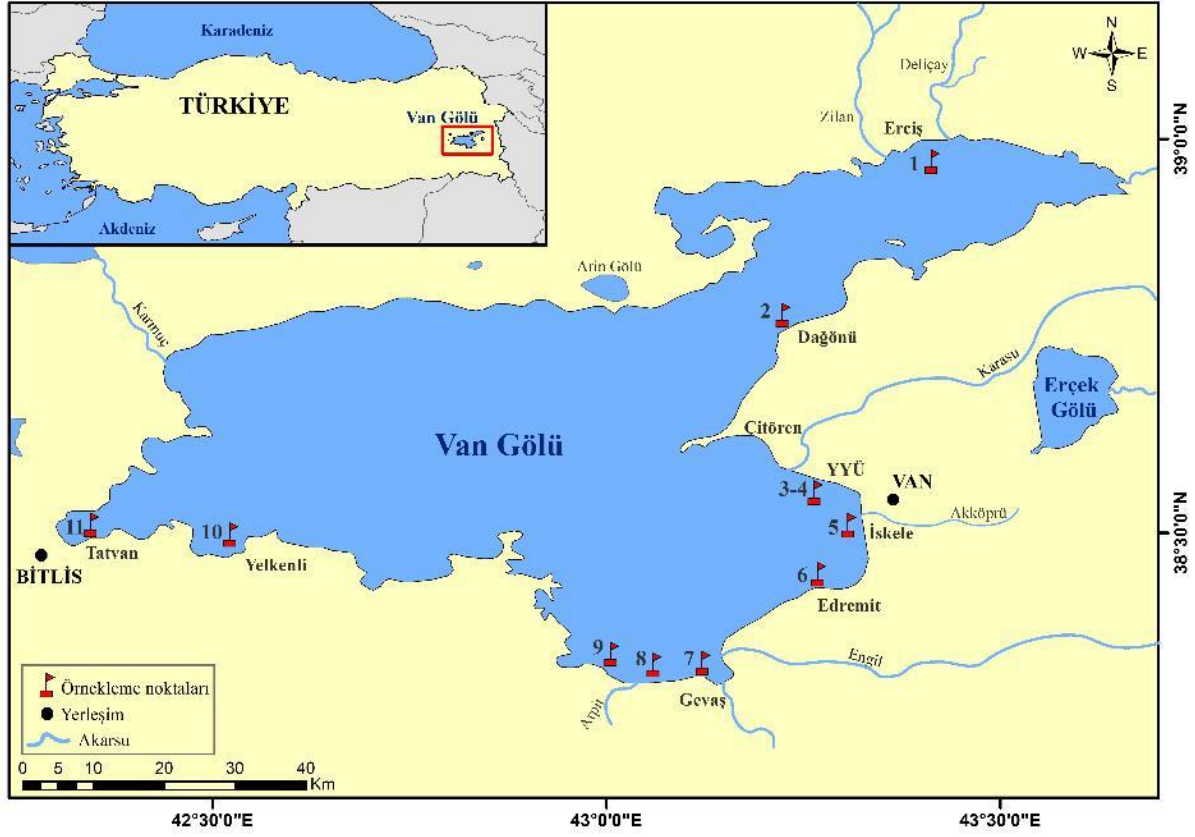
### 2.1. Çalışma alanının genel özellikleri

Van Gölü ülkemizin Doğu Anadolu Bölgesi sınırları içerisinde 1648 m rakımda olup, gölün su hacmi 576 km<sup>3</sup>, yüzey alanı 3522 km<sup>2</sup>, ortalama derinliği 171 m ve maksimum derinliği 450 m'dir. Gölün pH değeri 9.7-9.8 arasındadır. Van Gölü ayrıca %22'lik bir değer ile iç su kaynakları arasında tuzluluğu yüksek bir göldür. Sahip olduğu bu özellikler ile yer yüzünün en büyük soda gölü olması dışında, kapalı göller arasında dördüncü sıradadır (Kempe ve ark., 1991; Reimer ve ark., 2009). Gölde yaklaşık 103 fitoplankton ve 36 zooplankton türü ile Van Gölü Havzası'na endemik ticari balık türü olan İnci Kefali *Alburnus tarichi* (Güldenstädt, 1814) yaşamaktadır (Danulat & Selçuk, 1992). Ayrıca, Van Gölü içerisinde yer alan mikrobiyolitlerde Van Gölü Havzası'nın tatlı su kollarına endemik olan *Oxynoemacheilus ercisianus* (Erk'akan & Kuru, 1986) türünün yaşadığı bildirilmiştir (Akkuş ve ark., 2021).

### 2.2. Örnekleme noktaları ve özellikleri

Bu çalışma, Nisan 2020 ile Eylül 2020 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekleme noktalarının seçilmesinde balıkçılık başta olmak üzere turizm ve taşımacılık gibi çeşitli faaliyetlerin yoğun olduğu alanlar dikkate alınmıştır (Şekil 1).

Çalışmada Van Gölü'ndeki gemi barınakları olarak değerlendirilen Erciş (ERC) Balıkçı Barınağı (BB.), Dağönü (DAĞ) BB., Çitören (ÇTR) BB., Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi (YYÜ) iskelesi, Van limanı, Edremit (EDR) marina, Grand Deniz (GRD) iskelesi, Akdamar (AKR) iskelesi, Dereağzı (DER) BB., Yelkenli (YEL) BB. ve Tatvan (TAT) limanı örnekleme noktaları olarak belirlenmiştir. 10 adet örnekleme noktası ile birlikte gölde bulunan 42 adet geminin sintilerinden atık su örnekleri alınmıştır. Gemilerin isimlendirilmesinde buldukları istasyonlara göre kodlar kullanılmıştır.



Şekil 1. Van Gölü'nde örnekleme yapılan istasyonlar (1: ERC BB., 2: DAĞ BB., 3: ÇTR BB., 4: YYÜ iskelesi, 5: Van limanı, 6: EDR marina, 7: GRD iskelesi, 8: AKR iskelesi, 9: DER BB., 10: YEL BB., 11: Tatvan limanı).

### 2.3. Arazi ölçümleri ve su örneklerinin alınması

Çalışma süresince örnekleme noktalarında su sıcaklığı, pH, ÇO, OD, Eİ ve tuzluluk ölçümleri HACH HQ 40d marka multimetre cihazı ile ölçülmüştür. Su örnekleri, yağ-gres yoğunluğunun hafifliği nedeniyle liman, marina, balıkçı barınağında su yüzeyinin 5-10 cm altından ve gemilerin sintine bölümlerinden 1 litrelik koyu renkli su numune kaplarına tamamen dolana kadar alınmıştır. Numune alınan noktaların koordinatları GPS ile belirlenmiştir. Örnek sularının istasyonlarda aynı zamanda alınması çeşitli nedenlerden dolayı (gemi sahiplerinden izin alınması, çalışma sahasının ve istasyonlar arası mesafenin uzak olması, istasyonlarda gemilere aynı zamanda ulaşamamak gibi sorunlar) mümkün olmamıştır. Su örnekleri her istasyon ve gemi için belirtilen çalışma tarihleri arasında tek seferde ve iki tekerrürlü olacak şekilde genellikle sabah saatlerinde alınmıştır. Alınan su örnekleri Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve yağ-gres analizleri için laboratuvara götürülmüştür.

### 2.4. Su analizleri

Su örneklerinde KOİ analizi, HACH LT 200 Termoreaktör ve Dikromat (0 - 1000 mg/L O<sub>2</sub>) metodu ile HACH LCI 400 KOİ küvet testi kullanılarak yapılmıştır (HACH, 2010). KOİ küvet testleri, HACH LANGE DR 5000 UV/VIS marka spektrofotometre cihazı ile okunarak, mg/L şeklinde sonuç elde edilmiştir.

Yağ ve gres analizinde, Soxhlet metoduna göre EPA (1999) tarafından önerilen prensip uygulanmış ve Eşitlik 1'deki formüle göre mg/L şeklinde sonuç alınmıştır. Bu prensibe göre çözülebilen mineral sabunlar asitlerle hidrolize olurlar. Katı veya viskoz gres sıvı numuden süzülerek ayrılır. Yağ ve gres veya n-hekzan kullanılarak ekstrakte edilir. Çözücü uçurulduktan sonra bakiye 103 °C'de kurutulur. Bakiyenin ağırlığından yağ ve gres miktarı bulunur. Bu metot ampirik (deneysel) olup, benzer fiziksel karakterleri taşıyan grupların heksandaki çözünürlüğü esasına dayanır.

$$\text{Yağ-gres (mg/L)} = \frac{(A-B) \times 1000}{V} \quad (1)$$

Burada A, balonda son tartımda bulunan toplam yağ miktarını (mg) (balonun işlem sonrası darası); B, balonun ilk tartımını (mg) (dara ağırlığı); V, süzülen örnek hacmini (ml) ifade etmektedir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Yerinde yapılan incelemeler sonucunda, birçok balıkçı barınağında su yüzeyinde ince yağ tabakası oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 2). Balıkçılık faaliyeti yürüten teknelerde, sintine tankı bulunmadığı için makine şaft yatağında biriken yağlı suların göle bırakıldığı, yağ değişimleri sonucunda oluşan atık yağların bazı balıkçılar tarafından boş tenekelere aldıktan sonra bertaraf edildiği, bazı balıkçıların ise açıkta veya sazlık alanlarda göle bıraktıkları görülmüştür.



Şekil 2. (a) Akdamar iskelesi ve (b) Edremit marinada gözlenen yağ ve gres tabakası.

Diğer bir olumsuz konu ise Van Gölü'ndeki limanlarda, balıkçı barınaklarında, marinalarda ve iskelelerde atık kabul tesisinin (AKT) bulunmadığı görülmüştür. Sadece Bitlis'e bağlı Tatvan ilçesinde yer alan Tatvan Feribot Müdürlüğü'nde AKT mevcutken, çeşitli nedenlerden dolayı bu tesisin çalışır durumda olmadığı tespit edilmiştir. Subaşı (2010), İstanbul Haydarpaşa limanı ile Tekirdağ Martaş limanına ait AKT giriş ve çıkış sularında yaptığı çalışmada elde ettiği sonuçlara göre ATK'lerin önemli olduğunu vurgulamıştır. AKT sistemine alınan giriş atık sularına ait yüksek seviyedeki pH, KOİ, BOİ, AKM, yağ ve gres değerlerinin sisteme verildikten sonra düşürüldüğü ve bu şekilde çıkış suları oluşturularak deniz ortamına bırakıldığını bildirmiştir.

Çizelge 1. İstasyonlara ait göl suyunda yapılan ölçümler ile göl suyu KOİ ve yağ-gres sonuçları

İstasyonlar	Sıcaklık (°C)	ÇO (mg/L)	OD (%)	Eİ (mS/cm)	Tuzluluk (%)	pH	KOİ (mg/L)	Yağ-gres (mg/L)
Erciş BB.	10.1	10.54	118.0	18.0	15.3	9.58	45.0	28.5
Dağönü BB.	9.8	7.47	103.0	17.3	14.8	9.67	142.4	92.5
YYÜ iskele	11.7	6.21	69.7	17.8	14.5	9.69	240.0	146.5
Van limanı	21.5	9.32	116.1	24.7	16.2	9.68	64.0	44.0
Edremit marina	11.2	7.14	102.7	18.0	15.1	9.22	152.0	98.0
Grand Deniz iskele	23.9	10.28	116.7	18.2	14.3	9.45	48.0	33.0
Akdamar iskele	23.7	8.03	107.3	24.5	15.3	9.34	144.0	86.5
Dereağzı BB.	12.2	10.42	117.2	17.5	14.0	9.69	48.0	31.5
Yelkenli BB.	11.0	11.04	122.8	14.1	11.5	9.51	32.0	23.0
Tatvan limanı	21.0	8.17	115.9	24.1	15.4	9.60	72.0	48.0
Ortalama±SS.	15.6±6.1	8.86±1.68	108.9±15.3	19.4±3.7	14.6±1.3	9.54±0.16	98.7±67.6	63.2±40.7

İstasyonlarda göl suyunda yapılan ölçümler ile istasyon göl sularına ait KOİ ve yağ-gres sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Çalışma süresince elde edilen bulguların değerlendirilmesinde; su sıcaklığı, pH, ÇO, OD, Eİ, tuzluluk ölçümleri ile yağ-gres ve KOİ değerlerine göre su kalite sınıflarının

yer aldığı SKKY (2004) ve iç sulardaki sintine atık suyu ile ilgili fikir vermesi amacıyla denizlerde ve okyanuslarda kullanılan MARPOL 73/78 sözleşmesi temel alınmıştır.

SKKY (2004)'e göre istasyonlarda yerinde yapılan ölçümlerde genel olarak ortalama değerler açısından su sıcaklığı  $15.6 \pm 6.1$  °C ile I-II. sınıf arasında, ÇO  $8.86 \pm 1.68$  mg/L ile I. sınıf, OD %  $108.9 \pm 15.3$  ile I. sınıf ve göl suyunun sodalı özelliğinden dolayı pH  $9.54 \pm 0.16$  ile IV. sınıf su kalitesi olarak belirlenmiştir.

SKKY (2004)'e göre su sıcaklığı değerleri her istasyonun kendi değerleri açısından I-II. sınıf su kalitesi arasında olurken, en düşük sıcaklık  $9.8$  °C ile Dağönü BB.'de, en yüksek ise  $23.9$  °C ile Grand Deniz iskelesinde ölçülmüştür (Çizelge 1). Yüzeysel sularının sıcaklıklarının farklı değerlerde olması normal bir sonuçtur. Dolayısıyla, sıcaklık parametresi ile ilgili standart bir değer belirtmek uygun görülmemektedir. Ancak  $30$  °C'den yüksek sıcaklık,  $3$  °C'den fazla sıcaklık artışı ve bir saat içinde  $0.5$  °C'den fazla sıcaklık dalgalanması gibi bazı durumlarda su kalitesini bozan sıcaklık koşulları oluşabilmektedir (Göksu, 2003).

SKKY (2004)'e göre ÇO değerleri en düşük  $6.21$  mg/L ile Van YYÜ iskelede II. sınıf su kalitesi, en yüksek  $11.04$  mg/L ile Yelkenli BB.'de I. sınıf su kalitesinde olmuştur. OD en düşük %69.7 ile Van YYÜ iskelede, en yüksek %122.8 ile Yelkenli BB.'de belirlenmiştir. Düşük ÇO konsantrasyonları suyun kalitesinde bozulmalar olduğunu işaret etmekle beraber, sudaki canlı yaşamını sınırlayıcı etkiler gösterebilmektedir (Tebbutt, 1998; Karaman & Gökalp, 2010). Bu nedenle ÇO seviyesi suyun kalitesi hakkında bilgi verebilmektedir (Ünlü ve ark., 2008).

Elektriksel iletkenlik, suyun elektrik akımını iletme kapasitesi veya çözeltinin elektrik akımını geçirmeye karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır (Güler, 1997). Eİ sulardaki nitrat, fosfat, karbonat, sülfat ve klorür gibi çözünmüş katı maddelerden gelmektedir. Bunun dışında, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir ve mangan gibi elementler de Eİ etkilemektedir. Asıl Eİ oluşturan başlıca maddeler ise çözünmüş tuzlardır. Bu nedenle tuzluluk ile Eİ yakından ilişkilidir (Göksu, 2003). Eİ değeri, en düşük  $14.1$  mS/cm ile Yelkenli BB.'de, en yüksek  $24.1$  mS/cm ile Tatvan Feribot limanı,  $24.5$  mS/cm ile Akdamar iskelesi ve  $24.7$  mS/cm ile Van Feribot limanında ölçülmüş, ortalama Eİ ise  $19.4 \pm 3.7$  mS/cm olmuştur. Tuzluluk en düşük %11.5 ile Yelkenli BB.'de, en yüksek %16.2 ile Van Feribot limanında belirlenmiştir. Gölden alınan su numunelerinde ortalama tuzluluk % ise  $14.6 \pm 1.3$  olmuştur (Çizelge 1). Bu çalışmada elde edilen değerler Kempe ve ark. (1991) tarafından %22 olarak bildirilen tuzluluk değerinin altında belirlenmiştir. Başka bir çalışmada ise Van Gölü'nde 47 farklı noktaya ait yüzeysel sularında ortalama sıcaklık, pH ve Eİ değerleri sırasıyla  $23.5$  °C (en düşük-en yüksek:  $21.2$ - $26.8$  °C),  $9.10$  ( $8.07$ - $9.86$ ) ve  $29.33$  mS/cm ( $27.69$ - $31.52$  mS/cm) olarak belirlenmiş ve Van Gölü yüzeysel sularının SKKY (2004)'e göre III. ve IV. sınıf sular kategorisinde yer aldığı rapor edilmiştir (Aydın ve ark., 2017).

KOİ, güçlü oksitleyici ajanlar tarafından kirletici yükün oksidasyonu sırasında tüketilen oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır (Lee ve ark., 1999). KOİ de ÇO gibi genellikle su kaynaklarındaki kirlilik seviyesini belirlemede kullanılırken, kimyasal kirleticilerin tespitinde özellikle tercih edilen yaygın bir parametredir (Bourgeois ve ark., 2001). İstasyonlarda gölden alınan su örneklerinde ortalama KOİ ( $98.7 \pm 67.6$  mg/L) ve ortalama yağ-gres değerleri ( $63.2 \pm 40.7$  mg/L) SKKY (2004)'e göre IV. sınıf su kalite sınıfında yer almıştır. Aynı yönetmeliğe göre istasyonların KOİ ve yağ-gres değerleri de IV. sınıfta olmuştur. Göl sularındaki KOİ ve yağ-gres sonuçları SKKY (2004)'e göre değerlendirildiğinde, Yelkenli BB. en az kirli yer olurken, Van YYÜ İskelesi en kirli bölge çıkmıştır. Bu bölgeyi Edremit Marina, Akdamar İskelesi ve Dağönü BB. izlemiştir (Çizelge 1). KOİ ve yağ-gres değerlerinin bu istasyonlarda yüksek çıkmasında teknelerin sürekli bu alanda bulunmasının, tekne motorunun ilk çalışmasına bağlı egzoz borusundan yağlı suyu atmasının, su seviyesinin durumuna göre makine yatağında şamandıralı sintine pompasının otomatik devreye girmesinin, yakıt transferi esnasında oluşan kirliliklerin ve teknelerin genel bakımı sırasındaki faaliyetlerin etkili olduğu düşünülmektedir. Elde edilen KOİ ve yağ-gres sonuçları değerlendirildiğinde, yüksek KOİ ve yağ-gres sonuçlarının olduğu bölgelerde ÇO ve OD değerleri tam tersi düşük çıkmış ve bu bölgelerin su kalitesinde bozulma olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca yağ-gres gibi kimyasal kirleticiler sudaki KOİ düzeyini artırırken, ÇO konsantrasyon seviyesini düşürmektedir. Bu olumsuzlukların dışında, barınakların kısmen kapalı olmasına bağlı su sirkülasyonunun az olması ya da olmaması da yağ-grese bağlı kirlilikte etkili olmuştur. Demiray (2006) tarafından Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterlerine göre ham petrol ve petrol türevlerinin deniz sularında değerlendirilmesinde sınır değeri olan  $0.003$  mg/L geçmemesi gerektiği,

ayrıca denizlerde suyun, canlı topluluğunun ve dip kısımlarının ayrı ayrı ele alınması gerektiği belirtilmiştir.

Van Gölü Havzası içerisinde yapılan diğer çalışmalarda Aydın (2018), Erciş ilçesinden geçen ve Van Gölü'ne dökülen Çatakdişi Çayı'nda KOİ ortalama değerini 12.6 mg/L olarak bildirirken, bu çalışmada Erciş BB.'nda KOİ ortalama değeri 40 mg/L olarak belirlenmiştir (Çizelge 1). Aynı havza içerisinde Atıcı (2021) tarafından Van Gölü'ne dökülen diğer akarsularda yapılan çalışmalarda ortalama KOİ değerleri ise Kurubaş, Akköprü ve Morali Dereleri'nde sırasıyla 34.7, 21.6 ve 37.4 mg/L olarak bildirilmiştir. Morali deresindeki KOİ değeri sanayi bölgesi ile ilişkilendirilirken, Kurubaş ve Akköprü dereleri şehir merkezinden geçerken evsel atıklardan etkilenecek Van limanına yakın bir bölgeden Van Gölü'ne dökülmektedir. Bu çalışmada, Van Limanı'nda yapılan ölçümlerde KOİ ortalama değeri ise daha yüksek (64 mg/L) bulunmuştur (Çizelge 1). Atıcı ve ark. (2018) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, Van Gölü'ne dökülen Karasu Nehri'nde ortalama KOİ değeri 9.98 mg/L olarak bildirilmiştir. Karasu Nehri'nin göle döküldüğü bölgeye en yakın olan YYÜ İskele'de ise KOİ ortalama değeri 240 mg/L olarak oldukça yüksek bulunmuştur. Akarsularda yapılan çalışmalarda, KOİ değerlerinin elde edilmesinde genel olarak akarsulara bırakılan evsel deşarjlar etkili olurken, Van Gölü'ndeki istasyonlarda ise yüksek KOİ değerlerinin teknelerin sintine suyu deşarjlarından kaynaklandığı ortaya çıkmıştır.

Van Gölü Havzası dışında yapılan çalışmalarda Eljaiek-Urzola ve ark. (2019) tarafından Karayip Denizi'nin atıksu deşarjından etkilenebilecek bir bölgesi olan Cartagena de Indias şehri yakınlarındaki 13 örnekleme noktasından aldıkları deniz suyu örneklerinde yağ-gres değerlerinin 0 ile 3.8 mg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada ise Khozanah ve ark. (2021), Jakarta Körfezi'ndeki Ancol, Muara Gembong ve Pari Adaları'nda deniz sularında ortalama yağ-gres değerlerini sırasıyla 258.5, 114.5 ve 240.5 mg/L olarak belirlemiştir. Oktay ve Yenigün (2003), İstanbul Boğazı'nda Gotia tankerinin yapmış olduğu deniz kazasına yönelik çevresel etkiyi değerlendirmek için boğazdan 45 km boyunca 19 noktada su örnekleri almış ve yağ-gres değerlerini en yüksek 300 mg/L ile Ortaköy iskelesinde, en düşük 1.8 mg/L ile Kanlıca ve Göksu iskelelerinde tespit etmişlerdir.

Sintine sularının alındığı gemilerin özellikleri Çizelge 2'de yer almaktadır. Feribot dışındaki gemilerin uzunlukları 8.5 ve 26.82 m, ağırlıkları ise 3.5 ve 70 grt arasında değişim göstermiştir. Aynı gemilerde günlük çalışma süreleri 4 ile 10 saat arasında değişmiştir.

Çizelge 2. Numunelerin alındığı gemilere ait özellikler

Geminin bulunduğu istasyon	Örnek No	Motor gücü (hp)	Gemi boyu (m)	Geminin tonajı (grt)	Yıllık kullanılan yağ miktarı (L)	Kullanılan yağ-gres inceliği	Günlük ort. çalışma süresi (saat)
Erciş BB.	ERC1	130	14.4	8.05	16	20-50	5-6
	ERC2	160	14.8	8.91	16	15-40	6
	ERC3	105	14.0	7.90	36	20-50	7-8
Dağönü BB.	DAĞ1	14.0	12.5	9.47	36	20-50	7-8
	DAĞ2	10.5	12.0	10.36	32	15-40	7-8
	DAĞ3	19.5	12.9	-	-	15-40	7-8
	DAĞ4	10.5	12.2	10.75	36	20-50	7-8
	DAĞ5	10.5	11.8	8.46	36	15-20	7-10
	DAĞ6	13.5	13.0	-	45	20-50	7
Çitören BB.	ÇTR1	12.5	12.0	5.57	18	20-50	7
	ÇTR2	138	16.5	8.90	18	20-50	7-8
	ÇTR3	65	8.5	6.11	16	20-50	7-8
YYÜ iskele	YYÜ1	281 (Bhp)	12.4	15.37	-	-	-
Van limanı	VF1	1670	135.66	6921	7200	40	7
Edremit marina	EDR1	162	14	-	15	15-40	5
	EDR2	165	14.5	-	36	20-50	5-7
	EDR3	14	12	7.0	36	20-50	5
	EDR4	12.5	13.9	10.37	36	20-50	6
	EDR5	13.5	16.1	14.0	36	20-50	4-6
	EDR6	10.5	13.2	10.31	36	20-50	6-8
	EDR7	550x2bhp	15.80	30.34	80	15-40	4
	EDR8	600x2bhp	15.80	30.34	60	15-40	4
	EDR9	400x2	25.08	58.43	72	15-40	4
	EDR10	235	26.82	77	72	15-40	2
Grand Deniz iskele	GRD1	270	18	-	36	20-50	6
	GRD2	320	19	-	36	20-50	6
	GRD3	180	14	-	36	20-50	6
Akdamar iskele	AKR1	180	17	-	36	20-50	6
	AKR2	-	-	-	36	20-50	6
	AKR3	210	16.75	-	36	20-50	6
	AKR4	270	17	-	36	20-50	6
Dereağzı BB.	DER1	80	9.5	-	36	15-40	7
	DER2	12	14.8	-	36	15-40	7
	DER3	18.5	13	-	36	15-40	7-8
	DER4	80	12.3	8.37	36	15-40	7
	DER5	-	-	-	-	-	-
Yelkenli BB.	YEL1	160	15.4	4.0	18	20-50	8
	YEL2	105	13.6	3.5	18	20-50	8
	YEL3	96	12.5	10.69	18	20-50	8
	YEL4	105	11.9	3.55	18	20-50	8
	YEL5	140	11.5	7.76	18	20-50	8
Tatvan limanı	TAT1	1670 kw	135.66	6921	-	-	7



Genel olarak gemilerdeki sintine sularında ölçülebilen en düşük KOİ değeri 22 mg/L ile YEL5 kodlu gemi olurken, en yüksek KOİ değerleri 5850.0 mg/L ile AKR3 ve 5890.0 mg/L ile ÇTR1 kodlu gemilerde tespit edilmiştir (Çizelge 3). Aynı sularda en düşük yağ-gres değeri 11.3 mg/L ile YEL5, en yüksek yağ-gres değeri ise 10000.0 mg/L ile YYÜ1 ve EDR6 kodlu teknelerde belirlenmiştir (Çizelge 3). Van Gölü'nde sintine suları alınan gemilere ait en yüksek yağ-gres sonuçlara bakıldığında, bu seviyede yağ-gres içeren sintine suyunun göl ortamına bırakılması durumunda Van Gölü gibi kapalı bir göl olan iç su kaynaklarında önemli bir çevre sorunun ortaya çıkacağı kaçınılmazdır. Ayrıca Van Gölü Havzası'na endemik olan inci kefalinin en büyük popülasyon oluşturduğu su kaynağı Van Gölü olup, inci kefalisi Nisan ve Temmuz ayları arasında üremek amacıyla Van Gölü'nü besleyen akarsulara göç etmek için kıyılara yavaşmaktadır (Danulat & Kempe, 1992). Yıllık yaklaşık 10000 ton avcılık ile 14000 insanın geçim kaynağını oluşturan inci kefalisi iç su balık üretiminde de önemli bir paya sahiptir (TUIK, 2020). Böylesine önemli bir değere sahip inci kefalleri özellikle üreme döneminde su yüzeyine doğru hareket ederek sintine suyundan kaynaklı yağ-gres kirleticilerine daha fazla maruz kalabilmesi söz konusudur.

SSKY (2004)'e göre tüm gemilerdeki sintine sularına ait KOİ ve yağ-gres analiz sonuçları, IV. sınıf su kalite sınıfına girmiştir. MARPOL 73/78'e göre de aynı sulardaki yağ ve gres değerleri, sınır değer (15 mg/L) üstünde bulunmuştur (IMO, 2002). İstasyonlardaki en kirli sintine suyuna sahip gemiler ortalama  $4907.7 \pm 926.4$  mg/L KOİ ve ortalama  $3825.0 \pm 2602.6$  mg/L yağ-gres değeri Akdamar iskelesindeki gemiler olmuştur (Çizelge 3). Diğer en çok kirli sintine sularına sahip gemilerin barındığı istasyonlar ise Çitören BB. - YYÜ marina ve Grand Deniz iskelesi olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 3). Demiray (2006) ülkemizde motorin cinsi yakıtla çalışan gemilerin sintinelerinden alınan örnek sularında yaptığı çalışmada da yağ-gres değerlerin 15 mg/L'nin üstünde ve en kirletici sintine su atığının 75000.0 mg/L ile tanker II kodlu gemide olduğunu belirlenmiştir. Ayrıca Etkin (2009) tarafından her yıl 1.7 milyondan fazla geminin liman ziyareti sırasında kıyılarda 4.6 ila 28.6 milyon litre yağ-gresin sintine sularıyla deniz suyuna karıştığı bildirilmiştir. Diğer yandan üretilen sintine suyu miktarı geminin büyüklüğü ve gerçekleştirdiği operasyon ile doğru orantılıdır (Ganti & Wille, 2002). Örneğin, uçak gemisi filosunun rölantide çalışırken günde 3000 galon sintine suyu ürettiği, normal çalıştığı zamanlarda ise günlük en fazla 25000 galon olmak üzere bir yılda 4.9 milyon galon sintine suyu ürettiği rapor edilmiştir (UNDS, 2000). Bu miktar en küçük konteyner gemisinde bir günde  $0.25 \text{ m}^3$ , iken büyük bir konteyner gemisinde günlük  $2 \text{ m}^3$  hacme ulaşabilmekte ve bu miktarların yaklaşık %20'si denize bırakılmaktadır (McLaughlin ve ark., 2014). Dünya genelinde ise her yıl yaklaşık olarak toplam 137 milyon galon sintine suyu denizlere boşaltılmaktadır (NRC, 2003; Doğan-Sağlamtimur & Subaşı, 2018). Ülkemizde 2018 yılı verilerine göre ise denizlerde gemilerden kaynaklı atık su miktarları petrol ve petrol türevi atıklarda  $524031 \text{ m}^3$  iken, sintine suyunda ise  $27331 \text{ m}^3$  olmuştur (ÇŞİDB, 2019).

Çizelge 3. Gemilerden alınan sintine suyu örneklerindeki KOİ ve yağ-gres sonuçları

Gemilerin bulunduğu istasyonlar	Gemi No	KOİ (mg/L)	KOİ Ort.±SS. (mg/L)	Yağ-gres (mg/L)	Yağ-gres Ort.±SS. (mg/L)
Erciş BB.	ERC1	1212.0	575.9±570.7	621.5	294.8±288.5
	ERC2	114.0		58.5	
	ERC3	399.0		204.5	
Dağönü BB.	DAĞ1	314.0	464.3±359.4	161.0	238.1±180.7
	DAĞ2	866.0		444.0	
	DAĞ3	145.0		74.5	
	DAĞ4	217.0		111.5	
	DAĞ5	268.0		137.5	
	DAĞ6	975.0		500.0	
Çitören BB. - YYÜ marina	ÇTR1	5890.0	4518.5±1214.3	3021.0	4237.9±3752.4
	ÇTR2	3580.0		1836.0	
	ÇTR3	4085.0		2095.0	
	YYÜ1	***		10000.0	
VAN limanı	VF1	756.0	755.6±0.0	387.5	387.5±17.7
Edremit marina	EDR1	349.0	968.8±659.8	179.0	1447.1±2966.0
	EDR2	153.0		78.5	
	EDR3	1697		870.5	
	EDR4	825.0		423.0	
	EDR5	557.0		285.5	
	EDR6	***		10000.0	
	EDR7	1307.0		670.5	
	EDR8	793.0		406.5	
	EDR9	826.0		423.5	
	EDR10	2212.0		1134.3	
Grand Deniz iskele	GRD1	***	3900.0±0.0	6000.0	3333.3±2065.6
	GRD2	3900.0		2000.0	
	GRD3	3900.0		2000.0	
Akdamar iskele	AKR1	***	4907.7±926.4	7750.0	3825.0±2602.6
	AKR2	4875.0		2500.0	
	AKR3	5850.0		3000.0	
	AKR4	3998.0		2050.0	
Dereağzı BB.	DER1	429.0	541.1±375.1	220.0	1522.0±2639.4
	DER2	1037.0		532.0	
	DER3	***		6500.0	
	DER4	137.0		70.5	
	DER5	561.0		287.5	
Yelkenli BB.	YEL1	1002.0	757.9±607.8	514.0	1461.0±2278.5
	YEL2	565.0		289.5	
	YEL3	***		5750.0	
	YEL4	1443.0		740.0	
	YEL5	22.0		11.3	
Tatvan limanı	TAT1	***	***	6500.0	6500.0±707.1

\*\*\*: Çok yüksek değer, okunamadı.

#### 4. Sonuç

Yapılan gözlemler ve elde edilen bulgular neticesinde balıkçı barınaklarının su yüzeyinde ince bir yağ tabakası olduğu gözlemlenmiştir. Gemi yaşına ve geminin bakımsızlığına bağlı makine bölümünden yağ sızıntılarının olduğu, bu durumun da aynı bölgelerdeki gemilerde farklı yağ-gres sonuçlarının oluşmasında etkili olduğu belirlenmiştir. Gemilerin birçoğunda sintine tankı bulunmazken, makine şaft yatağında biriken yağlı suların ve gemilerde yağ değişimleri sonucunda oluşan atık yağların doğrudan göl ortamına karıştığı görülmüştür. Gemilerin barınak olarak kullandığı kıyı bölgelerde AKT veya sintine toplama tankları olmamasından dolayı gemilerde biriken yağlı sintine sularının göle bırakıldığı tespit edilmiştir.

Van Gölü'ndeki gemilerden kaynaklı söz konusu bu kirliliğin önüne geçilebilmesi için sintine tanklarına sahip olmayan gemilerin tonajlarına göre makine dairesinde sintine tankları yapılmalıdır. Gemilerde yağ değişiminde oluşan atık yağlar makine yatağına bırakılmamalı ve bu atıklar karaya çıkarılmalıdır. Makine dairesindeki otomatik sintine pompalarının atık su çıkışı sintine tankına bağlanmalıdır. Gemilerin barındıkları kıyı bölgelerine AKT veya sintine toplama tankları yapılmalı, biriken yağlı atıklar günlük veya haftalık olarak bu tesislere aktarılmalıdır. İl Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Müdürlüğü, İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Sahil Güvenlik Komutanlığı, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Tatvan Liman Başkanlığı ve ilgili belediyeler tarafından sintine suyu kaynaklı su kirliliğine yönelik Van Gölü'nde ortak yönetim planları oluşturulmalıdır. Sintine suyunun neden olduğu kirlilik hakkında gemi adamlarına yönelik bilinçlendirici çalışmalar düzenlenmelidir. Van Gölü'nde artma tehlikesi gösteren sintine sularına bağlı kirliliğinin önüne geçilmesi için erken önlemlerin alınması gölün korunması açısından gereklidir.

#### Teşekkür

Bu yayın Rasim AKMAN'ın Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tamamlanmış olan yüksek lisans tez çalışmasından hazırlanmış olup, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2020-8849 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Destekleyen kurum ve kuruluşlara teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

- Akkuş, M., Sarı, S., Ekmekçi, F. G., & Yoğurtçuoğlu, B. (2021). The discovery of a microbialite-associated freshwater fish in the world's largest saline soda lake, Lake Van (Turkey). *Zoosystematics And Evolution*, 97(1), 181-189. doi: 10.3897/zse.97.62120
- Alade, A. O., Jameel, A. T., Muyubi, S. A., Abdul, M., & Alam, Z. (2011). Removal of oil and grease as emerging pollutants of concern (epc) in wastewater stream. *IIUM Engineering Journal*, 12 (4), 161-169. doi: 10.31436/iiumej.v12i4.218
- Atıcı, A. A. (2021). Seasonal changes of some detergent components in surface water of rivers to the Van Lake, Turkey. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 103(1), 37-49. doi: 10.1080/02772248.2021.1882460
- Atıcı, A. A., Elp, M., & Sen, F. (2018). The effects of sand pits and sand extractions region on Karasu stream (Van) to water quality criteria. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(10), 6583-6590.
- Aydın, A. (2018). *Çatakđibi (Zortul) Çayı (Erciş-Van)'nın su kalite kriterleri üzerine bir araştırma*. (Yüksek lisans tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Aydın, H., Ögün, E., Aydın, F., Selçuk Zorer Ö., Atıcı, A. A., Gültekin, A., Özdemir, Ö. F., Bora, G., Pınaroğlu, B. P., Şen, F., Yıldız, N., Elp, M., & Solmaz, H. (2017, Ekim). *Van Gölü hidrojeokimyası ve su kirliliği değerlendirmesi*. Ulusal Çevre, Deniz ve Kıyı Kirliliği Sempozyumu (UCEDKKS), Bursa.
- Bourgeois, W., Burgess, J. E., & Stuetz, R. M. (2001). On-line monitoring of wastewater quality: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76(4), 337-348. doi: 10.1002/jctb.393
- Çetinkaya, O. (1993, Haziran). *Van Gölü Havzası su kaynakları ve balıkçılık potansiyeli*. Doğu Anadolu I. Su Ürünleri Sempozyumu, Erzurum.

- ÇŞİDB. (2019). Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. <https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/gemilerden-kaynaklanan-atik-miktarlari-i-85764> Erişim tarihi: 19.03.2022.
- Danulat, E., & Kempe, S. (1992). Nitrogenous waste excretion and accumulation of urea and ammonia in *Chalcalburnus tarichi* (Cyprinidae) endemic to Lake Van (Eastern Turkey). *Fish Physiology and Biochemistry*, 9, 377-386. doi: 10.1007/BF02274218.
- Danulat, E., & Selcuk, B. (1992). Life history and environmental conditions of the anadromous *Chalcalburnus tarichi* (Cyprinidae) in the highly alkaline Lake Van, Eastern Anatolia, Turkey. *Archiv für Hydrobiologie*, 126(1), 105-125. doi: 10.1127/archiv-hydrobiol/126/1992/105
- Demiray, N. (2006). *Sintine sularından kaynaklanabilecek deniz kirliliğinin değerlendirilmesi*. (Yüksek lisans tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Isparta, Türkiye.
- Doğan-Sağlantı, N., & Subaşı, E. (2018). Dünya ve Türkiye’de gemilerden kaynaklanan deniz kirliliği ve atık kabul tesisleri: genel perspektif, yönetim ve öneriler. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24 (3), 481-493. doi: 10.5505/pajes.2017.20270
- Eljaiek-Urzola, M., Romero-Sierra, N., Segre-Cabarcas, L., Valdelamar-Martínez, D., & Quiñones-Bolaños, É. (2019). Oil and grease as a water quality index parameter for the conservation of marine biota. *Water*, 11(4), 856. doi: 10.3390/w11040856
- EPA. (1999). Method 1664, Revision B: n-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry. Washington: Environmental Protection Agency. [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method\\_1664b\\_2010.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_1664b_2010.pdf) Erişim tarihi: 16.12.2021.
- EPA. (2004). Technical development document for the final effluent limitations guidelines and standards for the meat and poultry products point source category. Washington: Environmental Protection Agency. <https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/PB2004106743.xhtml> Erişim tarihi: 16.12.2021.
- EPA. (2010). Study of Discharges incidental to normal operation of commercial fishing vessels and other non-recreational vessels less than 79 feet. Washington: Environmental Protection Agency. [https://www3.epa.gov/npdes/pubs/vesselsreporttocongress\\_all\\_final.pdf](https://www3.epa.gov/npdes/pubs/vesselsreporttocongress_all_final.pdf) Erişim tarihi: 16.12.2021.
- Erk’akan F., & Kuru, M. (1986). A new Noemacheilinae loach subspecies from the Lake Van Basin, Turkey (Osteichthyes, Cobitidae). *Doğa Türk Biyoloji Dergisi*, 10(2), 160-162.
- Etkin, D. S. (2009). *Worldwide analysis of in-port vessel operational lubricant discharges and leakages*. The 33rd Arctic and Marine Oilspill Program, Ottawa.
- Ganti, S., & Wille, J. J. (2002). Biodispersion, an ultimate solution for treating bilge water. [http://sarvabioremed.com/wp-content/uploads/2018/09/MEETS-\\_Final-with-figures\\_.pdf](http://sarvabioremed.com/wp-content/uploads/2018/09/MEETS-_Final-with-figures_.pdf) Erişim tarihi: 18.03.2022.
- GESAMP. (2007). Estimates of oil entering the marine environment from sea-based activities. London: Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. <http://www.gesamp.org/publications/estimates-of-oil-entering-the-marine-environment-from-sea-based-activities> Erişim tarihi: 16.12.2021.
- Geyer, R. A. (1980). *Marine Environmental Pollution (Eos) Hydrocarbons*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Göksu, M. Z. L. (2003). *Su Kirliliği*. Adana, Türkiye: Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları.
- Güler, Ç. (1997). *Su Kalitesi Kitabı*, Ankara, Türkiye: Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi.
- HACH. (2010). DR 5000 Spektrofotometre çalışma prosedürleri. <http://www.hachlange.com>. Erişim tarihi: 14.12.2021.
- Hanaki, K., Matsuo, T., & Nagase, M. (1981). Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnology Bioengineering*, 23(7), 1591-1610. doi: 10.1002/bit.260230717
- Haşimoğlu, Z. (2021). *Deniz ticaret gemilerinde illegal sintine deşarjlarının modern tekniklerle tespit edilmesi üzerine bir çalışma*. (Yüksek lisans tezi), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye.

- He, X., Zhang, Q., Cooney, M. J., & Yan, T. (2015). Biodegradation of fat, oil and grease (FOG) deposits under various redox conditions relevant to sewer environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(14), 6059-6068. doi: 10.1007/s00253-015-6457-9
- Ibrahim, I., Hassan, M. A., Abd-Aziz, S., Shirai, Y., Andou, Y., Othman, M. R., Ali, A. A. M., & Zakaria, M. R. (2017). Reduction of residual pollutants from biologically treated palm oil mill effluent final discharge by steam activated bioadsorbent from oil palm biomass. *Journal of Cleaner Production*, 141, 122-127. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.09.066
- IMO. (2002). *Comprehensive Manual on Port Reception Facilities*. London, UK: International Maritime Organization.
- Karaman, S., & Gökalp, Z. (2010). Küresel ısınma ve iklim değişikliğinin su kaynakları üzerine etkileri. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 3(1), 59-66.
- Kempe, S., Kazmierczak, J., Landmann, G., Konuk, T., Reimer, A., & Lipp, A. (1991). Largest known microbialites discovered in Lake Van, Turkey. *Nature*, 349(6310), 605-608. doi: 10.1038/349605a0
- Khozanah, Yogaswara, D., & Wulandari, I. (2021). Oil and grease (og) content in seawater and sediment of the Jakarta Bay and its surrounding. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 789, 012015. doi: 10.1088/1755-1315/789/1/012015
- Kiely, G. (1997). *Environmental Engineering*. Oxford, UK: McGraw-Hill Education.
- Küçük, Y. K., & Topçu, A. (2012). Deniz taşımacılığında kaynaklanan kirlilik. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimi Dergisi*, 4 (2), 79-80. doi: 10.1501/Csaum\_0000000067
- Lee, K. H., Ishikawa, T., Sasaki, S., Arikawa, Y., & Karube, I. (1999). Chemical oxygen demand (cod) sensor using a stopped-Flow thin layer electrochemical cell. *Electroanalysis*, 11(16), 1172-1179. doi: 10.1002/(sici)1521-4109(199911)11:163.0.co;2-j
- Madaki, Y. S., & Seng, L. (2013). Pollution control: how feasible is zero discharge concepts in Malaysia palm oil mills. *American Journal of Engineering Research*, 2, 239-252.
- McLaughlin, C., Falatko, D., Danesi, R., & Albert, R. (2014). Characterizing shipboard bilgewater effluent before and after treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 5637-5652. doi: 10.1007/s11356-013-2443-x
- Motoyoshi, M., & Nishi, Y. (2020). Statistical Modeling of Bilge Water Discharge from Ships During Normal Operation. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(5), 320. doi: 10.3390/jmse8050320
- NRC. (2003). *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*. Washington, USA: National Research Council. <https://www.nap.edu/read/10388/chapter/1> Erişim tarihi: 10.01.2022.
- Oktay, E. N., & Yenigün, O. (2003). An oil spill in the bosphorus: The Gotia accident. <http://www.ce.boun.edu.tr/otay/SeaAccident/Otay&Yenigun%20C3%BCn2003.pdf> Erişim tarihi: 17.03.2022.
- Pavlaklis, P., Tarchi, D., & Sieber, A. J. (2001). On the monitoring of illicit vessel discharges, a reconnaissance study in the Mediterranean Sea. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC21936> Erişim tarihi: 16.12.2021.
- Pintor, A. M. A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., & Boaventura, R. A. R. (2016). Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 297, 229-255. doi: 10.1016/j.cej.2016.03.121
- Poulton, S. W., Krom, M. D., Rijn, J. V., & Raiswell, R. (2002). The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. *Water Research*, 36(4), 825-834. doi: 10.1016/s0043-1354(01)00314-1
- Reimer, A., Landmann, G., & Kempe, S. (2009). Lake Van, Eastern Anatolia, hydrochemistry and history. *Aqua Geochemistry*, 15, 195-222. doi: 10.1007/s10498-008-9049-9
- Salminen, E., Rintala, J., Lokshina, L. Y., & Vavilin, V. A. (2000). Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste. *Water Science & Technology*, 41(3), 33-41. doi: 10.2166/wst.2000.0053
- Seveso, D., Louis, Y. D., Montano, S., Galli, P., & Saliu, F. (2021). The Mauritius oil spill: what's next? *Pollutants*, 1(1), 18-28. doi: 10.3390/pollutants1010003
- Shete, B. S., & Shinkar, N. P. (2013). Dairy industry wastewater sources, characteristics, and its effects on environment. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 3(5), 1611-1615.

- SKKY. (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. <https://mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5> Erişim Tarihi: 22.12.2021.
- Subaşı, E. (2010). *Türkiye'deki liman atık kabul tesislerinin bazı kirlilik parametreleri bakımından değerlendirilmesi*. (Yüksek lisans tezi), Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, Türkiye.
- Tatem, H. E., Cox, B. A., & Anderson, J. W. (1978). The toxicity of oils and petroleum hydrocarbons to estuarine crustaceans. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 6(4), 365-373. doi: 10.1016/0302-3524(78)90128-7
- Tebbutt, T. H. Y. (1998). *Principles of Water Quality Control*. Oxford, UK: Butter-worth-Heinemann Elsevier.
- Tomaszewska, M., Orecki, A., & Karakulski, K. (2005). Treatment of bilgewater using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 185(1), 203-212. doi: 10.1016/j.desal.2005.03.078
- Travis, M. J., Weisbrod, N., & Gross, A. (2008). Accumulation of oil and grease in soils irrigated with greywater and their potential role in soil water repellency. *Science of the Total Environment*, 394(1), 68-74. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.01.004
- TUİK. (2020). Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=97&locale=tr> Erişim tarihi: 19.03.2022.
- UNDS. (2000). Uniform National Discharge Standards for Vessels of the Armed Forces. <https://www.epa.gov/vessels-marinas-and-ports/uniform-national-discharge-standards-unds-vessels-armed-forces> Erişim tarihi: 18.03.2022.
- Ünlü, A., Çoban, F., & Tunç, M. S. (2008). Hazar Gölü su kalitesinin fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler açısından incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakülte Dergisi*, 23(1), 119-127.
- Wake, H. (2005). Oil refineries: A review of their ecological impact on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62(1-2), 131-140. doi: 10.1016/j.ecss.2004.08.013
- Xu, X. H., & Zhu, X. F. (2004). Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere*, 56(10), 889-894. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.05.003

