



ISSN 2564-7377 (Online)



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

**KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ**

Cilt 13 Sayı 4

2023

Volume 13 Issue 4



K F B D

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

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Giresun University
Institute of Natural Sciences

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences

Cilt 13, Sayı 4, Aralık 2023
Volume 13, Issue 4, December 2023

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

Giresun Üniversitesi tarafından yılda dört kez (15 Mart, 15 Haziran, 15 Eylül ve 15 Aralık) yayın yapan dergimiz 2020 yılından itibaren Tübitak - Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı (TR Dizin) Dergi Listesinde taranmaktadır. Yayın hayatına 2010 yılında başlamıştır. Fen, Mühendislik, ve Teknoloji alanlarından gelen eserleri kabul etmektedir. Dergimizde yayınlanmak üzere gönderilen makaleler editör, yayın kurulu ve hakemler (Hakemlerin isimleri yazarlara bildirilmez) tarafından değerlendirilir. Dergimiz, Türkçe veya İngilizce dilinde yazılmış orjinal araştırma makalesi kabul etmektedir. Dergimize gönderilen çalışmaların benzerlik oranı %25'i geçmemelidir. Dergimize gönderilen makaleler için değerlendirme ücreti ve başvuru ücreti alınmamaktadır. Dergimiz, 2017 yılından itibaren sadece elektronik olarak yayın hayatına devam etmektedir

About The Journal

The Black Sea Journal of Sciences is an international peer reviewed journal published four times a year and indexed by national and international databases. The Black Sea Journal of Sciences started its publication life in 2010. Our journal accepts works from science, engineering and technology. Articles submitted for publications in our journal are evaluated by the editor, editorial board and referees (Blind peer review). Our journal accepts original research articles written in Turkish or English. The similarity rate of the studies submitted to our journal should not exceed 25%. There are no evaluation fees or application fees for articles sent to our journal. Starting in 2017, The Black Sea Journal of Sciences will be published electronically only.

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Yılmaz CAN

Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief

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

Yardımcı Editörler / Assistant Editors

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

Alan Editörleri / Field Editors

Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK
Prof. Dr. Bahadır KOZ
Prof. Dr. Seydahmet ÇAY
Doç. Dr. Mehmet Soner ENGİN
Doç. Dr. Onur Özdal MENGİ
Doç. Dr. Fulya AYDIN TEMEL
Doç. Dr. Selin KALKAN
Doç. Dr. Volkan BAŞER
Doç. Dr. Murat GÜL
Doç. Dr. Erdiç ŞAHİN
Doç. Dr. Tayfun ARSLAN
Doç. Dr. Eren KÖMÜRLÜ
Doç. Dr. Serdal KAYA
Doç. Dr. Yasemin HACIOĞLU
Doç. Dr. Selen AYAS
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ
Dr. Öğr. Üyesi Serdar SOYLU
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÇELİK
Dr. Öğr. Üyesi Selçuk ATASOY
Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ÇOLAK TOKA
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KILINÇ
Dr. Öğr. Üyesi Süleyman KÖSE

Mizanpaj Editörleri / Manuscript Editors

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

Yazışma Adresi / Correspondence Address

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

Dil Editörleri / Language Editors

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

İstatistik Editörleri / Statistical Editors

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

Editör Kurulu / Editorial Board

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

Danışma Kurulu / Advisory Board

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

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager

Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Grafik-Tasarım / Graphic-Design

Dr. Öğr. Üyesi Erkan GÜLER

Redaksiyon / Redaction

Dr. Öğr. Üyesi Fikret USLUCAN

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

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

İçindekiler/Contents

<u>Araştırma Makaleleri / Research Articles</u>	<u>Sayfa/Page</u>
Gamma Radiation Reflection Parameters of Ce and Selected Ce Compounds Ahmet TURŞUCU	1242-1250
Güneş Enerjisi Sistemlerinde Metasezgisel Algoritma Tabanlı Batarya Şarj Kontrolü Tasarımı Abdullah KARABAŞ Onur Ozdal MENGI Kenan YANMAZ	1251-1283
Dikgen Olmayan Çoklu Erişimde Aşağı Yönlü Kaynak Tahsisi Caner KÜÇÜKYILMAZ Gokce HACIOĞLU	1284-1306
Determination of Supplier Selection For 1-Phase Induction Motor Used in Hoods by Fuzzy TOPSIS Method Mehmet EKİCİ Hakan TEKBAŞ	1307-1321
Elektrikli Araçlar için DA Hızlı Şarj Cihazı Tasarımı ve Simülasyonu Erdal KILIÇ	1322-1337
Effects of Temperature on Process Efficiency and Oil Color in Hazelnut Oil Extraction with Screw Machine Birkut GÜLER Hasan KARAOSMANOĞLU	1338-1350
Büyük (Grand) Lorentz Uzaylarının Bazı Temel Özellikleri İlker ERYILMAZ Gökhan IŞIK	1351-1360
A Fuzzy Numerical Simulation-based Heuristic Method for Fully Fuzzy Systems of Linear Equations Hande GÜNAY AKDEMİR	1361-1376
Application of QMSA Method for Al 0.3 Ga 0.7 N/GaN HEMT Structure Ahmet BİLGİLİ Ömer AKPINAR Naki KAYA Mustafa ÖZTÜRK	1377-1385
Hava Kalitesi Parametreleri (PM10 ve SO2) Kullanılarak Hava Kirliliği Riskli Bölgelerin Zamana Bağlı Konumsal Analizi: Kocaeli İli Örneği Tuğba MEMİŞOĞLU BAYKAL	1386-1415
Morphometric Diversity for Rootstock Characteristics of Turkish Hazel (Corylus colurna L.) Populations in The Western Black Sea Region of Türkiye Ali İSLAM Sezgin AYAN Ali TURAN Muharrem YILMAZ Selim KARAGOL Salih ÇOLAK	1416-1426
Kanser Tedavisinde Mikrodalga Ablasyon İçin Optimum Parametrelerin Belirlenmesi Reyyan KAVAK YÜRÜK	1427-1450

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

Anatomical Features of Vegetative Organs of *Primula auriculata* Lam. (Primulaceae)

Öznur ERGEN AKÇİN Şükran ÖZTÜRK Gülcan ŞENEL

1451-1459

Kilis'te Sebze Olarak Tüketilen *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un Metanol Ekstraktının Antioksidan ve Antibakteriyal Aktiviteleri, Fenolik Bileşimi ile Aroma Bileşiklerinin Belirlenmesi

1460-1475

Filiz UÇAN TÜRKMEN Gülcan KOYUNCU Fatma Esen SARIGÜLLÜ ÖNALAN Ümit Haydar EROL

Investigating the Relationship Between Creep Rate, Thermal Conductivity and Enthalpy of Mixing in Some Magnesium Alloys

Yiğit TÜRE

1476-1489

Tekstil DeneY Laboratuvarlarında Metot Doğrulama (Verifikasyon) Çalışmalarının Analizi

Mehmet TİRİTOĞLU

1490-1509

The Effects of Different Malathion Concentrations on Algal Growth in Cultural Conditions

Elif SOYLU Bengü TEMİZEL

1510-1522

Molecular Docking and Reactive Sites Identification (Homo-Lumo, Mep) of Allicin and Diallyl Disulfide: Potential Anticancer Inhibitor

Sevtap ÇAĞLAR YAVUZ

1523-1539

Impacts of Tapered Wingtip on Lateral-Directional Stability Coefficients of a Morphing Fixed-wing UAV

Tuğrul OKTAY Yüksel ERASLAN

1540-1551

İki Farklı Vermikültürün Marul (*Lactuca sativa* L.) Bitkisinin Gelişimi Üzerindeki Etkisi

Tuğba ÖZBUCAK Selahattin ÖZBUCAK İrem ÖZBUCAK Alptekin ARISOY

1552-1569

Mycobacterium marinum Infection in European Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) in Brackish Water Conditions

Ezgi DİNÇTÜRK Tefik Tansel TANRIKUL

1570-1580

Exploring Microstructure and Bending Strength of Al₂O₃ Ceramics Doped with Sm₂O₃ Rare-Earth Oxide: Impact of Volume Ratios and Sintering Temperatures

Seda TAŞDEMİR Betül KAFKASLIOĞLU YILDIZ Elif IŞIK Yahya TÜR

1581-1594

Yeni Geliştirilmiş Tam Tahıl Çerezinin Kahvaltıya Alternatif Olma Potansiyelinin Araştırılması

Seher SERİN Betül BAY YILMAZ

1595-1603

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

Covid-19 Pandemisinde Trabzon İli Tıbbi Atık Verilerinin Değerlendirilmesi Seda FANDAKLI Büşra ATAR Fatih Mehmet ATEŞ	1604-1622
Şebeke Bağlantılı Güneş Enerji Santrali'nin Modellenmesi ve Simülasyon Analizi: Ağrı/Çukurçayır Köyü 999 kW Güneş Enerjisi Santrali Örneği Barış ÖZTÜRK Ömür AKYAZI Mertkan ŞAHİN Güler YILMAZ	1623-1647
Parçikan Bitümlü Şeylinin Termal Analiz Kinetiği ve Reaksiyon Mekanizması Yeliz TOPTAŞ Aydan AKSOĞAN KORKMAZ	1648-1660
Kolesterik Sıvı Kristal - Polimer Liflerinin Elektro-eğirme Yöntemi ile Üretilmesi ve İncelenmesi Mervenur KILIÇ Mustafa CAN Nejmettin AVCI Atilla Eren MAMUK	1661-1680
Mobil Cihazlar Kullanılarak Elde Edilen Eğri Taranmış Görüntülerin Düzeltilmesi Erdal GÜVENOĞLU	1681-1702
Tabakalı Medyan Sıralı Küme Örneklemesinde Doğrusal Olmayan Maliyet Fonksiyonu Kullanılarak Örnek Çapının Paylaştırılması Ayşe BOZKURT Sinem ŞAHİN TEKİN Yaprak ÖZDEMİR	1703-1728
Environmental Gamma Dose Measurement in Arin Lake (Bitlis) Şule KARATEPE ÇELİK Sultan ŞAHİN BAL	1729-1737
Enhancement of Convective Banana Drying: Effect of Ethanol Pretreatment on Drying Characteristics, Color Properties, Shrinkage Ratio and Comparison of Artificial Neural Network and Thin Layer Modeling Tolga Kağan TEPE	1738-1758
ISO 31000 Risk Yönetimi Çerçevesi ve ALARP İlkesi Kullanılarak Yeni Bir Gıda İşleme Tesisinin Risklerinin Değerlendirilmesi Betül KARA Minel CANBAZ Ezgi Sude DOĞHAN Ertuğrul AYYILDIZ	1759-1779
Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Persülfat Aktivasyonu için Aktif Karbon Destekli Demir ve Kobalt Bazlı Katalizör Sentezi ve Eritromisin Degradasyonu için Uygulaması Hatice ERDEM Mehmet ERDEM	1780-1797
Ag/pentase/Cu MIM Yapısının Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi Fatih ÜNAL	1798-1806
Şerit Döküm Yöntemiyle Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı Yapıda Malzeme Üretimi Emine Özlem DENGİZ Mevlüt GÜRBÜZ	1807-1823

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

Zırhlı Ölçüm Odasına Sahip Radyasyon Dedektörleri için Uzaktan Kontrollü Numune Değiştiricisinin Tasarlanması ve Geliştirilmesi

1824-1835

Yasin KARAN Emre YILDIZ Serdar DİZMAN Soner TOKÇALAR

Momordica charantia L. etanol ekstraktı içeren yenilebilir metilselüloz filmlerin fonksiyonel özelliklerinin karakterizasyonu

1836-1855

Selin KALKAN Mustafa OTAĞ Mehmet Soner ENGİN

İki Bölgele Ara Isıtılmalý Termal Güç Sisteminde Yük Frekans Kontrolü için Kesir Hesabına Dayalı Denetleyici Tasarımı

1856-1873

Alper Kemal GÜLİÇER Mustafa Şinasi AYAS

Ters Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Polietilen Glikol ve Polimetil Metakrilat İçeren Çok Dallı Ya Da Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

1874-1893

Nilgün ASAN Temel ÖZTÜRK Baki HAZER

Solution of Some Integral Equations by Point-Collocation Method

Birkan DURAK Hasan Ömür ÖZER Şule KAPKIN Hüseyin YILDIZ

1894-1905

Municipal Solid Waste Management and Evaluation of Zero Waste Strategy in Ordu

Cansu BAŞKÖY BEKTAŞ Nurdan Gamze TURAN

1906-1917

Gamma Radiation Reflection Parameters of Ce and Selected Ce Compounds

Ahmet TURŞUCU^{1,2*} 

Abstract

In this study, the albedo parameters are known as the reflectance capacity of the electromagnetic radiation falling on the target samples; the surface's reflectivity was investigated. For this purpose, in the experimental setup, ²⁴¹Am as a radioactive source and a semiconductor detector were used to count the scattered photons due to reflecting the gamma rays radiating from the source. The data obtained from the experiment were plotted depending on the atomic number of the target samples. It is understood from this study that the albedo factor parameters of the target samples selected for research decrease with increasing average atomic number.

Keywords: Gamma-Ray Scattering, Albedo Factors, Albedo Number, Albedo Energy, Albedo Dose.

Seryum ve Bazı Seçilmiş Seryum Bileşiklerinde Gama Radyasyonu Yansıtma Parametreleri

Öz

Bu çalışmada albedo parametreleri, hedef numuneler üzerine düşen elektromanyetik radyasyonun yansıtma kapasitesi olarak bilinir; yüzeyin yansıtma özelliği araştırıldı. Bu amaçla deney düzeneğinde radyoaktif kaynak olarak ²⁴¹Am ve kaynaktan yayılan gama ışınlarını yansıtması nedeniyle saçılan fotonları saymak için yarı iletken dedektör kullanılmıştır. Deneyden elde edilen veriler, hedef numunelerin atom numarasına bağlı olarak çizildi. Sonuç olarak, bu çalışma, seçilen örneklerin albedo faktör parametrelerinin artan ortalama atom numarası ile azaldığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Gama Işını Saçılımı, Albedo Faktörleri, Albedo Sayısı, Albedo Enerjisi, Albedo Dozu.

¹Şırnak University, Department of Electric Electronic Engineering, Şırnak, ahmettursucu@sirnak.edu.tr

²Şırnak University, Department of Technology and Research Center, Şırnak

¹<https://orcid.org/0000-0002-4963-697X>

1. Introduction

The electromagnetic radiation emitted by radioactive nuclei is defined as gamma radiation. Suppose an unstable radioactive nucleus has high energy after alpha or beta decay. To reduce this excess energy, gamma decay occurs by the nucleus, which tries to become more stable. During the gamma decay phase, no change in the nucleus is observed in the number of protons or neutrons. In this way, during the gamma decay process during the stabilization phase, three basic interactions occur with its environment. These are Compton scattering, pair production, and photoelectric interaction. Gamma radiation has a high penetrating power due to its high energy value. For this reason, using lead plates to reduce the effect is quite common and effective.

During the stabilization phase of an unstable nucleus, X-rays observed with the release of excess energy in the nucleus are electromagnetic radiation. An example is the withdrawal of electrons from shells close to the nucleus or the capture of an electron from these shells. Due to these events, the gaps formed in the energy levels of the electron cloud are filled by electrons in other energy levels, and after this process, x-rays emerge. X-rays release energy through interactions such as Compton scattering and the photoelectric effect. Two types of scattering are collected. One is consistent (or elastic or Rayleigh) scattering, and the other is inconsistent (or inelastic or Compton). In this study, some calculations were made using the data obtained from both scatterings.

There are many studies in the literature using the scattering data of gamma and x-rays. With these studies, different materials used as targets, space explorations, and the development of social radiation protection techniques and technological tools are assisted. Sabharwal et al. (2009) studied the thickness effects on multiple backscattering of 1,12 MeV gamma photons to give an example of these studies. They used alloy samples of different thicknesses, and the numerous backscattering increased with increased sample thicknesses. The saturation thicknesses were the same for albedo parameters and multiple backscattering. This event shows that the albedo parameters were related to the numerous backscattering. Sabharwal et al. (2011) investigated the multiple backscattering properties and energy intensity distribution of various gamma-ray energies (279, 320, 511, and 662 keV) emerging from target samples. Their experimental measurement has been compared with the Monte Carlo simulation calculator. The available measurements were carried out to examine how the gamma photon number and albedo parameters function in the incident gamma photon energy, the atomic number, and the thickness of an irradiated target change. Uzunoğlu *et al.* (2016) have used the scattered photons in determination of saturation thicknesses of targets. In addition, albedo factors were experimentally investigated using a high-resolution, high-purity germanium detector. Yılmaz *et al.* (2017) calculated the albedo factors of elements with atomic numbers ranging from $26 \leq Z \leq 79$. So, the americium-241 isotope was used as excitation radiation, and an HPGe detector with 182 eV

resolution for 59.54 keV photon energy was used to collect gamma photons scattered from target samples. Albedo Number, Albedo Dose and Albedo Number were determined due to the calculations made from the scattered photon data obtained in the detector. Yılmaz and Kılıç (2019) studied the albedo factors, which symbolize the radiation reflectivity of the materials by using cream marble, which is one of the eastern Taurus marble varieties, pink marble consisting of sedimentary limestone, white marble, claret red marble, and green marble materials. Akkuş and Yılmaz (2019) determined the albedo parameters of different samples in the mean atomic number range $9.743 \leq Z \leq 83.00$ measured for 662 keV gamma rays by using an HPGe detector at a 180° scattering angle. Yılmaz *et al.* (2020) measured the albedo number, albedo number, and albedo energies experimentally for undoped V_{Ox} thin films and V_{Ox} thin films doped with selenium, boric acid, ammonium borate, and dimethyl borane complexes. In the Experimental Research phase, scattering from thin film materials was performed using gamma photons with 59.54 keV energy, and the scattered photons were counted with a semiconductor HPGe detector. Akkuş (2020) determined the albedo number, albedo energy, and albedo dose using an HPGe detector with gamma photons with 59.54 keV energy. The materials used in the experiment were prepared with bismuth and cellulose powders using the dilution technique of samples with an average atomic number of $9,743 \leq Z \leq 83.00$. This way, the albedo factor study was performed in a more comprehensive average atomic number range. Yılmaz and Akkuş (2021) calculated the albedo number, energy, and dose for some selected scientifically essential materials at 180° scattering geometry. According to the reflection geometry, the scattered gamma rays were counted using ultra-low energy germanium (U-LEGe) detector. The relation between mean atomic number and albedo factor was determined for the low atomic number region.

In this study, in which calculations similar to the studies described above were made, albedo factor calculations were made for some commercially and technologically important cerium compounds. In the study, we obtained the reflected gamma photons from the gamma rays scattered from the ^{241}Am radioactive isotope and counted these photons using a high-resolution semiconductor HPGe detector. The albedo factor parameters obtained from the study were plotted as a function of the average atomic number. As a result of the examination of the graphics, it has been determined that increasing the atomic number causes a decrease in the albedo parameters (probability of reflection).

2. Materials and Methods

2.1. Experimental Arrangement

Photon counts were made using a gamma ray source and a high purity germanium (HPGe) detector in our study, which was carried out using experimental systems established in the laboratory. The experimental arrangement used in the experiment is shown in Figure 1.

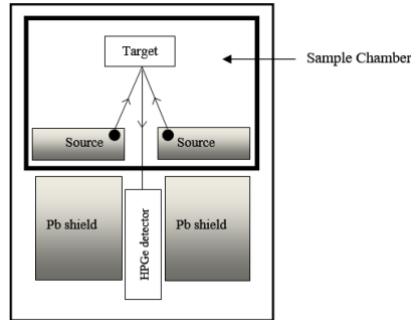


Figure 1. Experimental arrangement.

The healthy operation of the counting system and the sample room prepared to protect the researcher from radiation damage are shown in Figure 2.

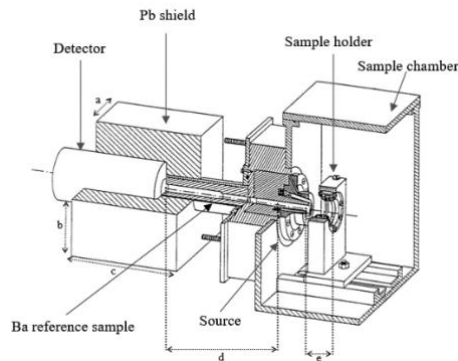


Figure 2. Sample chamber (a=6.5 cm, b=6.3 cm, c=13.5 cm, d=11 cm, e=5 cm).

The sample chamber shown in Figure 2 is lined with a lead layer and is structurally conical. With the conical-designed sample chamber, the effects caused by backscattering are minimized, and monochromatic gamma rays reach the target material. Gamma photons scattered from the target material were detected with the HPGe detector. Gamma photons are directed to the target with a scattering angle of 168 degrees to maximize the efficiency obtained from the system. In this way, it is ensured that unwanted gamma ray values are not detected.

2.2. Calculation of Albedo Factors

The analysis system includes a multi-channel analyzer combined with the Genie-2000 program that controls the multi-channel analyzer. The Genie-2000 program determines the photopic peaks and areas to be considered in the calculations. In calculating the photopeak areas detected with the help of this program, the Origin 7.5 program comes into play. The photopeak areas consist of sample-directed and backscattered photons and are represented in the formula as N_i and N_{bs} , respectively. [Sabharwal *et al.* (2009)]. The components that make up these photo peaks are used in the calculation of the albedo number with the formula below,

$$A_N = \left[\frac{N_{bs}/\varepsilon(E_{bs})}{(N_i/\varepsilon(E_i))(1/d\Omega)(1/2)} \right] \quad (1)$$

The equation used to determine the albedo number is given above. The terms $\varepsilon(E_{bs})$ and $\varepsilon(E_i)$ in the equation represent the photopic efficiencies for the HPGe detector of the photons scattered from and arriving at the material, respectively. Another important term in the equation used to calculate the albedo number is the solid angle ($d\Omega$), defined as the angle supported by the detector by the collimator aperture in the middle of the target. A factor of 1/2 is included in the denominator since only half of the photons emitted from the radioactive source can reach the target material. Albedo number calculations were used to obtain the albedo energy parameter and related equations given by the following formula,

$$A_E = \left[\frac{E_{bs}}{E_i} \right] A_N \quad (2)$$

E_{bs} and E_i denote the material emitted and incident photon energies, respectively. At this point, the last of the albedo parameters, the albedo dose, is directly proportional to the previously calculated albedo energy and is calculated using the equation given in the equation below,

$$A_D = \left[\frac{\sigma_a(E_{bs})}{\sigma_a(E_s)} \right] A_E \quad (3)$$

Equation (3), above mentioned, contains terms that are represented by the energy absorption coefficients of air for backscattered and incident gamma photons, respectively. The absorption coefficients were obtained from the XCOM Photon Cross-Section Database [Sabharwal *et al.* (2011)]. Also, the air is one of the components of absorption and is composed of different elements in varying proportions, which are taken from Table 1.

Table 1. Table of gaseous composition of dry air.

Constituent	Chemical symbol	Mole percent
Nitrogen	N ₂	78.084
Oxygen	O ₂	20.947
Argon	Ar	0.934
Carbon dioxide	CO ₂	0.0350
Neon	Ne	0.001818
Helium	He	0.000524
Methane	CH ₄	0.00017
Krypton	Kr	0.000114
Hydrogen	H ₂	0.000053
Nitrous oxide	N ₂ O	0.000031
Xenon	Xe	0.0000087
Ozone	O ₃	0.00000001

3. Findings and Discussion

Cerium is one of the most common elements in commercial use. In particular, cerium oxide (ceria) is a widely used commercial compound. Ceria has replaced other metal oxides used in high-quality optical surfaces. It is one of the sought-after components in lighting systems, especially alloys. It is an essential ingredient in iron alloys. It is widely used to increase the high-temperature oxidation resistance of superalloys. In industrial-scale electrosynthesis applications, cerium is added to methane sulfonic acid solutions as a reversible oxidant. Some of its compounds are used in organic chemistry, as an oxidizer in electronic components, and as a primary standard in quantitative analysis.

An essential component of phosphors used in television screens and fluorescent lamps, cerium prevents polymer formation in pigments exposed to sunlight. Misch metal (flint) containing 50 percent cerium is used as an oxidation inhibitor in various alloys and as an oxygen remover in vacuum tubes. Its +4 valence compounds are good oxidizing agents. Cerium salts are used in photography and the textile industry. Nanoparticles of cerium oxide are an ideal additive for diesel fuel to help it burn more and reduce exhaust emissions. Cerium oxide additive improves engine performance by removing soot in the engine. Cerium oxide is also used to polish glass surfaces. Cerium sulfide is a non-toxic compound with rich red color and is used as a pigment. These pigments can be used in toys and kitchenware.

4. Conclusions and Recommendations

The present study was conducted in the low-energy region, where the backscattering probability is more dominant than in other openings. Also, the energy loss fraction in these regions is much

smaller than in other high-energy areas. This ensures that most of the energies of the photons directed to the target are transferred to the scattered photons.

As a result of this study, it was determined that the albedo factor increased with increasing atomic number. In addition, it was observed that the Compton scattering effect and shift in scattering centers caused a decrease in albedo factors at similar photon energy and scattering angle (Figure 3-5). In addition, with increasing atomic number, the photoelectric cross section increased; on the contrary, Compton scattering caused a decrease in the test section. It is essential to repeat similar experiments in different compounds and scattering systems to test the results in the broader area and confirm their reliability.

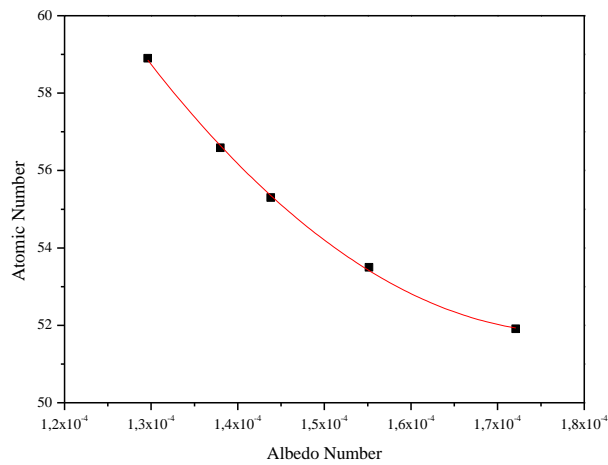


Figure 3. Albedo Numbers vs Atomic Number.

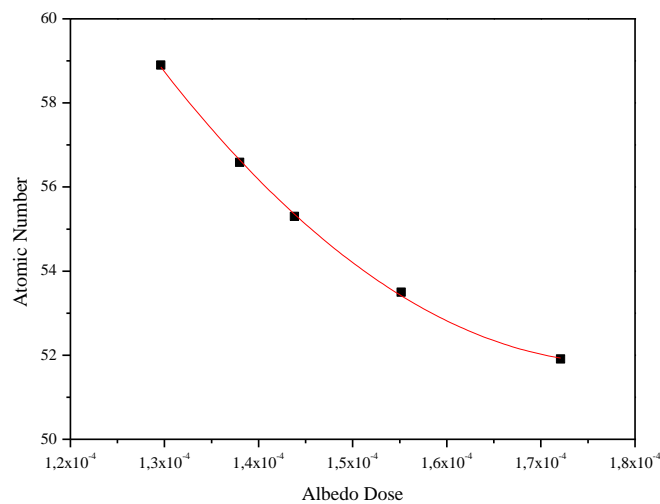


Figure 4. Albedo Dose vs Atomic Number.

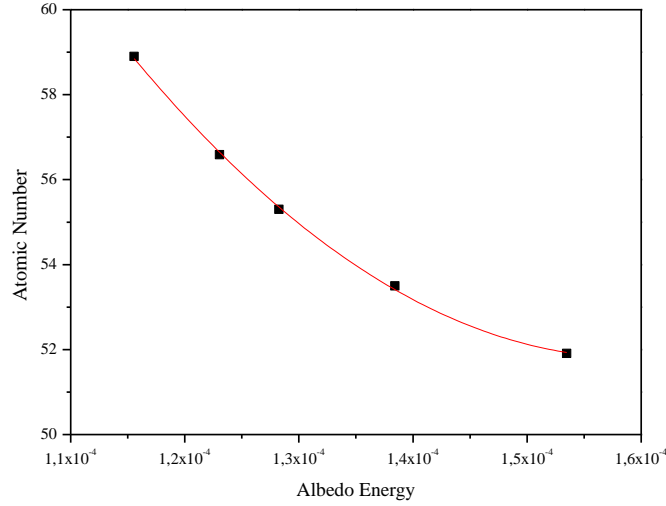


Figure 5. Albedo Energy vs Atomic Number.

Acknowledgments

This work was supported by Şırnak University Research Fund (BAP): [Grant Number 2022.FNAP.06.02.01].

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Sabharwal, A. D., Singh, B., & Sandhu, B. S. (2009). Investigations of multiple backscattering and albedos of 1.12 MeV gamma photons in elements and alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(1), 151-156.
- Sabharwal, A. D., Sandhu, B. S., & Singh, B. (2011). Multiple backscattering on mono elemental materials and albedo factors of 279, 320, 511, and 662 keV gamma photons. *Physica Scripta*, 83(2), 025303.
- Kadotani, H., & Shimizu, A. (1998). Gamma-ray albedo data generated by the invariant embedding method. *Journal of nuclear science and technology*, 35(8), 584-594.
- Uzunoğlu, Z., Yılmaz, D., & Şahin, Y. (2017). Determination of the saturation thickness and albedo factors for mercury (II) oxide and lead (II) oxide. *Instrumentation Science & Technology*, 45(1), 111-121.
- Yılmaz, D., Uzunoğlu, Z., & Demir, C. (2017). Albedo factors of some elements in the atomic number range $26 \leq Z \leq 79$ for 59.54 keV. *Applied Radiation and Isotopes*, 122, 68-71.
- Yılmaz, D., & Kılıç, A. D. (2019). Determination of number, energy, and dose albedos of some marbles used in external wall cladding of buildings for 59.54 keV gamma-rays. *Radiation Effects and Defects in Solids*.
- Akkuş, T., & Yılmaz, D. (2019). Dependence of albedo factors on the mean atomic number for 662 keV gamma photons. *Applied Radiation and Isotopes*, 154, 108870.
- Yılmaz, D., Uzunoğlu, Z., Baltakesmez, A., Özçelik, F. Ş., & Güzeldir, B. (2020). Albedo parameters of selenium and boron compound doped V2O5 thin films. *Radiation Physics and Chemistry*, 166, 108460.

- Akkuş, T. (2020). Determination of number, energy, and dose albedos of samples with various mean atomic numbers for 59.54 keV gamma-rays. *Radiation Physics and Chemistry*, 170, 108579.
- Yılmaz, D., & Akkuş, T. (2021). Albedo factors of some boron compounds at 59.54 keV. *Applied Radiation and Isotopes*, 174, 109756.

Güneş Enerjisi Sistemlerinde Metasezgisel Algoritma Tabanlı Batarya Şarj Kontrolü Tasarımı

Abdullah KARABAŞ¹, Onur Özdal MENGİ², Kenan YANMAZ^{3*}

Öz

Yenilenebilir güneş enerji sistemlerinde, kısıtlı zaman diliminde ve değişen atmosferik şartlarda güneş enerjisinden elde edilecek enerjinin verimli şekilde yüke aktarılması son derece önemli ve gereklidir. Güneş enerjisinden maksimum seviyede yararlanamayan sistemlerde, Fotovoltaik (PV) panel sayısı artışı, verim düşüşü ve maliyet artışından bahsedilebilir. Bu durumda; güneş enerjisinden alıcıların maksimum seviyede yararlanabilmesi, PV panellerden en üst seviyede yararlanabilmeye bağlıdır. Bunun içinde Maksimum Güç Noktası İzleyiciler (Maximum Power Point Tracker - MPPT) kullanılmalıdır. Bu çalışmada MPPT tekniklerinden Değiştir - Gözle (Perturb & Observe - P&O) yöntemi, Artan İletkenlik Yöntemi (Incremental Conductance - IC) ve Kısmi Açık-Devre Gerilim Yöntemi (Fractional Open-Circuit Voltage) kullanılmıştır. Yük üzerinde sabit bir gerilim elde edebilmek amacıyla kurşun asit bataryanın şarj ve deşarjını kontrol etmek için parametreleri Parçacık Sürüsü Optimizasyon (Particle Swarm Optimization - PSO) algoritması ve Çakal Optimizasyon Algoritması (Coyote Optimization Algorithm - COA) gibi metasezgisel algoritmalarla hesaplanmış kontrolör önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Güneş Enerji Sistemleri, MPPT, PSO, COA.

Metaheuristic Algorithm Based Battery Charge Control Design in Solar Energy Systems

Abstract

In renewable solar energy systems, it is extremely important and necessary to efficiently transfer the energy to be obtained from solar energy to the load in limited time periods and changing atmospheric conditions. In systems that cannot utilize solar energy at the maximum level, the number of Photovoltaic (PV) panels increases, efficiency decreases and costs increase. In this case, the maximum utilization of solar energy by the receivers depends on the maximum utilization of PV panels. Maximum Power Point Trackers (MPPT) should be used for this purpose. In this study, Perturb & Observe (P&O) method, Incremental Conductance Method (IC) and Fractional Open-Circuit Voltage Method are used as MPPT techniques. In order to achieve a constant voltage on the load, a controller is proposed to control the charge and discharge of a lead acid battery whose parameters are calculated by metaheuristic algorithms such as Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm and Coyote Optimization Algorithm (COA).

Keywords: Solar energy systems, MPPT, PSO, COA.

¹Giresun Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Giresun, Türkiye, akarabas28@gmail.com

²Giresun Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Giresun, Türkiye, onur.ozdal.mengi@giresun.edu.tr

³Giresun Üniversitesi, Bulancak Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye, kenan.yanmaz@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3592-1160>

²<https://orcid.org/0000-0001-5669-0766>

³<https://orcid.org/0000-0002-6384-293X>

1. Giriş

PV güneş panelleri, çevresel faydaları ve karşılanabilirlikleri nedeniyle yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak giderek daha popüler hale gelmektedir. Bununla birlikte, bir güneş paneli sisteminin optimum performansını sağlamak için, MPPT tekniklerinin uygulanması esastır. Bu teknikler sayesinde PV paneller her zaman maksimum güç noktalarında çalışır ve böylece daha yüksek enerji çıkışı olması ve sistemin verimliliğinin artması sağlanmış olur. (Talha ve ark., 2011)

Böyle bir MPPT tekniği, maksimum güç noktasını korumak için PV panelinin çalışma gerilimini ayarlayan P&O algoritmasıdır. Diğer bir teknik ise, PV panelinin çalışma noktasının optimal olup olmadığını belirlemek için iki gerilim değerinin karşılaştırmasını kullanan ve maksimum güç çıkışı elde etmek için çalışma gerilimini ayarlayan Artan İletkenlik (Incremental Conductance - IC) algoritmasıdır. MPPT tekniklerini kullanmanın en büyük zorluklarından biri, PV paneli özelliklerinde, Akım-Gerilim (IV) eğrilerinde ve maksimum güç noktalarında farklılıklara yol açabilen doğal değişkenliktir. Ayrıca sıcaklık ve güneş ışınımı gibi faktörler de teknolojiye bağlı olarak değişen PV panellerin MPPT'sini etkiler. Bu zorlukların üstesinden gelmek için P&O ve IC gibi MPPT teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikler, güneş paneli sistemlerinin değişen hava koşullarında ve farklı PV paneli teknolojileriyle bile verimli bir şekilde maksimum güç üretmesini sağlar. MPPT tekniklerinin kullanımının güneş paneli sistemleri için, özellikle enerji verimliliğini ve çıktısını en üst düzeye çıkarmak söz konusu olduğunda önemli faydalar sağlayabileceğini belirtmek önemlidir, ancak bu tekniklerin sınırlamalarını da dikkate almak gerekir. Diğer bir sınırlama, farklı PV panellerinin MPPT'sinin büyük ölçüde değişebilmesi ve bunun da eksiksiz bir güneş paneli dizisinde güç kayıplarına yol açabilmesidir. Ek olarak, üretim toleransları ve eşit olmayan gölgeleme, gölgesiz güneş panellerinin performansını etkileyerek kayıpları daha da artırabilir. Bu nedenle, MPPT teknikleri güneş paneli performansını optimize etmek için yaygın olarak kullanılsa da sınırlamalarını dikkatlice değerlendirmek ve belirli PV paneli teknolojisi ve kurulum sahasının çevresel koşulları için uygun tekniği seçmek önemlidir. Ayrıca, hava koşullarının güneş enerjisi üretimi ve güneş panellerinin verimliliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Belirli bir yerin sıcaklık ve güneş ışınımı koşullarını anlamak, en uygun PV teknolojisini seçmek için çok önemlidir, çünkü farklı teknolojiler bu faktörlere farklı tepki verir ve değişen miktarlarda güç üretebilir. Sonuç olarak, güneş paneli sistemlerinden maksimum verim elde etmek için MPPT teknikleri gereklidir. (Saravanan ve Sivakumaran, 2020)

Bu teknikler, güneş panellerinin performanslarını etkileyen çevresel ve teknolojik faktörlerin değişkenliği ışığında özellikle önemli olan ideal MPPT'lerin de çalışmasına izin verir. Güneş paneli sistemlerinin güç çıkışını ve verimliliğini en üst düzeye çıkarmak, çeşitli endüstrilerde sürdürülebilir enerji kullanımını teşvik etmek için çok önemlidir. (Rokonuzzaman ve ark., 2020)

Ancak, MPPT tekniklerinin sınırlamalarını dikkatli bir şekilde göz önünde bulundurmak ve teknoloji ve çevresel faktörlere dayalı olarak her bir özel kurulum yeri için uygun yöntemi seçmek önemlidir. Ayrıca, en iyi sonuçları elde etmek için MPPT tekniklerinin doğru hava tahmini ile birleştirilmesi gerekir. Genel olarak, MPPT tekniklerinin kullanımı, sürdürülebilir enerjinin teşvik edilmesinde ve güneş panelleri için maksimum verimliliğin sağlanmasında önemli bir rol oynayabilir. (Rokonuzzaman ve ark., 2020) Yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmanın ve bunları kullanmanın yeni yollarını keşfetmeye devam ederken, bu teknolojilerin potansiyelini en üst düzeye çıkarmak ve bunlardan tam olarak yararlanmak için sürekli yenilik ve uyarılmanın önemini kabul etmemiz çok önemlidir. (Díaz ve ark., 2013)

PV sistemlerde kullanılan denetleyicilerin K_p ve K_i parametrelerini belirlemek için geleneksel yöntemlerden Ziegler-Nichols yöntemi ve bunun yanında PSO algoritması ve COA yaygın olarak kullanılmaktadır (Sultan ve Jarjes, 2021). COA, güneş paneli sistemleri için MPPT tekniklerini optimize etmede umut verici sonuçlar veren metasezgisel algoritmalarından biridir (Allataifeh ve ark., 2015) (Rokonuzzaman ve ark., 2020). Bu gelişmiş algoritmalar ve teknikler kullanarak, farklı çevre koşullarında güneş paneli sistemlerinin verimliliği ve performansı artırılabilir. Ayrıca, MPPT tekniklerinin kullanılması, değişen hava koşullarının güneş paneli verimliliği üzerindeki etkisini azaltabilir.

Denetleyicilerin K_p ve K_i parametrelerinin belirlenmesinde geleneksel ve metasezgisel algoritmaların kullanılması, güneş paneli sistemlerinin verimliliklerini önemli ölçüde etkileyebilir (Kianthara ve ark., 2021). Metasezgisel algoritmaların kullanımı, güneş paneli sistemlerinin genel performansını iyileştirebilen kontrolörler için en uygun K_p ve K_i katsayılarını belirleyerek MPPT tekniklerinin doğruluğunu ve verimliliğini artırabilir. Ayrıca, doğru ve güvenilir hava tahmin araçlarının kullanılması, güneş panellerinin verimliliğini etkileyebilecek çevresel faktörler hakkında gerçek zamanlı veriler sağlayarak güneş panellerinin performansını daha da artırabilir. Bu nedenle, MPPT tekniklerinin gelişmiş algoritmalar ve hava tahmini teknolojileriyle entegrasyonu, güneş paneli verimliliğini en üst düzeye çıkarmada ve sürdürülebilir enerji üretimini teşvik etmede çok önemli bir rol oynayabilir. (A. AlZubaidi ve ark., 2022) Sonuç olarak, güneş paneli verimliliğini en üst düzeye çıkarmak ve sürdürülebilir enerjiyi teşvik etmek için MPPT tekniklerinin kullanılması şarttır. Gelişmiş algoritmaların ve hava tahmini teknolojilerinin kullanılması, verimliliği etkileyebilecek çevresel faktörler hakkında gerçek zamanlı veriler sağlayarak ve MPPT teknikleri için en uygun denetleyici katsayılarını belirleyerek güneş panellerinin performansını daha da artırabilir. (Allataifeh ve ark., 2015) Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep artmaya devam ederken, yenilik yapmaya ve uyum sağlamaya devam edilmelidir. Modern teknolojileri ve teknikleri kullanarak, geleneksel yöntemlerin sınırlamalarını aşabilir ve güneş paneli sistemlerinin potansiyeli en üst düzeye çıkarılabilir. Güneş paneli sistemlerinde MPPT teknikleri, gelişmiş algoritmalar ve

hava tahmin teknolojilerini kullanmanın sayısız avantajı vardır (A. AlZubaidi ve ark., 2022). Optimum denetleyici katsayılarını belirleyerek, maksimum güç noktasını daha etkin bir şekilde izleyerek ve performansı etkileyebilecek çevresel faktörler hakkında gerçek zamanlı veriler sağlayarak güneş paneli sistemlerinin doğruluğunu ve verimliliğini önemli ölçüde artırabilirler.

DC-DC güç çeviriciler, bir güneş panelinden gelen düşük gerilim çıkışını pilleri veya diğer enerji depolama cihazlarını şarj etmek için gerekli olan daha yüksek gerilime dönüştürmek için kullanıldıkları için güneş enerjisi sistemlerinde önemli bir rol oynarlar (Hendawi, 2020), (Subhani ve ark., 2019). Yükselten çeviriciler, çıkış gücünü kontrol etmek için giriş gerilimini ve akımını değiştirerek çalışır ve bu da bir PV panelinden maksimum gücün çıkarılmasını mümkün kılar (Munisekhar ve ark., 2020). Ayrıca, MPPT algoritmalarının entegrasyonu önemli ölçüde PV panelinin maksimum güç noktasını izleyerek DC-DC güç çeviricilerinin verimliliğini artırır.

2. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi sistemleri hem ısı sağlamak hem de enerji üretmek için kullanılmaktadır. Dünyada artan enerji talebini karşılamak için çeşitli enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş enerjisi sistemleri diğer enerji kaynaklarına göre daha pratik ve ekonomiktir. Türkiye güneş radyasyonunun yüksek olduğu ülkelerden biridir ve güneş enerjisi 1960 yılından beri alternatif enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda güneş enerjisinden üretilen elektrik miktarı arttı ve günümüzde bu pay önemli bir hale gelmiştir.

Güneş enerjisi foton yayan bir kaynaktır, çok büyüktür ve gereken enerjiden yaklaşık 10.000 kat daha fazladır. Güneş ışınlarının yeryüzüne ulaşan şiddeti birçok faktöre bağlıdır. Işınlardan dik gelmesi, güneş ile dünya arasındaki mesafesi, havanın durumu vb. gibi durumlar enerjiye dönüştürülecek ışık miktarını değiştirir.

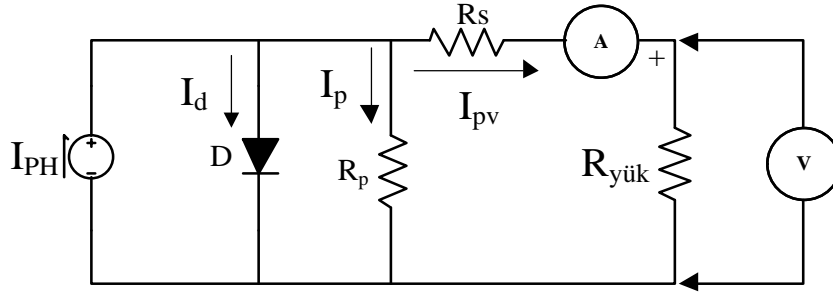
Güneş ışığı belirli nedenlerle kaybolarak enerji üretimini azaltır. Bu radyasyon, yeryüzüne ulaşan doğrudan ve dağınık radyasyonu enerjiye dönüştürür ve üretim azaldığında da faydalıdır.

Güneş paneli hücreleri, üzerlerine çarpan ışığın yaydığı elektronları transfer ederek elektrik üretir (Mengi ve Altaş, 2007). Üretilen enerji, uygulamaya (AC veya DC) bağlı olarak dönüştürülen ve kullanılan DC gerilimidir. Bu enerjinin büyüklüğü ve değeri panel boyutuna, güneş ışığının yoğunluğuna ve çevre koşullarına bağlıdır.

Güneş pillerinin üretiminde yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Bu amaçla, çeşitli işlemlerden geçirilerek üretilen yarı iletken malzeme silisyum (Si) en uygundur. P tipi ve N tipi malzemeler, sıvı silikon elementinin çeşitli işlemlerden geçirilerek katı hale dönüştürülmesiyle oluşturulur. Katı hale dönüştürülmüş bir silikon yarı iletken malzemeye saf bir yarı iletken katkı maddesi eklenerek yapılır. Güneş pillerinin ana maddesi olan silisyumdan 'n-tipi' bir malzeme elde

etmek için sıvı haldeki silisyuma periyodik tablonun 5A grubundan bir element katılarak yapılır. En yaygın olanı fosfordur. "p-tipi" bir malzeme oluşturmak için periyodik tablonun 3A Grubundan bir elementin sıvı silikona eklenmesiyle yapılır. En yaygın olanları alüminyum, bor ve indiyumdur. Grup 3A ve 5A'dan seçildiler çünkü bu elementlerin son yörüngelerinde üç elektron vardır ve elektron eksikliği oluşturur. Bu durum boşluk oluşturur ve pozitif yük taşınmasına sebep olur.

Güneş pillerinin genel yapısı, pn katkılı bir diyotu andırır. Bu nedenle, bir güneş pilinden gelen akım bir diyotunkine benzer, dolayısıyla fotodiyot olarak da adlandırılabilir. Araştırmalar sonucunda devre için tek diyot devresi veya iki diyot devresi kullanılmış ancak sadece iki diyot kullanılan eşdeğer devre karmaşık bir yapıya sahip olduğu için tek diyot devresinin tercih edilmesi uygun görülmüştür (Altas ve Mengi, 2010). Ayrıca iki diyot devresi üzerinde yapılan işlemlerin modelleme sonuçlarını önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Tek diyotlu güneş hücresinin modellenmesi Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Monokristal tek diyotlu güneş hücresi elektriksel eşdeğeri

Şekilde verilen ve güneş ışını ile doğru orantılı olarak değişen I_{PH} akımı, D diyotu, yarı iletken malzemenin kayıplarını gösteren R_p direnci, temas ettiğindeki kontak direncini gösteren R_s direnci, devreden alınan güneş pili akımı I_{PV} ve çıkış gerilimi V_{PV} den oluşmaktadır.

Güneş hücresi uçlarındaki akımı bulmak için devreye yük bağlı iken akan I_{PV} akımı Denklem (1)'deki gibi olur.

$$I_{PV} = I_{PH} - I_d - I_p \quad (1)$$

I_{PH} , akımı ise güneş hücresinin ürettiği ışınım akımı olup, Denklem (2)'deki gibi yazılabilir. Hava sıcaklığının fazla olması, güneş hücresi çalışma performansını olumsuz etkilerken, güneş ışınımının fazla olması güneş hücresi çalışma performansını olumlu etkiler. Güneş panelleri gün ışığı ile çalışsa da oluşan sıcaklıklar panelin enerji üretimine olumsuz etkileri bulunmaktadır. Hem akım hem de gerilime olan etkilerini ayrı ayrı incelendiğinde sıcaklık artışının Denklem (2)'den

anlaşılmaktadır.

$$I_{PH} = [I_{sc} - K_I (T_c - T_{REF})] \frac{Q_{MEV}}{Q_{REF}} \quad (2)$$

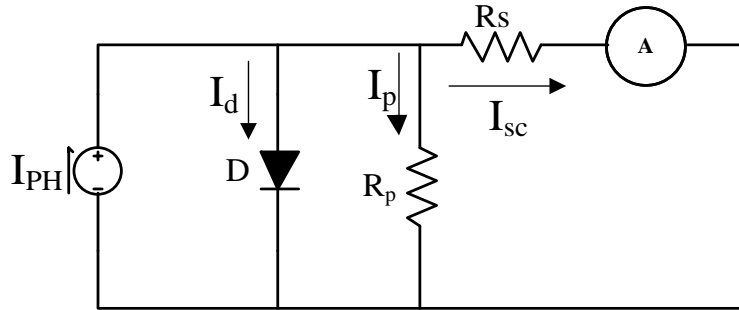
Eşitlikte verilen K_V parametresi katalog değerlerinden alınır. Bu değerler üretici firma tarafından belirlenir. Ayrıca K_V değeri negatif bir değerdir (Altaş, 1998).

$$V_{OC,mev} = V_{OC,ref} + K_V (T_c - T_{REF}) \quad (3)$$

ile elde edilir. Denklem (1), Denklem (2) ve Denklem (3)'de,

- I_{PV} : Güneş paneli akımı (A)
- I_{PH} : Işınım akımı (A)
- I_d : Diyot akımı (A)
- I_p : Güneş hücresi paralel direnç akımı (A)
- I_{sc} : Güneş paneli kısa devre akımı (A)
- K_I : Kısa devre akımı katsayısı
- T_C : Güneş paneli çalışma sıcaklığı ($^{\circ}C$)
- T_{REF} : Referans sıcaklık ($^{\circ}C$)
- Q_{MEV} : Mevcut güneş ışınımı (W/m^2)
- Q_{REF} : Referans güneş ışınımı (W/m^2)

ifade etmektedir. Şekil 2'de I_{sc} kısa devre akımının ölçüm devresi verilmiştir.



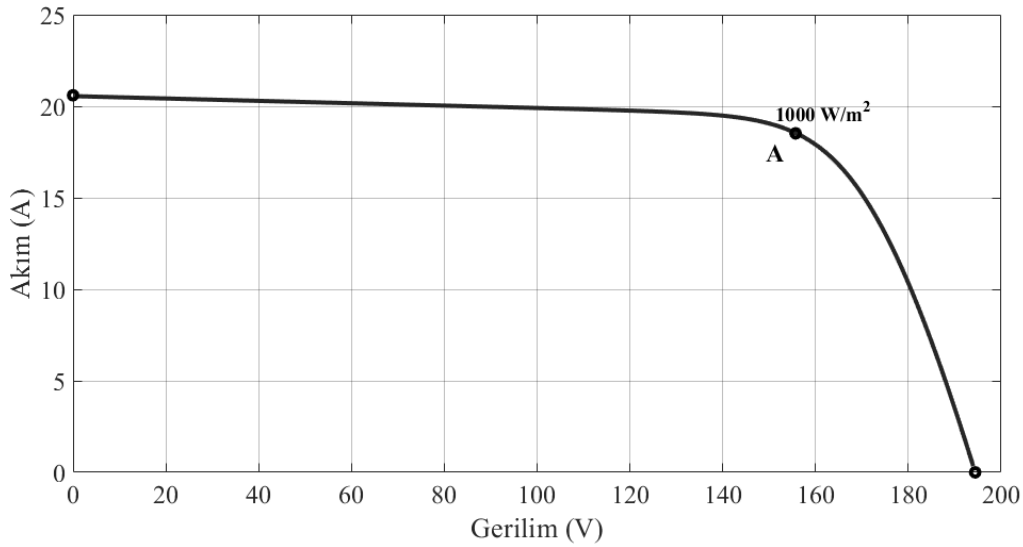
Şekil 2. Güneş hücresi kısa devre akımı ölçüm devresi

Akım gerilim değişimini belirleyen I_d diyot akımı Denklem (4)'te verilmiş olup bu hesaplamalar üzerinden belirlenmiştir.

$$I_d = I_s \left(e^{\frac{q(V_{pv} + I_{pv}R_s)}{kT_cA}} - \frac{V_{pv} + I_{pv}R_s}{R_p} \right) \quad (4)$$

Denklem(4)'te

- I_d : Diyot akımı (A)
 q : Elektron yükü (C)
 V_{PV} : Güneş paneli çıkış gerilimi (V)
 R_s : Güneş paneli seri direnci (Ω)
 k : Boltzmann sabiti (J/K $^\circ$)
 A : Diyot Kalite faktörü
 R_p : Güneş paneli paralel direnci (Ω)



Şekil 3. Güneş hücresi akım gerilim (I-V) grafiği

Şekil 3 incelendiğinde güneş hücresi için lineer olmayan bir yapıya sahip güç kaynağı olduğu görülmektedir. A noktası incelendiğinde güneş hücresinin sol tarafı gerilim kaynağı gibi davranış sergilerken, sağ tarafı akım kaynağı gibi davranmaktadır. Güneş hücrelerinde bulunan diyot kaynaklı lineer olmayan güç kaynağıdır. Bu durum yüke bağlanmaları durumunda en iyi güç çıkışı verebileceği anlamını taşımaktadır. Yalnız PV sistemlerde DC-DC çevirici, evirici yardımıyla batarya üzerinden yüke güç taşıyabilmektedir.

Bir güneş hücresinin üretebileceği akım-gerilim değerleri düşüktür. Her bir güneş paneli ürettiği güç üzerinden değerlendirilir. Bu güneş hücrelerini seri ya da paralel bağlayarak değişik güç değerleri elde edilir. Bu güç değerlerine bağlı olarak akım veya gerilim değerleri toplanarak çıkış gücü artırılır. İstenilen güç değerlerini elde etmek için Denklem (5)'e göre hesaplama yapılır.

$$P = V_{PV} I_{PV} \quad (5)$$

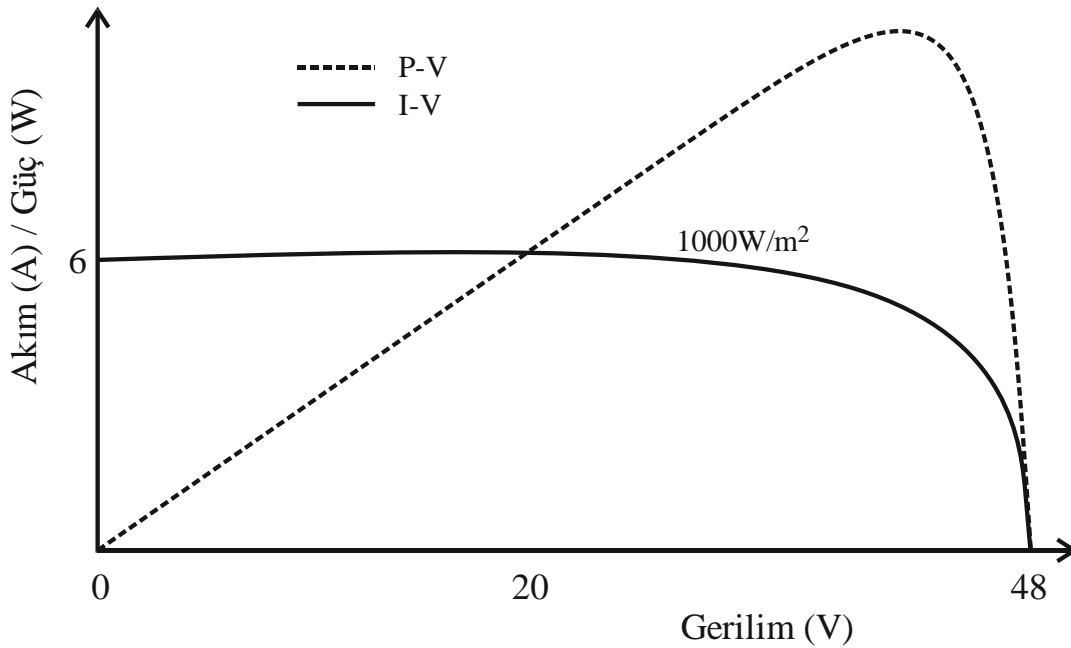
Denklem (6)'da kullanılan güneş paneli akım fonksiyonunda N_s , paneldeki seri hücre sayısı, N_p , paralel hücre sayısını belirlemektedir.

$$I_{PV} = N_p I_{PH} - N_p I_s \left(e^{\frac{q(V_{pv} + I_{pv} R_s)}{k T_c A_1}} - 1 \right) - \frac{N_p V_{PV} I_{pv} R_s}{N_s R_p} \quad (6)$$

N_p : Güneş panelindeki paralel hücre sayısı

N_s : Güneş panelindeki seri hücre sayısı

Şekil 3'te akım-gerilim (I-V) ve güç-gerilim (P-V) grafikleri verilmiştir. Şekil 4'te verilen I-V eğrisindeki çalışma noktasına göre akım ya da gerilim belirlenip üretilecek güç miktarı belirlenebilmektedir. I-V ve P-V eğrileri güneş ışınımı ve sıcaklık koşullarına göre değişkenlik göstermektedir (Mengi ve Altaş, 2008).

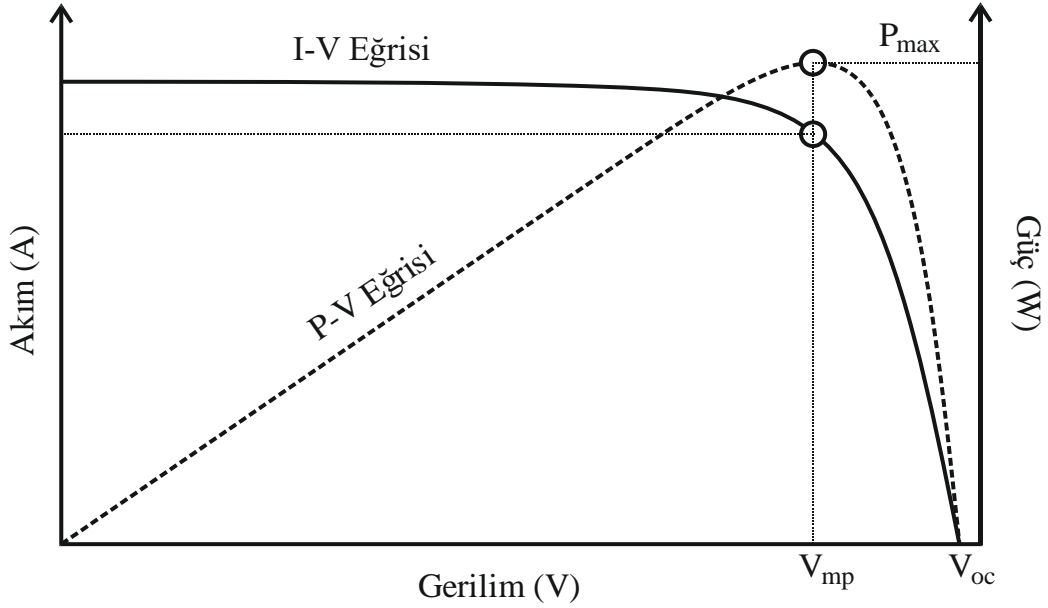


Şekil 4. Güneş paneli I-V ve P-V Grafiği

Üretilen güneş panelleri için standart test koşulları aynı olup bu değerler 1000W/m güneş ışınımı, 25°C çevre sıcaklığı ve 1.5 atm basınçta (1.5 AM) hava kütlesi için olan değerlerdir. Bir monokristal hücrenin I-V ve P-V grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Bu eğriler için açık devre gerilimi 48,3V, kısa devre akımı 5,80A seçilmiştir. Şekiller incelendiğinde I-V değişimi logaritmik bir eğri olduğu görülmüştür. Ayrıca R_s seri direnç etkisi ihmal edilmiştir.

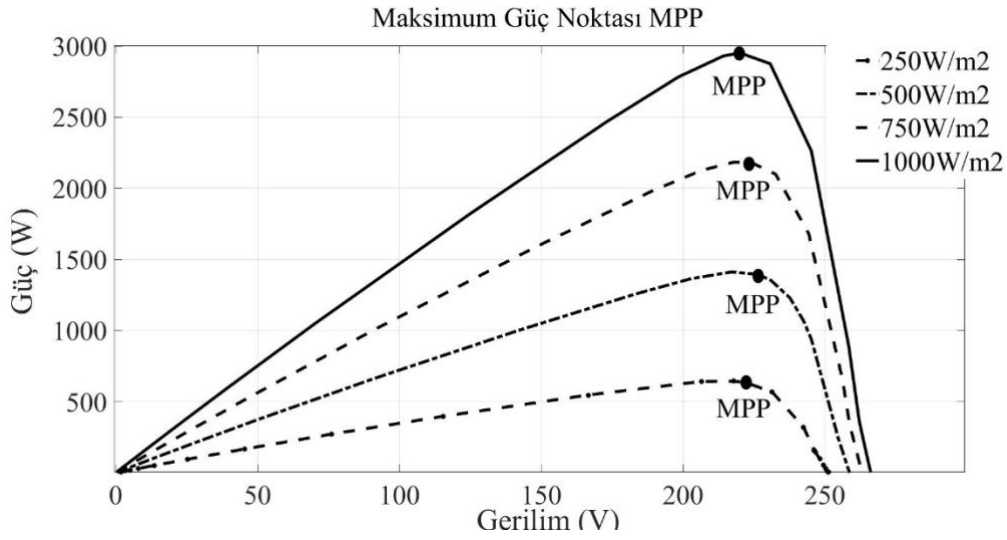
3. MPPT Teknikleri

Yapılan tüm çalışmalarda amaç enerji üretimini en üst seviyeye getirmektir. PV panellerin karakteristikleri dikkate alındığında, üretilen enerji üretim tesisi tarafından maksimum şekilde yüke aktarılmamaktadır. Şekil 5 ve Şekil 6'daki PV panel Akım-Gerilim ve Gerilim-Güç grafikleri göz önüne alındığında çıkış gücünün geniş bir spektrumda çalıştığı görülmektedir. Bu geniş spektrumda maksimum gücün tek bir noktada olduğu Şekil 5'te görülmektedir.

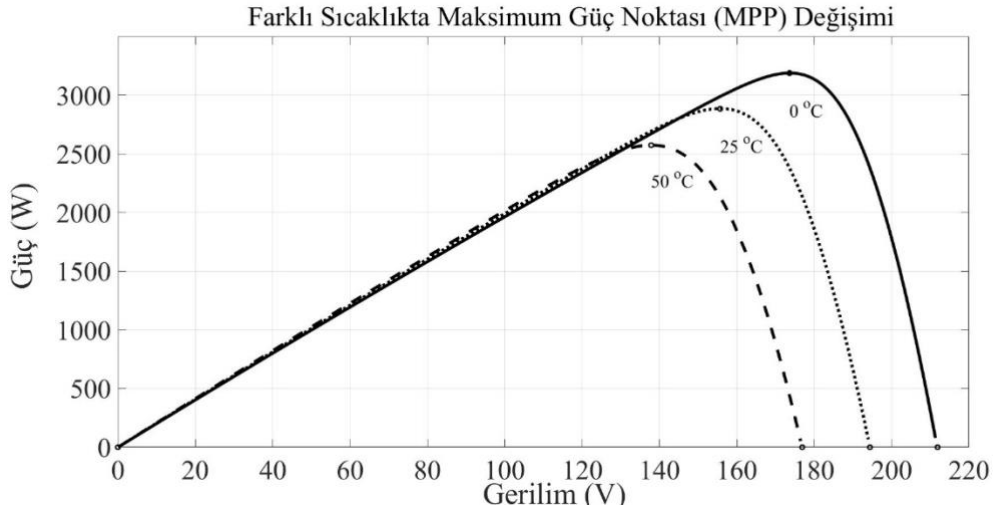


Şekil 5. PV Panelin çalışma eğrileri ve maksimum güç noktası

Üretilen enerjinin yüke doğrudan bağlanması durumunda, PV panel çıkışı, maksimum güçte çalışmayacak veya bu nokta tesadüfi olacaktır. Maksimum güç noktasının, farklı atmosferik şartlar altındaki değişimi Şekil 6'da ve Şekil 7'de gösterilmiştir. PV sistemin bu noktada çalıştırılması maksimum güce ulaşmak için büyük önem arz etmektedir.



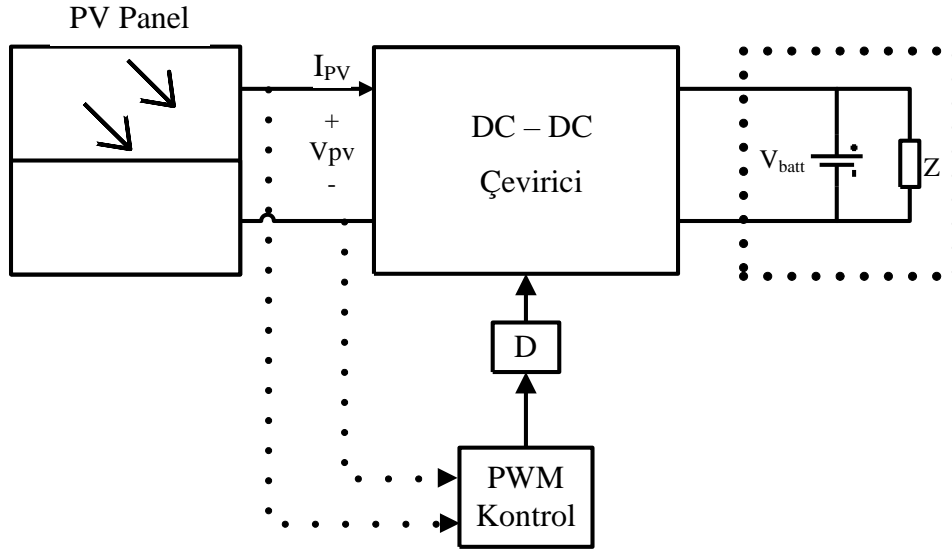
Şekil 6. Farklı radyasyon değerlerinde maksimum güç noktasının değişimi



Şekil 7. Farklı sıcaklık değerlerinde maksimum güç noktasının değişimi

DC-DC güç çeviricileri, kaynaktan aldığı enerjiyi yüke aktaran, kritik durumdaki elektronik devrelerdendir. Yük ve PV panel arasındaki DC-DC çeviricinin görev oranı, maksimum güç noktası etrafında, akım veya gerilimin değişimine bağlı kontrol edilerek maksimum enerji yüke aktarmaktır. DC-DC çeviricinin görev oranı MPPT algoritmalarıyla kontrol edilerek, yüke maksimum güç aktarılmış olacaktır (Dolara ve ark., 2009).

Bu algoritmalarla istenen, hangi atmosferik şartlar altında olursa olsun PV üretilen gücü maksimum noktaya ulaştıracak DC-DC çeviricinin görev oranına karar vermektir.



Şekil 8. MPPT'li PV sistemin genel blok diyagramı

3.1. Değiştir & Gözle Yöntemi (D&G)

MPPT çalışmalarında kullanılan yöntemlerin içinde en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Yazılımının kolay olması, uygulamada sağladığı doğruluk sebebiyle tercih edilen bir yöntemdir.

D&G yönteminde, PV panel gerilimini adım adım değiştirip, güçte gerçekleşen değişikliğin gözlenmesine dayanır. Yapılan değişikliğin sonucunda artma veya azalma görülüyorsa değişikliğin görüldüğü yönde değişime devam edilir. Tablo 1'de bu değişimler verilmiştir.

Tablo 1. D&G yöntemi işleyiş adımları

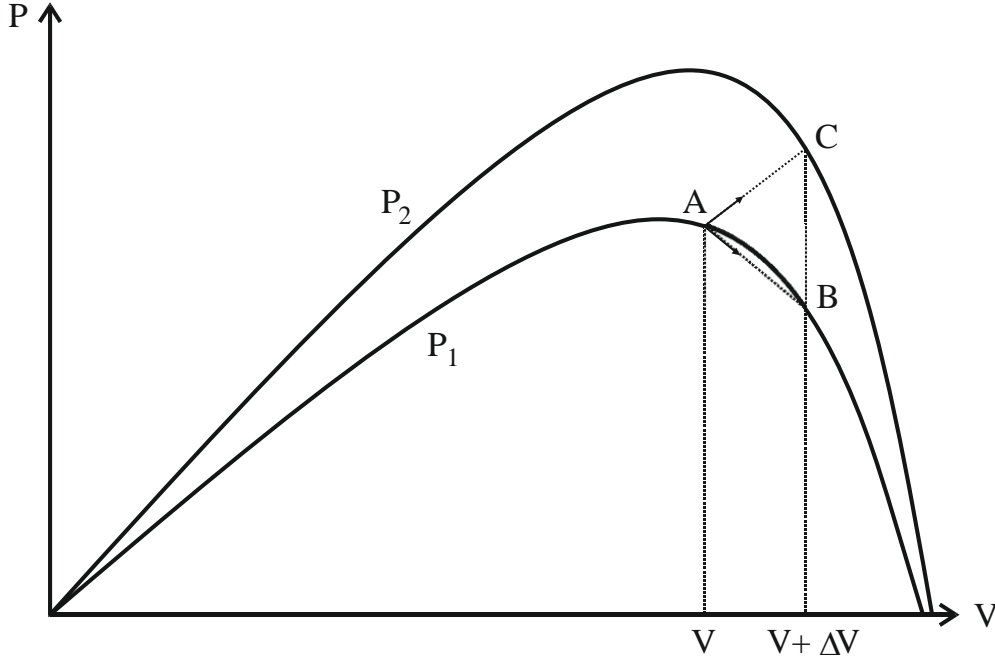
Değişim	Güçteki Değişim	Sonraki Değişim
Pozitif	Pozitif	Pozitif
Pozitif	Negatif	Negatif
Negatif	Pozitif	Negatif
Negatif	Negatif	Pozitif

Tablo 1'de verilen akış sürekli olarak devam eder. Maksimum güç noktası bulunduğu etrafında salınım oluşur. Salınımı azaltmak için değişim adım boyutunu düşürmek yöntemlerden bir tanesidir. Adım boyutu küçültüldüğünde maksimum güce ulaşım uzun süreceğinden, değişim adımlarının boyutu kritik önemdedir (Esrām ve Chapman, 2007).

Maksimum güç noktası etrafındaki salınım veya osilasyon probleminde bir diğer çözüm adım boyutlarını değişken yapmaktır. Maksimum güç noktasına yaklaştıkça adım boyutu küçülecek,

uzaklaştıkça büyüyecektir. Böylece güce ulaşmada hız ve osilasyon problemlerine bir çözüm olacaktır.

D&G yönteminin diğer bir dezavantajı, özellikle atmosferik şartlardaki anlık değişimde hatalı çalışmasıdır. Şekil 9'daki grafikten de görüleceği üzere güçteki değişimden dolayı maksimum güç noktasından uzaklaşacak ve tekrar MPPT noktasına dönebilmesi için zaman güç kaybedecektir.



Şekil 9. Anlık radyasyon değişiminde D&G yönetiminin davranışı

3.2. Artan İletkenlik Yöntemi (Incremental Conductance - IC)

Bu yöntem de PV panelin güç ve gerilim ölçülerek eğime bakılmaktadır. Kullanılan algoritmalar da eğimin pozitif, negatif veya sıfır olduğu noktalara bakılarak DC-DC çevirici görev periyodu ayarlanır (Esrarn ve Chapman, 2007).

Tablo 2'de IC yönteminde sistem çalışma geriliminin eğime bağlı olarak konumu verilmektedir.

Tablo 2. IC yöntemi işleyiş adımları

Eğim	Sistemin Çalışma Gerilimi
$dP/dV = 0$	Maksimum Güç Noktasında
$dP/dV > 0$	Maksimum Güç Noktasının Solunda
$dP/dV < 0$	Maksimum Güç Noktasının Sağında

3.3. Kısmi Açık-Devre Gerilim Yöntemi

PV panelin açık devre gerilimi ile MPPT noktası arasında, Denklem (7)'deki gibi doğrusal ilişki vardır.

$$V_{MPP} \approx k_1 V_{oc} \quad (7)$$

V_{MPP} : Maksimum güç noktasındaki gerilim (V)

k_1 : Açık devre gerilimi katsayısı

V_{oc} : PV panel açık devre gerilimi (V)

Bu eşitlikte; V_{MPP} , maksimum güç noktası gerilimi; k_1 , oransal sabit ve V_{oc} , panel açık devre gerilimi, PV panel sisteminde k_1 değeri uygulamada test edilip, bulunmalıdır. Uygulamada bulunan k_1 değeri bulunduktan sonra, PV panel uçları devreden ayrılarak açık devre gerilim (V_{oc}) ile maksimum güç noktası hesaplanır. Uygulamada anlık olarak sistemin dışarıya alınması güç kaybına yol açacağından yöntemin zayıf noktasını oluşturur (Ahmad, 2010).

Ayrıca bu yöntem de gerçek MPPT noktasında çalışılmayacağı çok açıktır. Uygulamadaki basitliğinden dolayı enerji santrallerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

3.4. Kısmi Kısa-Devre Akım Yöntemi

PV panelin açık devre gerilimi ile MPPT noktası arasında, Denklem (8)'deki gibi doğrusal ilişki vardır. Bu ilişki;

$$I_{MPP} \approx k_2 I_{sc} \quad (8)$$

I_{MPP} : Maksimum güç noktasındaki akım (A)

k_2 : Açık devre gerilimi katsayısı

I_{sc} : PV panel açık devre gerilimi (A)

olarak tanımlanabilir. Burada k_2 oransal sabittir kullanılan PV panelin karakteristiğine bağlı, her PV panelde farklı özellik göstermektedir.

Bu yöntemdeki en büyük problem sistem çalışma durumunda I_{sc} akımını ölçme zorluğu ve bunun için kullanılacak elemanların maliyeti artırmasıdır.

4. Metasezgisel Algoritmalar

Metasezgisel algoritmalar, doğadaki canlıların yaşam döngüsündeki avlanma, hayatta kalma refleksi gibi davranışlarından örnek alınarak geliştirilmiş bilgisayar algoritmalarıdır. Bununla birlikte endüstrinin birçok alanında maliyetleri düşürmek, rota planlamak, en uygun maliyeti bulmak, üretim, depo lojistik gibi bir dizi karmaşık üretim, dağıtım ağlarındaki verimliliği artırmak gibi problemlerde sıklıkla kullanılır.

Metasezgisel Algoritmalar, doğadaki olayları taklit etme biçimine göre gruplandırılabilir. En bilinenleri aşağıda belirtilmiştir.

- Evrim sürecini taklit eden algoritmalar (Genetik Algoritma GA)
- Fiziksel değişimi taklit algoritmalar (Merkezi Kuvvet Optimizasyonu MKO)
- Sürü davranışlarını taklit eden algoritmalar (Parçacık Sürü Optimizasyonu PSO)
- İnsan davranışını taklit eden algoritmalar (Tabu arama TA)

Bununla birlikte elektriksel sistemlerde kullanılan geleneksel PID kontrolörlerin parametrelerini, temel hata ölçüm parametrelerine göre bulmak ve en iyi hale getirmek için de metasezgisel algoritmalarla yararlanılabilir (Özturan, 2022).

4.1. Parçacık Sürü Optimizasyon (PSO) Algoritması

PSO algoritması, doğada sürü halindeki canlıların avlanma ve hayatta kalma mücadelesinden esinlenerek, 1995’de Eberhard ve Kennedy tarafından önerilen, sürü davranışını taklit eden metasezgisel optimizasyon algoritmasıdır. PSO algoritması n boyutlu arama uzayında, parçacıkların önceki deneyimi ve komşuların deneyimini de hafızasında tutup. Sonraki adımda parçacıkları çözüme yaklaştırma esasına dayanır.

Parçacık tanımlanmasında hızı ve konumuyla tanımlanır. Her parçacık çözümün bir parçasını ifade eder.

Parçacıkların optimizasyon probleminin, çözümüne başlamadan önce hızları ve konumları rastgele seçilir. Her yenilemede parçacığın hızı ve konumu güncellenir. Yenileme sayısınca çözüme yaklaşılır. Yenileme boyunca her parçacığın en iyi olduğu çözüm ($Pbest_i$) Popülasyonu oluşturan tüm parçacıkların en iyi değeri ($Gbest$) olarak adlandırılır. Sonraki adımda ki güncellemeler, global en iyiye doğru olacaktır.

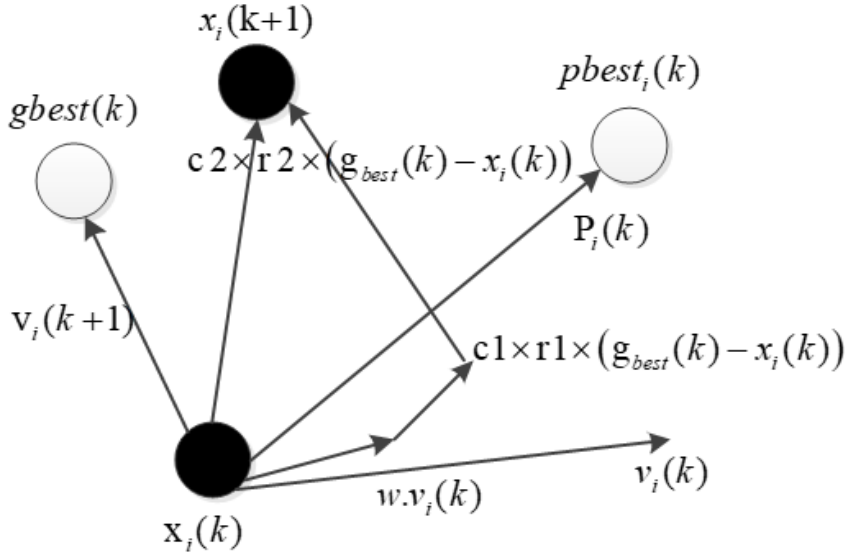
Her parçacığın en iyi çözüme ulaşabilmesi için yenilenen adımda, parçacığın uçuş yönü, hızı, değeri. PSO Algoritmasındaki Denklem (9) ve (10) tarafından belirlenir.

$$x_i(k+1) = x_i(k) + v_i(k+1) \quad (9)$$

$$v_i(k+1) = w.v_i(k) + c1.r1(P_{best,i} - x_i(k)) + c2.r2(G_{best,i} - x_i(k)) \quad (10)$$

Denklem (9) ve Denklem (10)'da kullanılan terimler sırasıyla

- i : parçacık sayısını,
- k : yineleme sayısını,
- w : eylemsizlik ağırlığını,
- r_1 ve r_2 : [0 ile 1] Aralığın da rastsal sayılar
- c_1 ve c_2 : hızlandırma katsayılarını,
- $P_{best,i}$: i. parçacığın kişisel en iyi pozisyonunu,
- G_{best} : tüm popülasyon içerisindeki parçacıkların en iyi pozisyonunu,
- x_i : i. parçacığın pozisyonunu,
- V_i : i. parçacığın hızını ifade eder.



Şekil 10. Parçacıkların çözüm uzayında hareketi

Parçacıkların hareketi, belirlenen çözüm uzayında Şekil 10'da gösterildiği gibidir. Problemin boyutuna göre yineleme sayısı artıp azaltılabilmektedir. Yineleme sayısı arttıkça çözüme ulaşma zamanı artabilir, az olduğunda ise çözüme ulaşılamayacağından, yineleme ve problem boyutu arasında ilişki vardır.

En doğru G_{best} değerine ulaşabilmek için hızlandırma katsayıları ve eylemsizlik katsayıları kullanılır. P_{best} ve G_{best} arasındaki dengeyi eylemsizlik katsayısı 0 ila 1 arasına ayarlanır. Büyük

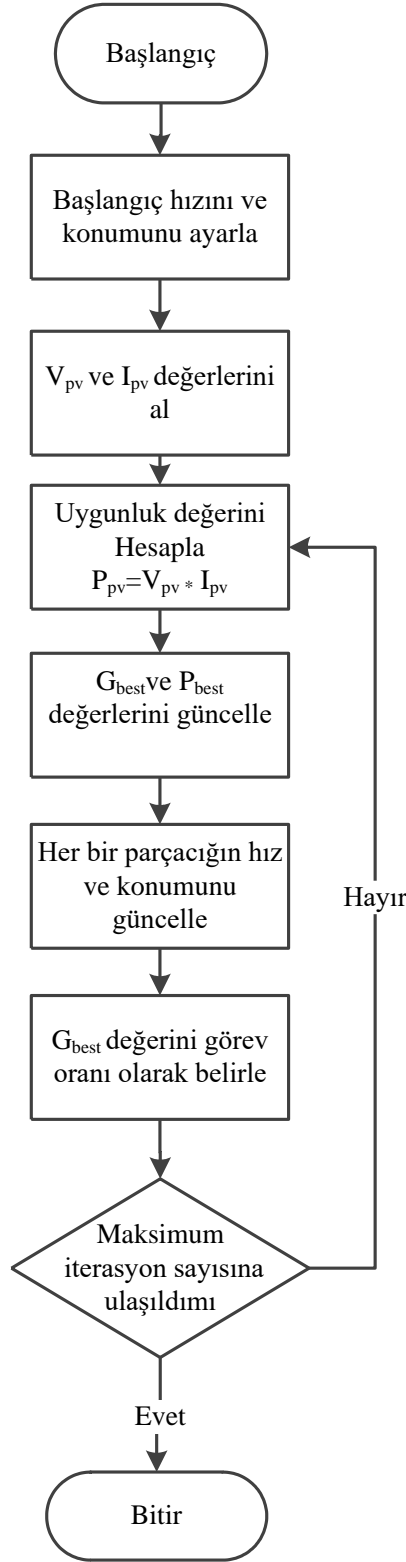
bir eylemsizlik katsayısı, $Gbest$ arama yeteneğini arttırır, düşük bir eylemsizlik katsayısı $Pbest$ arama yeteneğini yükselteceğinden, bu iki durum arasındaki denge yineleme sayısını doğrudan etkiler. Yinelemeler arasındaki hız değerini w eylemsizlik ağırlığı belirler. Bu değer sabit bir değer olabildiği gibi yinelemeler sonucunda Denklem (11)'deki gibi yinelemelere uyumlu değere ayarlanabilir.

$$w = \frac{w_{\max} - w_{\min}}{k_{\max}} \cdot k \quad (11)$$

C_1 ve C_2 hızlandırma katsayıları, en iyi çözüme ulaşabilmek için, hızlandırma katsayılarının $C_1 = C_2 = 2$ şeklindeki seçiminde iyi sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir.

PSO yöntemi, diğer yöntemlere göre programlanmasının daha kolay olması, atmosferik şartlardan etkilenmemesi, maksimum güç noktasına hızlı ve doğru şekilde bulması sebebiyle tercih edilmektedir (Eberhart ve ark., 1995)

PSO algoritmasının akış şeması Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. PSO algoritmasının akış şeması

4.2. Çakal Optimizasyon Algoritması (Coyote Optimization Algorithm - COA)

Kuzey Amerika’da yaşayan canis latrans türlerinden esinlenen COA, global optimizasyon için metasezgisel bir algoritmadır. Tasarlanan algoritma, çakalların sosyal organizasyonunu ve çevreye uyumunu dikkate almakta ve literatürdeki diğer metasezgisel algoritmalara göre farklı bir algoritmik

yapı ile katkı sağlamaktadır, ayrıca optimizasyon sürecinde, keşif ve avlanmayı dengelemek için yeni mekanizmalar önerir. Hem sürü zekası hem de evrimsel sezgisel olarak sınıflandırılan popülasyon tabanlı bir algoritmadır ve çakalların davranışlarından esinlenmiştir. Canis Lupus türünden ilham alan Gri Kurt Optimizasyonu (Grey Wolf Optimization - GWO) algoritmasının aksine, COA farklı bir algoritmik kurguya sahiptir ve bu hayvanların GWO algoritmasında olduğu gibi sosyal hiyerarşi ve baskınlık kurallarına odaklanmaz, yalnızca av avlamak yerine, sosyal yapıya ve deneyim alışverişine odaklanır (Pierezan ve Dos Santos Coelho, 2018).

COA'da lider çakal, GWO'da olduğu gibi Alfa bireydir. Çakal popülasyonun da N_p sürü sayısını, N_c çakal sayısı ile ifade edilir. Birinci aşamada sürüdeki çakal sayıları sabittir. Her çakal olası çözümü, sosyal durum ise amaç fonksiyonun maliyetini oluşturur.

Çakalın aktivitelerini etkileyen içsel etkenler (hiyerarşideki yeri ve cinsiyeti, sürünün genel durumu) ve dışsal etkenler (Atmosferik ve coğrafik şartlar, kış, kar kalınlığı ve sertliği, ortam sıcaklığı) olarak belirtilmiştir. COA mekanizması global bir optimizasyon probleminin karar değişkenleri anlamına gelen \vec{x} çakalların sosyal koşullarına dayalı olarak tasarlanmıştır. Böylece, zamanın t^{th} anında, P^{th} sürüsünün, c^{th} çakalının sosyal durumu Denklem (12)'deki gibi yazılabilir.

$$soc_c^{p,t} = \vec{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_D) \quad (12)$$

Çakalın adaptasyonu $fit_c^{p,t} \in R$ şeklinde ifade edilebilir.

Sosyal durumu ve maliyet fonksiyonu tanımlanan çakal sürüsünün ilk adımı popülasyonun başlatılmasıdır. Diğer metasezgisel algoritmalarda olduğu gibi arama uzayında her bir çakal için sosyal koşullar rassal değerler olarak belirlenir ve popülasyon başlatılır.

$$soc_c^{p,t} = lb_j + r_j (ub_j - lb_j) \quad (13)$$

İlk adımda alt (lb_j) ve üst sınır $(V_g - V_o)t_D = V_o(t_P - t_D)$ belirlenir, (r_j) ise $[0,1]$ aralığında belirlenmiş yenilemelerde değişen rassal bir sayıdır. Aynı zamanda problemin boyutu başlangıçta D olarak ifade edilir. Başlangıç atamaları yapılan problemde sonra, Mevcut sosyal duruma olan adaptasyonu Denklem (14)'teki gibi değerlendirilir.

$$fit_c^{p,t} = f(soc_c^{p,t}) \quad (14)$$

Başlangıçta sürüye rastgele atanan çakallar. Sürüden ayrılarak yalnız kalabilir veya başka bir sürüye dâhil olabilir. Bu durum sürüdeki çakalın sayısına göre farklı bir olasılığı meydana getirir.

$$P_c = 0.005 * N_c^2 \quad (15)$$

Denklem (15)'in 1'den büyük değerler alamayacağı göz önünde bulundurularak, popülasyonda, sürüye düşen çakal sayısı $N_c = \sqrt{200}$, en fazla 14 değerini alabilir. Bu durum popülasyon da bulunan çakal sürüleri arasında sosyal etkileşim ve kültürel değişimin çeşitlendirilmesinde önemli rol oynar. Popülasyondaki bu değişim COA tarafından en iyisi alınarak minimize edilir. Bu durum Denklem (16)'da ifade edilir (Pierezan ve Dos Santos Coelho, 2018).

$$alpha = \left\{ soc_c^{p,t} \mid \arg \min_{c=\{1,2,3,\dots,N_c\}} f(soc_c^{p,t}) \right\} \quad (16)$$

COA sürü algoritması olduğundan, sürü zekâsı, sürünün devamlılığının sağlanması aynı zamanda kültürel değişim ve sosyal koşulların paylaşılması, sürünün bakımına katkıda bulunulması için yeterince organize olduğunu varsayar. Bu nedenle COA çakallardan gelen bilgileri birbirine bağlar ve kültürel eğimi hesaplar.

$$cult_c^{p,t} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{O_{\frac{(N_c+1)}{2}}^{p,t}}{2}, N_c \text{ is odd} \\ \frac{O_{\frac{N_c}{2}j}^{p,t} + O_{\frac{(N_c+1)}{2}j}^{p,t}}{2}, otherwise \end{array} \right\} \quad (17)$$

Burada $O^{p,t} [1, D]$ aralığındaki sürünün kültürel eğilimi, belirlenen sürüden tüm çakalların sosyal koşullarının medyan değeri olarak hesaplanır.

COA algoritmasında yaş $age_j^{p,t} \in N$ olarak ifade edilir,

Denklem (18), rassal seçilmiş ebeveynlerin sosyal ve çevresel etkisinin birleşiminden doğan yeni bir çakalı ifade etmektedir (Pierezan ve Dos Santos Coelho, 2018).

$$pup_j^{p,t} = \left\{ \begin{array}{l} soc_{r1,j}^{p,t} \quad rndj < P_s \quad \text{veya } j = j_1 \\ soc_{r2,j}^{p,t} \quad rndj < P_s + P_a \quad \text{veya } j = j_2 \\ R_j \quad otherwise \end{array} \right\} \quad (18)$$

P_s dağılım ihtimali, P_a birliktelik ihtimali, sürüdeki çakalların kültürel çeşitliliğine rehberlik eder. COA'nın bu ilk aşamasında, P_s ve P_a şu şekilde tanımlanmıştır:

$$P_s = 1/D \quad (19)$$

$$P_a = (1 - P_s)/D \quad (20)$$

Çakal yavrularının hayatta kalma olasılığı, %90 civarındadır. COA doğum ile ölüm arasında ilişki, Denklem (21) ile ifade edilir. En kötü çözüm δ olarak ifade edilir ve sürü içindeki eleme, Denklem (21)'e göre yapılır.

$$\text{Bir sürüde doğum ve ölüm} = \left\{ \begin{array}{l} \delta = 1, \quad \text{yavru hayatta kalır ve } \alpha \text{ içinde çakal ölür} \\ \delta > 1, \quad \text{yavru hayatta kalır ve } \alpha \text{ içinde en yaşlı çakal ölür} \\ \quad \quad \quad \text{diğer durumlarda yavru ölür} \end{array} \right\} \quad (21)$$

COA'da popülasyonun kültürel etkileşimi δ_1 ve δ_2 olarak ifade edilir. δ_1 rastgele bir çakalın, alfa etkisi altında olduğu varsayımı, δ_2 ise rastgele bir çakal üzerindeki, kültürel etki altında olduğu varsayımı.

$$\delta_1 = \alpha^{p,t} - soc_{cr2}^{p,t} \quad (22)$$

$$\delta_2 = \text{cult}^{p,t} - soc_{cr2}^{p,t} \quad (23)$$

Çakalların yeni sosyal davranışı, alfa ve kültürel etki altında, Denklem (24)'teki denklemlerle yenilenir.

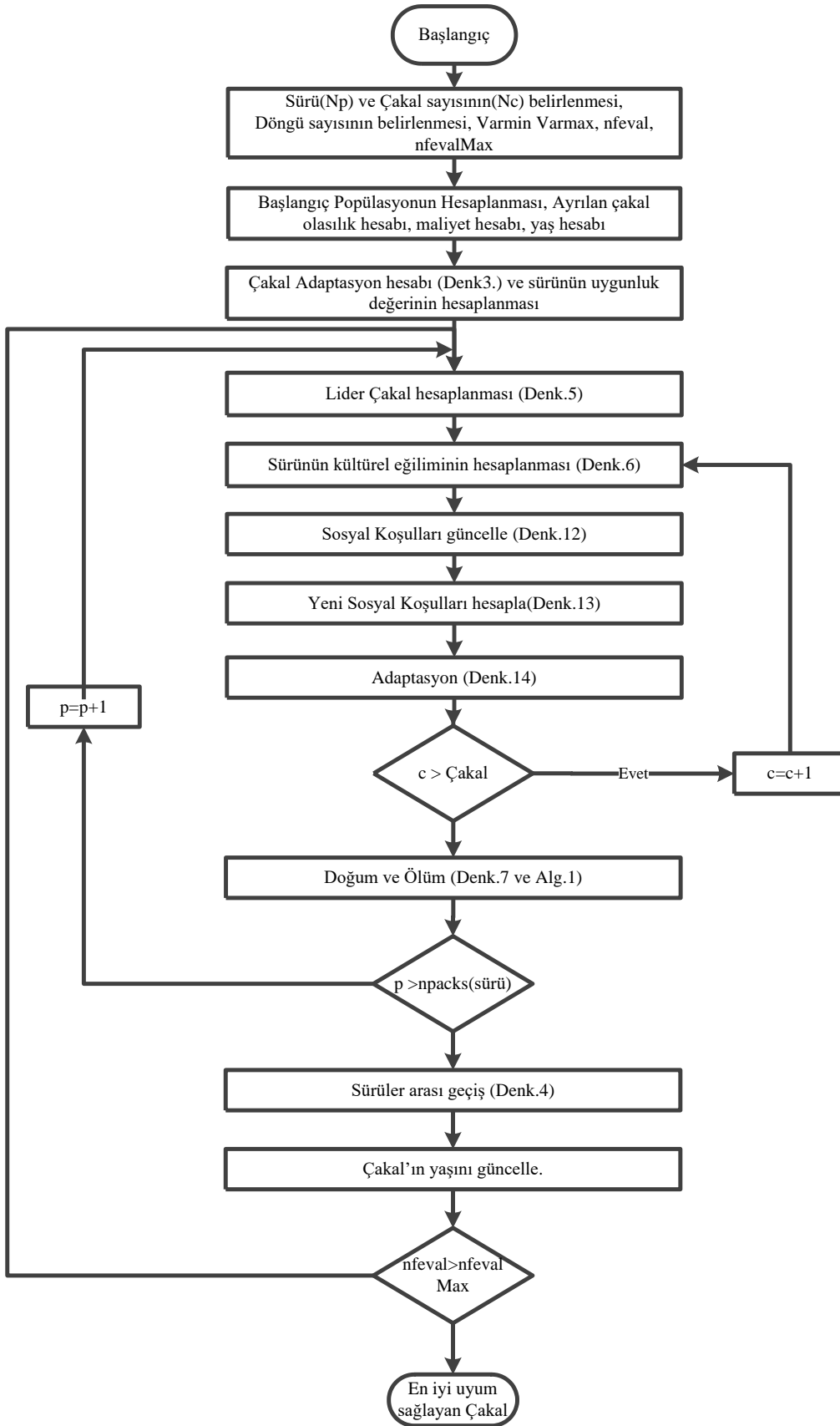
$$\text{new_soc}_c^{p,t,\text{new}} = soc_c^{p,t} + r_1\delta_1 + r_2\delta_2 \quad (24)$$

Yenilenen sosyal davranışa göre, Denklem (25) ile yeni uygunluk fonksiyonu oluşturulur. Çakalın yeni ve eski sosyal durumu, Denklem (26)'da bilişsel kapasiteye göre kıyaslanarak, hangi durum iyiyse seçilir.

$$\text{new_fit}_c^{p,t} = f(\text{new_soc}_c^{p,t}) \quad (25)$$

$$soc_c^{p,t+1} = \left\{ \begin{array}{l} soc_c^{p,t,\text{new}} \quad \text{fit}_c^{p,t,\text{new}} < \text{fit}_c^{p,t} \\ soc_c^{p,t} \quad \text{diğer durumlarda} \end{array} \right\} \quad (26)$$

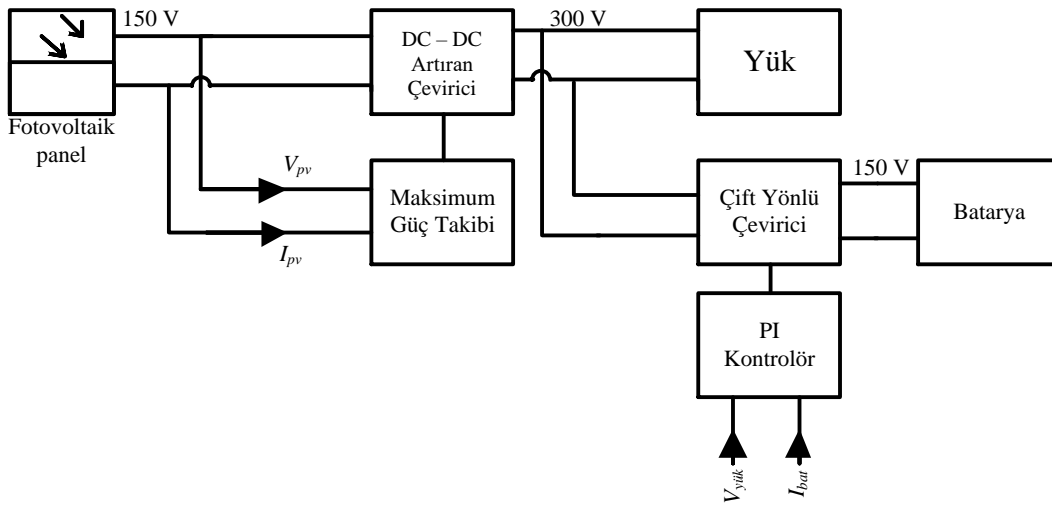
Seçilen en iyi durum global en iyi olarak kullanılır. Algoritmanın akış şeması Şekil 12’de verilmiştir.



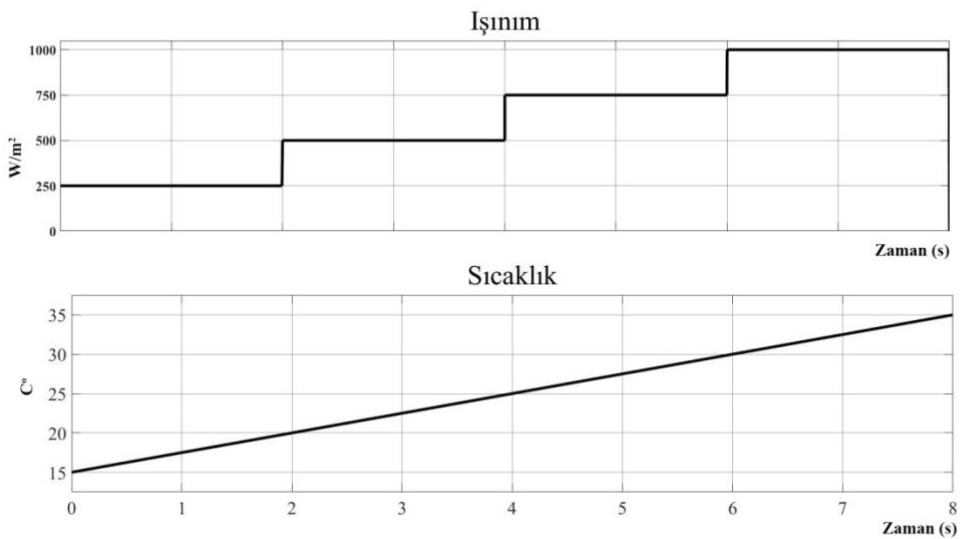
Şekil 12. Çakal algoritması genel akış diyagramı

3. Bulgular ve Tartışma

Benzetim çalışmaları Matlab / Simulink ortamında yapılmıştır. Şekil 13'te sistemin tek hat diyagramı görülmektedir. Sistem PV pil DC-DC çevirici, Maksimum Güç Takibi, iki yönlü DC-DC çevirici, batarya, kontrolör ve yükten oluşmaktadır. Benzetim çalışmasında ortam sıcaklığı Şekil 14'te görüldüğü gibi 15°C ile 35°C arasında doğrusal olarak artmaktadır ve ışınım şiddeti kademeli olarak 250W/m² ile 1000 W/m² arasında değişmektedir. Benzetimi yapılan Sharp NE-80EJE1 model güneş paneli ile benzetimi yapılan enerjiye ulaşmak için 8 seri, 9 paralel kol ile birlikte toplamda 36 güneş paneli kullanılmış olup 1000W/m² P_{max}=2883W güç elde edilmiştir.



Şekil 13. Sistemin tek hat diyagramı



Şekil 14. Güneş ışınım seviyesi değişikliği ve ortam sıcaklığının değişimi

Maksimum Sistem Gerilim Değeri	600V DC
Modül Verimi (η_m)	12,4%
Çalışma sıcaklığı (.C)	-40 / 90 °C

Tablo 4. Kullanılan artıran DC-DC çeviricinin girişe göre hesaplanan değerleri

V_{mp}	183,84V
I_{min}	0,76A
ΔV	%2
ΔI	%30
D_{max}	0,844
D_{min}	0,368
$V_{o(max)}$	1330,76V
$V_{o(min)}$	295,5V
$I_{o(max)}$	2,16A
$I_{o(min)}$	0,48A
ΔV_0	2.66V
ΔI_0	0,192A
R_f	178,23 Ω
C_{in}	1918 μ F
C_o	274,7 μ F
L	15mH
f	5000Hz
T_s	10e-6

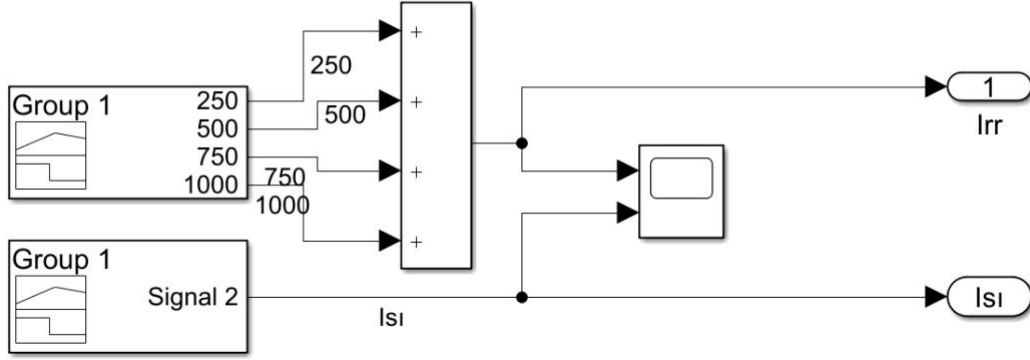
Tablo 5. İki Yönlü DC-DC çevirici eleman değerleri

C_{in}	2000 μ F
C_o	100 μ F
L	3,5mH
ΔV	%2
ΔI	%30

Tablo 6. Kurşun-Asit bataryanın teknik özellikleri

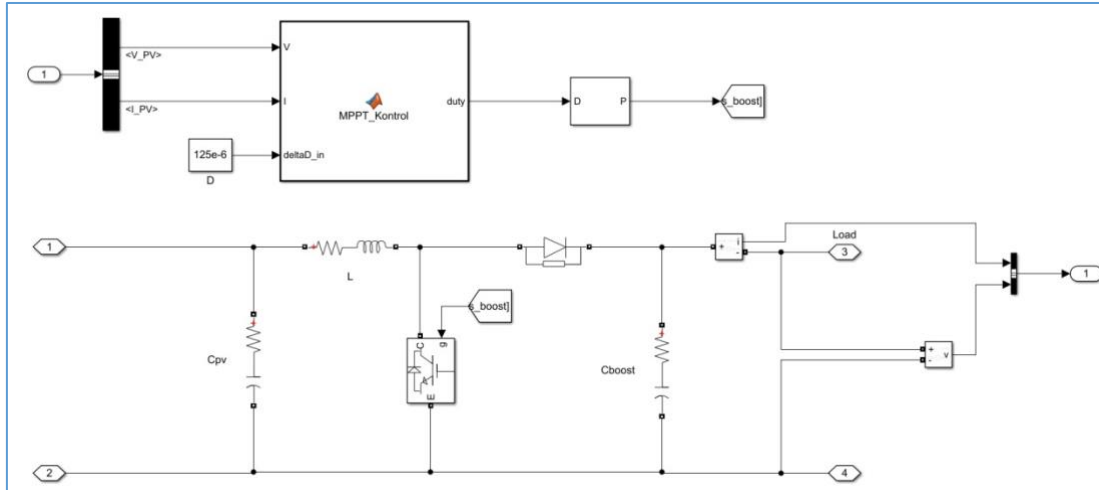
V	150V
Kapasite	150 Ah
Maksimum kapasite	62,5Ah
Deşarj Kesim Gerilimi	112,5V
Şarj Kesim Gerilimi	163,32V
Maksimum Deşarj akımı	12A
İç Direnç	0,025 Ω

15⁰C ve 35⁰C arasında ortam sıcaklığını değiştiren ve 250, 500, 750, 1000W/m² PV panele 8 s'ye boyunca ışınım veren bloklar Şekil 16'da görülmektedir.



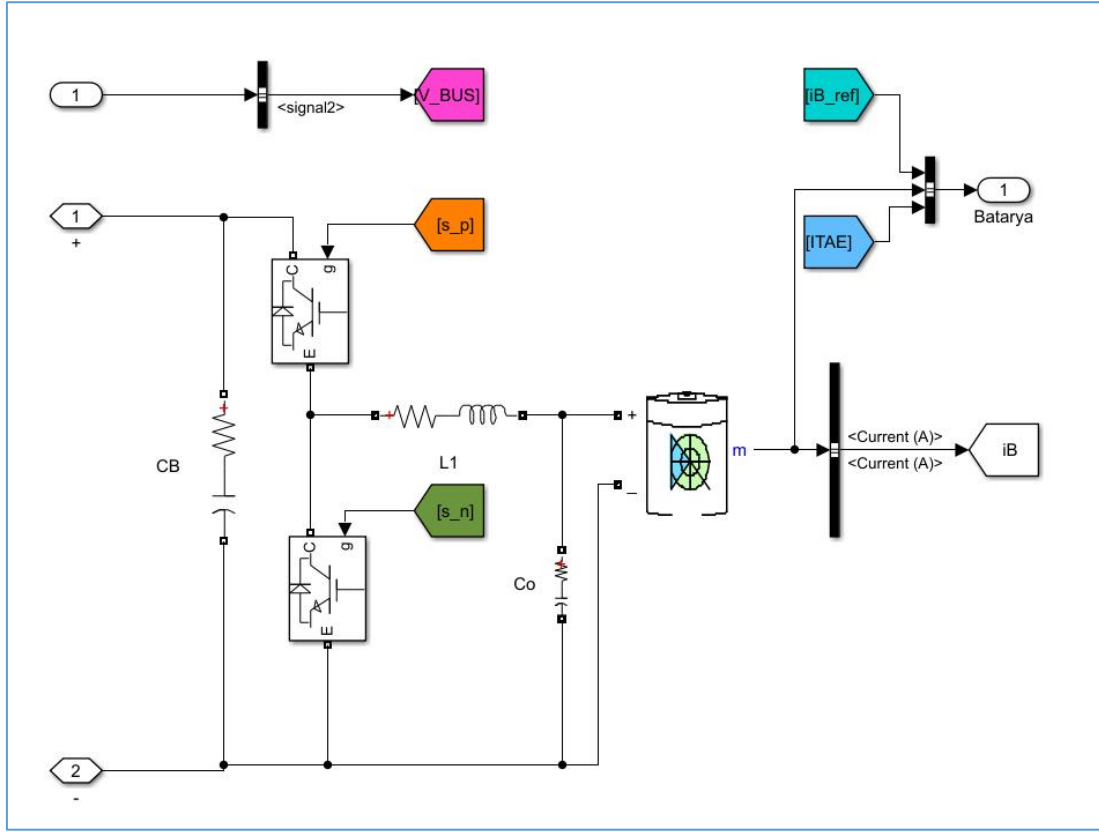
Şekil 16. Işınım ve sıcaklık blokları

Farklı simülasyonlarda 3 tip MPPT algoritması ve artıran yükselteç Şekil 17’de gösterildiği gibi MPPT algoritmaları değiştirilerek benzetimleri yapılmıştır.

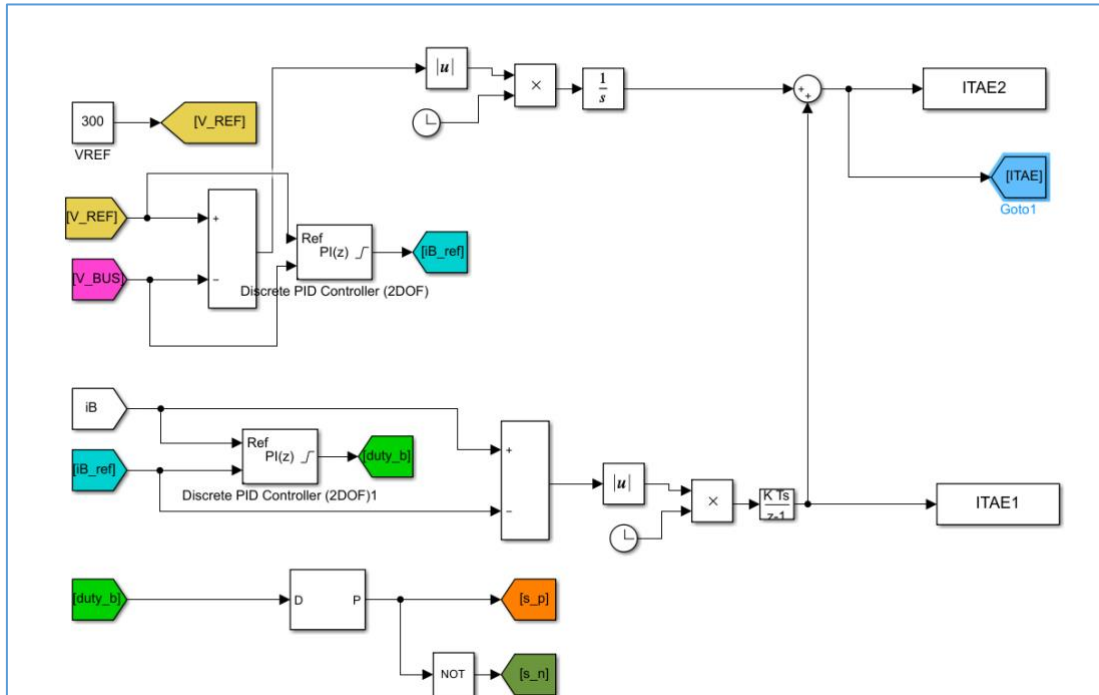


Şekil 17. Maksimum güç takibi ve artıran yükselteç blokları

Şekil 18’de, iki yönlü çevirici ve batarya; PV panelden gelen enerji fazla olduğu durumlarda iki yönlü çevirici azaltan tip çalışıp bataryayı şarj eder, aksi durumda iki yönlü çevirici artıran moda yükü besler. Kontrolör olarak kullanılan PI kontrolörün içerisinde bağımsız iki adet transfer fonksiyonu barındırılıyorsa iki serbestlik derecesine sahip PI kontrolör (Two Degree Of Freedom PI Controller - 2DOFPI) şeklinde isimlendirilir.

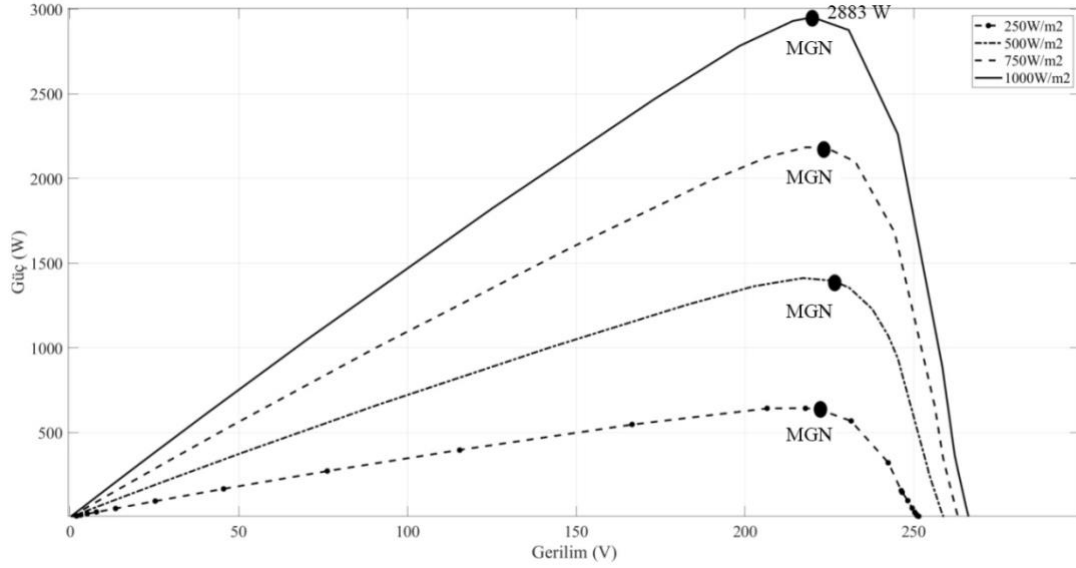


Şekil 18. İki yönlü çevirici ve batarya



Şekil 19. Şarj kontrolör

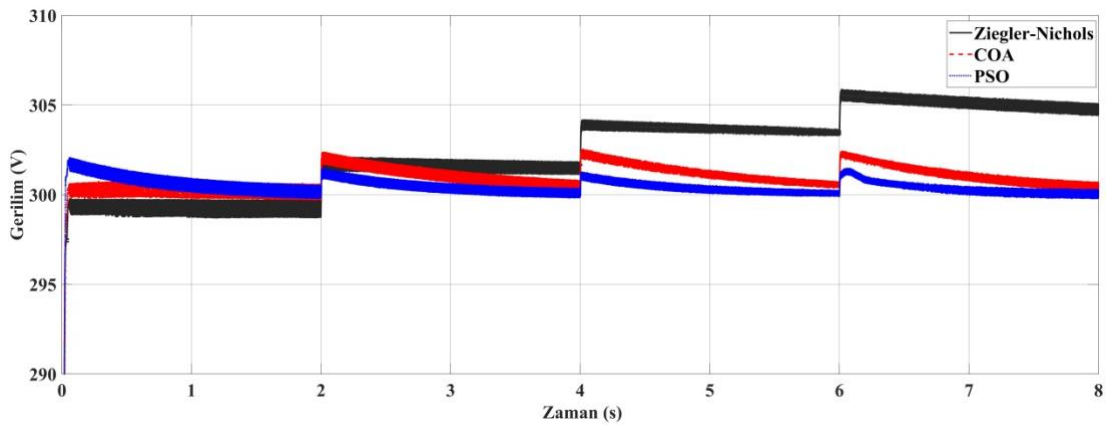
Benzetimi yapılan PV panelin MPPT noktaları Şekil 20’de verilmiştir.



Şekil 20. Güneş ışınım seviyesi değişimlerinde maksimum güç noktalarının değişimi

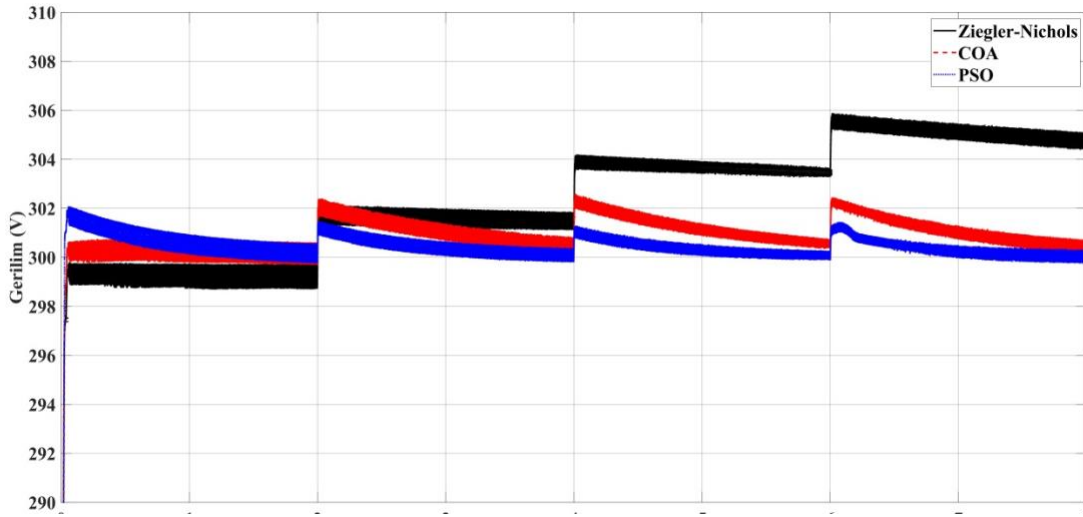
COA ile bulunan sabit P ve I katsayıları bulunan sisteme 126. Yineleme sayısı ile minimum ITAE değerine ulaşılmış olup bulunan en düşük hata değerlerindeki katsayılar kontrolörlere, gerilim kontrolü için $K_p=2,6607$ ve $K_i=1,8560$, akım kontrolü için $K_p=3,698$ ve $K_i=6,4141$ uygulanmıştır.

Şekil 21’de D&G algoritması maksimum güç noktasının grafiği verilmiştir. Maksimum güç noktası D&G algoritması ile tespit edilmiştir. Şarj kontrolöründe kullanılan PI denetleyicinin katsayıları ise Ziegler-Nichols ve metasezgisel algoritmalarla bulunmuştur. Bu verilerden 0.1sn’de maksimum noktaya ulaşarak güç noktası etrafında salınım göstermeye başlamıştır. Daha sonra ışınımın değiştiği noktalarda (2s, 4s, 6s) değişiklikler göstermiş olup 6. saniyede maksimum gücü yakalamıştır. 8s lik zaman diliminde en uygun maksimum güç noktası olan 1000w/m² değerine ulaşılmıştır.



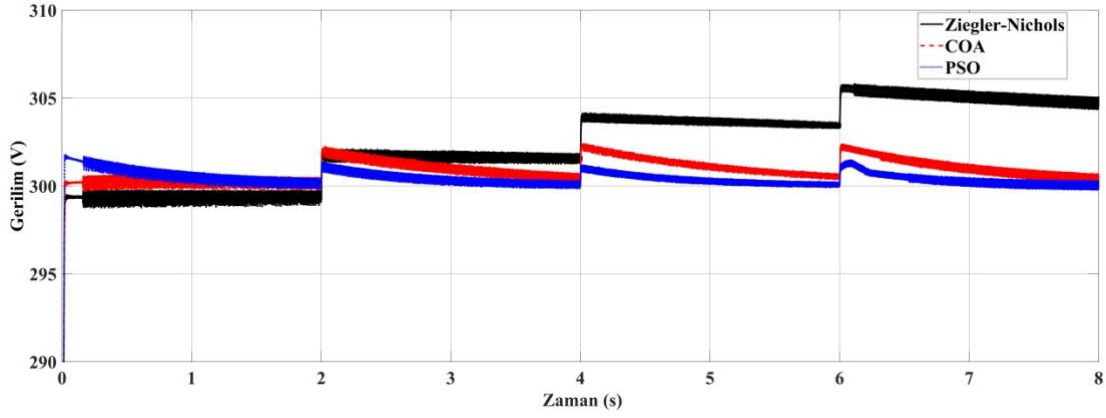
Şekil 21. D&G yöntemi ile yük üzerindeki gerilim değişimi (PI)

Şekil 22’de maksimum güç noktası D&G yöntemi ile bulunan maksimum güç noktasının grafiği verilmiştir. Maksimum güç noktası D&G algoritması ile tespit edilmiştir. Şarj kontrolöründe kullanılan 2DOFPI denetleyicinin katsayıları ise Ziegler-Nichols ve metasezgisel algoritmalarla bulunmuştur. Bu verilerden 0.1sn’de maksimum noktaya ulaşıldığı görülmüş. Maksimum nokta yakalandıktan sonra, ışınımın değiştiği noktalarda (2s, 4s, 6s) gücü takip ettiği ve güç takibi yaparken D&G yönteminden kaynaklı salınım yaptığı gözlemlenmiş olup 6. saniyede maksimum gücü yakalamıştır. 8s lik zaman diliminde en uygun maksimum güç noktası olan 1000w/m^2 değerine ulaşılmıştır. Ziegler-Nichols yöntemi ile kontrol edilen sistem ışınım değişim noktalarında referans gerilim olan 300V’den uzaklaştığı gözlemlenmektedir. COA yöntemi ise referans gerilime ulaşsa bile PSO yöntemi ile kontrol edilen kontrolörlerin performansına ulaşamadığı görülmektedir.



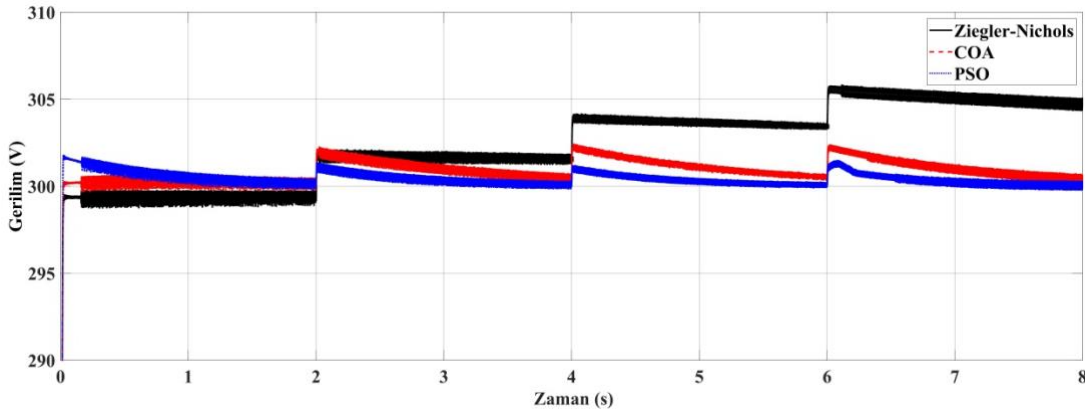
Şekil 22. D&G yöntemi ile yük üzerindeki gerilim değişimi (2DOFPI)

Şekil 23’te maksimum güç noktası IC algoritması ile bulunan maksimum güç noktasının grafiği verilmiştir. Kontrolör olarak PI kullanılmıştır ve bu verilerden 0.1sn’de maksimum noktaya ulaşıldığı görülmüştür. Maksimum nokta yakalandıktan sonra, ışınımın değiştiği noktalarda (2s, 4s, 6s) gücü takip ettiği ve güç takibi yaparken daha az salınım yaptığı gözlemlenmiş olup 6. saniyede maksimum gücü yakalamıştır. 8s’lik zaman diliminde en uygun maksimum güç noktası olan 1000w/m^2 değerine ulaşılmıştır. Ziegler-Nichols yöntemi ile kontrol edilen sistem ışınım değişim noktalarında referans gerilim olan 300V’den uzaklaştığı gözlemlenmektedir. COA yöntemi ise referans gerilime ulaşsa bile PSO yöntemi ile kontrol edilen kontrolörlerin performansına ulaşamadığı görülmektedir.



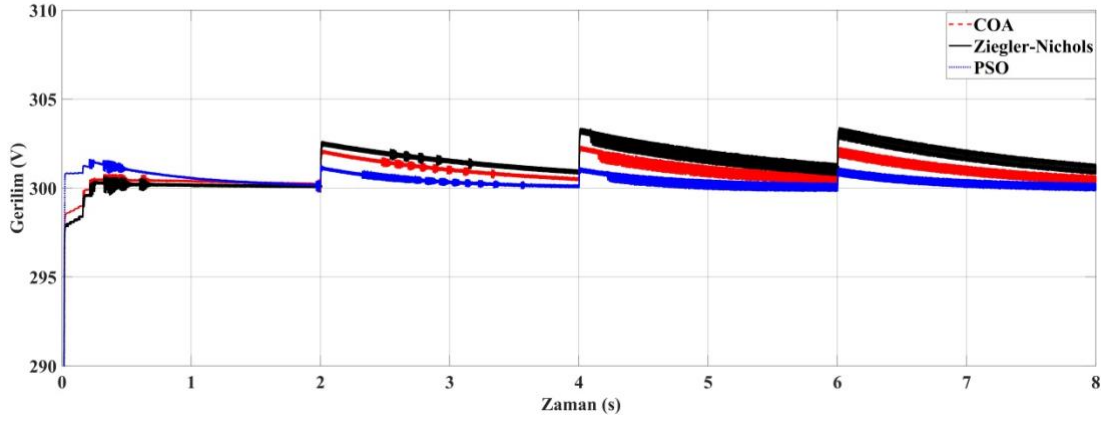
Şekil 23. IC yöntemi ile yük üzerindeki gerilim değişimi (PI)

Şekil 24'te maksimum güç noktası IC algoritması ile bulunan maksimum güç noktasının grafiği verilmiştir. Kontrolör 2DOFPI olup en iyi sonuca bu kontrolör ve PSO algoritmasının bulduğu katsayılarla sonuca ulaşılmıştır. Ziegler-Nichols yöntemi ile kontrol edilen sistem ışınım değişim noktalarında referans gerilim olan 300V'dan uzaklaştığı gözlemlenmektedir. COA yöntemi ise referans gerilime ulaşsa bile PSO yöntemi ile kontrol edilen kontrolörlerin performansına ulaşamadığı görülmektedir.



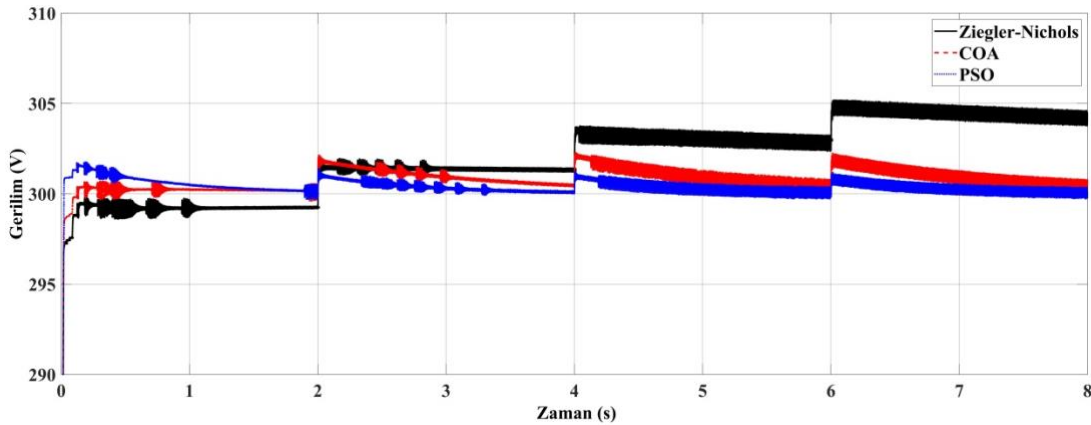
Şekil 24. IC yöntemi ile yük üzerindeki gerilim değişimi (2DOFPI)

Şekil 25'te Açık devre gerilimi yöntemiyle maksimum güç noktasına ulaşılmaya çalışılmış, kontrolör olarak PI kullanılmış, diğer yöntemlere göre 0.3 sn'de maksimum güç noktasına ulaştığı görülmüştür. Maksimum nokta yakalandıktan sonra, ışınımın değiştiği noktalarda (2s, 4s, 6s) gücü diğer yöntemlere kıyasla daha geç takip etmiş, maksimum güç noktasını yakaladıktan sonra salınım yaptığı gözlemlenmiş olup her ışınım değişiminde farklı karakteristikler gösterilmiştir. Başlangıçta tüm kontrolörler benzer performans gösterse de özellikle 4. sn'den sonra en iyi performansı PSO ile optimize edilen kontrolörler gösterilmiştir.



Şekil 25. Kısmi açık devre gerilimi yöntemi ile yük üzerindeki gerilim değişimi (PI)

Şekil 26'da Açık devre gerilimi yöntemiyle maksimum güç noktasına ulaşılmaya çalışılmış, kontrolör olarak 2DOFPI kontrolörler kullanılmıştır. MPPT'de sabit gerilim tekniğinin kullanıldığı benzetim çalışmasında şarj kontrolünde kullanılan denetleyiciler 2DOFPI ile ayarlanmıştır. Diğer yöntemlere göre 0.3 s'de maksimum güç noktasına ulaştığı görülmüştür. Maksimum nokta yakalandıktan sonra, ışınının değiştiği noktalarda (2s, 4s, 6s) gücü diğer yöntemlere kıyasla daha geç takip etmiş, maksimum güç noktasını yakaladıktan sonra salınım yaptığı gözlemlenmiş olup her ışınım değişiminde farklı karakteristikler gösterilmiştir. Başlangıçta tüm kontrolörler benzer performans gösterse de özellikle 4. s'den sonra Ziegler-Nichols yöntemi ile parametreleri bulunan kontrolörler referans gerilimden uzaklaşmış bu yöntemde de en iyi performansı PSO ile optimize eden kontrolörler göstermiştir (Karabaş, 2022).



Şekil 26. Kısmi açık devre gerilimi yöntemi ile yük üzerindeki gerilim değişimi (2DOFPI)

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yenilebilir güneş enerji üretimindeki en önemli etken verim ve maliyetlerdir. Üretilen enerjinin en az kayıpla yüke aktarılması, sürekli değişen atmosferik şartlarda önemli zorluklardandır. Bu

çalışmada güneş enerjisini yüke maksimum şekilde aktarma algoritmalarından D&G, IC ve açık devre gerilim yöntemi ayrı ayrı kullanılmış olup, elde edilen enerji DC-DC yükselten çeviriciyle yükü beslemiştir. Aynı zamanda iki yönlü ikincil bir DC-DC çevirici, yükteki gerilimi sabit tutmak ve bataryanın şarj deşarj kontrolü için kullanılmış olup. Yükseltici çeviricinin görev oranı MPPT'leriyle kontrol edilmiştir. İki yönlü çeviricinin kontrolünü ise farklı PI ve 2DOFPI kontrolörler yapmıştır. Kontrolörlerin sabit P ve I parametreleri, Ziegler-Nichols yöntemi ve metasezgisel algoritmalarından PSO ve COA ile optimize edilmiş, ayrı ayrı optimize edilen PI parametreleriyle sistem çalıştırılmıştır. Benzetimin ortam sıcaklığı 15°C ve 35°C aralığında doğrusal olarak artırılmış ve 8sn benzetim süresince güneş ışıınım değeri (0, 2s ,4s, 6s) aralıklarında (250W/m², 500W/m² 750W/m² ve 1000W/m²) değişen ışıınım oranlarında uygulanmıştır. Ziegler-Nichols yöntemi ve Metasezgisel algoritmalar ile bulunan P ve I katsayıları, PI kontrolör ve 2DOFPI kontrolöre aynı değerle uygulanmış bulunan sonuçlar grafiklerle paylaşılmıştır.

Geleneksel yöntem Ziegler-Nichols yöntemi birden fazla kontrolörün olduğu sistemlerde uygulaması oldukça güçtür, Metasezgisel algoritmaların aynı anda birden fazla kontrolörün sabit parametrelerini bulması önemli bir avantajdır. Bununla birlikte COA algoritması arama uzayında istenilen sonuçlara yaklaşmış, PSO algoritması daha düşük hata değerlerine ulaşmıştır. Özellikle güneş ışıınımının değiştiği tüm durumlarda PSO algoritması diğer geleneksel yöntem ve COA'dan daha iyi sonuçlar vermiştir.

Tüm sonuçlar incelendiğinde ve PSO ile yapılan optimizasyon algoritmasındaki katsayılar ve kontrolörlerden 2DOFPI uygulandığında, MPPT yöntemlerinden IC algoritmasıyla beraber en iyi sonuca ulaştığı görülmektedir.

COA'nın arama sınırlarını belirlerken etkili, PSO algoritmasının ise sınırı belirli olan problemlerde kullanmanın etkili olduğu görülmektedir. İki algoritmanın birleştirilip daha hızlı sonuca ulaşılacağı söylenilebilir. Yani melez hale getirilerek her iki metodun kuvvetli yönleri bir araya getirilmek suretiyle daha iyi optimizasyon algoritması oluşturulabilir.

Literatürde pek çok farklı optimizasyon algoritması bulunmaktadır. Diğer algoritmalar da denenerek daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Sistem son derece açık ve geliştirilmeye müsait bir yapıdadır. Daha etkin, daha doğru ve ucuz çözümler için bu alanda pek çok çalışma yapılabilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı



Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Bu çalışma Doç. Dr. Onur Özdal MENGİ danışmanlığında 01.08.2022 tarihinde tamamlanan “Güneş Panellerinde Kullanılan Maksimum Güç İzleme Tekniklerinin Karşılaştırılması” başlıklı yüksek lisans tezi esas alınarak hazırlanmıştır (Yüksek Lisans, Giresun Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun, Türkiye).

Kaynaklar

- Ahmad, J. (2010). *A fractional open circuit voltage based maximum power point tracker for photovoltaic arrays*. In *2010 2nd International Conference on Software Technology and Engineering*. IEEE. doi:10.1109/ICSTE.2010.5608868
- Allataifeh, A. A., Bataineh, K., and Al-Khedher, M. (2015). Maximum Power Point Tracking Using Fuzzy Logic Controller under Partial Conditions. *Smart Grid and Renewable Energy*, 06(01), 1–13. doi:10.4236/sgre.2015.61001
- Altaş, İ. H. (1998). Fotovoltaaj Güneş Pilleri : Eşdeğer Devre Modelleri ve Günışığı ile Sıcaklığın Etkileri. *Bilesim yayıncılık A.Ş* (Vol. 46).
- Altas, I. H., and Mengi, O. O. (2010). A Fuzzy Logic Controller for a Hybrid PV/FC Green Power System. *International Journal of Reasoning-Based Intelligent Systems*, 2(3/4), 176. doi:10.1504/IJRIS.2010.036863
- AlZubaidi, A. A., Abdul Khaliq, L., Salman Hamad, H., Khalid Al-Azzawi, W., Sameer Jabbar, M., and Abdulwahhab Shihab, T. (2022). MPPT Implementation and Simulation Using Developed P&O Algorithm for Photovoltaic System Concerning Efficiency. *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, 11(5), 2460–2470. doi:10.11591/eei.v11i5.3949
- Díaz, P., Royo, F., Olivares, T., Ramirez-Mireles, F., and Orozco-Barbosa, L. (2013). A Case Study on the Power-Aware Protocol Framework for Wireless Sensor Networks. *International Journal of Distributed Sensor Networks*, 9(12), 718252. doi:10.1155/2013/718252
- Dolara, A., Faranda, R., and Leva, S. (2009). Energy Comparison of Seven MPPT Techniques for PV Systems. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*, 01(03), 152–162. doi:10.4236/jemaa.2009.13024
- Eberhart, R., and Kennedy, J. (n.d.). (1995). A New Optimizer Using Particle Swarm Theory. In *MHS'95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science* (pp. 39–43). IEEE. doi:10.1109/MHS.1995.494215
- Esrar, T., and Chapman, P. L. (2007). Comparison of Photovoltaic Array Maximum Power Point Tracking Techniques. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 22(2), 439–449. doi:10.1109/TEC.2006.874230
- Hendawi, E. (2020). A High Performance Grid Connected PV System Based on HERIC Transformerless Inverter. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 20(2), 602. doi:10.11591/ijeecs.v20.i2.pp602-612
- Kanianthara, N. S., Ang, S. P., Khalil Sulayman, A. F., and Hj. Abd. Hamid, Z. bin. (2021). Optimising Monthly Tilt Angles of Solar Panels Using Particle Swarm Optimisation Algorithm. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 23(1), 75. doi:10.11591/ijeecs.v23.i1.pp75-89
- Karabaş, A. (2022). *Güneş Panellerinde Kullanılan Maksimum Güç İzleme Tekniklerinin Karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- Kennedy, J. and Eberhart, R. (1995). Particle Swarm Optimization, *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, (pp. 1942-1948), Perth, WA, Australia.

- Mengi, O. Ö., and Altaş, İ. H. (2008). *AA ve DA Yüklerini Besleyen FV/Akü Grubunun Matlab/Simulink Ortamında Modellenmesi ve Simülasyonu*. In *ELECO2008* (pp. 135–139). Bursa.
- Mengi, O. Ö., and Altaş, İ. H. (2007). *Fotovoltaik Güneş Pilleri için Genel Amaçlı Bir Matlab/Simulink GUI Modeli*. In *Genç Araştırmacılar Ulusal Mühendislik ve Eğitim Sempozyumu (UMES 2007)* (pp. 216–219). Kocaeli.
- Munisekhar, S., Marutheswar, G. V., Sujatha, P., and Vadivelu, K. R. (2020). A Novel Approach for the Fastest MPPT Tracking Algorithm for a PV Array Fed BLDC Motor Driven Air Conditioning System. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 18(2), 622. doi:10.11591/ijeecs.v18.i2.pp622-628
- Özturan, A. T. (2022). *Optimizasyon ve Matlab Uygulamaları*. Nobel Akademik Yayıncılık.
- Pierezan, J., and Dos Santos Coelho, L. (2018). *Coyote Optimization Algorithm: A New Metaheuristic for Global Optimization Problems*. In *2018 IEEE Congress on Evolutionary Computation (CEC)* (pp. 1–8). IEEE. doi:10.1109/CEC.2018.8477769
- Rokonuzzaman, Md., Shakeri, M., Hamid, F. A., Mishu, M. K., Pasupuleti, J., Rahman, K. S., ... Amin, N. (2020). IoT-Enabled High Efficiency Smart Solar Charge Controller with Maximum Power Point Tracking—Design, Hardware Implementation and Performance Testing. *Electronics*, 9(8), 1267. doi:10.3390/electronics9081267
- Saravanan, S., and Sivakumaran, T. S. (2020). Simulation of Standalone Three-Phase Photovoltaic System with SPWM and SVPWM Techniques. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 9(4), 2208–2215. doi:10.35940/ijitee.A4923.029420
- Subhani, N., Kannan, R., Mahmud, M., and Romlie, M. (2019). Performance Analysis of a Modernized Z-Source Inverter for Robust Boost Control in Photovoltaic Power Conditioning Systems. *Electronics*, 8(2), 139. doi:10.3390/electronics8020139
- Sultan, A. G., and Jarjes, K. M. (2021). Optimal PID Controller Design Using Artificial Bee Colony Algorithm for Robot Arm. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 21(1), 84-91. doi:10.11591/ijeecs.v21.i1.pp84-91
- Talha, A., Boumaaraf, H., and Bouhali, O. (2011). Evaluation of Maximum Power Point Tracking Methods for Photovoltaic Systems. *Archives of Control Sciences*, 21(2), 151–165. doi:10.2478/v10170-010-0037-0

Dikgen Olmayan Çoklu Erişimde Aşağı Yönlü Kaynak Tahsisi

Caner KÜÇÜKYILMAZ^{1*}, Gökçe HACIOĞLU²

Öz

Dikgen Olmayan Çoklu Erişim (NOMA) sisteminde Kaynak Tahsisi, Kullanıcı Eşleştirme ve Güç Tahsisi olmak üzere iki başlık altında incelenir. Kaynak tahsisi, Kullanıcı Eşleştirme ve Güç Tahsisinin birlikte uygulanması ile gerçekleştirilir. Kullanıcı Eşleştirme ile hücredeki kullanıcılar birden fazla gruba ayrılır ve her grup için NOMA uygulanır. Bu çalışmada, her biri, iki kullanıcıdan oluşan gruplar için güç alanında kaynak tahsisi yapılmıştır. Kullanıcıları eşleştirmek için Rastgele Eşleştirme, Optimal Kullanıcı Eşleştirme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleştirme algoritmaları kullanılmıştır. Kullanılan kullanıcı eşleştirme algoritmaları sonrası oluşan gruplar içerisinde güç tahsisi yapılmıştır. Güç tahsisi, meta-sezgisel optimizasyon algoritmalarından biri olan Parçacık Sürü Optimizasyon algoritması kullanılarak yapılmıştır. Ardından, literatürde sıkça kullanılan Kanal Durum Bilgisi (CSI) tabanlı güç tahsisi yöntemi kullanılarak oluşturulan sonuçlar, Parçacık Sürü Optimizasyonu algoritmasına dayalı güç tahsisi yöntemi ile oluşturulan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Son olarak, kullanılan tüm bu yöntemler ile yapılan kaynak tahsisi sonucu oluşturulan veri hızları, geleneksel Dikgen Çoklu Erişim ile oluşturulan veri hızları ile karşılaştırılmıştır ve üstünlüğü ortaya konulmuştur. Çalışma kapsamında kullanıcıların optimal bir eşleşme ile gruplandırılması ve sistemin toplam veri hızının artırılması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dikgen Olmayan Çoklu Erişim, NOMA, PSO, Kullanıcı Eşleştirme, Güç Tahsisi, Kaynak Tahsisi.

Downlink Resource Allocation in Non-Orthogonal Multiple Access

Abstract

In the Non-Orthogonal Multiple Access (NOMA) system, Resource Allocation is examined under two headings as User Pairing and Power Allocation. Resource allocation is accomplished by co-implementation of User Pairing and Power Allocation. With User Pairing, the users in the cell are divided into more than one group and NOMA is applied for each group. In this study, resources are allocated in the power domain for groups of two users each. Random Pairing, Optimal User Pairing and Adaptive User Pairing algorithms were applied to match users. After the user pairing algorithms used, power allocation was made within the groups formed. Power allocation, has been made using the Particle Swarm Optimization algorithm, which is one of the meta-heuristic optimization algorithms. Then, the results generated using the Channel State Information (CSI) based power allocation method, which is frequently used in the literature, were compared with the results generated by the Particle Swarm Optimization algorithm-based power allocation method. Finally, the data rates created as a result of resource allocation made with all these methods used were compared with the data rates created by traditional Orthogonal Multiple Access and its superiority was demonstrated. Within the scope of the study, it is aimed to group the users with an optimal match and to increase the total data rate of the system.

Keywords: Non-Orthogonal Multiple Access, NOMA, PSO, User Pairing, Power Allocation, Resource Allocation.

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Trabzon, Türkiye, canerkyyy@outlook.com

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Trabzon, Türkiye, gokcehacioglu@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-0424-389X>

²<https://orcid.org/0000-0002-8478-4476>

1. Giriş

Modern dünyada, genç yaşlı fark etmeksizin bireylerin eğitim, alışveriş, sosyal platform kullanımları gibi gerekçelerle internete duyduğu ihtiyacın ve buna bağlı olarak internet kullanımlarının hızla artmasıyla, internetin günlük yaşantıda kapladığı yerin hızlı bir şekilde büyüdüğü gözlemlenmektedir. Bununla birlikte akıllı şehirler, akıllı evler ve akıllı cihazlar gibi birbiriyle haberleşen nesnelere (Internet Of Things, IoT) interneti kullanıyor olması sebebiyle 5G sistemine eklenecek cihazların sayısı günden güne artmaktadır. Cihaz ve kullanıcı sayısındaki bu artış ile birlikte bağlantılarda büyük bir artış olacağı da aşikardır. Bağlantı talebindeki artışın mevcut olarak kullanılan çoklu erişim yöntemleriyle çözümlenmesi ve giderilmesi mümkün değildir. Ayrıca mevcut çoklu erişim yöntemlerinin 5G sisteminin gerektirdiği diğer gereksinimler olan yoğun sistem kapasitesi, yüksek veri hızları, düşük gecikme süreleri, yüksek güvenilirlik ve erişilebilirlik, düşük cihaz maliyeti ve enerji verimli ağlar gibi talepleri de karşılayamadığı bilinmektedir. Spektral verimliliği, düşük gecikme süresi ve daha fazla bağlantıya imkân vermesi ile dikgen olmayan çoklu erişim (NOMA) bu adaylar arasında en potansiyellisi olarak öne çıkmaktadır. Beşinci nesil (5G) ve ötesi hücreli ağlar için kilit teknolojilerden biri NOMA'dır. NOMA'da, birden fazla kullanıcıya yönelik semboller, aynı uzay-zaman-frekans kaynağındaki vericideki güç alanında çoğullanır. NOMA'nın tüm potansiyelini en üst düzeye çıkarmak için eşleştirilmiş kullanıcılar arasında optimum kullanıcı eşleştirmesi ve güç tahsisi esastır (Mouni ve ark., 2021). Bu iki problemin bir arada çözümlenmesi ise kaynak tahsisi olarak belirtilmektedir. Kaynak tahsisi yapılırken, güç tahsisi aşaması genellikle, kullanıcı eşleştirme aşamasından sonra veya kullanıcı eşleştirme algoritması içerisinde bir alt-aşama olarak bağımsız bir problem gibi ele alınmaktadır (Kara ve ark., 2017).

Kullanıcı eşleme algoritmalarından en basiti Rastgele Eşleme (Random Pairing) algoritmasıdır. Düşük bir karmaşıklığa sahip olan bu algorithmada kullanıcılar hiçbir dayanak olmadan rastgele bir biçimde eşlenir. Algoritmanın performansı oldukça düşüktür (Islam ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2016). Kapsamlı Arama (Exhaustive Search) algoritması, kullanıcılar arasında mümkün olan tüm kombinasyonları deneyerek en uygun eşleşmeye karar verir. Karmaşıklık derecesi oldukça yüksek bir algoritmadır (Parida ve Das, 2014). Bu hesaplama karmaşıklığını azaltmak adına Sezgisel (Heuristic) algoritma önerilmiştir. Burada kanal kazancı en yüksek kullanıcı ile kalan kullanıcılar arasındaki tüm kombinasyonlar deneyerek en uygun eşleşmeye karar verilir (Parida ve Das, 2014). Bir Sonraki En Büyük Fark Temelli Kullanıcı Eşleme (Next Largest-Difference Based User Pairing) Algoritmasında ise kullanıcıların kanal kazançları dikkate alınır. En yüksek kanal kazançlı kullanıcı ile en düşük kanal kazançlı kullanıcıyı eşleştirerek ilerleyen algoritma en iyi performans kazancına ulaşmayı hedefler (Islam ve ark., 2018). Bu algoritma yalnızca 2 kullanıcıdan oluşan eşlemeler yapmak üzere tasarlanmıştır. Dinamik Kullanıcı Kümeleme (Dynamic User Clustering) Algoritması

ise 3 ve daha fazla kullanıcının aynı kümede bulunduğu durumlar için kullanılmaktadır. Kullanıcıların kanal kazançlarının dikkate alındığı algorithmada, yüksek kanal kazançlı kullanıcılar ile düşük kanal kazançlı kullanıcıyı eşleştirmek esas alınmıştır (Ali ve ark., 2016). Eşleştirme Teorisi (Matching Theory) ise sunduğu düşük karmaşıklık sayesinde yaygın bir şekilde kullanılan algorithmadır (Dai ve ark., 2018). Optimal Kullanıcı Eşleme (Optimal User Pairing) algorithmasında bir grupta 2 kullanıcı olması şartıyla kanal kazanç farkı en yüksek kullanıcıların eşlenmesinin en verimli eşlenme olduğu gösterilmiştir (Zhu ve ark., 2018). HNG Algoritması (HNG Algorithm) güçlü ve zayıf kullanıcıların eşlendiği atama problemlerini çözmesiyle ünlü bir algorithmadır. Hesaplama karmaşıklığı kullanıcı sayısı arttıkça artar. Karmaşıklık yüksek olmasında rağmen optimum eşleşmeyi garanti eder (Ali ve ark., 2019). Kanal kazançlarının baz alındığı çalışma (Kavlak ve Çelebi, 2020)'de en güçlü kanal şartına sahip kullanıcı ile en kötü kanal şartlarına sahip kullanıcılar eşlenmiştir. Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme (Adaptive User Pairing) algorithmasında ise temel olarak en zayıf ve en güçlü kullanıcının eşlenmesi üzerinde durulmuştur. Bu algorithmada standart olarak gruplanan kullanıcıların eşleşebilmesi için gerekli olan minimum bir eşlenme katsayısı olarak tanımlanan değere sahip olup olmadıkları göz önüne alınmıştır. İki kullanıcı bu değer farkına sahipse gruplanıyor, ancak söz konusu bu değer farkına sahip değilse gruplama olmadan OMA da sahip oldukları koşullarda kalıyorlar (Mouni ve ark., 2021).

Güç tahsisi NOMA için kritik bir öneme sahiptir. Kullanıcılara yapılacak veri iletiminin hangi güç değerleriyle yapılması gerektiğini belirlemek için üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan en basiti Sabit Güç Tahsisidir (Fixed Power Allocation). Adından da anlaşılacağı gibi kullanıcılara, önceden belirlenmiş sabit oranlarda güç tahsis edilir. Hesaplama karmaşıklığı oldukça düşüktür. Ancak kanal koşullarının dikkate alınmadığı bu yöntem kullanıcılar arasında adaletsizliğe yol açtığı aynı zamanda yeterli performansı da veremediği için genellikle tercih edilmez (Alghasmari ve Nassef, 2020; Ding ve ark., 2015). Kesirli İletim Güç Tahsisi (Fractional Transmit Power Allocation) yönteminde ise kullanıcıların kanal koşulları dikkate alınarak dinamik (değişken) bir şekilde güç tahsisi yapılır. Hesaplama karmaşıklığı düşük olan bu yöntem optimal bir çözüm değildir, bu yüzden fazla tercih edilmez (Parida ve Das, 2014; Alghasmari ve Nassef, 2020). Tam Arama Güç Tahsisi (Full Search Power Allocation) yönteminde ise kullanıcılara atanabilecek tüm güç tahsisi kombinasyonları denenerek optimal bir çözüm sağlanır. Fakat hesaplama karmaşıklığı çok yüksektir (Benjebbovu ve ark., 2013). CSI (Channel State Information) tabanlı güç tahsisinde, güç katsayıları her kullanıcının sahip olduğu kanal durumu bilgilerine dayanarak belirlenir. Alternatif olarak sunulan optimal güç tahsisi yönteminde (Zhu ve ark., 2018) kullanıcıların her birine en az OMA yönteminde elde edecekleri veri hızına ulaşmaları garanti edilmiştir. Sistemin toplam hızının maksimum yapılması amaçlanan bu yöntem yalnızca iki kullanıcının gruplandığı durumlarda geçerlidir. (Kavlak ve Çelebi, 2020)'de ise iki veya daha fazla kullanıcının aynı grupta yer alması durumunda geçerli

olan, yine her kullanıcıya en az OMA yöntemiyle elde edeceği veri hızını garanti eden bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntem ile her kullanıcıya en az OMA yönteminde elde edeceği şekilde güç tahsisi yapıldığında, kalan güç kanal şartları en iyi olan kullanıcıya verilerek sistemin toplam hızı maksimize edilir.

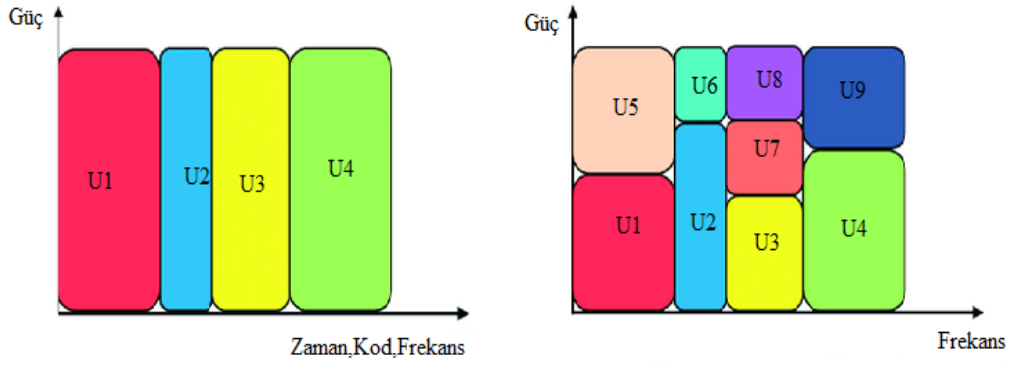
Bu çalışmada rastgele, optimal ve uyarlanabilir kullanıcı eşleme yöntemleri ile iki kullanıcı eşleştirilmiş ve eşleştirilen kullanıcılara parçacık sürü optimizasyonu algoritması (PSO) ile adillik ve enerji etkinliğini en büyük yapacak şekilde güç tahsisi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde çokça bilinen kanal durum bilgisi (CSI) tabanlı güç tahsisi yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda kullanıcı eşleme yöntemlerinin başarımları da birbiri ile kıyaslanmıştır. Çalışmanın bundan sonraki akışı şu şekildedir: Bölüm 2’de; NOMA yöntemi, NOMA’da güç domeninde kaynak tahsisi, kullanıcı eşleme, PSO hakkında bilgi verilmiştir. Bölüm 3’te elde edilen bulgular ve tartışmaya yer verilmiştir. Bölüm 4’te ise sonuçlar ve öneriler yer almaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Dikgen Olmayan Çoklu Erişim (Non-Orthogonal Multiple Access)

Bir kaynağa, geleneksel dikgen çoklu erişim (OMA) sistemlerinde sadece bir adet kullanıcı yerleştirilebilirken, dikgen olmayan çoklu erişim (NOMA) yöntemiyle birlikte daha fazla kullanıcı yerleştirmek mümkün olacaktır. Şekil 1’de yer alan görselde bu durum gösterilmiştir. Burada yer alan U sistemde yer alan kullanıcıyı temsil etmektedir. Bir kaynağa yerleştirilen kullanıcı sayısının artmasıyla spektral verimlilikte arttırılır. Ayrıca bu sayede sistemin toplam veri hızı da arttırılmış olur.

Dikgen olmayan çokgen erişimin (NOMA) temel avantajları (Maraqa ve ark., 2020); Yüksek bant verimliliği; aynı zaman ve frekans bölmesini birden fazla sayıda kullanıcı kullandığı için bant verimliliği artar. Kullanıcı adaleti; geleneksel çoklu erişim yöntemlerinde kanal şartları daha iyi olan kullanıcı daha avantajlıdır. NOMA’da ise kanal şartları kötü olan kullanıcıya daha yüksek güç sağlanarak adalet sağlanmış olur. Yüksek bağlantıya imkân vermesi; özellikle nesnelerin internetinin (IoT) 5G’nin içerisine dahil olmasıyla beraber milyarlarca akıllı cihazın bağlantısının karşılanması gerekmektedir. Noma kaynağa daha çok kullanıcı yerleştirerek buna imkân verir. Uyumluluk; NOMA mevcut çoklu erişim yöntemlerine rahatlıkla uygulanabilir. Düşük gecikme; kullanıcılara özel tahsis edilmiş zaman bölmesi yerine eş zamanlı olacak şekilde aynı zaman bölmesinde hizmet verdiği için gecikme azalır.



Şekil 1. OMA ve NOMA temsili kullanıcı atama şeması

NOMA incelenirken genellikle dört başlık altında ele alınır. Bunlar; Güç Domeni NOMA, Kod Domeni NOMA, Frekans Domeni NOMA ve Zaman Domeni NOMA'dır. Bu çalışmada incelenen ve kullanılan Güç Domeni NOMA yöntemindeki ana fikir, kullanıcıların sinyallerinin aynı zaman ve frekans bölgesinde farklı güç katsayıları ile iletilmesidir. Verici kısmında, kullanıcıların sinyalleri farklı güçlerle üst üste bindirilerek süperpozisyon kodlama (superposition coding, SC) yöntemi ile iletilir. Alıcı kısmında ise ardışık girişim giderme (successive interference cancellation, SIC) yöntemi uygulanarak sinyaller birbirinden ayrıştırılır (Maraça ve ark., 2020).

Güç domeni NOMA'da kullanıcılar arasında yapılacak olan güç tahsisi çok büyük bir öneme sahiptir. Güç tahsisi, kullanıcılar ile verici arasındaki kanal durumuna göre yapılır. Bu nedenle kanal bilgi teorisine göre kanal kapasitesinin maksimizasyonu açısından daha iyi kanala sahip kullanıcıya daha düşük güç tahsisi yapılırken, kanal şartları daha kötü olan kullanıcıya daha yüksek güç tahsisi yapılır (Cai ve ark., 2017; Kara ve ark., 2017; Islam ve ark., 2018). NOMA'nın aşağı yönlü haberleşmede, geleneksel dikgen çoklu erişim (Orthogonal Multiple Access, OMA) yöntemlerine göre yaklaşık %30 daha fazla spektral verimlilik elde ettiği ifade edilmiştir (Benjebbour ve ark., 2013).

SC, bilgileri tek bir kaynaktan birkaç alıcıya aynı anda iletme tekniğidir. SC'de verici, her bir kullanıcının sinyalini o kullanıcı için belirlenen güç katsayısı ile çarparak tüm kullanıcıların sinyallerini üst üste bindirerek iletim yapar.

$$S_1 = h_1\sqrt{a_1P}s_1 + h_1\sqrt{a_2P}s_2 + N_1 \quad (1)$$

$$S_2 = h_2\sqrt{a_1P}s_1 + h_2\sqrt{a_2P}s_2 + N_2 \quad (2)$$

Burada; S iletilen sinyali, s_1, s_2 kullanıcılara ait sinyalleri, a_1, a_2 kullanıcılara tahsis edilen güç katsayısını (a 'ların toplamı 1'e eşit olmak zorundadır. Çünkü toplam güç sabit kalmaktadır.), h_i i 'inci kullanıcıya ait kanal katsayısını, N Gauss gürültüsünü ve P ise vericinin toplam gücünü temsil eder. Bu eşitlik, iki kullanıcı olan sistemde yapılan SC için verilmiştir (Islam ve ark., 2016).

NOMA'da da alıcıda işaretlerin çözülmesi sırasında SC yöntemi ile bilinçli olarak oluşturulan girişimi gidermek için SIC yöntemi uygulanır. Burada temel mantık kullanıcıların sinyallerinin sırayla çözümlenmesidir. Bu çözümlenmenin gerçekleşmesi için kullanıcılara tahsis edilen güç katsayılarının bilinmesi gerekir. SIC uygulanırken, kanalı en güçlü olan kullanıcı kanalı en zayıf olan kullanıcının sinyalini çözer, ardından bu sinyali toplam sinyalden çıkarır. Sadece kendi sinyali kalana kadar kanalı en zayıf olan kullanıcıdan güçlü olana doğru tüm kullanıcıların sinyallerini sıra ile çözerek, her seferinde elinde kalan sinyalden çıkarır. Bu şekilde en son olarak elde edeceği sinyal kendi sinyali olacaktır. Bu sayede sinyal tüm girişimlerden kurtarılmış olacaktır.

Kanalı gücü daha az olan kullanıcının ise kanalı kendisinden daha zayıf olan kullanıcıların sinyallerini en zayıftan güçlüye doğru olacak şekilde sırayla çözerek elinde kalan sinyalden çıkarması gerekir. En zayıf kullanıcının ise SIC uygulamasına gerek yoktur. Zaten kanalı en zayıf kullanıcı en yüksek güç katsayısı sahip olduğu için diğer kullanıcıların sinyallerini gürültü olarak kabul eder ve SIC yöntemi uygulamasına gerek kalmadan gelen sinyali çözmüş olur (Islam ve ark., 2016).

Özetle, üst üste binen mesajların kodunun çözülmesiyle ilgili belirli süreç aşağıdaki gibi matematiksel olarak ifade edilebilir:

$$\tilde{s}_2 = \arg_{\min} |S_1 - h_1 \sqrt{a_2 P} s_i|; i = 0, 1, \dots, M - 1 \quad (3)$$

$$\tilde{s}_1 = \arg_{\min} |S_1 - h_1 \sqrt{a_2 P} \tilde{s}_2 - h_1 \sqrt{a_1 P} s_i|; i = 0, 1, \dots, M - 1 \quad (4)$$

$$\tilde{s}_2 = \arg_{\min} |S_2 - h_2 \sqrt{a_2 P} s_i|; i = 0, 1, \dots, M - 1 \quad (5)$$

Burada; \tilde{s}_1 ve \tilde{s}_2 1. ve 2. kullanıcıların aldığı sinyalleri ifade eder.

Burada kanalı güçlü kullanıcı, yani güç katsayısı düşük olan kullanıcı sinyali çözmek için önce denklem (3) ile verilen işlemi yapar. Ardından ise denklem (4)'te verilen işlemi yaparak kendi sinyaline ulaşır. Kanalı zayıf olan kullanıcı, yani güç katsayısı yüksek olan kullanıcı ise denklem (5)'te verilen eşitliği kullanarak doğrudan kendi sinyaline ulaşır.

Kanal geri besleme koordinasyonu ve hata yayılımı için gereken ekstra sistem yükü nedeniyle, NOMA'nın tüm kullanıcılara ortak bir şekilde uygulanması mümkün değildir. Bu gereklilik göz önüne alınarak, sistem içerisindeki kullanıcıların çoklu kümelere ayrılması ve her küme içerisinde NOMA'nın uygulanması fikri üzerinde durulmuştur (Islam ve ark., 2018). Kullanıcıların bu şekilde kümelere ayrılması 'Kullanıcı Eşleme (User Pairing, UP)' olarak adlandırılırken, mevcut gücün kullanıcılar arasında paylaşılmasına ise 'Güç Tahsisi (Power Allocation, PA)' adı verilmiştir. Toparlamak gerekirse, Aşağı yönlü (Downlink) NOMA sistemlerinde Kullanıcı Eşleme ve Güç Tahsisi yapılarak, sistem içerisinde bulunan kullanıcıların hangilerinin eşleneceği ve her bir küme içerisinde bulunan her kullanıcıya atanacak güç belirlenmiş olur (Kara ve ark., 2017).

NOMA sisteminde Kullanıcı Eşleme ve Güç Tahsisinin beraber uygulanmasıyla oluşan bütüne ‘Kaynak Tahsisi (Resource Allocation, RA) adı verilir. NOMA sisteminde kaynak tahsisinin optimal performansı, tüm muhtemel kullanıcı çiftlerinin ve iletim gücü tahsislerinin detaylı bir şekilde aranmasıyla elde edilebilir (Islam ve ark., 2018). Kaynak tahsisi yapılırken, güç tahsisi aşaması genellikle, kullanıcı eşleştirme aşamasından sonra veya kullanıcı eşleştirme algoritması içerisinde bir alt-aşama olarak bağımsız bir problem gibi ele alınmaktadır (Kara ve ark., 2017).

Kullanıcı eşleme, ideal olarak, kullanıcı adaletini korurken en az düzeyde hesaplama karmaşıklığı oluşturmalıdır. Ayrıca, yüksek verim sağlamak için güç tahsisi stratejisiyle uyumlu olmalıdır. İstenen performansa, dağıtım ortamına ve uygulama karmaşıklığına bağlı olarak, bir dizi kullanıcı eşleme (UP) algoritması vardır (Islam ve ark., 2018). Yapılan çalışmada kullanılan kullanıcı eşleştirme algoritmaları aşağıdaki gibidir:

- Rastgele Eşleme (Random Pairing) Algoritması
- Optimal Kullanıcı Eşleme (Optimal User Pairing)
- Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme (Adaptive User Pairing)

Rastgele eşleştirme algoritması, vericinin kullanıcıları eşleştirmek için mevcut kullanıcılar arasından rastgele seçim yaptığı en kolay kullanıcı eşleştirme yöntemidir. Rastgele eşleştirme algoritması en düşük karmaşıklığa sahip olmasına rağmen kullanıcının kanal durumlarının bilgisini kullanılmadığı için düşük bir performans sergiler. Bu performans optimalin altında bir toplam oran performansdır. Rastgele eşleştirme algoritması en düşük karmaşıklığa sahip olduğundan, performansı diğer eşleştirme algoritmaları üzerinde çalışmak için referans olarak alınabilir (Islam ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2016).

Optimal Kullanıcı Eşleme yöntemi (Zhu ve ark., 2018)’de tam haliyle görülebilir. Burada kullanılan kullanıcı eşleme algoritması da kullanıcılar arasındaki kanal kazancı farkından hareketle ortaya çıkmıştır. Çalışmada öncelikle 4 kullanıcıdan oluşan bir NOMA sistemi düşünülmüş ve bu kullanıcıların toplam 2 farklı kaynak bloğuna yerleştirileceği varsayılmıştır. Çalışmada U_1, U_2, U_3 ve U_4 ile gösterilen kullanıcıların kanal kazançları $|h_1| \geq |h_2| \geq |h_3| \geq |h_4|$ olacak şekilde kabul edilmiştir. Tüm kullanıcıların birbiriyle eşleşebileceği kombinasyonlar denenmiş ve ortaya 3 farklı durum çıkmıştır. Oluşan bu 3 durum incelendiğinde, kullanıcıların (U_1, U_4) ve (U_2, U_3) şeklinde gruplanması halinde sistemin kazancının maksimum yapılacağı kanıtlanmıştır. Yani kanal kazanç farkları en büyük olan kullanıcılar eşlenerek, sistemin toplam maksimum hıza ulaşacağı gösterilmiştir. Ardından önerilen teorem sistemde herhangi bir çift sayıda kullanıcı olması durumu için incelenmiş ve kanıtlanmıştır. Bu çalışmada önerilen yöntem her bir kaynak bloğunda toplam 2 adet kullanıcı olması durumu için geçerlidir. Her bir kaynak bloğuna 3 veya daha fazla kullanıcı yerleştirilmesi için uygun değildir.

Uyarlanabilir kullanıcı eşlemede; kullanıcılar maksimum ikili grup olacak şekilde eşlenir. Kullanıcıların SINR değerleri göz önüne alınarak oluşturulan ve MSD (Minimum SINR Difference) adı verilen sınır değere bakılarak kullanıcıların eşlenip eşlenemeyeceğine karar verilir. Bunun amacı kullanıcıların en az OMA'da sahip olacağı hızda iletim yapmalarını sağlamaktır. Algoritmada kullanıcılar kanal kazançlarına göre en yüksekten en düşüğe sıralanarak iki gruba ayrılır. Ardından en zayıf kanal kazanca sahip olan kullanıcı ile en yüksek kanal kazancına sahip kullanıcı eşlenecek şekilde açıkta kullanıcı kalmayana kadar eşleme yapılır. Daha sonraki aşamada kullanıcıların kanal kazanç farklarının MSD değerinden büyük olup olmadığına bakılır. Bu koşulu sağlayan kullanıcılar eşlenmiş olarak kalırken, bu koşulu sağlamayan kullanıcılar eşlenmez. Eşlenmeyen kullanıcılar yukarıda bahsedilen sıralamada bir üzerinde yer alan kullanıcı ile yer değiştirir ve tekrar eşleme olur. Yeni durumda kullanıcıların kanal kazanç farklarının yine MSD değerinden büyük olup olmadığına bakılır. Bu koşul sağlanmışsa kullanıcılar eşlenir. Oluşan yeni durumda da bu koşul sağlanmamışsa kullanıcılar eşlenmez ve OMA durumunda iletim yapılacak şekilde eşlenmeden kalırlar (Mouni ve ark., 2021). Bu algoritma, sistem içerisinde $2n$ sayıda kullanıcı olması durumu için kurgulanmış ve incelenmiştir.

Güçlü ve zayıf kullanıcıların SNR değerlerini bulmak için aşağıda verilen denklemlerden yararlanılmıştır.

$$\gamma_s = \frac{a_s \gamma_s}{1 + \beta(1 - a_s) \gamma_s} \quad (6)$$

$$\gamma_w = \frac{(1 - a_s) \gamma_w}{1 + a_s \gamma_w} \quad (7)$$

Denklem (6) ve Denklem (7)'de yer alan γ_s güçlü kullanıcının SNR değerini, γ_w zayıf kullanıcının SNR değerini, a_s güçlü kullanıcının güç katsayısı ve $\beta \in [0,1]$ SIC işlemindeki kusuru temsil eder.

Bahsi geçen MSD sınır değerinin hesaplanması için aşağıda verilen denklem kullanılmaktadır.

$$\Delta MSD = \gamma_s - \frac{(\sqrt{1 + \gamma_w} - 1)(\sqrt{1 + \gamma_s} \sqrt{1 + \gamma_w} + 1)}{\sqrt{1 + \gamma_w}} \quad (8)$$

Geleneksel dikgen çoklu erişim yönteminden farklı olarak kullanıcılar güç domeninde çoğullandığı için, güç tahsisi NOMA'da daha kritik bir rol oynar. Genel olarak değerlendirildiğinde, NOMA sistemi için yapılan güç tahsisi, kullanıcıların kanal koşulları, CSI bilgileri, QoS gereksinimleri, toplam güç kısıtlaması ve sistem hedefi göz önüne alınarak belirlenir. Uygun bir şekilde yapılmayan güç tahsisi, kullanıcılar arasında adaletsizliğe yol açarak, doğru olmayan bir oran

dağılımına yol açar. Bununla beraber, SIC işleminin başarısız olmasına sebep olarak sistem kesintisine yol açabilir. Bu kriterlere ek olarak farklı güç tahsisi performans kriterlerinden de söz edilebilir. Örnek vermek gerekirse, bir kaynak bloğu için kabul edilen kullanıcı sayısı, toplam oran, kullanıcı adaleti, kesinti olasılığı ve toplam güç tüketimi gibi kriterler gösterilebilir (Islam ve ark., 2018).

Literatürde yer alan diğer bazı güç tahsisi yöntemleri Sabit Güç Tahsisi (Fixed Power Allocation) (Alghasmari ve Nassef, 2020; Ding ve ark., 2015), Kesirli İletim Güç Tahsisi (Fractional Transmit Power Allocation) (Alghasmari ve Nassef, 2020), Tam Arama Güç Tahsisi (Full Search Power Allocation) (Benjebbovu ve ark., 2013), CSI Tabanlı Güç Tahsisi (CSI Based Power Allocation) (El-Sayed ve ark., 2016), QoS Tabanlı Güç Tahsisi (QoS Based Power Allocation) (El-Sayed ve ark., 2016) şeklindedir.

Bu çalışma kapsamında CSI Tabanlı Güç Tahsisi ve yukarıda yer alan yöntemlerden farklı olarak optimizasyon algoritmalarından biri olan Parçacık Sürü Optimizasyonu (Particle Swarm Optimization, PSO) kullanılarak kullanıcılara güç tahsisi yapılmıştır.

CSI (Channel State Information) tabanlı güç tahsisinde, güç katsayıları her kullanıcının sahip olduğu kanal durumu bilgilerine dayanarak belirlenir. Baz istasyonu (BS), kontrol kanalları aracılığıyla NOMA kullanıcıları tarafından gönderilen raporları dikkate alarak güç katsayılarını tahsis eder. Baz istasyonu (BS), kullanıcıları gruplarken, kanal durumu iyi olan bir kullanıcı ile kanal durumu kötü olan başka bir kullanıcı aynı grupta olacak şekilde gruplandırma yapar. Ardından her kullanıcı grubunu bir frekans bloğuna atar. Kullanıcıların sinyalleri, tahsis edilen güçler kullanılarak beraber çoğullanacak ve kaynak bloğu başına toplam iletilen güç olan P 'yi geçmemesi için kullanıcılara iletilecektir.

$$P_i = \frac{P}{|h_i|^2 \sum_{k=1}^{m_b} \frac{1}{|h_k|^2}} = \alpha_i P_i \quad (9)$$

Denklem (9)'da yer alan; P toplam gücü, P_i i. kullanıcının gücünü ve h_i i 'inci kullanıcının kanal katsayısını ifade eder.

PSO, doğadan ilham alarak optimizasyon problemlerini çözüme ulaştırmak için tasarlanmış bir algoritmadır. Ortaya çıkışında kuş ve balık sürülerinin davranışından esinlenmiştir. Sürüdeki her bir birey, bir çözüm uzayında özgürce hareket eden parçacık olarak isimlendirilmiştir. Burada her bir parçacık, bu çözüm uzayındaki bir çözümü temsil eder. Tüm bu parçacıkların tek bir hedefi vardır, bu da en iyi çözümü bulmaktır. Başlangıçta rastgele konumlanan bu parçacıklar sahip oldukları hız vektörü doğrultusunda hareket ederek kendi geçmiş konumlarına, en iyi buldukları konuma ve sürü içindeki en iyi konuma doğru bir hareket içerisindedir. Burada her bir parçacık, kendi en iyi başarısını

ve sürü içindeki en iyi konumu takip eder. Her yeni hareket bir iterasyon olarak kabul edilir. Parçacıklar arasında bir iletişim olduğu varsayılır bu sayede her parçacık kendi en iyi konumunu sürü ile paylaşır ve sürüdeki diğer parçacıkların en iyi konumundan haberdar olur. Bu sayede parçacıklar birbirinden öğrenen kolektif bir zekâ oluşturur. Gerçekleşen her iterasyonda parçacıklar birbirleriyle etkileşimde olacak şekilde hedef fonksiyonun optimize edilmesini sağlarlar (Kennedy ve Eberhart, 1995).

Temel olarak sürüde bulunan bireylerin pozisyonunun, sürünün en iyi pozisyona sahip olan bireyine yaklaştırılmasına dayanır. Her bir parçacık kendi pozisyonunu, bir önceki tecrübesinden faydalanarak sürüdeki en iyi pozisyona doğru ayarlar. Burada, çözümü bulmak için arama yapan her bir birey parçacık olarak adlandırılırken, parçacıkların bulunduğu topluluk ise sürü olarak adlandırılmıştır. Bir parçacığın çözümü aradığı süre zarfında kendisinin çözüme en çok yaklaştığı andaki en iyi durumu personalbest olarak, sürünün tamamında ve tüm arama boyunca çözüme en çok yaklaşan parçacığın o andaki durumu ise globalbest olarak adlandırılır. Bir bireyin çözüme olan yakınlığını anlamak için uygunluk fonksiyonu kullanılır. Uygunluk fonksiyonun asıl amacı, gerçek çözüme ne kadar yaklaşıldığını tespit etmektir. Uygunluk fonksiyonuna göre personalbest ve globalbest değerleri güncellenir. İstenilen sonuç elde edilene kadar güncelleme devam eder (Özsağlam ve Çunkaş, 2008).

PSO algoritması aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

1. Rasgele üretilen başlangıç pozisyonları ve hızları ile başlangıç sürüsü oluşturulur.
2. Sürü içerisindeki tüm parçacıkların uygunluk değerleri hesaplanır.
3. Her bir parçacık için mevcut jenerasyondan yerel en iyi (pbest) bulunur. Sürü içerisinde en iyilerin sayısı parçacık sayısı kadardır.
4. Mevcut jenerasyondaki yerel eniyiler içerisinde küresel en iyi (gbest) seçilir.
5. Pozisyon ve hızlar aşağıdaki gibi yenilenir.

$$V_{t+1} = V_t + C_1 \times rand_1 \times (pbest_t - x_i) + C_2 \times rand_2 \times (gbest - x_i) \quad (10)$$

6. Durdurma kriteri sağlanıncaya kadar 2,3,4,5 adımları tekrar edilir.

Denklem (10)'da; x değişken parçacık değeri, t değeri iterasyon sayısını V parçacığın değişim hızı, C ölçeklendirme için sabit değer, $pbest$ kişisel en iyi değer, $gbest$ global en iyi değer ve $rand$ rastgele üretilen değerdir.

2.2. Benzetim Metodu ve Sistem Modeli

Bu çalışmada kapsama yarı çapı 20m olan bir küçük hücre (small cell) içindeki kullanıcılar göz önüne alınmaktadır. Öncelikle, koordinat düzleminde rastgele kullanıcılar üretilmiştir. Kullanıcıların baz istasyonuna olan uzaklıkları dikkate alınarak (11)'de verilen denklem kullanılarak her bir kullanıcı için kanal katsayısı oluşturulmuştur. Daha sonra bu kanal katsayılarına göre küçükten büyüğe doğru sıralanan kullanıcılar Rastgele Eşleme, Optimal Kullanıcı Eşleme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme algoritmalarına göre gruplara ayrılmıştır. NOMA yöntemi gruplama işlemi yapıldıktan sonra uygulanmıştır. Yani frekans bandı her bir gruba eşit olarak paylaştırılmış olup kullanıcı gruplarının bu frekans bloğu içinde iletim yaptığı düşünülmüştür. Burada kullanıcılara tahsis edilen güç katsayıları ile buna bağlı olarak veri hızları PSO algoritması ve CSI tabanlı güç tahsisi yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Sonuçlar sırasıyla 8 ve 16 kullanıcıli durumlar için Enerji Etkinliği ve Adillik kriterleri için incelenmiştir. Oluşan sonuçlar, “Toplam hızlar”, “Toplam hızların Farkı” ve “OMA’ya karşı sistem kazancı” grafikleri ile gösterilmiştir.

Tablo 1. Matlab programı benzetim parametreleri

Parametre	Değeri
Kullanıcı sayısı	8, 16
Makro baz istasyonu kapsama çapı	20 m
Kullanıcıların makro baz istasyonuna olan minimum mesafesi	5 m
Tekrar sayısı	100
Bant genişliği	9MHz
Gürültü gücü yoğunluğu	-174 dbm/Hz
Path Loss katsayısı (PL)	2
PSO ceza katsayısı	10^{15}
PSO parçacık sayısı	25
PSO iterasyon sayısı	150

Rastgele üretilen kullanıcıların kanal katsayıları aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilmiştir (Ali ve ark., 2020).

$$h_i = x_n d_i^{-PL} \quad (11)$$

Denklem (11)'de; h_i , i 'inci kullanıcının kanal katsayısını, d_i i 'inci kullanıcının baz istasyonuna olan mesafesini temsil eder. Yol kaybı (path loss) PL ile gösterilmiştir. x_n ise rastgele üretilen karmaşık sayı değişkenidir ve genliği Rayleigh dağılımlıdır.

Sistemdeki kullanıcıların OMA ve NOMA veri hızlarını hesaplamak için kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir:

$$R_{NOMA} = B \log_2 \left(1 + \frac{\alpha_i P |h_i|^2}{P |h_i|^2 \sum_{k=i+1}^N + \sigma^2} \right) \quad (12)$$

Denklem (12)'de; B bant genişliğini, α_i i . kullanıcının güç katsayısını, P baz istasyonunun toplam gücünü, σ^2 ise AWGN (Additive White Gaussian Noise) varyansını temsil eder.

$$R_{OMA} = \frac{B}{ks} \log_2 \left(1 + \frac{|h_i|^2 P}{\sigma^2 ks} \right) \quad (13)$$

Denklem (13)'te; ks kullanıcı sayısını göstermektedir.

Her bir kablosuz iletişim sisteminin performansını değerlendirmek için verimlilik (erişilebilir veri hızı), enerji verimliliği ve adalet endeksi gibi farklı performans ölçütleri kullanılır (Ali ve ark., 2020). Adalet ölçütünü sağlayabilmek için aşağıda verilen denklem kullanılmıştır.

$$F = \frac{\left(\sum_{i=1}^{ks} RNOMA_i \right)^2}{ks \sum_{i=1}^{ks} RNOMA_i^2} \quad (14)$$

Denklem (14)'te; $RNOMA_i$ önerilen NOMA sistemi için i 'inci kullanıcının veri hızını temsil eder. Önerilen NOMA sistemi, eşleştirilmiş kullanıcılara mümkün olduğunca eşit veri hızı tahsis etmeyi amaçlamaktadır. Adillik 0 ile 1 arasında bir değer alabilir.

Enerji verimliliği denklem (15)'teki gibi hesaplanmaktadır. Denklem (16)'da ise s (strong) güçlü kullanıcıları ve w (weak) zayıf kullanıcıları göstermek üzere tüm kullanıcıların enerji verimlilikleri toplamı olan toplam enerji verimliliği gösterilmektedir.

$$EE = \frac{\text{Veri hızı (bps)}}{\text{Toplam güç tüketimi (Joule/s)}} \quad (15)$$

$$EE_{\text{toplam}} = \sum_{s=1}^s \sum_{w=1}^w EE_{w,s} \quad (16)$$

Rastgele Eşleme, Optimal Kullanıcı Eşleme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme algoritmaları ile beraber PSO algoritması kullanılarak oluşturulan NOMA hızları, OMA hızları kullanılarak hesaplanan sistem kazancı ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Kazanç (\%)} = \frac{R_{TNOMA} - R_{TOMA}}{R_{TOMA}} \times 100 \quad (17)$$

Bu çalışma kapsamında amaç fonksiyonu olarak Enerji Etkinliği ve Adillik kullanılmıştır. Amaç fonksiyonunun maksimize edilmesi kullanıcılara tahsis edilen NOMA hızının da maksimum yapılabilmesine yardımcı olur. Denklem (14)'te Adillik kriteri ve denklem (15)'de Enerji Etkinliği kriteri verilmiştir. PSO algoritması, amaç fonksiyonunu maksimum yapmasının yanı sıra, kullanıcılara tahsis edilen güç katsayılarının toplamını da bire eşit yapması beklenmiştir. Birinci kullanıcının güç katsayısı α_1 ve ikinci kullanıcının güç katsayısı α_2 'nin toplamı 1 olmalıdır. İdeal bir güç tahsisi işleminde beklenen durum budur (Islam ve ark., 2016). Bu iki kritere ek olarak en önemli beklenti ise kullanıcılara tahsis edilecek veri hızının, her bir kullanıcı için OMA yöntemi kullanılarak ulaşıldıkları veri hızından az olmamasıdır.

PSO, popülasyondaki parçacıkların başlangıçta rastgele dağılmasına ve devam eden süreçteki içgüdüsel hareketlerine dayanmaktadır. Bu çalışmada da başlangıç değerleri rastgele üretilmiş olup devam eden iterasyonlar süresince bu değerlerin en iyi değerine ulaştırılması hedeflenmiştir. Burada optimize edilmesi hedeflenen değerler, kullanıcılara atanan güç katsayılarıdır. Program 150 iterasyonda problemi optimize edecek şekilde ayarlanmıştır. İstenmeyen durumlarda optimizasyona olumlu yönde müdahale etmek adına ceza verme işlemi uygulanmıştır. Cezalandırma işlemi, çözümün belirlenen kısıtlamalara uymadığı durumlarda uygulanır. Bu çalışmada belirlenen kısıtlamalar: güç katsayıları toplamının 1'den büyük ve 1'den küçük olması ayrıca kullanıcının elde edilen NOMA hızının kullandığı OMA hızından küçük olması durumudur. Cezalandırma, kısıtlamalarını kontrol etmenin yanı sıra çözümlerin uygunluklarını korumak için de bir denge sağlar. Ceza, katsayısı 10^{15} olmak üzere aşağıdaki durumlarda, belirtilen denklemlerde uygulanmıştır.

Z amaç fonksiyonun (Denklem 14 ve 15) tersidir yani $\frac{1}{\text{amaç fonksiyonu}} = Z$ olarak alınmıştır.

Yapılan optimizasyonda Z küçültülmeye çalışılmış yani amaç fonksiyonunun en büyük yapılması hedeflenmiştir. Başlangıçla $Z \rightarrow \infty$ olarak tanımlanmıştır.

- Eğer $\alpha_1 + \alpha_2 > 1$ ise ceza aşağıda verilen denklemdeki şekilde uygulanır;

$$Z = Z + (\alpha_1 + \alpha_2)^2 \times 10^{15} \quad (18)$$

- Eğer $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$ ise ceza aşağıda verilen denklemdeki şekilde uygulanır;

$$Z = Z + \left(\frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2}\right)^2 \times 10^{15} \quad (19)$$

- Eğer $R_{OMA} > R_{NOMA}$ ise ceza aşağıda verilen denklemdeki şekilde uygulanır;

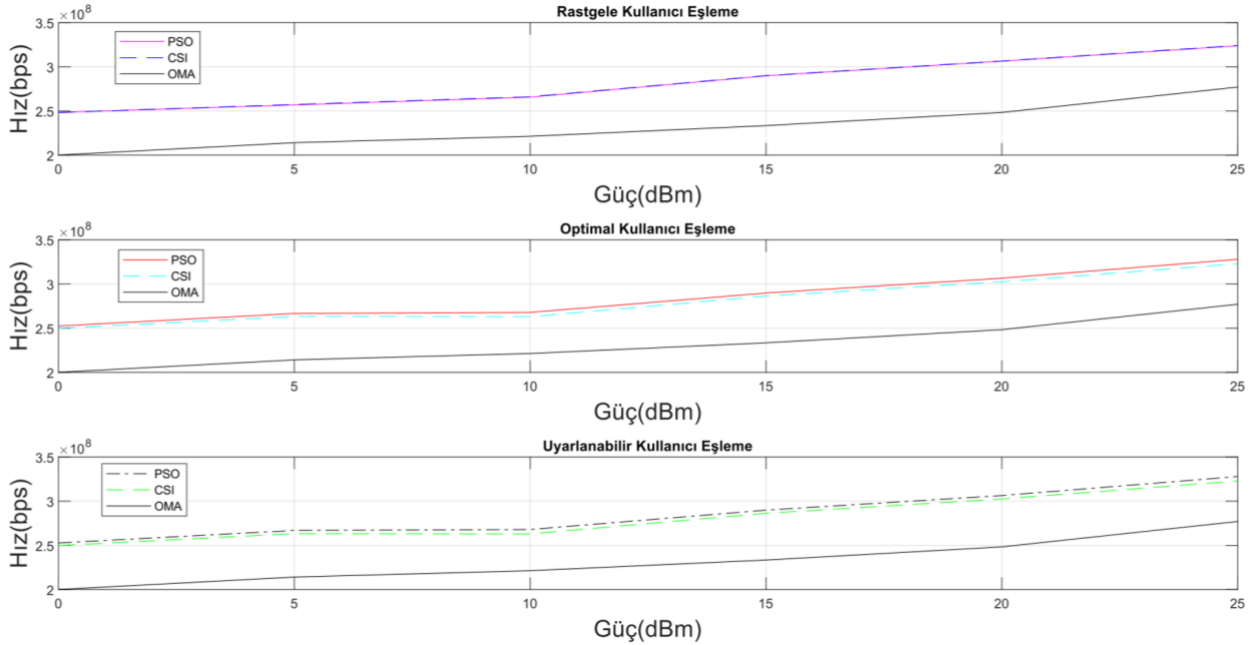
$$Z = Z + (R_{NOMA})^2 \times 10^{15} \quad (20)$$

Ceza verme işlemi, iterasyonlar bitene kadar gerek duyulması halinde devam eder. Her bir ceza işleminin ardından kullanıcıların NOMA hızları aşağıdaki denklem ile verilen işlem yapılarak güncellenir. Bu sayede hız optimize edilir.

$$R_{NOMA}' = R_{NOMA} + Z \quad (21)$$

3. Bulgular ve Tartışma

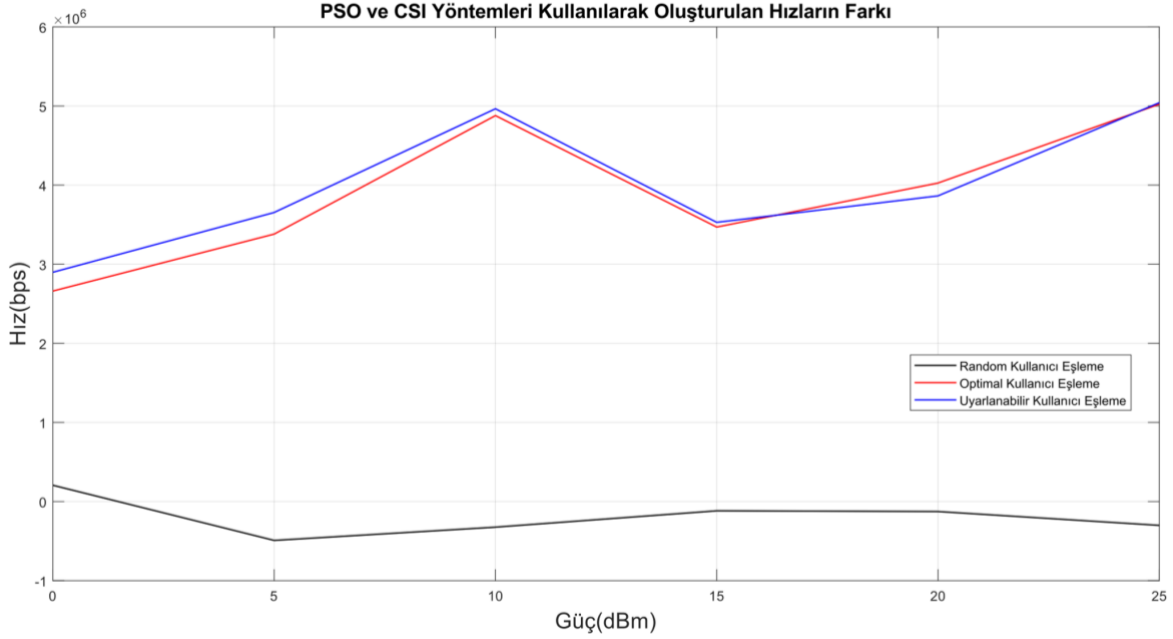
Bu bölümde, yapılan benzetim çalışması sonucunda elde edilen bulgulara yer verilmiştir. Sistemde sırasıyla 8 ve 16 kullanıcı olması durumunda, enerji etkinliği (energy efficiency) ve adillik (fairness) kriterlerine göre oluşturulan hızların karşılaştırılması yapılmıştır. Ardından daha açıklayıcı olması açısından, PSO algoritması kullanılarak oluşturulan hızlar ile CSI'ya dayalı olarak oluşturulan hızların farkı grafiklerle gösterilmiştir. Bu fark oluşturulurken PSO algoritması kullanılarak oluşturulan hızdan, CSI'ya dayalı oluşturulan hız çıkarılmıştır. Son olarak ise Rastgele Kullanıcı Eşleştirme, Optimal Kullanıcı Eşleştirme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleştirme yöntemleri kullanılarak oluşan hızların, geleneksel yöntem kabul edilen OMA hızlarına karşı kazançları gösterilmiştir.



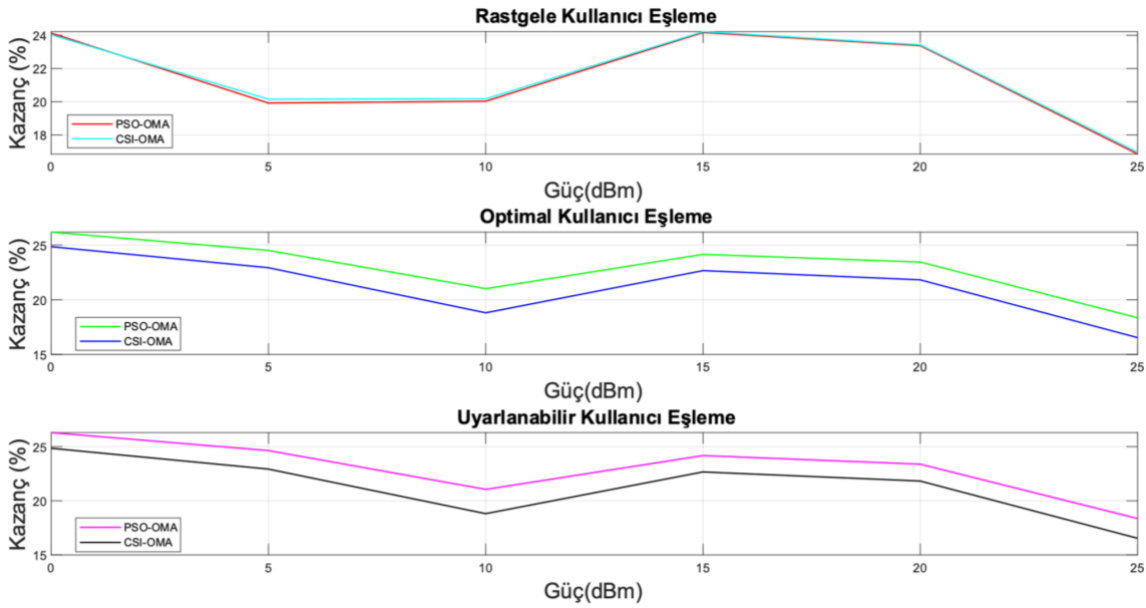
Şekil 2. 8 Kullanıcının, Enerji Etkinliğine kriterine göre toplam hızlarının karşılaştırılması

Şekil 2'den de gözüktüğü gibi NOMA yöntemleri OMA'ya göre önemli ölçüde hız artışı sağlamaktadır. Şekil 3'te pozitif konumda bulunan eğriler için PSO algoritması kullanılarak elde

edilen hızların CSI'ya dayalı oluşturulan hızlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 3'ten görüldüğü gibi sadece rastgele kullanıcı eşleme kullanıldığında; PSO ile yapılan güç tahsisi CSI ile yapılan güç tahsisine göre daha düşük hız elde edilmesini sağlamaktadır. Optimal kullanıcı eşleme ve uyarlanabilir kullanıcı eşleme ile PSO kullanılması durumunda yapılan güç tahsisi sonucunda CSI ile elde edilenden yaklaşık olarak 3Mbps ile 5Mbps arasında daha yüksek hızlar elde edilmektedir.

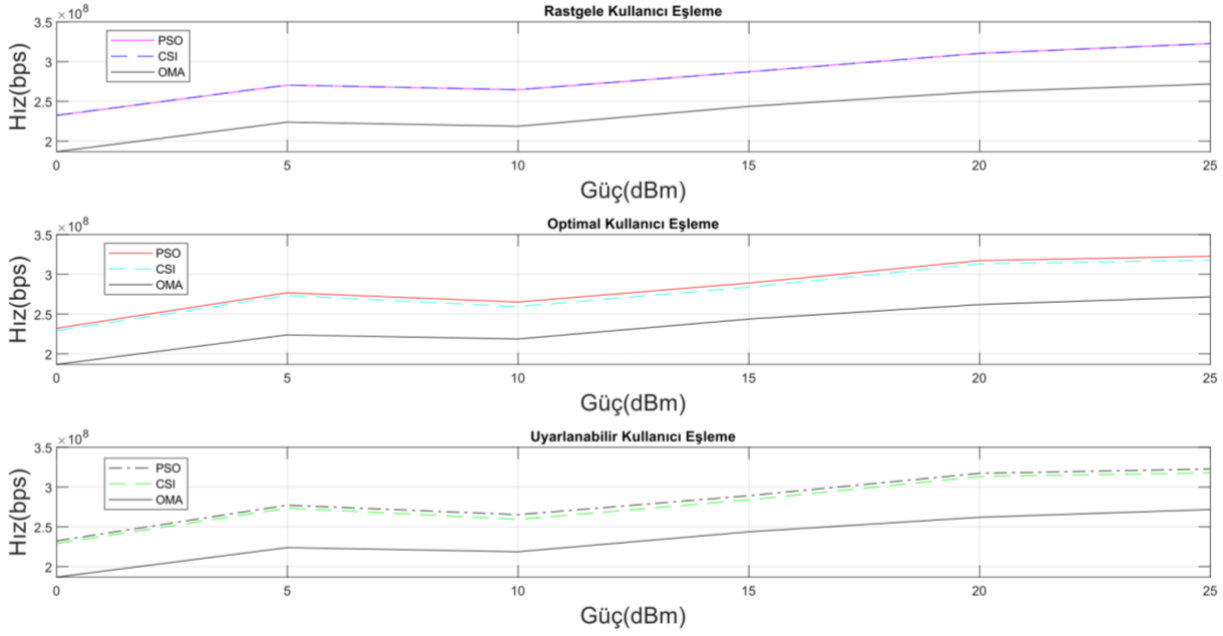


Şekil 3. Sekiz Kullanıcının, Enerji Etkinliği kriterine göre toplam hız farkları

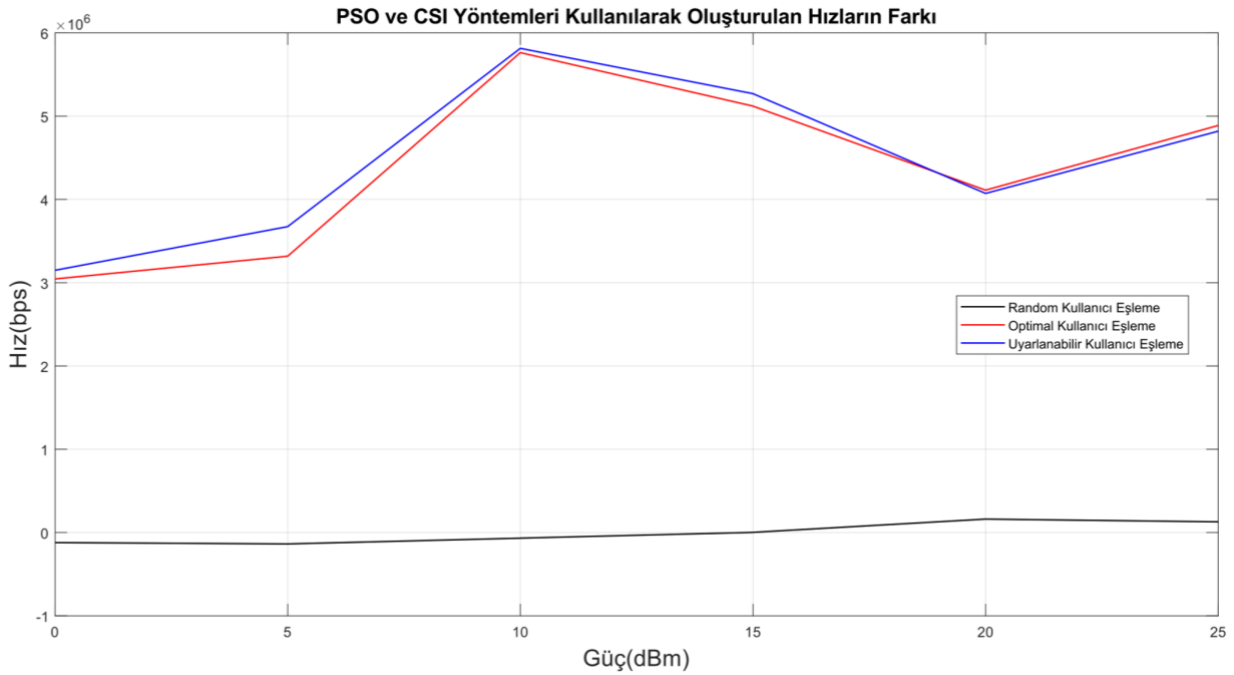


Şekil 4. Sekiz Kullanıcı için Enerji Etkinliği kriteri kullanıldığında OMA'ya karşı sistem kazançları

Şekil 3 ve Şekil 4 incelendiğinde Rastgele Kullanıcı Eşleme algoritmasında 1 dBm'den sonra CSI'ya göre oluşan kazancın PSO'dan daha yüksek olduğu, Optimal Kullanıcı Eşleme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme algoritmalarında ise PSO'ya göre oluşan kazancın CSI'dan daha yüksek olduğu görülmektedir.

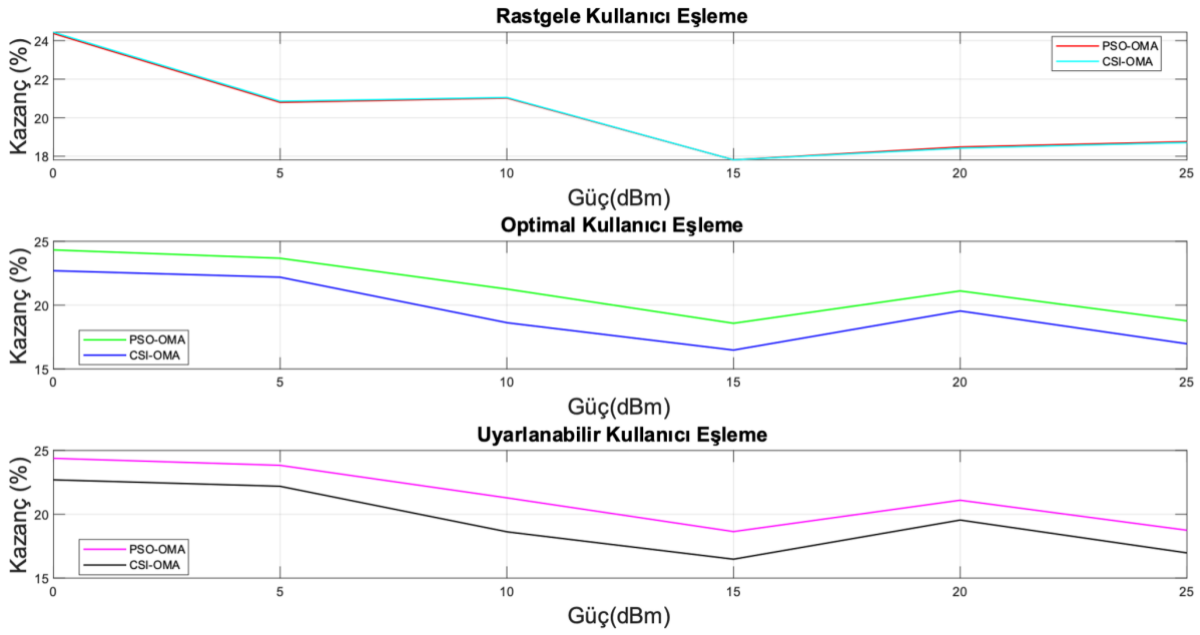


Şekil 5. Sekiz Kullanıcının, Adillik kriterine göre toplam hızlarının karşılaştırılması



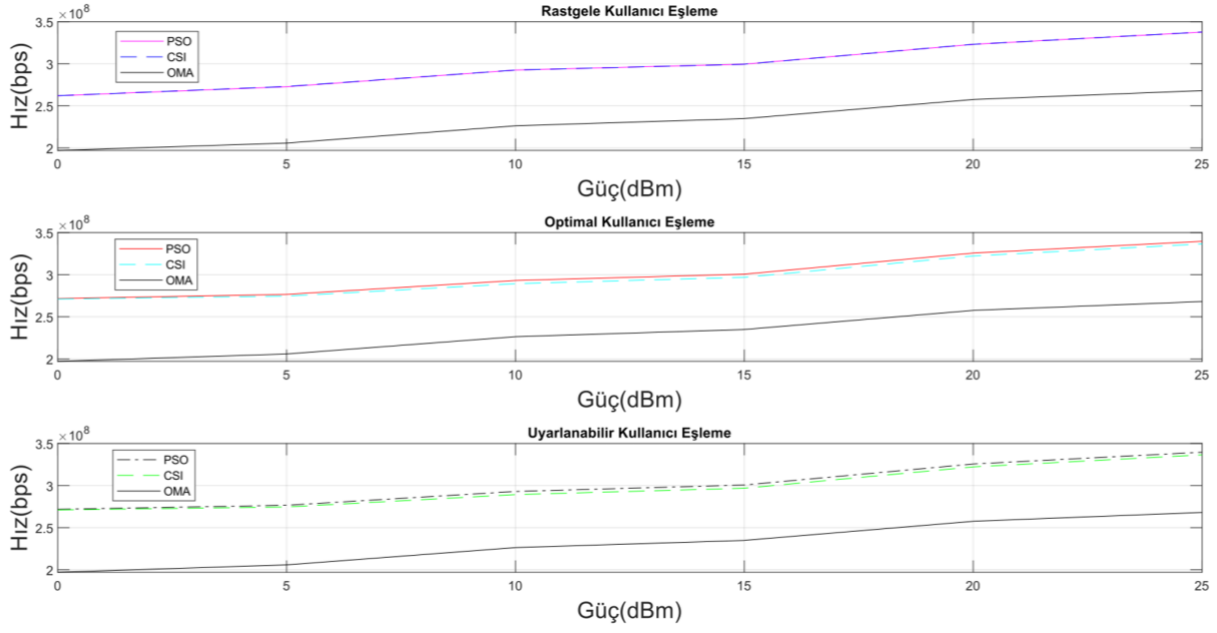
Şekil 6. Sekiz Kullanıcının, Adillik kriterine göre toplam hız farkları

Şekil 5'te adillik en büyük yapılacak şekilde optimizasyon yapıldığında elde edilen toplam hızlar görülmektedir. Şekil 6'da pozitif konumda bulunan eğriler için PSO algoritması kullanılarak oluşturulan hızların CSI'ya dayalı oluşturulan hızlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Negatif konumda bulunan eğriler için ise durum tam tersidir. CSI'ya dayalı oluşturulan hızların, PSO algoritması kullanılarak oluşturulan hızlardan yaklaşık olarak $3Mbps$ ile $6Mbps$ arasında daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak rastgele kullanıcı eşlemede PSO ile yapılan güç tahsisi sonucunda elde edilen 8 kullanıcı toplam hızı bazı güç değerleri için CSI'dan düşük olmaktadır.

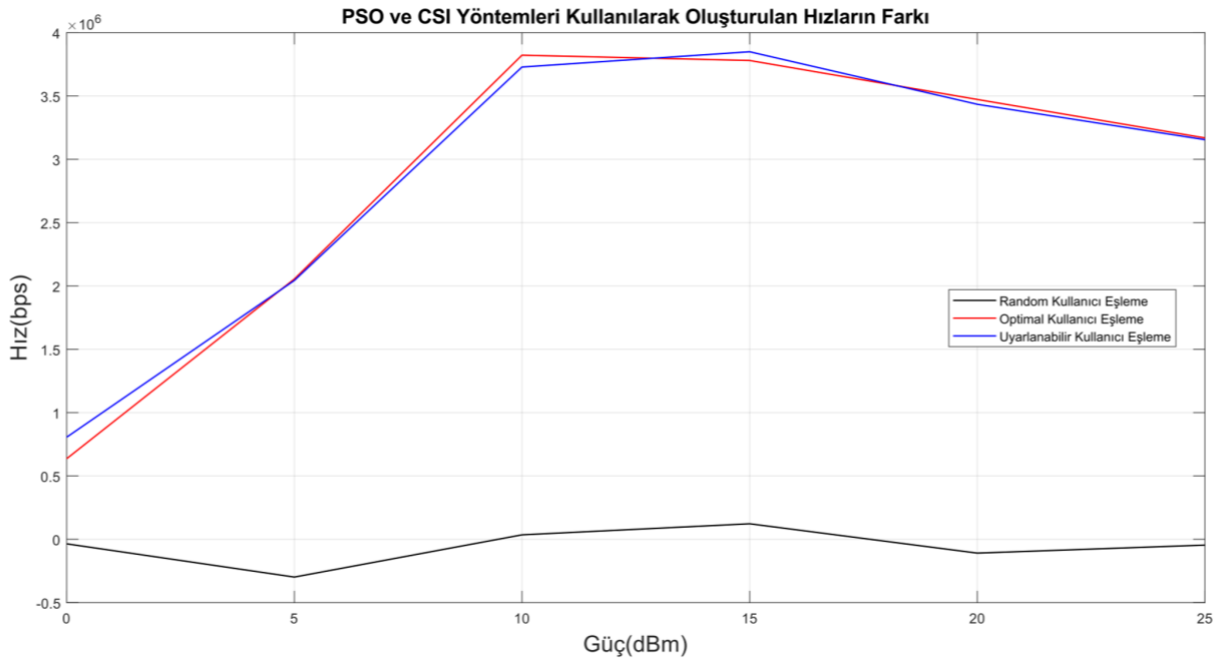


Şekil 7. Sekiz kullanıcı için Adillik kriteri kullanıldığında OMA'ya karşı sistem kazançları

Şekil 6 ve Şekil 7 incelendiğinde Rastgele Kullanıcı Eşleme algoritmasında 15 dBm'e kadar CSI'ya göre oluşan kazancın PSO'dan daha yüksek olduğu 15 dBm'den sonra ise durumun tam tersine döndüğü görülmektedir. Optimal Kullanıcı Eşleme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme algoritmalarında ise PSO'ya göre oluşan kazancın CSI'dan daha yüksek olduğu görülmektedir.

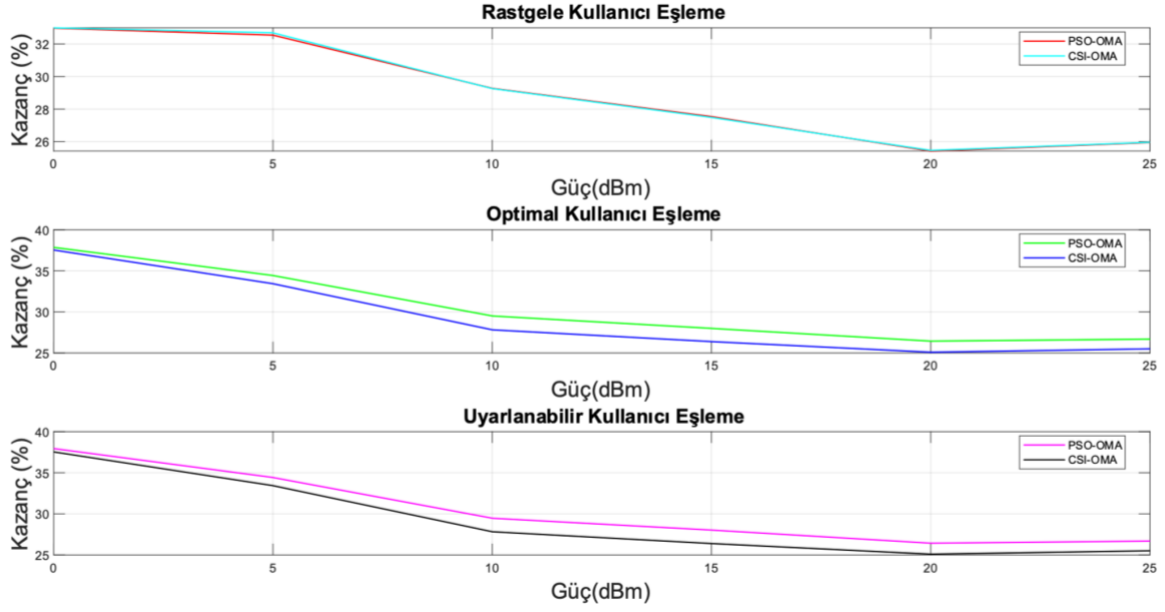


Şekil 8. On Altı Kullanıcının, Enerji Etkinliğine kriterine göre toplam hızlarının karşılaştırılması



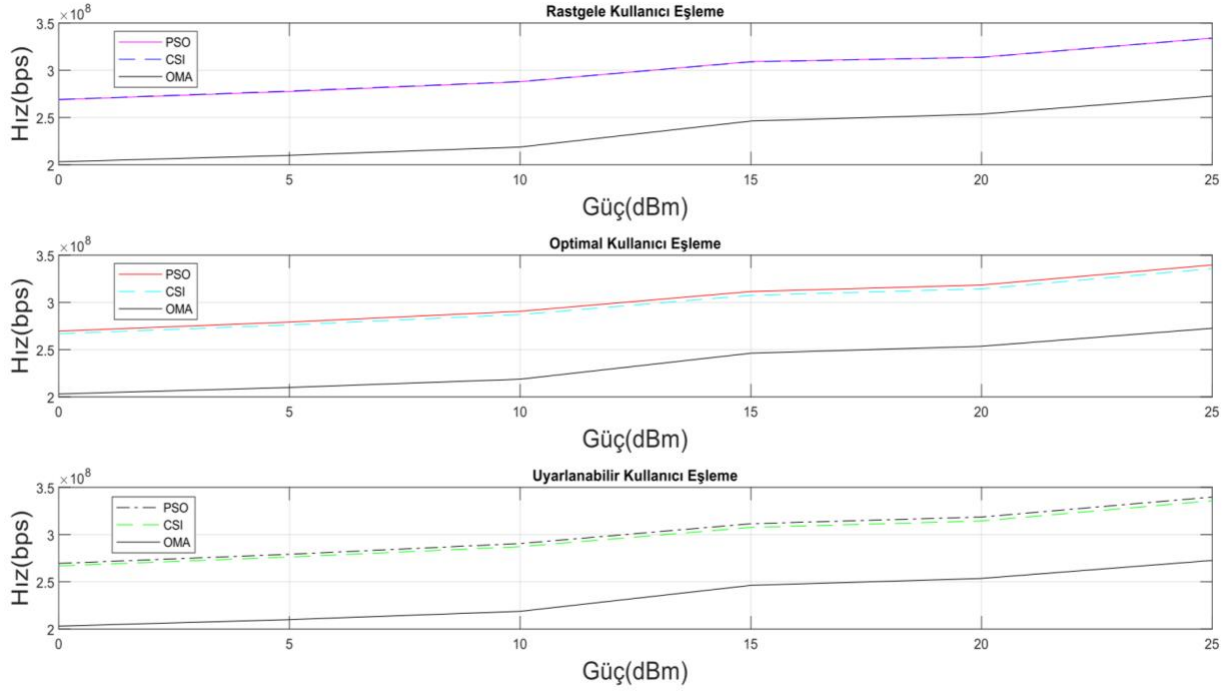
Şekil 9. On Altı Kullanıcının, Enerji Etkinliği kriterine göre toplam hız farkları

Şekil 8 ve Şekil 9'dan görüldüğü PSO algoritması ile yapılan güç tahsisi 16 kullanıcı içinde OMA'dan ve CSI'dan daha iyi bir başarımlı gösterebilmektedir.

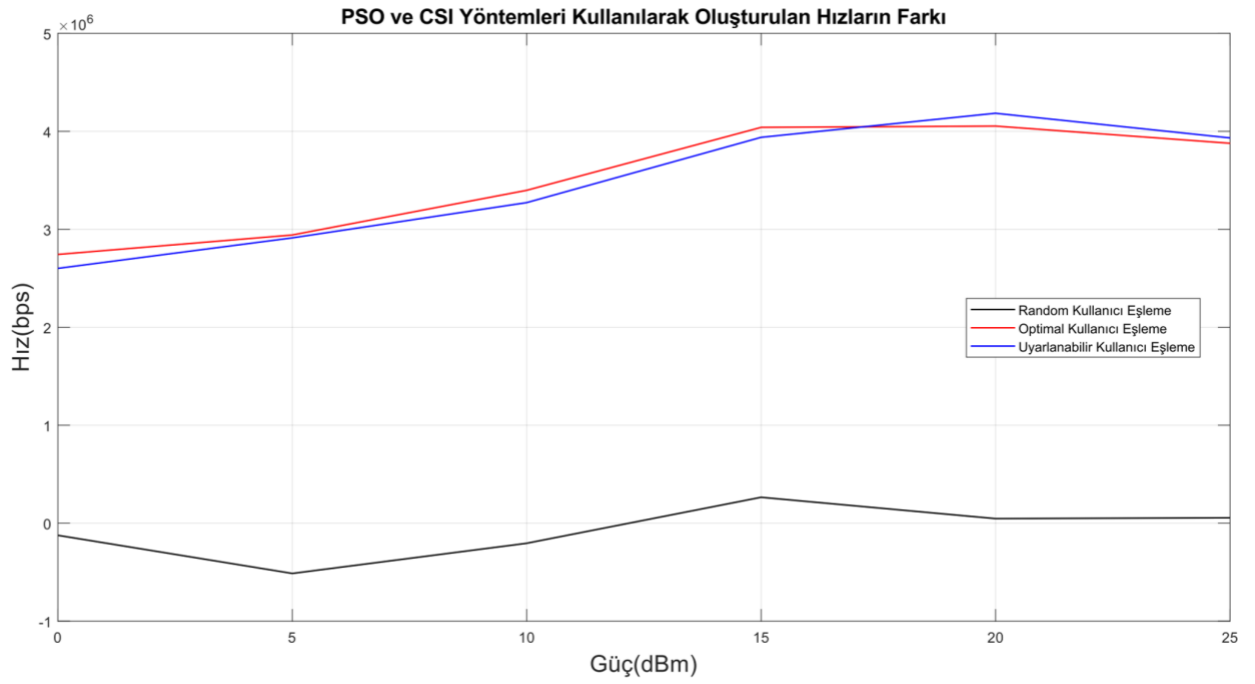


Şekil 10. On Altı kullanıcı için Enerji Etkinliği kriteri kullanıldığında OMA'ya karşı sistem kazançları

Şekil 9 ve Şekil 10 incelendiğinde Rastgele Kullanıcı Eşleme algoritmasında 10 dBm'e kadar ve 18-25 dBm arasında CSI'ya göre oluşan kazancın PSO'dan daha yüksek olduğu 10-18 dBm arasında ise durumun tam tersine döndüğü görülmektedir. Optimal Kullanıcı Eşleme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme algoritmalarında ise PSO'ya göre oluşan kazancın CSI'dan daha yüksek olduğu görülmektedir.

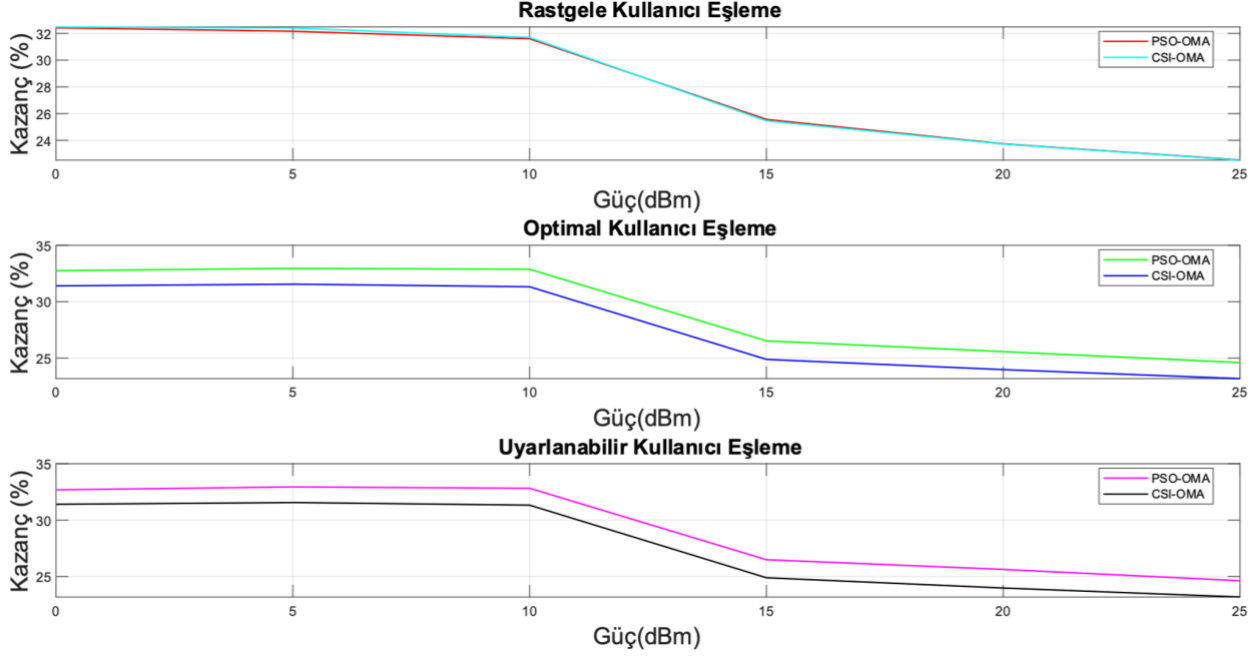


Şekil 11. On Altı Kullanıcının, Adillik kriterine göre toplam hızlarının karşılaştırılması



Şekil 12. On Altı Kullanıcının, Adillik kriterine göre toplam hız farkları

Şekil 11 ve Şekil 12 daha önce elde edilen sonuçlarla uyumludur. Optimal kullanıcı eşleme ve uyarlanabilir kullanıcı eşleme ile birlikte PSO kullanılmasının her güç değeri için hem OMA'dan hem CSI NOMA'dan daha iyi bir başarımla gösterdiği görülmektedir.



Şekil 13. On Altı kullanıcı için Adillik kriteri kullanıldığında OMA'ya karşı sistem kazançları

Şekil 12 ve Şekil 13 incelendiğinde Rastgele Kullanıcı Eşleme algoritmasında 12 dBm'e kadar CSI'ye göre oluşan kazancın PSO'dan daha yüksek olduğu 12 dBm'den sonra ise durumun tam tersine döndüğü görülmektedir. Optimal Kullanıcı Eşleme ve Uyarlanabilir Kullanıcı Eşleme algoritmalarında ise PSO'ya göre oluşan kazancın CSI'dan daha yüksek olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada PSO algoritması ile birlikte literatürde bulunan uyarlanabilir, optimal ve rastgele kullanıcı eşleme algoritmaları güç domeni NOMA'da kaynak tahsisi için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aynı kullanıcı eşleme algoritmaları kullanan CSI NOMA yöntemiyle karşılaştırılmıştır. PSO'nun kullanıcı eşleme için uyarlanabilir ve optimal kullanıcı eşleme yöntemleri ile birlikte CSI'dan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. PSO yöntemi ayrıca her güç değeri için OMA'dan yaklaşık olarak %18 ile %38 arasında daha yüksek toplam hıza ulaşmıştır. Sonuçlar 20m kapsama alanı olan ve gücü en fazla 25dBm olan küçük hücrelerdeki baz istasyonları için elde edilmiştir. Hem adillik hem de enerji etkinliği için verici gücü arttıkça elde edilen başarımla azaldığı görülmüştür.

Bunun sebebi olarak girişim gücünün artması görülmektedir. Bu sebeple güç domeni NOMA'nın küçük hücrelerde daha yüksek haberleşme hızlarını ulaşmak için kullanılmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir. Ayrıca PSO gibi sezgisel optimizasyon algoritmalarının güç tahsisinde kullanılmasının başarımı arttıracığı görülmektedir. Ancak sezgisel algoritmaların işlem yükü göz önüne alınması gereken önemli bir faktördür. Bunda sonra; işlem yükünü azaltmak için farklı sezgisel yöntemler, yapay sinir ağları veya belli bir bölgeye özel güç tahsis denklemleri elde edilmesi üzerine çalışmalar yapılması planlanmaktadır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Alghasmari, W. F., & Nassef, L. (2020). Power Allocation Evaluation for Downlink Non-Orthogonal Multiple Access (NOMA). *IJACSA International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 11(4).
- Ali, M. S., Tabassum, H., & Hossain, E. (2016). Dynamic user clustering and power allocation for uplink and downlink non-orthogonal multiple access (NOMA) systems. *IEEE access*, 4, 6325-6343.
- Ali, Z. J., Noordin, N. K., Sali, A., Hashim, F., & Balfaqih, M. (2019, December). An efficient method for resource allocation and user pairing in downlink non-orthogonal multiple access system. In *2019 IEEE 14th Malaysia International Conference on Communication (MICC)* (pp. 124-129). IEEE.
- Ali, Z. J., Noordin, N. K., Sali, A., Hashim, F., & Balfaqih, M. (2020). Novel resource allocation techniques for downlink non-orthogonal multiple access systems. *Applied Sciences*, 10(17), 5892.
- Benjebbour, A., Saito, Y., Kishiyama, Y., Li, A., Harada, A., & Nakamura, T. (2013, November). Concept and practical considerations of non-orthogonal multiple access (NOMA) for future radio access. In *2013 International Symposium on Intelligent Signal Processing and Communication Systems* (pp. 770-774). IEEE.
- Benjebbovu, A., Li, A., Saito, Y., Kishiyama, Y., Harada, A., & Nakamura, T. (2013, December). System-level performance of downlink NOMA for future LTE enhancements. In *2013 IEEE globecom workshops (GC Wkshps)* (pp. 66-70). IEEE.
- Cai, Y., Qin, Z., Cui, F., Li, G. Y., & McCann, J. A. (2017). Modulation and multiple access for 5G networks. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 20(1), 629-646.
- Dai, L., Wang, B., Ding, Z., Wang, Z., Chen, S., & Hanzo, L. (2018). A survey of non-orthogonal multiple access for 5G. *IEEE communications surveys & tutorials*, 20(3), 2294-2323.

- Ding, Z., Fan, P., & Poor, H. V. (2015). Impact of user pairing on 5G nonorthogonal multiple-access downlink transmissions. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 65(8), 6010-6023.
- El-Sayed, M. M., Ibrahim, A. S., & Khairy, M. M. (2016, April). Power allocation strategies for non-orthogonal multiple access. In *2016 international conference on selected topics in mobile & wireless networking (MoWNeT)* (pp. 1-6). IEEE.
- Islam, S. R., Avazov, N., Dobre, O. A., & Kwak, K. S. (2016). Power-domain non-orthogonal multiple access (NOMA) in 5G systems: Potentials and challenges. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 19(2), 721-742.
- Islam, S. R., Zeng, M., Dobre, O. A., & Kwak, K. S. (2018). Resource allocation for downlink NOMA systems: Key techniques and open issues. *IEEE Wireless Communications*, 25(2), 40-47.
- Kara, F., Gemici, Ö. F., Hökelek, İ., & Çirpan, H. A. (2017, May). Optimal power allocation for DL NOMA systems. In *2017 25th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)* (pp. 1-4). IEEE.
- Kavlak, K. S., & Çelebi, M. E. (2020, October). Optimal fair resource allocation for downlink NOMA systems. In *2020 28th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)* (pp. 1-4). IEEE.
- Kennedy, J. & Eberhard, R. (1995, November) Particle Swarm Optimization. In proceedings of ICNN'95-international conference on neural networks (Vol. 4, pp. 1942-1948). IEEE.
- Maraqa, O., Rajasekaran, A. S., Al-Ahmadi, S., Yanikomeroglu, H., & Sait, S. M. (2020). A survey of rate-optimal power domain NOMA with enabling technologies of future wireless networks. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 22(4), 2192-2235.
- Mouni, N. S., Kumar, A., & Upadhyay, P. K. (2021). Adaptive user pairing for NOMA systems with imperfect SIC. *IEEE Wireless Communications Letters*, 10(7), 1547-1551.
- ÖZSAĞLAM, M. Y., & ÇUNKAŞ, M. (2008). Optimizasyon problemlerinin çözümü için parçacık sürü optimizasyonu algoritması. *Politeknik Dergisi*, 11(4), 299-305.
- Parida, P., & Das, S. S. (2014, December). Power allocation in OFDM based NOMA systems: A DC programming approach. In *2014 IEEE Globecom Workshops (GC Wkshps)* (pp. 1026-1031). IEEE.
- Zhang, H., Zhang, D. K., Meng, W. X., & Li, C. (2016, May). User pairing algorithm with SIC in non-orthogonal multiple access system. In *2016 IEEE international conference on communications (ICC)* (pp. 1-6). IEEE.
- Zhu, L., Zhang, J., Xiao, Z., Cao, X., & Wu, D. O. (2018). Optimal user pairing for downlink non-orthogonal multiple access (NOMA). *IEEE Wireless Communications Letters*, 8(2), 328-331.

Determination of Supplier Selection For 1-Phase Induction Motor Used in Hoods by Fuzzy TOPSIS Method

Mehmet EKİCİ^{1*}, Hakan TEKBAŞ²

Abstract

Hoods are the most important devices used in our kitchens that contribute to the ventilation of the environment. 95% of the electric motors used in hoods are single-phase asynchronous motors. There are many domestic and foreign electric motor manufacturers producing for the hood industry. Supplier selection in companies producing hoods is vital and critical for sustainable production. It is extremely important to make the right decision in the purchasing process of the supplied products. While the decisions taken can sometimes be clearly separated from each other, sometimes they can be intertwined and interconnected. Multi criteria decision making techniques are used when making decisions that cannot be clearly separated or explained with numerical data. The aim of this study was to determine the most suitable Supplier for the built-in appliance company operating in the Türkiye/Amasya region by using fuzzyTOPSIS method in the supply of 1-phase asynchronous motors used in hoods. After 5 experts working in the company were determined as decision makers, 4 criteria were determined: quality, system capacity, finance and logistics performance. The best supplier selection among 6 different suppliers was made using this method. For the first time, a solution proposal was presented with the fuzzyTOPSIS technique for the 1-phase induction motor supplier selection and a contribution was made to the literature.

Keywords: Topsis, Fuzzy, Hood, Induction motor.

Davlumbazlarda Kullanılan 1 fazlı Asenkron Motorun Tedarikçi Seçiminin Bulanık TOPSIS Yöntemiyle Belirlenmesi

Öz

Davlumbazlar mutfaklarımızda kullanılan ve ortamın havalandırılmasına katkı sağlayan en önemli cihazlardır. Davlumbazlarda kullanılan elektrik motorlarının %95'ini 1 fazlı asenkron motorlar oluşturmaktadır. Davlumbaz sektörüne yönelik üretim yapan yerli ve yabancı pek çok elektrik motoru üreticisi bulunmaktadır. Davlumbaz üreten firmalarda tedarikçi seçimi sürdürülebilir üretim için hayati ve kritik öneme sahiptir. Tedarik edilen ürünlerin satın alma sürecinde doğru karar vermek son derece önemlidir. Alınan kararlar bazen birbirinden net bir şekilde ayrılırken bazen de iç içe ve birbiriyle bağlantılı olmaktadır. Açıkça ayrıştırılamayan veya sayısal verilerle açıklanamayan kararların alınmasında çok kriterli karar verme teknikleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada, davlumbazlarda kullanılan 1 fazlı asenkron motorların tedarikçisinde bulanık TOPSIS yöntemi kullanılarak Türkiye/Amasya bölgesinde faaliyet gösteren ankastre firması için en uygun tedarikçinin belirlenmesi amaçlandı. Şirkette çalışan 5 uzmanın, karar verici olarak belirlenmesinin ardından kalite, sistem kapasitesi, finans ve sevkiyat performansı olmak üzere 4 kriter belirlendi. 6 farklı tedarikçi içinden en uygun seçim gerçekleştirilmiştir. 1 fazlı asenkron motorun tedarikçi seçimi için ilk defa Bulanık TOPSIS yöntemi ile çözüm önerisi sunulurken literatüre katkı sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Topsis, Bulanık, Davlumbaz, Asenkron motor.

¹Amasya University, Electrical and Electronics Engineering, Amasya, Türkiye, mehmet.ekici@amasya.edu.tr

²BSH Ev Aletleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., Çerkezköy, Tekirdağ, Türkiye, hakan.tekbas@bshg.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-4447-5046>

²<https://orcid.org/0000-0002-6522-465X>

1. Introduction

Due to factors such as rising quality expectations, financial difficulties, shrinking competitiveness and similar factors, supplier selection has become an even more important issue for manufacturers in recent years. Manufacturers must consider profitability, growth, stability and similar factors when determining their suppliers. The decision-making process can be extremely challenging for companies engaged in supply-based production. Because some criteria and comments may cause uncertainty in the procurement process. These uncertainties need to be eliminated to ensure the selection of the best possible supplier. Many methods are suggested in the literature to eliminate uncertainties. One of these methods is the FuzzyTOPSIS method (Tekez, 2016). The most important component of the hood is the electric motor. There are many uncertainties in electric motor supply, such as quality, system capacity, financing and logistics performance, and this causes problems in making the right decision. Fuzzy TOPSIS algorithm is used in many similar supplier selection studies. The multi criteria decision making method has been widely used since the 1980s. (Hwang, 1981). This algorithm can be used to make powerful decisions in uncertain environments. The aim of the algorithm is to select the best alternative which is closest to the (FPIS) fuzzy positive ideal solution and furthest from the (FNIS) fuzzy negative ideal solution. Therefore, closeness coefficients vary between 0 and 1. While ranking the alternatives, closeness coefficients are taken into consideration. The closer result is to 1, the higher the candidate's probability of being selected (Chen, 2000). In another study, an 8-year literature review was conducted, and it was revealed that cost, delivery and quality were the most important issue in supplier selection (Ho et al., 2010). In another study, the necessity of a multi-stage and multifaceted evaluation was emphasized and the importance of taking past performance into account in supplier selection was emphasized (Mamavi et al., 2015). Another study proposed the fuzzy TOPSIS method for flow control in a production system (Rudnik et al., 2017). Using sequential fuzzy numbers, uncertain and imprecise data related to flow control parameters such as queue lengths, waiting times and processing times were created. Criteria such as minimizing total cycle time, maximizing throughput, and minimizing the number of backlogs were taken into account. Another study used this method to evaluate reverse logistics (Han et al., 2018). In another study, a method that takes into account multiple sustainability criteria using environmental, economic and social factors was proposed and heuristic fuzzy sets were used to account for uncertainty (Memari et al., 2019). In another study, a new fuzzy TOPSIS method was proposed to solve MCDM problems involving uncertainty. This method is developed using emergent interval valued global fuzzy sets (EIVSFS) (Gündoğdu et al., 2019). In another research, the fuzzy TOPSIS method was applied in a case study on supplier selection in the automotive industry (Aydemir et al., 2020). In another study, a case study on selecting a new milk supplier was conducted to evaluate the

proposed supplier selection process. The results of the research show that the proposed process is an effective method to select the most suitable supplier according to criteria important in the dairy industry (Cakar et al., 2021). In another research, a study is presented on the introduction of renewable energy alternatives in Turkey using the intuitive fuzzy TOPSIS method. The study aims to provide a comprehensive and effective decision-making tool for policy makers, investors and other stakeholders in the involved sectors (Bilgili et al., 2022). In another study, a study of the ideal software development process was put forward. An effective decision making tool is presented to software development managers and other stakeholders involved in the software development process (Govil et al., 2022). Fuzzy TOPSIS appears as a popular choice for supplier selection in many studies as it is a flexible and effective method that can address uncertainty, ambiguity ext.

In the second part of the article, the techniques used are explained and in the third part, the application of the fuzzy TOPSIS algorithm to the 1-phase electric motor supplier selection problem for company is included. The findings and results obtained are evaluated in the last section.

2. Materials and Methods

In the literature, the fuzzy TOPSIS decision making technique is used in this study for situations where uncertainty exists. An attempt was made to contribute to the literature by using this method for supplier selection of single-phase asynchronous motors for hoods. Supplier selection is vital to the success of a business. Along with the performance and safety standards of the single-phase asynchronous motor used in hoods, parameters such as quality, system capacity, finance and shipping performance affect the decision-making process. In this study, the relevant method was used for the first time in the selection of single-phase asynchronous motor suppliers for hoods. The application of the relevant method to special problems is explained step by step. This method uses fuzzy sets to represent ambiguity and uncertainty. Triangular fuzzy numbers were used to represent fuzzy sets. The vertex method was used to determine the distances of an alternative from ideal positive and ideal negative solutions. Closeness coefficients are used to determine the distances of alternatives to the ideal solution. In this section, the application of fuzzy TOPSIS is explained in detail by touching on the basic principles of fuzzy logic.

2.1. Fuzzy Logic

Fuzzy set theory is used to solve problems involving uncertain and imprecise data (Zadeh, 1965). Sets with fuzzy boundaries and fuzzy membership degrees are called fuzzy sets. Membership functions that show the degree of belonging to the elements of a fuzzy set are defined using the

proximity approach. Triangular membership functions are the most commonly used type of this approach. Fuzzy sets are used to mathematically represent uncertain or ambiguous situations. (Zimmerman, 1997). Thanks to the modeling feature of uncertainties, it is facilitated to transform qualitative expressions into quantitative expressions (Sun, 2010). In studies in the literature on fuzzy sets, triangular membership functions are widely used due to their ease of calculation. Figure 1 shows triangular membership function defined as $\tilde{A} = (a, b, c)$ and a triangular fuzzy set element. The membership of \tilde{A} is determined using $\mu_{\tilde{A}} : x \rightarrow [0,1]$. Membership functions have membership degrees between 0 and 1, which is the basis of fuzzy set theory (Bozdağ et al., 2003).

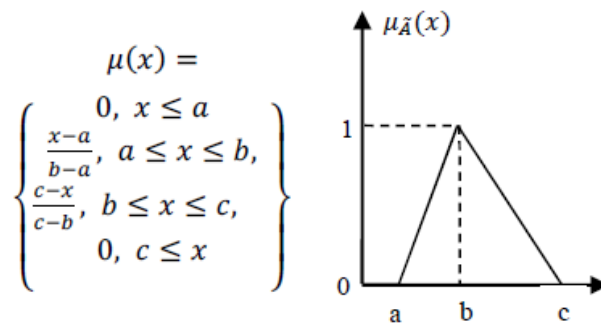


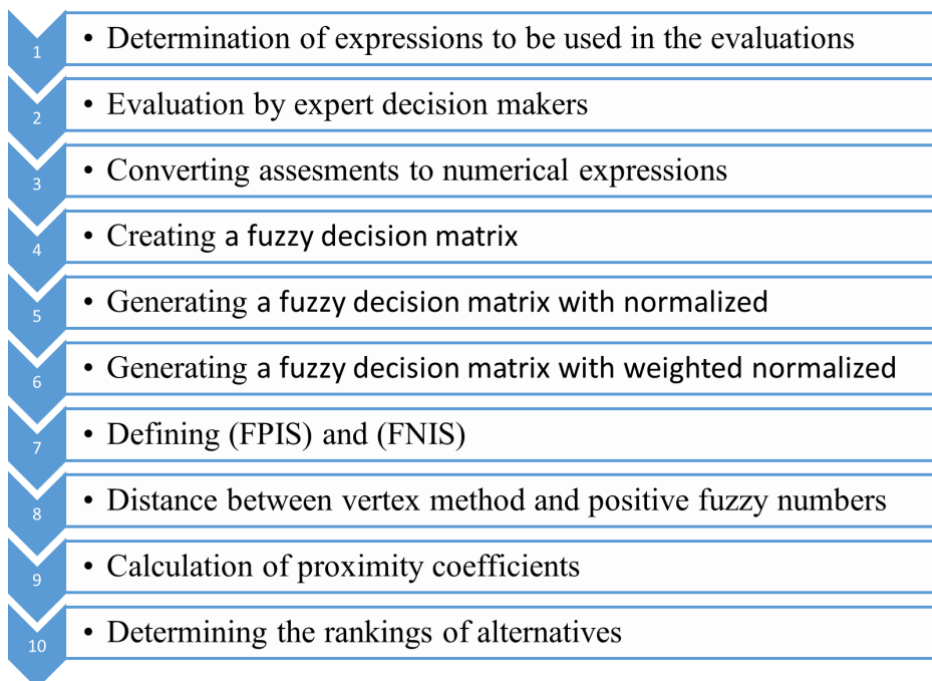
Figure 1. Triangle Membership Function

2.2. Decision Making Method with Fuzzy TOPSIS Analysis

The fuzzy TOPSIS technique is carried out in 10 steps. Table 1 shows the relevant steps. To identify the criteria that are important for supplier selection and to define the expressions that will be used to evaluate the alternatives against each criterion. These expressions should be clear, concise, and unambiguous. The next step is to have EDMs evaluate the alternatives against each criteria. The experts can use their knowledge and experience to provide subjective evaluations, or they can use objective data, such as past performance data, to provide more quantitative evaluations. The experts' assessments are then converted into numerical expressions. This allows the fuzzy TOPSIS technique to be applied in a quantitative manner. The fuzzy decision matrix is a table that shows the evaluations of each alternative against each criterion in the form of triangular fuzzy numbers. Normalization is then applied to the fuzzy decision matrix to ensure that all criteria are of equal importance. It is done by dividing each element of the fuzzy decision matrix by the column total. To create the weighted and normalized fuzzy decision matrix, each element of the normalized fuzzy decision matrix needs to be multiplied by the corresponding criterion weight. In fuzzy decision making problems, FPIS and FNIS, which represent the best and worst states desired for each criterion, are defined respectively. The FPIS is the best possible alternative, and the FNIS is the worst possible alternative. The FPIS and FNIS are determined by selecting the highest and lowest triangular fuzzy numbers from each column

of the weighted normalized fuzzy decision matrix, respectively. The distance between each alternative and the FPIS and FNIS is then calculated using the distance between vertex method. This method calculates the distance between a point and a fuzzy number by taking the minimum distance between the point and all vertices of the fuzzy number. The proximity coefficient for each alternative is then calculated. The proximity coefficient is a measure of how close an alternative is to the FPIS and how far it is from the FNIS. The proximity coefficient is calculated by dividing the distance between the alternative and the FNIS by the sum of the distances between the alternative and the FPIS and FNIS. The alternatives are then ranked in decreasing order of their proximity coefficients. The alternative with the highest proximity coefficient is the best alternative. By following the steps outlined above, decision makers can use the fuzzy TOPSIS method that is most likely to meet their needs. In this study, 6 suppliers were evaluated by 5 decision makers according to 4 main subject such as quality, system capacity, finance and shipping performance. A method was developed and applied in decision making and elimination by transmutationing the linguistic evaluations into fuzzy numbers.

Table 1. Fuzzy TOPSIS steps



2.3. Determination of Expressions to be Used in Evaluations

After carefully selecting a panel of expert decision makers (EDMs) with the requisite knowledge and experience in the field, four critical criteria (Cr_1 , Cr_2 , Cr_3 , and Cr_4) were identified and 6 alternatives (S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , and S_6) were shortlisted. To ensure objectivity and transparency in the evaluation process, linguistic expressions for each criterion and their corresponding importance weights were defined in consultation with the EDMs. The linguistic expressions are translated into

positive triangular fuzzy numbers to represent ambiguity and uncertainty situations. The EDMs then evaluated the alternative suppliers against each criterion using a numerical scoring system from 0 to 10, with 10 representing the highest possible performance. They also assigned importance weights to each criterion using a numerical scoring system from 0 to 1, with 1 representing the most suitable criterion. The method was used to synthesize the EDMs' evaluations and importance weights to rank the alternative suppliers. It is important to note that the linguistic expressions used in this method may vary depending on the specific application. Overall, the fuzzy TOPSIS method is a powerful and versatile MCDM technique that can be used to determine the best alternative among candidates in the presence of uncertainty and ambiguity. By carefully selecting the EDMs, defining the criteria and importance weights, and using appropriate linguistic expressions and this method can be used to make informed and objective decisions.

Table 2. Linguistic expressions in the evaluation of criteria and alternatives

Linguistic expressions used in evaluating alternatives			Linguistic expressions used to determine weight of the criteria		
Too Bad	(TB)	(0,0,1)	Very Low	(VL)	(0,0,0.1)
Bad	(B)	(0,1,3)	Low	(L)	(0,0.1,0.3)
A Little bad	(ALB)	(1,3,5)	A Little Low	(ALL)	(0.1,0.3,0.5)
Middle	(M)	(3,5,7)	Medium	(ME)	(0.3,0.5,0.7)
A Little Good	(ALG)	(5,7,9)	A Little High	(ALH)	(0.5,0.7,0.9)
Good	(G)	(7,9,10)	High	(H)	(0.7,0.9,1)
Very Good	(VG)	(9,10,10)	Very High	(VH)	(0.9,1,1)

2.4. Evaluation by Expert Decision Makers

Expert decision makers evaluate suppliers according to decision criteria in Table 2. Each of the alternatives defines a different supplier. Quality, system capacity, finance and shipping performance criteria are explained respectively.

Quality Criteria: Performance values of sample motors from different suppliers were measured in the laboratory, and their flow-pressure and efficiency were analyzed. According to the efficiency and stability values, the rating was made by considering the suppliers of the 1 phase induction motor with less clutter. While determining the quality score, laboratory measurements were the basis, as well as quality criteria such as packaging, quality systems, and turnaround times in case of problems.

System Capacity Criteria: System capacities were evaluated by expert decision makers, taking into account the annual production amount of suppliers and the completion of orders if requested.

Financial Criteria: Due to the increasing competitiveness, it is desirable for an engine to be both high quality and affordable. The motors were evaluated by the decision makers according to their financially affordable and expensive status.

Shipment Performance Criteria: A timely and complete shipment is a must for the consumer. Considering the delivery performance, it is a prominent criterion that the products arrive, checked and put into production on time.

Table 3. Linguistic evaluations made by decision makers according to the criteria

Supplier	<i>Quality (Cr₁)</i>					<i>System Capacity (Cr₂)</i>				
	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅
S ₁	G	ALG	M	VG	ALG	VG	G	VG	VG	VG
S ₂	ALB	ALG	G	VG	G	M	G	G	VG	G
S ₃	B	M	M	VB	VB	VG	G	G	VG	ALG
S ₄	M	ALG	M	B	G	M	ALG	M	B	G
S ₅	ALG	VG	G	G	VG	VG	ALG	G	M	G
S ₆	VG	G	VG	VG	VG	ALG	ALG	M	G	G
Supplier	<i>Financial (Cr₃)</i>					<i>Shipment Performance (Cr₄)</i>				
	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅
S ₁	VG	G	G	ALG	VG	ALG	G	G	VG	VG
S ₂	M	G	B	M	M	G	G	VG	VG	VG
S ₃	VG	VG	G	ALG	VG	VG	G	G	G	M
S ₄	G	G	M	B	G	VG	VB	M	B	G
S ₅	G	G	B	M	M	G	G	ALG	VG	VG
S ₆	G	VB	B	M	B	VG	G	G	VG	VG

To ensure the comprehensiveness and reliability of the fuzzy TOPSIS method, expert decision makers (EDMs) are typically consulted to evaluate the criteria and determine their importance levels. EDMs are individuals with specialized knowledge and experience at hand. Table 4 shows an example of how five EDMs assessed the importance of four main criteria using linguistic expressions. The evaluation matrix consisting of four criteria and five EDMs was then analyzed to for level of each criterion. One common approach for determining the importance level of criteria is to use a weighted average method. In this approach, each EDM's evaluation is assigned a weight, and the weighted averages of the EDMs' evaluations are calculated for each criterion. The weights can be assigned based on the EDMs' level of expertise, experience, or any other relevant criteria. Expert decision makers also evaluate criteria according to linguistic expressions. According to the expressions shown

in Table 4, 5 expert decision makers make weight assessments on 4 main criteria. An evaluation matrix consisting of 4 criteria and 5 decision makers was obtained and the importance level about criteria was determined.

Table 4. Criteria by expert decision makers

	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅
Cr ₁	VH	VH	VH	H	ALH
Cr ₂	ME	ME	ALL	L	L
Cr ₃	ME	ALH	L	L	ME
Cr ₄	H	ALH	H	ME	ME

2.5. Converting Evaluations to Numeric Expressions

Conversion of linguistic ratings into positive fuzzy numbers is usually done using a scale. In the triangular fuzzy number scale, all linguistic expression is linked with a triangular fuzzy number with three parameters: lower limit, possible value and upper limit. The lower bound and upper bound represent the minimum and maximum possible values of the linguistic expression, respectively. The most probable value represents the most probable value of the linguistic expression. In this way, the degrees of weight ratios are converted into numerical expressions with the evaluations made for the criteria.

Table 5. Conversion of criteria evaluations to positive fuzzy numbers

Supplier	<i>Quality (Cr₁)</i>					<i>System Capacity (Cr₂)</i>				
	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅
S ₁	(7,9,10)	(5,7,9)	(3,5,7)	(9,10,10)	(5,7,9)	(9,10,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(9,10,10)	(9,10,10)
S ₂	(1,3,5)	(5,7,9)	(7,9,10)	(9,10,10)	(7,9,10)	(3,5,7)	(7,9,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(7,9,10)
S ₃	(0,1,3)	(3,5,7)	(3,5,7)	(0,0,1)	(0,0,1)	(9,10,10)	(7,9,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(5,7,9)
S ₄	(3,5,7)	(5,7,9)	(3,5,7)	(0,1,3)	(7,9,10)	(3,5,7)	(5,7,9)	(3,5,7)	(0,1,3)	(7,9,10)
S ₅	(5,7,9)	(9,10,10)	(7,9,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(9,10,10)	(5,7,9)	(7,9,10)	(3,5,7)	(7,9,10)
S ₆	(9,10,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(9,10,10)	(9,10,10)	(5,7,9)	(5,7,9)	(3,5,7)	(7,9,10)	(7,9,10)
Supplier	<i>Financial (Cr₃)</i>					<i>Shipment Performance (Cr₄)</i>				
	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅
S ₁	(9,10,10)	(7,9,10)	(7,9,10)	(5,7,9)	(9,10,10)	(5,7,9)	(7,9,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(9,10,10)
S ₂	(3,5,7)	(7,9,10)	(0,1,3)	(3,5,7)	(3,5,7)	(7,9,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(9,10,10)	(9,10,10)
S ₃	(9,10,10)	(9,10,10)	(7,9,10)	(5,7,9)	(9,10,10)	(9,10,10)	(7,9,10)	(7,9,10)	(7,9,10)	(3,5,7)
S ₄	(7,9,10)	(7,9,10)	(3,5,7)	(0,1,3)	(7,9,10)	(9,10,10)	(0,0,1)	(3,5,7)	(0,1,3)	(7,9,10)
S ₅	(7,9,10)	(7,9,10)	(0,1,3)	(3,5,7)	(3,5,7)	(7,9,10)	(7,9,10)	(5,7,9)	(9,10,10)	(9,10,10)
S ₆	(7,9,10)	(0,0,1)	(0,1,3)	(3,5,7)	(0,1,3)	(9,10,10)	(7,9,10)	(7,9,10)	(9,10,10)	(9,10,10)

Evaluations regarding the criteria were expressed using triangular fuzzy numbers shown in Table 6. This was done to allow for corporation with uncertainty and ambiguity for decision making process. The triangular fuzzy numbers were defined using the same scale as the linguistic expressions.

Table 6. Conversion of criteria to triangular fuzzy numbers by extension decision makers

	EDM ₁	EDM ₂	EDM ₃	EDM ₄	EDM ₅
Cr₁	(0.9,1,1)	(0.9,1,1)	(0.9,1,1)	(0.7,0.9,1)	(0.5,0.7,0.9)
Cr₂	(0.3,0.5,0.7)	(0.3,0.5,0.7)	(0.1,0.3,0.5)	(0,0.1,0.3)	(0,0.1,0.3)
Cr₃	(0.3,0.5,0.7)	(0.5,0.7,0.9)	(0,0.1,0.3)	(0,0.1,0.3)	(0.3,0.5,0.7)
Cr₄	(0.7,0.9,1)	(0.5,0.7,0.9)	(0.7,0.9,1)	(0.3,0.5,0.7)	(0.3,0.5,0.7)

2.6. Creating a Fuzzy Decision Matrix

Once the scores have been converted into numerical expressions, the average score for each alternative is calculated by EDMs. The importance weights of the criteria (\tilde{W}_j) and the alternative evaluations (\tilde{X}_{ij}) are calculated by using equations (2) and (3), which are used to define the weights criteria and the alternatives evaluations for all criteria.

$$\tilde{W}_j = \frac{1}{K} [\tilde{W}_j^1 + \tilde{W}_j^2 + \dots + \tilde{W}_j^K] \tag{2}$$

$$\tilde{X}_{ij} = \frac{1}{K} [\tilde{X}_{ij}^1 + \tilde{X}_{ij}^2 + \dots + \tilde{X}_{ij}^K] \tag{3}$$

Table 7. Fuzzy decision matrix of supplier evaluations

	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
S₁	(5.8,7.6,9)	(8.6,9.8,10)	(7.4,9,9.8)	(7.4,9,9.8)
S₂	(5.8,7.6,8.8)	(6.6,8.4,9.4)	(3.2,5,6.8)	(8.2,9.6,10)
S₃	(1.2,2.2,3.8)	(7.4,9,9.8)	(7.8,9.2,9.8)	(6.6,8.4,9.4)
S₄	(3.6,5.4,7.2)	(3.6,5.4,7.2)	(4.8,6.6,8)	(3.8,5,6.2)
S₅	(7.4,9,9.8)	(6.2,8,9.2)	(4,5.8,7.4)	(7.4,9,9.8)
S₆	(8.6,9.8,10)	(5.4,7.4,9)	(2,3.2,4.8)	(8.2,9.6,10)

To evaluate supplier alternatives (S₁, S₂, ..., S₆) and determine the weights of criteria, the numerical average of evaluations made with each decision maker should be calculated. This is a common step in this methods. By calculating the numerical average of the evaluations, we can obtain a more robust and representative assessment of each alternative's performance against each criterion. This information can then be used to weight the criteria and rank the alternatives.

Table 8. Fuzzy decision matrix of criterion weights

Criteria	Weight
Cr₁	(0.78, 0.92, 0.98)
Cr₂	(0.14, 0.3, 0.5)
Cr₃	(0.22, 0.38, 0.58)
Cr₄	(0.5, 0.7, 0.86)

2.7. Generating a Normalized Fuzzy Decision Matrix

The normalized fuzzy decision matrix is obtained using equation (4,5,6). This matrix is denoted R.

$$R = [r_{ij}]_{m \times n} \tag{4}$$

B and C being cost and benefit criteria.

$$r_{ij} = \left(\frac{a_{ij}}{c_j}, \frac{b_{ij}}{c_j}, \frac{c_{ij}}{c_j} \right), \quad J \in B \text{ ise } c^*_{ij} = \max c_{ij} \tag{5}$$

or

$$r_{ij} = \left(\frac{a_j}{c_{ij}}, \frac{a_j}{b_{ij}}, \frac{a_j}{a_{ij}} \right), \quad J \in C \text{ ise } a_{ij} = \min a_{ij} \tag{6}$$

The utility criterion is obtained by dividing the components in each column using the largest value of the 3th component of the elements (Doğanalp, 2016). When calculating according to the cost criterion, the minimum value of the first element in each column should be taken into account (Öztürk et al.,2020). It is necessary to perform normalization in order to bring the triangular fuzzy numbers to the range (0, 1).

Table 9. Normalized fuzzy decision matrix

	Cr₁	Cr₂	Cr₃	Cr₄
S₁	(0.58,0.76,0.9)	(0.86,0.98,1)	(0.74,0.9,0.98)	(0.74,0.9,0.98)
S₂	(0.58,0.76,0.88)	(0.66,0.84,0.94)	(0.32,0.5,0.68)	(0.82,0.96,1)
S₃	(0.12,0.22,0.38)	(0.74,0.9,0.98)	(0.78,0.92,0.98)	(0.66,0.84,0.94)
S₄	(0.36,0.54,0.72)	(0.36,0.54,0.72)	(0.48,0.66,0.8)	(0.38,0.5,0.62)
S₅	(0.74,0.9,0.98)	(0.62,0.8,0.92)	(0.4,0.58,0.74)	(0.74,0.9,0.98)
S₆	(0.86,0.98,1)	(0.54,0.74,0.9)	(0.2,0.32,0.48)	(0.82,0.96,1)

2.8. Generating a Weighted Normalized Fuzzy Decision Matrix

The weighted and normalized fuzzy decision matrix is obtained by multiplying the criteria by their importance weights. (V) matrix is found by multiplying the elements of the normalized fuzzy

decision matrix by the weight coefficient W_j (Chen et al., 2006). The normalization process ensures that all criteria have equal importance in the process. Calculation is usually made using the weighted average method. The weights are determined in line with the opinions of expert decision makers, reflecting the importance of the relevant criteria. The fuzzy decision matrix, which includes weighted and normalized fuzzy evaluations, shows the relationships between alternatives and criteria. The distance between each alternative must be calculated with using the matrix and the FPIS and the FNIS, which are used to rank the supplier alternatives.

$$V = [v_{ij}]_{m \times n} \tag{7}$$

$$V_{ij} = r_{ij}(x).W_j \tag{8}$$

The Fuzzy decision matrix is created with the coefficient $i=1,2,3,..m$ and $j=1,2,3,..n$.

Table 10. Fuzzy decision matrix, normalized by weighting

	Cr ₁	Cr ₂	Cr ₃	Cr ₄
S ₁	(0.45,0.70,0.88)	(0.12,0.29,0.50)	(0.16,0.34,0.57)	(0.37,0.63,0.84)
S ₂	(0.45,0.70,0.86)	(0.09,0.25,0.47)	(0.07,0.19,0.39)	(0.41,0.67,0.86)
S ₃	(0.09,0.20,0.37)	(0.1,0.27,0.49)	(0.17,0.35,0.57)	(0.33,0.59,0.81)
S ₄	(0.28,0.50,0.71)	(0.05,0.16,0.36)	(0.11,0.25,0.46)	(0.19,0.35,0.53)
S ₅	(0.58,0.83,0.96)	(0.09,0.24,0.46)	(0.09,0.22,0.43)	(0.37,0.63,0.84)
S ₆	(0.67,0.90,0.98)	(0.08,0.22,0.45)	(0.04,0.12,0.28)	(0.41,0.67,0.86)

2.9. Defining FPIS and FNIS

To evaluate supplier alternatives with their distances to 0 and 1, which is the basic rule of fuzzy TOPSIS, must be known. (A^*) is the FPIS and (A^-) is FNIS which are defined in equations (9) and (10), respectively.

$$A^* = (v_1^*, v_2^*, v_3^*, \dots, v_n^*) \tag{9}$$

$$A^- = (v_1^-, v_2^-, v_3^-, \dots, v_n^-) \tag{10}$$

There are as many decision criteria as (1,1,1) and (0,0,0).

2.10. Length Between Vertex Method and Positive Trapezoid Fuzzy Numbers

In the study, the vertex method given in equation (11) benefited from to calculate distance among them two positive fuzzy numbers. Vertex method is simple and effective for calculating the distance among them fuzzy numbers (Chen et al., 2006).

$$d_v(\tilde{m}, \tilde{n}) = \sqrt{\frac{1}{3} [(m_1 - n_1)^2 + (m_2 - n_2)^2 + (m_3 - n_3)^2]} \quad (11)$$

Using equations (12) and (13), alternatives distances are calculated.

$$d_i^* = \sum_{j=1}^n d(V_j, V_j^*) \quad (12)$$

$$d_i^- = \sum_{j=1}^n d(V_j, V_j^-) \quad (13)$$

Table 11. Distances and proximity coefficients according to FPIS and FNIS

Supplier	d^*	d^-
S ₁	3,54	3,39
S ₂	3,80	3,13
S ₃	4,42	2,51
S ₄	4,65	2,28
S ₅	3,62	3,31
S ₆	3,65	3,28

2.11. Calculation of Proximity Coefficients

The closeness coefficient is calculated to grade suppliers. The coefficient CC_i takes a value between 0 and 1 as shown in equation (14). CC_i being 1 shows that alternative is completely nearest to the positive solution, and CC_i being 0 shows that alternative is completely nearest to the negative solution (Orçun, 2017),(Özen et al., 2015).

$$i=1,2,3\dots m$$

$$CC_i = \frac{d_i^-}{d_i^* + d_i^-} \quad (14)$$

2.12. Determining the Ranking of Alternatives

The degree to which an alternative is close to the ideal solution and how far it is from a negative solution must be determined. Table 12 shows the order of the alternatives according to the calculations made.

Table 12. Closeness Coefficients and Rankings of Alternatives

Supplier	Closeness Coefficient	Ranking
S ₁	0,489	1
S ₂	0,452	4
S ₃	0,362	5
S ₄	0,329	6
S ₅	0,478	2
S ₆	0,474	3

3. Findings and Discussion

When the results in Table 12 are examined, the best closeness coefficient value is S1 alternative with 0.489. S5 alternative ranks second with 0.478, and S6 alternative ranks third with 0.474. Alternatives S2, S3 and S4 have values of 0.452, 0.362 and 0.329, respectively. While the best supplier with the closeness coefficient was determined as S1, the supplier with the worst closeness coefficient was S4.

4. Conclusions and Recommendations

Electric motors are the most critical component of the hood industry. Any interruption in its supply can directly affect production. In the study, 6 suppliers were evaluated for the selection process and five experts working in the company were determined as decision makers. Four main criteria were evaluated: quality, system capacity, finance and delivery performance. As a result of the evaluations, the Fuzzy TOPSIS method was used to determine the best supplier. According to the results, supplier S1 was determined to be the best supplier in the 1-phase asynchronous motor supplier list, having the best closeness coefficient with 0.489 points. The second-ranked supplier S5 can be recommended as the best alternative to supplier S1. According to the results, supplier S4 is the worst supplier with the lowest closeness coefficient. An important contribution has been made to the literature thanks to the study in which this method is applied for the first time for single-phase asynchronous motor supplier selection. In addition, a solution regarding supplier selection was

offered to the built-in company operating in our region, with the aim of contributing to university-industry cooperation.

Acknowledgements

I would like to thank SILVERLINE Industry Trade Inc. for their valuable contributions.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Aydemir, S.,B., Gunduz, S.,(2020). Fermatean fuzzy TOPSIS method with Dombi aggregation operators and its application in multi-criteria decision making. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 39, 851-869.
- Bilgili,F., Zarali, F., Ilgün, M.F., Dumrul ,C., ve Dumrul,Y.,(2022). The evaluation of renewable energy alternatives for sustainable development in Turkey using intuitionistic fuzzy-TOPSIS method. *Renewable Energy*, 189, 1443-1458.
- Bozdağ, C. E., Kahraman, C., ve Ruan, D. (2003). Fuzzy group decision making for selection among computer integrated manufacturing systems. *Computers in Industry*, 51(1), 13-29.
- Cakar, T., Çavuş, B., (2021). Supplier selection process in dairy industry using fuzzy TOPSIS method. *Operational Research in Engineering Sciences: Theory and Applications*,4, 82-98.
- Chen, C.T., (2000). Extensions of the Topsis for Group Decision-Making Under Fuzzy Environment. *Fuzzy Sets and Systems*. 114(1), 1-9.
- Chen, C.T., Lin,C.T., ve Huang, S.F., (2006). A Fuzzy Approach for Supplier Evaluation and Selection in Supply Chain Management. *International Journal of Production Economies*, 102(2), 289-301.
- Doğanalp, B., (2016). Bulanık Çok Kriterli Karar Verme İle Öğretim Üyesi Değerleme Çalışması. *Kastamonu Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 12(1), 498-517.
- Govil,N., Sharma, A.,(2022). Validation of agile methodology as ideal software development process using Fuzzy-TOPSIS method. *Advances in Engineering Software*,168 ,103-125.
- Gündoğdu, F., Kahraman, C. (2019). A novel fuzzy TOPSIS method using emerging interval-valued spherical fuzzy sets. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 85, 307-323.
- Han, H., Trimi, S. (2018). A fuzzy TOPSIS method for performance evaluation of reverse logistics in social commerce platforms. *Expert Systems with Applications*, 103, 133-145.
- Ho, W., Xu, X., ve Dey P. K., (2010). Multi-criteria decision making approaches for supplier evaluation and selection: A literature review. *European Journal of Operational Research*. 202(1),16–24.
- Hwang, C.L., Yoon, K., (1981). Multiple attribute decision making methods and applications A State-of-the-Art Survey. New York: Springer-Verlag.
- Mamavi, O., Nagati, H., Pache, G., ve Wehrle, F.T.,(2015). How does performance history impact supplier selection in public sector. *Industrial Management & Data Systems*,115(1), 1-29.
- Memari, A., Dargi, A., Jokar, M., Ahmad, R., ve Rahim, A. (2019). Sustainable supplier selection: A multi-criteria intuitionistic fuzzy TOPSIS method, *Journal of Manufacturing Systems*, 50(1), 9-24.
- Orçun, Ç., Eren, B. S. (2017). TOPSIS Yöntemi İle Finansal Performans Değerlendirmesi: XUTEK Üzerinde Bir Uygulama. *Muhasebe ve Finansman Dergisi*,75,139–154.
- Özen, E., Yeşildağ, E., ve Soba, M., (2015). TOPSIS Performance Evaluation Measures and Relation between Financial Ratios and Stock Returns. *Journal of Economics, Finance and Accounting*, 2(4), 482–482.
- Öztürk, C., Yildizbaşı, A., (2020). Barriers to implementation of blockchain into supply chain management using an integrated multi-criteria decision-making method: a numerical example. *Soft Computing*, 24(1), 14771–14789.

- Rudnik, K., Kacprzak, D. (2017). Fuzzy TOPSIS method with ordered fuzzy numbers for flow control in a manufacturing system, *Applied Soft Computing*, 52, 1020-1041.
- Sun, C.C, (2010). A Performance Evaluation Model By Integrating Fuzzy AHP and Fuzzy TOPSIS Methods. *Expert Systems with Applications*, 37, 7745-7754.
- Tekez, E., Bark, N.,(2016). Mobilya sektöründe bulanık TOPSIS yöntemi ile tedarikçi seçimi. *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 20(1), 55-63.
- Zadeh, L.A.,(1965).Fuzzy Sets. *Information Control*,8(1), 338-353.
- Zimmerman, B. J., Kitsantas, A. (1997). Developmental phases in self-regulation: Shifting from process goals to outcome goals. *Journal of educational psychology*, 89(1), 29-36.

Elektrikli Araçlar için DA Hızlı Şarj Cihazı Tasarımı ve Simülasyonu

Erdal KILIÇ^{1*} 

Öz

Elektrikli araçlar geleneksel fosil yakıtlı araçlarla kıyasla sıfır emisyon, azaltılmış bakım maliyetleri, daha yüksek motor verimliliği, gelişmiş sürüş konforu gibi önemli avantajlar sunmaktadır. Ancak, sınırlı menzil kapasitesi, şarj altyapısının eksikliği ve uzun şarj süreleri gibi zorluklar, elektrikli araçların yaygın olarak benimsenmesinin önünde önemli engeller oluşturmaktadır. Elektrikli araçların geliştirilmesi sürecinde, büyük bir öneme sahip olan kritik bileşenler arasında, batarya ve şarj sistemleri dikkate değer bir role sahiptir. Bu çalışma, 45kWh pil kapasitesiyle donatılmış bir elektrikli araç için 90kW DA hızlı şarj cihazının tasarımı ve simülasyonuna odaklanmaktadır. Önerilen sistem ile bataryanın %20'den %80'e doluluk oranına ulaşması için gereken toplam şarj süresinin 30 dakikanın altına indirilmesi hedeflenmektedir. Tasarlanan DA hızlı şarj cihazı; aktif güç faktörü düzeltici işlevini gerçekleştiren bir AA/DA dönüştürücü ve şarj işlevini gerçekleştiren bir DA/DA dönüştürücüdür. Önerilen hızlı şarj sisteminin geçerliliği ve etkinliği simülasyon sonuçları ile doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrikli araç, DA hızlı şarj, Batarya paketi, Güç faktörü düzeltme.

Design and Simulation of DC Fast Charger for Electric Vehicle

Abstract

Compared to traditional fossil fuel vehicles, electric vehicles offer significant advantages such as zero emissions, reduced maintenance costs, higher engine efficiency, and improved driving comfort. However, challenges such as limited range capacity, lack of charging infrastructure and long charging times pose significant barriers to widespread adoption of electric vehicles. Among the critical components of great importance in the analysis and development of electric vehicles, the battery and charging system play a particularly noteworthy role. This study focuses on the design and simulation of a 90kW DC fast charger for an electric vehicle equipped with a 45kWh battery capacity. With the proposed system, it is aimed to reduce the total charging time required for the battery to reach the charge rate from 20% to 80% below 30 minutes. Designed DA fast charger; It consists of an AC/DC converter performing the active power factor corrector function and a DC/DA converter performing the charging function. The validity and efficiency of the proposed fast charging system has been verified by simulation results.

Keywords: Electric vehicle, DC fast charge, Battery pack, Power factor correction.

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Kahramanmaraş, Türkiye, ekilic@ksu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-1572-6109>

1. Giriş

Çevre ve enerji sorunlarına küresel düzeyde çözüm bulma ve sürdürülebilirlik çabaları büyük önem taşımaktadır. Uluslararası çevresel politika geliştirme ve yeni, temiz enerji kaynaklarının araştırılması gibi çeşitli stratejiler, bu sorunların çözümüne katkı sağlamaktadır. Son yıllarda fosil yakıtla çalışan araçların sera gazı emisyonlarını azaltmayı amaçlayan çok sayıda küresel girişimde bulunulmuştur. Elektrikli araç (EA)'lar, fosil yakıtlı geleneksel otomobillere kıyasla çevresel açıdan sürdürülebilir ve uygun maliyetli bir çözüm olarak önemli bir ilgi görmektedir. Ancak, EA'ların yaygınlaşması konusunda büyük ölçekli uygulamaların önündeki en büyük zorluklar sınırlı menzil kapasitesi, uzun şarj süresi ve şarj altyapı eksikliğidir (Khalid ve ark., 2022; Sbordone ve ark., 2015). Gelişmekte olan ülkelerin teknolojik kapasitelerini göz önünde bulundurarak, yüksek verimli bir EA şarj sistemi geliştirmenin kısa bir süre içinde zorlu bir görev olacağı öngörülmektedir. Bu nedenle EA'ların yaygınlaşması, gerekli şarj altyapısının sağlanması ve şarj süresinin kısaltılması ile doğrudan ilişkili olduğundan hızlı şarj cihazlarının geliştirilmesi hem endüstride hem de akademide önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Güven ve Akbaşak, 2021a; Url-1, 2022; Yoon ve ark., 2013).

(Hassanzadeh ve ark., 2017), çalışmalarında; hızlı şarj uygulamaları için 50kW'lık bir faz kaydırmalı tam köprü dönüştürücünün tasarımı ve simülasyon sonuçlarının teorik analizi sunulmaktadır. Çalışmada dönüştürücünün güç kayıpları analiz edilmiş ve iki anahtarlama frekansı (25 kHz ve 50 kHz) için örnek tasarımın güç kayıpları ve verimliliğini değerlendirilmiştir.

(Güven ve Akbaşak, 2021a), çalışmasında; elektrikli araçların şarj edilme süreci, DA hızlı şarj ünitesinin batarya üzerindeki davranışı ve kontrol sistemlerinin MATLAB/Simulink ortamında modellenmesi sunulmuştur. Model, 10 adet EA'nın aynı anda DC seviye-2'de hızlı şarjını, 20 kV şebeke gerilimini, 800 V trafo çıkış gerilimini ve 1,5 kV DC bara gerilimini destekleyecek şekilde tasarlanmıştır.

(Castiglia ve ark. 2017), çalışmasında; EA'lar için 80 kW gücünde hızlı şarj cihazı tasarımı sunulmuştur. Sistemde iki elektrikli araç kullanılmış, araçlardan biri şarj amaçlı kullanırken diğeri şebekeye enerji verecek şekilde kurgulanmıştır. Çalışmada yarım köprü DA/DA dönüştürücü topolojisi ve harmonikleri azaltmak için pasif LCL filtre önerilmiştir.

Ayrıca literatürde hızlı şarj istasyonları kullanımının şebeke üzerindeki olumsuz etkisini inceleme (Güven ve Akbaşak, 2021b; Nurmhammed, 2021), batarya ve yüksek performanslı güç elektroniği teknolojisinin geliştirilmesi (Kaba ve ark., 2021; Young ve ark., 2013) gibi konularda EA şarj sistemlerinin geliştirilmesine katkıda bulunan araştırmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada mevcut EA batarya kapasiteleri ve şarj süresi gereksinimleri dikkate alınarak EA'lara yönelik bir DA hızlı şarj cihazı tasarımı sunulmuştur. Bu amaçla, 45kWh kapasiteli bir EA

batarya paketinin şarj işleminde %20 ile %80 arası doluluk oranını 30 dakikanın altında bir sürede tamamlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla 90kW şarj gücüne sahip bir DA 2.seviye şarj sistemi tasarlanmış ve simülasyon yöntemiyle doğrulanmıştır.

Çalışmada geleneksel tam köprü dönüştürücülere kıyasla daha yüksek verimlilik potansiyeline sahip olan faz kaydırmalı tam köprü dönüştürücü (FKTKD) topolojisi tercih edilmiştir. FKTKD topolojisi, anahtarlama kayıplarını azaltarak ve daha az ısı üreterek genel verimliliği artırabilir. Bu nedenle yüksek güç ve yüksek verimlilik gerektiren uygulamalarda belirgin avantajlar sunar. Kontrollü faz kaydırma işlemi, elektromanyetik parazit (EMI) azaltılmasına yardımcı olur. FKTKD, faz kaymasını kontrol ederek bire yakın bir güç faktörü elde edebilir; bu da güç kalitesinin ve şebeke uygunluğunun kritik olduğu uygulamalarda büyük önem taşır.

Çalışmanın yapısı şu şekildedir: Giriş bölümünde EA'ların yaygınlaşmasındaki temel sorunlar açıklanmıştır. Ayrıca şarj sistemleri ve hızlı şarj cihazları ile ilgili literatür çalışmaları sunulmuş ve literatürdeki problemler incelenmiştir. Bunun yanı sıra çalışmanın katkıları belirtilmiştir. Materyal ve metot bölümünde, şarj sistemlerinin genel yapısı açıklanmış ve DA hızlı şarj cihazını oluşturan kısımların önemi, çalışma prensibi, topolojileri, matematiksel ifadeleri, tasarımı ve modellenmesi ele alınmıştır. Bulgular ve tartışma bölümünde, tasarlanan DA hızlı şarj sisteminin doğrulanması için gerçekleştirilen simülasyon testlerinin sonuçları sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

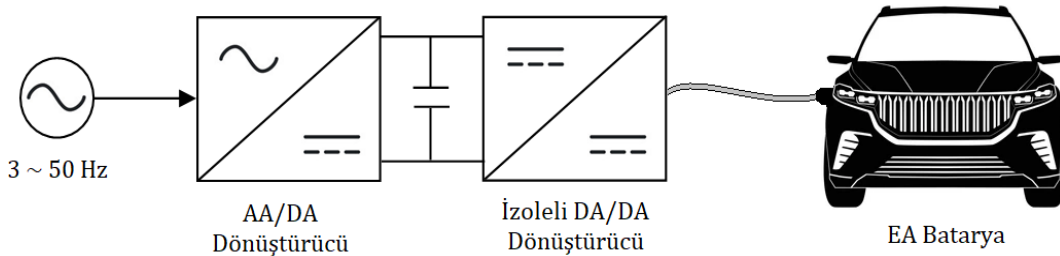
2.1. DA Hızlı Şarj Sisteminin Tasarımı

Batarya paketi maliyet, ağırlık, araç güvenilirliği, sürüş menzili ve şarj etme yeteneklerini doğrudan etkilediğinden EA'ın önemli bir bileşenidir. Lityum-iyon veya lityum-polimer piller; ağırlık, hacim, kapasite, dayanıklılık, verimlilik ve fiyat açısından en iyisi olduklarından, EA'lar için en iyi seçenek olarak piyasada yer edinmiştir (Sezer ve Basmacı, 2022). Batarya teknolojisindeki gelişme beraberinde EA şarj cihazlarının da geliştirilmesini gerektirmektedir. Çıkış gücüne göre AA veya DA tipinde farklılık gösteren EA şarj cihazları bulunmaktadır. AA şarj cihazlarının çıkışı sinüzoidal olduğundan araç tarafında yerleşik şarj cihazı tarafından DA'a dönüştürülerek bataryalar şarj edilmektedir. AA ile şarj işleminde kullanılan yerleşik dönüştürücünün güç ve donanım boyutu sınırlaması nedeniyle iletilen güç sınırlı olmaktadır. DA şarj cihazları, AA şarj cihazlarına kıyasla daha yüksek güç aktarımı yeteneğine sahiptir. DA şarj işleminde ise AA elektrik enerjisi araca ulaşmadan önce DA'a dönüştürülerek EA bataryasına doğrudan verilmektedir. DA şarj cihazları yüksek güç üretim kapasiteleri sayesinde şarj sürelerini önemli ölçüde düşürmektedirler. Yüksek güçlü DA şarj cihazları, boyut açısından önemli ölçüde büyük olması nedeniyle araçların dışında yer

almaktadır. Akım, araca ulaştığında zaten DA'a çevrildiği için güç aktarımı daha fazla ve daha hızlı olmaktadır.

Bir EA'nın şarj süresi hızını etkileyen önemli faktörler arasında bataryanın akım-gerilim sınırları, bataryanın güç kapasitesi, mevcut şarj durumu, batarya sıcaklığı, yerleşik şarj cihazının gücü ve AA şarj cihazının gücü bulunmaktadır. Otomotiv Mühendisleri Derneği'nin (SAE), SAE J1772 standardı, EA şarj cihazı güç dönüştürücüleri için en çok kabul edilen standartlardan biridir (Rubino ve ark., 2017). Her EA batarya paketi belirli bir güç seviyesi kaynağı gerektirmesine rağmen, modern DA şarj istasyonları, batarya paketinin gerilim seviyesini tanımlayan ve buna göre ayarlayan bir sistem şeklinde tasarlanmaktadır.

Son teknoloji EA hızlı şarj cihazları, günümüzde 350kW güç seviyelerine kadar ulaşmış ve mevcut endüstriyel güç elektroniği bilgisinden ve kullanılabilirliğinden yararlanmak için alçak gerilim şebekeden beslenmektedir. İki dönüşüm aşamasından oluşan bir DA harici şarj cihazı sisteminin temel yapısı Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir (Cittanti ve ark., 2020). İlk aşamayı oluşturan AA/DA dönüştürücü, üç fazlı şebekeye bağlıdır ve aktif ön-uç olarak adlandırılmaktadır. Aktif ön-uç, doğrultma, akım harmoniklerinin azaltılması ve DA bara geriliminin düzenlenmesi işlevlerinin birleşimini ifade eden bir terimdir. Bu aşamanın ana görevi DA bara gerilimini oluşturmak ve aynı zamanda giriş birim güç faktörünü ve sinüzoidal akım şekillendirmesini sağlamaktır (Chen ve ark., 2014).



Şekil 1. Bir EA için DA hızlı şarj güç dönüştürme sistemi.

Aktif Güç Faktörü Düzeltici (GFD), güç faktörünü iyileştirmek için bir yük tarafından çekilen akımın dalga şeklini değiştirerek gerilimi takip etmesini sağlayan bir güç elektroniği devresidir. AA/DA dönüşümü içeren cihazlar, şebeke için doğrusal olmayan yük tipleridir. Bu tip yüklerde 1'e yakın güç faktörü ve düşük harmonik içerikli sinüzoidal dalga şekline sahip giriş akımı elde etmek için aktif GFD devrelerin kullanılması oldukça yaygın bir yöntemdir (Balcı ve ark., 2022; Liu ve ark., 2023).

İkinci aşama ise şebekeden galvanik izolasyon sağlayan ve bataryayı besleyen akımı düzenleyerek şarj sürecini kontrol eden izole bir DA/DA dönüştürücüdür. Bu dönüştürücüler, sistemin tatmin edici bir verimliliğinin elde edilmesinde ve şarj süresinin azaltılmasında önemli bir

rol oynamaktadır (Alharbi ve ark., 2019). Bu nedenle, batarya paketine güç aktarımı sürecinde kayıplar ile gerilim ve akım dalgalanmaları azaltmak amacıyla yüksek verimli dönüştürücüler kullanılmalıdır.

SAE J1772 standardında şarj cihazları AA ve DA şarj gücü seviyelerine göre sınıflandırılmıştır (Kongjeen ve ark., 2018). Şarj gücü seviyelerine göre şarj cihazlarının 45kWh kapasiteye sahip bir batarya paketini, sabit akım modunda %20'den %80'e kadar tahmini şarj süreleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. 45 kWh batarya paketinin şarj cihazı tipine göre tahmini şarj süresi

Şarj Cihazı	Şarj Gerilimi	Şarj Akımı	Şarj Gücü	Şarj Süresi
AA Seviye-2 (1~)	230V	16A	3.7kW	7.3 saat
AA Seviye-2 (1~)	230V	32A	7.4kW	3.65 saat
AA Seviye-2 (3~)	400V	16A	11kW	2.45 saat
AA Seviye-2 (3~)	400V	32A	22kW	1.23 saat
DA Seviye-1	400V	80A	32kW	50 dakika
DA Seviye-2	400V	400A	160kW	10 dakika

EA şarj sistemlerinde maliyet, harmonik bozulma, verimlilik, boyut ve ağırlık önemli tasarım kriterlerini oluşturmaktadır. Hızlı şarj cihazlarının gelişiminde giderek daha yüksek verimlilik ve güç yoğunluğu talep edilmektedir. Düşük güç ve maliyete duyarlı uygulamalarda pasif GFD teknikleri en iyi seçim olabilirken, üstün performansları nedeniyle uygulamaların çoğunda aktif GFD teknikleri kullanılmaktadır (Acikgoz ve ark., 2018). Özellikle, şebekeye bağlı aktif ön-ucun uygun bir şekilde kontrol edilmesi, minimum pasif bileşen boyutunu sağlamakta ve dönüştürücü kayıplarını azaltmaktadır (Cittanti ve ark., 2021). Genel olarak DA hızlı şarj güç dönüştürme sisteminin AA/DA aşaması hem AA hem de DA tarafında yüksek güç faktörü ve düşük harmonik içerik sağlamaktadır. DA/DA dönüştürücü aşaması ise batarya şarj cihazının çıkış gerilim seviyesini düzenlemektedir (Çetin, 2017).

2.1.1. Aktif Güç Faktörü Düzeltici Tasarımı

Aktif GFD yapısında, çıkış geriliminin kaynak gerilimi tepe değerinden daha büyük olmasını sağlayan bir yükselten dönüştürücü kullanılmaktadır (Abdel-Rahman ve ark., 2016). Bu doğrultucu topolojilerinde SiC MOSFET ve IGBT gibi aktif anahtarlar kullanıldığı için çift yönlü güç aktarımı sağlanabilmektedir. Doğrultucu doğrultma modunda çalıştırıldığında şebekeden akım çekilebilir evirici modunda çalıştırıldığında ise şebekeye akım verilebilir (Pul, 2019). Aynı zamanda güç elektroniği yardımıyla giriş akımının, gerilimle aynı fazda bir sinüs dalgası biçimine getirilmesini sağlamaktadır.

Bir aktif GFD yapısı giriş indüktörü, gerilim kaynaklı üç faz darbe genişlik modülasyon doğrultucu ve çıkış kondansatörü kısımlarından oluşmaktadır. Tasarımda devrenin verimi (η) 0.95 olarak alınmıştır. AA/DA aşamasında kullanılan GFD bir EA şarj istasyonundaki ilk güç dönüşümü seviyesidir. Şebekeden gelen üç faz AA gerilimi (400VAC) yaklaşık 800V'luk sabit bir DA gerilimine dönüştürür. Aktif GFD kullanımını sonrası güç faktörü 1'e yakın olacaktır. Bu çalışmada tasarlanan AA/DA dönüştürücünün özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. AA/DA dönüştürücü özellikleri

Parametre	Sembol	Değer
Şebeke Gerilimi	V_s	360- 440VAC
DA Bara Gerilimi	V_{da}	650- 800VDC
Şebeke Akımı	I_s	144A
DA Bara Akımı	I_{da}	119A
Giriş Gücü	P_g	100kW
Çıkış Gücü	P_{da}	95kW
Verim	η_{g_da}	0.95
Faz-Nötr Gerilimi	V_f	230VAC
Şebeke Frekansı	f	50Hz
Anahtarlama Frekansı	f_s	10kHz
Giriş İndüktörü	L_g	0.1mH
DA Bara Kapasitörü	C_{da}	15mF

Aktif GFD için bileşenlerin seçimi, (Abdel-Rahman ve ark., 2016)'da sunulan tasarım yönergeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Devrenin görev döngüsü şebeke tepe geriliminin minimum değeri dikkate alınarak Denklem-1 ile 0.36 olarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{V_{da} - V_{s_min_tepe}}{V_{da}} = \frac{800 - 360\sqrt{2}}{800} = 0.36 \quad (1)$$

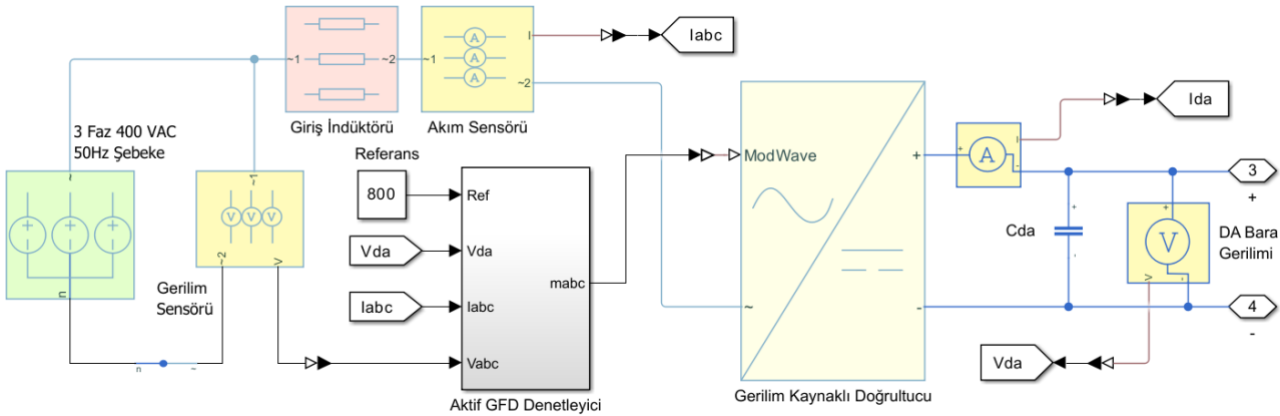
Giriş akım dalgalanmasını en aza indirmek için yükselten dönüştürücü girişine filtre olarak indüktörler bağlanmaktadır. Dönüştürücünün genellikle %25-40 arasında seçilen giriş dalgalanma akım oranı %25 olarak alınmıştır. Buna göre indüktör değeri Denklem-2 ile 0.2mH olarak hesaplanmıştır.

$$L = \frac{1}{\%ripple} \cdot \frac{V_s^2}{P_{da}} \left(1 - \frac{V_{s_min_tepe}}{V_{da}} \right) \cdot \frac{1}{f_s} = \frac{1}{0.25} \cdot \frac{360^2}{95000} \left(1 - \frac{360\sqrt{2}}{800} \right) \frac{1}{10000} = 0.2mH \quad (2)$$

FKTKD çıkışındaki DA bara kapasitörleri temel olarak baradaki dalgalanma gerilimini azaltmak ve darbe akımlarını çekebilmek için kullanılır. Aktif üç fazlı doğrultucudan kaynaklı yüksek frekanslı dalgali akımlar çoğunlukla DA bara kapasitörleri tarafından çekilir. Bara gerilim değerinin %100'den %90'a düşme süresi (15-50ms) olan çıkış kapasitörünün bekleme süresi (t_b) 16ms alınmıştır. Buna göre minimum kapasitör değeri, Denklem-3 ile 15mF olarak hesaplanmıştır.

$$C_{da} \geq \frac{2 \cdot P_{da} \cdot t_b}{\eta_{g_da} \cdot (V_{da}^2 - V_{da_min}^2)} = \frac{2 \cdot 95000 \cdot 0.016}{0.95 \cdot (800^2 - 650^2)} = 15mF \quad (3)$$

Tablo 2'deki parametre değerleri dikkate alınarak oluşturulan aktif GFD temelli AA-DA yükselten dönüştürücü simülasyon modeli Şekil-2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Aktif GFD ile AA/DA Yükselten Dönüştürücü Modeli.

Doğrultucunun çektiği aktif ve reaktif güçleri d-q referans ekseninde Denklem-4 ve 5 teki gibi hesaplanır (Cittanti ve ark., 2021):

$$P = \frac{3}{2} (V_{sd} i_d + V_{sq} i_q) \quad (4)$$

$$Q = \frac{3}{2} (V_{sd} i_q - V_{sq} i_d) \quad (5)$$

Burada V_{rd} ve V_{rq} doğrultucu tarafı gerilimin d-q bileşenleri, V_{sd} ve V_{sq} kaynak tarafı gerilimin d-q bileşenleri, i_d ve i_q akımın d-q bileşenleridir. Birim güç faktörü koşulu, hat akımı vektörü, hat gerilim vektörü ile hizalandığında karşılanır. Hat gerilim vektörü üzerine dönen koordinatların d-ekseni yerleştirilerek basitleştirilmiş bir dinamik model elde edilebilir (Shukla, 2016).

Hat gerilim vektörü d-ekseniyle karşılaştırıldığında $V_q=0$ olur. Bu durumda $i_q=0$ yapılırsa reaktif güç sıfıra eşit olur ve birim güç faktörü elde edilir. q-ekseni referans akımı (i_q^*), birim güç faktörü kontrolü için her koşulda sıfıra ayarlanırken, d-ekseni referans akımı (i_d^*), DA bara gerilim denetleyicisinin çıkışından elde edilir (Shukla, 2016; Açıkgoz ve ark., 2019).

Ölçülen şebeke gerilimleri faz kilitlemeli döngü bloğuna verilerek gerilim açısı, açısal hız ve V_{sd} değerleri belirlenmektedir. Gerilim açısı, akım ve gerilimlerin koordinat dönüşümleri (Clarke ve Park) için kullanılmaktadır. Denetleyici bloğu tarafından üretilen referans gerilimler (m_{abc}), anahtarlama için gerilim kaynaklı doğrultucuya gönderilmektedir.

Üç fazlı doğrultucunun akım denetleyicilerinin (PI tipi) referans gerilim ifadeleri d-q modelinde Denklem-6 ve 7'de gösterilmiştir (Yüksek ve Arifoğlu, 2020; Patil ve Nagendraprasad, 2015; Nasir ve ark. 2021):

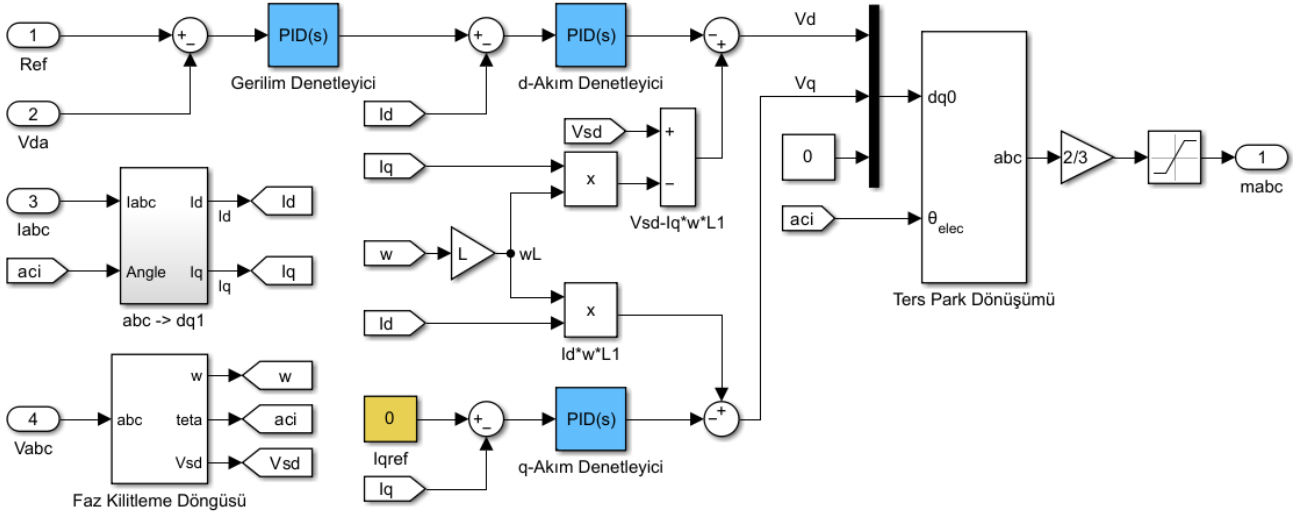
$$V_{rd} = \omega L i_q + V_{sd} - L \frac{di_d}{dt} - R i_d = \omega L i_q + V_{sd} - (K_p + \frac{K_i}{s})(i_d^* - i_d) \quad (6)$$

$$V_{rq} = -\omega L i_d + V_{sq} - L \frac{di_q}{dt} - R i_q = -\omega L i_d + V_{sq} - (K_p + \frac{K_i}{s})(i_q^* - i_q) \quad (7)$$

PI tipi denetleyiciler birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Denklem-6 ve 7 ile verilen referans gerilim ifadeleri d-q modelinde bulunan akım değişim miktarı PI tipi denetleyici ile modellendiğinden sistemin aktif GFD'nin DA bara gerilimi ile d-q eksen akım denetiminde geleneksel PI tipi denetleyiciler kullanılmıştır. Bu denetim döngülerinin geleneksel ayarlanmasında, her seferinde bir döngünün manuel olarak ayarlanması gerekir ki bu da zor ve zaman alıcı bir süreçtir. Bu nedenle, denetleyici parametrelerinin ayarlanmasında MATLAB/Simulink'in gerçek zamanlı olarak kapalı döngü deneyinden tahmin edilen tesis frekansı yanıtlarına dayalı olarak PID parametrelerini otomatik olarak ayarlayan kapalı döngü PID otomatik ayarlayıcı bloğundan faydalanılmıştır.

Geleneksel PID denetleyiciyle karşılaştırıldığında otomatik ayarlayıcı PID denetleyiciler, küresel arama yeteneğini geliştirir ve zaman tüketimini azaltır (Almamoori ve ark., 2022). Bu blok bir defada yalnızca tek bir PID bloğunu ayarlayabildiğinden, Aktif GFD modelinde bulunan üç denetleyicinin her biri bağımsız olarak ayarlanmıştır. Optimizasyon sonucu elde edilen gerilim denetleyici parametreleri $K_p=225$ ve $K_i=10.000$, d-q eksen akım denetleyicileri $K_p=0.012$ ve $K_i=0.9$ olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan aktif GFD denetim yapısının Simulink modeli, Şekil 3'te ayrıntılı olarak sunulmuştur.



Şekil 3. Aktif GFD denetim yapısı.

2.1.2. DA/DA Azaltan Dönüştürücü Tasarımı

DA/DA aşaması, bir EA şarj cihazındaki ikinci güç dönüştürme seviyesidir. Bu aşamada bir EA'nın bataryasını şarj etmek için 800V olan DA bara gerilimi daha düşük bir DA gerilime (200-450V) dönüştürülmektedir. DA/DA azaltan dönüştürücünün özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

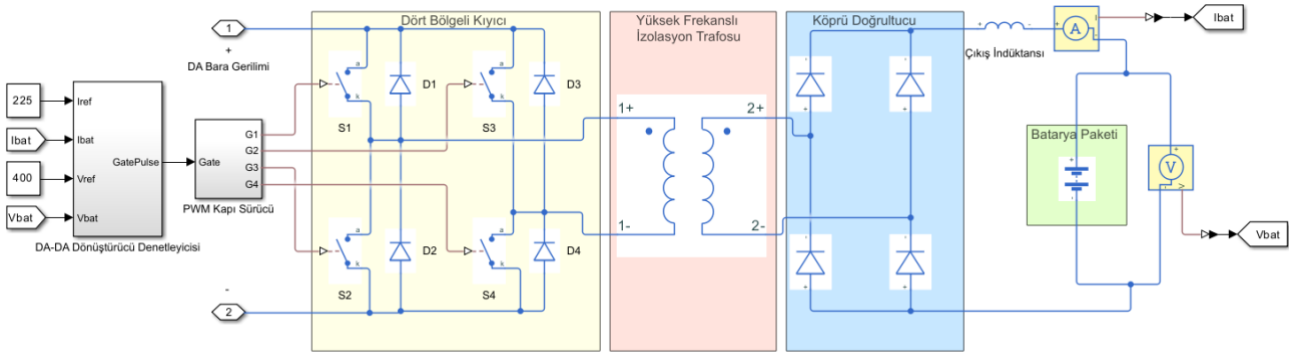
Tablo 3. DA/DA Dönüştürücü Özellikleri

Parametre	Sembol	Değer
Giriş Gücü	P_{da}	95kW
Çıkış Gücü	$P_{şarj}$	90kW
Giriş Gerilimi	V_{da}	650-800V
Çıkış Gerilimi	$V_{şarj}$	200-450V
Giriş Akımı	I_{da}	119A
Çıkış Akımı	$I_{şarj}$	225A
Anahtarlama Frekansı	f_s	10kHz
Trafo Dönüştürme Oranı	k	1,5

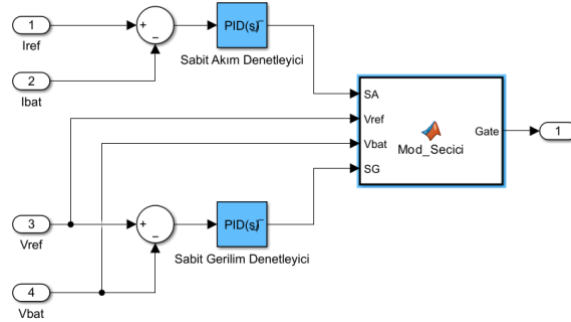
Aktif GFD çıkışından gelen DA bara gerilimi, dört IGBT anahtarlı evirici (dört bölgeli kıyıcı) kullanılarak yüksek frekansta bir kare dalga sinyaline dönüştürülerek trafoya iletilmektedir. Trafo girişindeki kare dalga sinyali çıkışta aynı frekanstaki daha düşük genlikli bir AA kare dalga sinyaline dönüştürülmektedir. Bu yüksek frekanstaki AA sinyali, köprü diyot aracılığıyla tam dalga doğrultulma işlemine tabi tutularak şarj işlemi için bataryaya uygulanmaktadır. Yüksek frekanslı

trafonun dönüştürme oranı $650V/450V=1,44$ belirlenmiştir. Anahtarlama elemanlarının ölü zamanları da dikkate alınarak bu değer çalışmada 1,5 olarak kullanılmıştır.

İzoleli tip DA/DA dönüştürücü, izolasyonun sağlandığı yüksek frekanslı transformatör, evirici, azaltan dönüştürücü ve Sabit Akım (SA)-Sabit Gerilim (SG) denetleyicilerinden oluşmaktadır. SAE standardı tarafından tanımlanan hızlı bir şarj istasyonunun temel gereksinimlerinden biri, dağıtım şebekesi ile batarya paketi arasındaki galvanik izolasyondur (Alharbi ve ark., 2019). DA/DA dönüştürücü ve SA-SG şarj kontrol yöntemine ait simulink modeli Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 4. DA/DA azalan dönüştürücü ile SA-SG şarj cihazı modeli.



Şekil 5. DA/DA dönüştürücü SA-SG şarj denetim yapısı.

Bataryanın gerilim seviyesi kontrol edilir ve bu bilgiye dayalı olarak şarj cihazı, SA veya SG modunda çalıştırılır. Batarya gerilimi, üretici firma tarafından belirlenen maksimum gerilim seviyesine ulaştığında, şarj modu SA modundan otomatik olarak SG moduna geçer. SG modunda çalışan şarj cihazı, batarya terminalleri arasında sabit bir gerilim sağlar ve şarj akımının kademeli olarak azalmasına izin verirken batarya şarj durumu (State of Charge-SoC) yükselmeye devam eder. Şarj cihazı, şarj akımı batarya şarj akım oranının yaklaşık %10 değerine düşene kadar SG modunda kalır. Şarj akımı bu belirli değere düştüğünde, bataryanın tamamen şarj olduğu kabul edilir ve şarj işlemi tamamlanır. Batarya kapasitesinin kalan kısmını şarj etmek için SG modu kullanılsa da SG modundaki şarj hızı düşüktür ve SA modundaki hızdan bağımsızdır. Şarj denetiminde kullanılan PI

tipi denetleyicilerin parametreleri, kapalı döngü PID otomatik ayarlayıcı bloğu kullanılarak $K_p=2$ ve $K_i=100$ olarak belirlenmiştir.

2.2. Batarya paketi

Herhangi bir EA'nın temel parçası olan batarya paketi, bir aracın kullandığı motorun ve şarj sisteminin gereksinimlerini karşılayacak şekilde tasarlanmalıdır. Batarya paketi genellikle, istenen gerilim ve kapasiteyi elde etmek için bir seri/paralel konfigürasyonda düzenlenmiş pil hücrelerinden oluşur (Kılıç, 2019). Bu çalışmada kullanılan batarya paketinin özellikleri Tablo 4'te verilmiştir. Batarya paketi; 18650 tipinde 2800mAh kapasitede 3.6V gerilime sahip lityum iyon silindirik pil hücrelerine göre tasarlanmıştır.

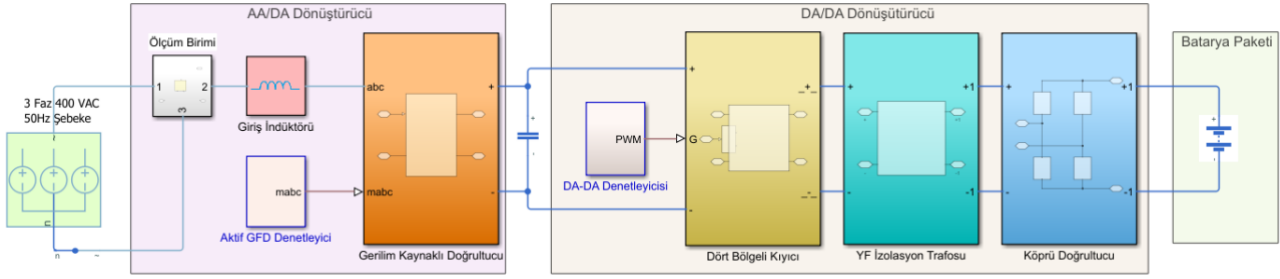
Tablo 4. Batarya paketi özellikleri

Parametre	Sembol	Değer
Tam Şarj Gerilimi	V_{bat}	400V
Batarya Kapasitesi	P_{bat}	45kWh
Batarya Şarj Akım Oranı	C	112.5A
Sabit Akım Şarj Akımı	I_{CC}	225A
Seri Hücre Sayısı	n_s	96
Paralel Hücre Sayısı	n_p	40
Batarya Hücre Sayısı	n_b	3840

Batarya kapasitesi genellikle kWh cinsinden ölçülmektedir. Günümüzdeki araçların batarya kapasitesi yaklaşık 30-100kWh aralığındadır. Aracın batarya kapasitesi, menzili üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğundan kWh değerinin büyüklüğü daha fazla menzil anlamına gelmektedir. Örnek olarak yerli otomobil projesi kapsamında geliştirilen Togg Sedan modelinde 100kWh bataryanın tam şarjla 500km menzil sağlayacağı ve ortalama tüketimin 20kWh/100km olacağı belirtilmektedir (Url-2, 2023).

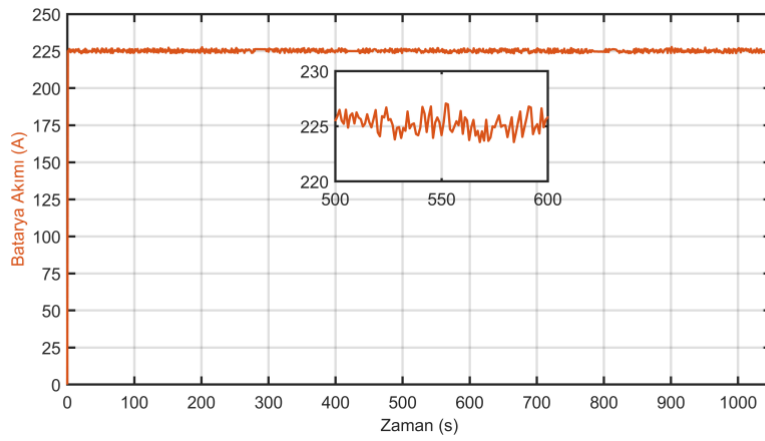
3. Bulgular ve Tartışma

Tasarlanan DA hızlı şarj cihazı, şebeke ve batarya paketinin oluşturduğu Şekil 6'da gösterilen modelin çalışma özellikleri, batarya SoC değerinin %20-%80 aralığı için sayısal simülasyonlar aracılığıyla test edilmiştir. Şarj sistemi modelinin giriş ve çıkış parametreleri Tablo-2, Tablo-3 ve Tablo-4'te verilen değerlere göre ayarlanmıştır.



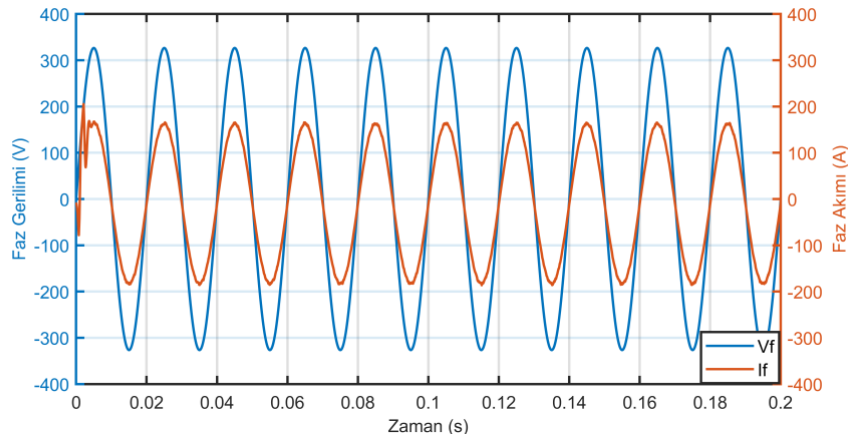
Şekil 6. Tasarlanan şarj sistemi modeli.

Bataryanın başlangıç şarj durumu %20 olarak ayarlanmıştır. Batarya bu şarj durumundayken, şarj cihazı Şekil 7’de gösterildiği gibi bataryaya 225A’lik bir akım sağlayacak şekilde SA modunda şarj işlemi başlatılmıştır.



Şekil 7. Batarya akımı grafiği.

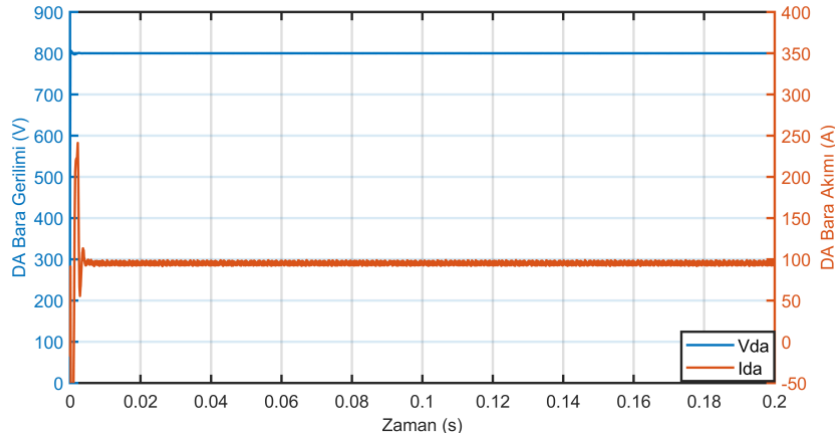
Doğrultucunun sabit 800VDC gerilim sağlama durumunda ölçülen şebeke gerilimleri ve faz akımlarının dalga biçimleri Şekil 8’de gösterilmektedir. Faz akımlarının şebeke gerilimleri ile aynı fazda olduğu ve böylece birim güç faktörü koşulunun sağlandığı burada gözlemlenmektedir.



Şekil 8. Şebeke gerilim ve akım grafikleri.

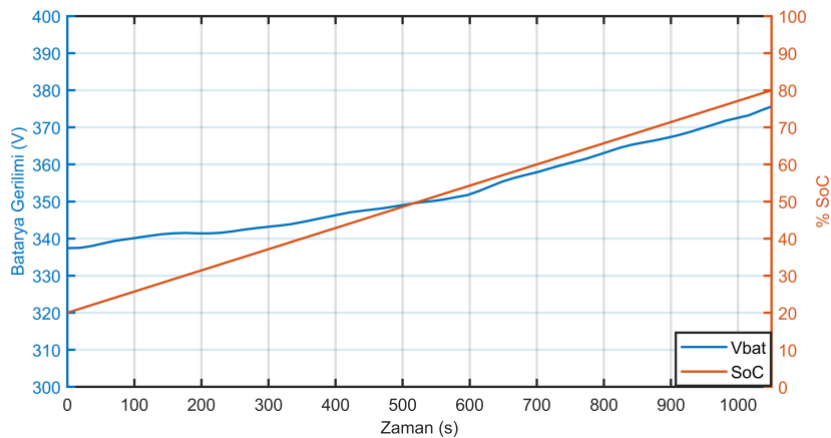
AA/DA dönüştürücünün 800VDC referans gerilim değerine karşılık başlangıç anındaki çıkış gerilim ve akımı grafiği ise Şekil 9'da gösterilmektedir. Aktif GFD aynı zamanda çıkış gerilim regülasyonunu sağlayarak istenen akım C-oranını korumakta ve SoC değeri %80'in üzerine çıktığında gerilim dalgalanmasını engellemektedir.

Başlangıçta bataryanın SoC değeri %20 olduğundan, bataryanın terminal gerilimi yaklaşık 333V seviyesindedir. Bu durumda bataryaya sağlanan 225A'lık akım için 75kW şarj gücüne ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sonucunda 800VDC DA bara tarafında 95-100A akım çekilmektedir. Şekil 9'da DA bara akım değerinin yaklaşık olarak 100A seviyesinde olduğu görülmektedir. SA modunda şarj akımı sabit olsa da batarya SoC değeri arttıkça batarya terminal gerilimi de artmaktadır. Bu nedenle şebekeden ve DA barasından çekilen akım değeri, batarya paketine sağlanan güce bağlı olarak artış gösterecektir.



Şekil 9. AA/DA dönüştürücü gerilim ve akım grafikleri.

Şarj işlemi devam ederken artış şeklinde değişen batarya terminal gerilimi ve %SoC değeri Şekil 10'da gösterilmektedir.



Şekil 10. Batarya gerilim ve şarj dolum grafiği.

SA modunda batarya gerilimi yavaş bir hızda artmakta ve şarj durumuna bağlı olarak devam etmektedir. Batarya terminallerindeki gerilim değeri, %80 şarj durumu için 376V seviyesindedir ve hala maksimum değeri olan 400V'a ulaşmamıştır. Batarya paketinin %20 ile %80 arası şarj olma süresi toplamda 1050 saniye (17.5 dakika) olarak kaydedilmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, mevcut ticari batarya paketi özellikleri dikkate alınarak EA'lar için DA hızlı şarj cihazının tasarımı, ayarlanması ve simülasyonu sunulmuştur. Simülasyon için üç fazlı faz kaydırmalı tam köprü dönüştürücü, birim güç faktörü düzeltici, izolasyonlu DA/DA azaltan tip dönüştürücü ve EA batarya paketi modellenmiştir. Simülasyon sonuçlarına göre, 45kWh kapasiteli bir batarya paketi, 90kW şarj gücüyle 2C oranında SA akım modunda %20'den %80'e kadar 17.5 dakikalık kısa bir sürede şarj edilmiştir. Gelecekteki çalışmalarda, geleneksel PI tipi denetleyici parametrelerinin optimizasyon yöntemleriyle belirlenerek veya gelişmiş denetleyici yapıları kullanılarak denetim performansının daha da iyileştirilmesi mümkün olacaktır. Bu çalışmanın, hızlı şarj altyapısının geliştirilmesine ve elektrikli araçların daha geniş bir şekilde benimsenmesine önemli bir katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abdel-Rahman, S., Stückler, F., and Siu, K. (2016). PFC Boost Converter Design Guide. *Infineon application note*, 2(1), 1-30.
- Acikgoz, H., Coteli, R., Ustundag, M., and Dandil, B. (2018). Robust control of current controlled PWM rectifiers using type-2 fuzzy neural networks for unity power factor operation. *Journal of Electrical Engineering and Technology*, 13(2), 822-828.

- Açıkgöz, H., Keçecioglu, Ö. F., and Şekkeli, M. (2019). Real-time implementation of electronic power transformer based on intelligent controller. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, 27(4), 2866-2880.
- Alharbi, M., Dahidah, M., Pickert, V., and Yu, J. (2019, February). Comparison of SiC-based DC-DC Modular Converters for EV Fast DC Chargers. *2019 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, (pp. 1681-1688). Melbourne, VIC, Australia.
- Almamoori, N.A., Dziadak, B., and Sabry, A.H. (2022). Design of a closed-loop autotune PID controller for three-phase for power factor corrector with Vienna rectifier. *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, 11(4), 1798-1806.
- Balcı, I., Bodur, H., ve Gündoğan, A. (2022). Tek Fazlı Tek Aşamalı İzoleli Güç Faktörü Düzeltme Devrelerinin İncelenmesi. *ELECO 2022 Elektrik-Elektronik ve Biyomedikal Mühendisliği Konferansı*, Bursa, 24-26 Kasım.
- Chen, Y., Dai, W. p., Zhou, J., and Hu, E. (2014). Study and design of a novel three-phase bridgeless boost power factor correction. *IET Power Electronics*, 7(8), 2013-2021.
- Cittanti, D., Vico, E., Gregorio, M., Mandrile, F., and Bojoi, R. (2020, November). Iterative Design of a 60 kW All-Si Modular LLC Converter for Electric Vehicle Ultra-Fast Charging. *2020 AEIT International Conference of Electrical and Electronic Technologies for Automotive (AEIT AUTOMOTIVE)*, (pp. 1-6). Turin, Italy.
- Cittanti, D., Gregorio, M., Bossotto, E., Mandrile, F., and Bojoi, R. (2021). Full digital control and multi-loop tuning of a three-level T-type rectifier for electric vehicle ultra-fast battery chargers. *Electronics*, 10(12), 1453.
- Çetin, S. (2017). High Efficiency Design Approach of a LLC Resonant Converter for On-Board Electrical Vehicle Battery Charge Applications. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(2), 103-111.
- Güven, A. F., and Akbaşak, S. B. (2021). DC Fast Charging Station Modeling and Control for Electric Vehicles. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 11(2), 680-704.
- Güven, A. F., ve Akbaşak, S. B. (2021). Elektrikli Araçlarda DA Hızlı Şarj Ünitelerinin Şebeke Altyapısına Etkilerinin İncelenmesi. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 42-54.
- Hassanzadeh, N., Yazdani, F., Haghbin, S., and Thiringer, T. (2017). Design Of a 50 kW Phase-Shifted Full-Bridge Converter Used For Fast Charging Applications. *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, (pp.1-5), Belfort, France.
- Kaba, M. Y., Kalkan, O., ve Celen, A. (2021). Elektrikli Araçlarda Kullanılan Bataryalar ve Termal Yönetim Sistemlerinin İncelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(4), 1119-1136.
- Khalid, M., Ahmad, F., Panigrahi, B. K., and Al-Fagih, L. (2022). A comprehensive review on advanced charging topologies and methodologies for electric vehicle battery. *Journal of Energy Storage*, 53(1), 105084.
- Kılıç, E. (2019). DA-DA Yükselten Dönüştürücü ile Elektrikli Araç Batarya Şarj Cihazı Tasarımı. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(4), 281-287.
- Kongjeen, Y., Junlakan, W., Bhumkittipich, K., and Mithulanathan, N. (2018). Estimation of the quick charging station for electric vehicles based on location and population density data. *International Journal of Intelligent Engineering and Systems*, 11(3), 233-241.
- Liu, J., Loo, K., Wang, G., Zhang, X., and Wu, T. (2023). Asymmetric Modulation of Bridgeless Single-Stage Full-Bridge AC-DC Converter for Active Power Factor Correction and Zero Voltage Switching. *IET Power Electronics*, 1-14.
- Nasir, A., Hamad, M.S., and Elshenawy, A.K. (2021). Design and Development of a Constant Current Constant Voltage Fast Battery Charger for Electric Vehicles. *4th International Conference on Modern Research in Science, Engineering and Technology*, (pp.13-55), Berlin, Germany.
- Nurmuhammed, M. ve Karadağ, T. (2021). Elektrikli Araç Şarj İstasyonlarının Konumlandırılması ve Enerji Şebekesi Üzerine Etkisi Konulu Derleme Çalışması. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 8(2), 218-233.
- Pul, T. (2019). *Design and Implementation of a 130KW, 750VDC Bidirectional PWM Rectifier Supplied from 400V, 50Hz Grid*. Master's Thesis, Middle East Technical University, Natural and Applied Sciences, Ankara.
- Rubino, L., Capasso, C., and Veneri, O. (2017). Review on plug-in electric vehicle charging architectures integrated with distributed energy sources for sustainable mobility. *Applied Energy*, 207(1), 438-464.

- Sbordone, D., Bertini, I., Di Pietra, B., Falvo, M. C., Genovese, A., and Martirano, L. (2015). EV fast charging stations and energy storage technologies: A real implementation in the smart micro grid paradigm. *Electric Power Systems Research*, 120(1), 96-108.
- Shukla, H. (2016). Vector Control of Three-Phase Active Front End Rectifier. *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, 2(9), 261-268.
- Sezer, K. C., ve Basmacı, G. (2022). Şarj Edilebilir Pillere Genel Bakış. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 10(1), 297-309.
- URL-1: <https://www.mathworks.com/help/sps/ug/dc-fast-charger.html>, (Erişim Tarihi: 01.10.2022). URL-2: <https://www.dolubatarya.com/togg-sedan-ozellikler>, (Erişim Tarihi: 12.01.2023).
- Yoon, Hm., Kim, Jh., and Song, Eh. (2013). Design of a novel 50 kW fast charger for electric vehicles. *Journal of Central South University*, 20(2), 372-377.
- Young, K., Wang, C., Wang, L. Y., and Strunz, K. (2013). *Electric vehicle battery technologies, in Electric vehicle integration into modern power networks*, Springer, 15-56.
- Yüksek, H.İ., ve Arifoğlu, U. (2020). Modeling of Three-Phase Three-Level Rectifier with Space Vector Pulse Width Modulation Method in Matlab/Simulink Program. *Sigma J Eng & Nat Sci* 38 (1), 227-251.

Effects of Temperature on Process Efficiency and Oil Color in Hazelnut Oil Extraction with Screw Machine

Birkut GÜLER^{1*}, Hasan KARAOSMANOĞLU²

Abstract

This study was carried out in order to determine the color values of the oils obtained by the oil extraction machine at different temperatures, and the press and energy efficiency of the device. For this purpose, the oils were extracted from Giresun Quality (GQ) and Levant Quality (LQ) hazelnuts by pressing at 5 different temperatures (i.e. cold pressed, 50 °C, 100 °C, 150 °C and 200 °C). The color values of the obtained oils were measured with the HunterLab Color Flex EZ colorimeter device. According to the results, while the oil amount increased with an increase in temperature up to 100 °C in GQ, the extracting time decreased. For LQ, on the other hand, while the extracting time increased with the increase in temperature, the amount of oil obtained decreased. In terms of energy efficiency, the most suitable pressing temperature was determined as 100 °C for GQ and room temperature (20 °C) for LQ. Also, a significant decrease was observed in L* (brightness), b* (yellowness) and color intensity (C*) values with increasing temperature, and a serious color difference (ΔE) emerged in relation to this decrease. In addition, no significant change was observed in a* (redness) and H° (color tone) values ($p>0.05$). When the change of the efficiency of Giresun quality and Levant quality hazelnuts with temperature in the oil extraction process by the helix method was examined, different results were obtained. While the efficiency increased with higher temperature in Giresun quality hazelnuts, the efficiency increase with temperature in Levant quality was not observed.

Keywords: Color, Energy, Giresun Quality, Levant Quality, Process efficiency,

Vidalı Sistem ile Fındık Yağı Ekstraksiyonunda Sıcaklığın Proses Verimi ve Yağ Rengi Üzerine Etkisi

Öz

Bu çalışma, yağ çıkarma makinası ile farklı sıcaklıklarda elde edilen yağların renk değerlerinin belirlenmesi ve cihazın enerji verimliliğinin sıcaklıkla değişimini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla Giresun Kalite (GK) ve Levant Kalite (LK) fındıklar 5 farklı sıcaklıkta (soğuk sıkım, 50 °C, 100 °C, 150 °C ve 200 °C) preslenerek yağlar elde edilmiştir. Elde edilen yağların renk değerleri HunterLab Color Flex EZ kolorimetre cihazı ile ölçülmüştür. Analiz sonuçlarına göre, GK'da 100 °C'ye kadar sıcaklık artışı ile yağ miktarı artarken, ekstraksiyon süresi azalmıştır. LK için ise sıcaklık artışı ile ekstraksiyon süresi artarken elde edilen yağ miktarı azalmıştır. Enerji verimliliği açısından en uygun presleme sıcaklığı GK için 100 °C, LK için oda sıcaklığı (20 °C) olarak belirlenmiştir. Öte yandan artan sıcaklıkla birlikte L* (parlaklık), b* (sarıklık) ve renk yoğunluğu (C*) değerlerinde önemli bir azalma gözlenmiş ve bu azalmaya bağlı olarak ciddi bir renk farkı (ΔE) ortaya çıkmıştır. Ayrıca a* (kızarıklık) ve H° (renk tonu) değerlerinde de önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Helezon yöntemiyle yağ çıkarma prosesinde Giresun kalite ve Levant kalite fındığın veriminin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Giresun kalite fındıkta artan sıcaklıkla verim artarken, Levant kalitede sıcaklıkla artan verim gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Renk, Enerji, Giresun Kalite, Levant Kalite, Proses verimliliği,

¹Giresun University, Vocational School of Technical Sciences, Giresun, Türkiye, birkut.guler@giresun.edu.tr

¹Giresun University, Vocational School of Technical Sciences, Giresun, Türkiye, hasan.karaosmanoglu@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-5541-5279>

²<https://orcid.org/0000-0002-4652-9861>

1. Introduction

Hazelnut, which has been the most important agricultural export product of Türkiye for many years, is a hard-shelled fruit in the Fagales team, Betulaceae family. The homeland of Anatolian hazelnuts is the natural spread of the most important wild and cultivated varieties (Karaosmanoğlu and Üstün, 2019). Türkiye, which is the most important producer country with an annual production of approximately 650 thousand tons (in shell), also conducts 60.8% of the world hazelnut exports with an export amount of 157 thousand tons (TOB, 2020). The annual revenue of 2.5 billion dollars from exports brings hazelnuts to the 19th rank among all export products of our country (TİM, 2022).

In addition to its economic importance, hazelnut is an important food for human nutrition with its macro and micro nutrients. The ratio of oil, which is the main component in the chemical composition of hazelnut, varies between 46.04% and 72.50% according to the varieties (Ferraro et al., 2021). Hazelnut oil has a unique profile with its high tocopherol (mainly α -tocopherol), monounsaturated fatty acids (oleic acid), polyunsaturated fatty acids, and phytosterols (β -sitosterol) (Karaosmanoğlu, 2022a). Due to its advantageous composition of hazelnut oil, it has been reported to obtain features as preventing cardiovascular diseases, being anticancer, and including immune system supporting properties (Ferraro et al., 2021). For this reason, in order to reduce the risk of cardiovascular diseases, the Food and Drug Administration (FDA) stated that it would be beneficial to consume 42.5 g of nuts, including hazelnuts, daily (Krol et al., 2021).

Color in foodstuffs is one of the most important quality parameters for consumers and it directly affects consumer preference (Guine et al., 2001; Karaosmanoğlu, 2022b). Changes in the chemical structure of foods as a result of heat treatments such as roasting, heating, boiling and during storage are accompanied by variations in their colors. For this reason, many researchers have examined the color change of hazelnut oil under different extraction, refining and storage conditions (Shi et al., 2021). For example, Karabulut et al. (2005) reported that the L* (brightness) value of crude oil increased compared to refined oil, while the values of a* (redness) and b* (yellowness) decreased.

Extraction in the hazelnut oil industry consists of physical (press) and chemical extraction processes. It is known that the temperature factor in hydraulic pressing, which is widely used in oil extraction, greatly affects the pressing time. On the other hand, temperature and preheating time significantly affect oil yield. It has been revealed that the two-factor interaction between pressure and pressing time significantly affects the oil yield, while the other interaction factors do not have a significant effect on the oil yield (Santoso et al., 2013).

Press-based physical extraction systems used today consume a lot of energy, take up a lot of space and can be installed at high costs. For these reasons, especially small and medium-sized oil production facilities cannot become widespread. For the solution of this problem, the design of a

high-efficiency, low-energy and space-saving crude oil production machine is of great importance. In this study, the effect of temperature increase on energy and process efficiency and color values of oil in different hazelnut species in the process of obtaining oil from hazelnut by screwing method was investigated.

2. Material and Method

The samples used in the study were selected from Giresun Quality (first quality) Tombul and Levant Quality Çakıldak hazelnuts. The samples were hand-picked from the ground in mid-August from the gardens of three villages, Akköy, Altınca and Seyitköy, in the Batlama valley of Giresun Province. After harvest, the samples were removed from their green husks and sun-dried in the concrete threshing floor at ambient conditions. Dried hazelnuts were kept in plastic packaging at -18°C until the day of analysis. The hard shells were manually broken and separated before extracting the oil from the samples by pressing. In order to determine the efficiency of the press system, the total oil amount of the samples was determined by chemical extraction method.

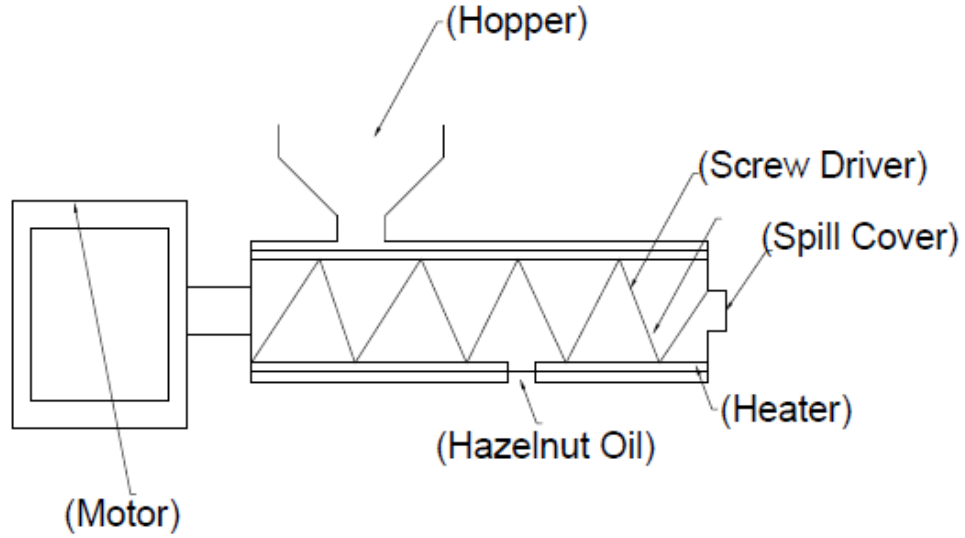
2.1. Experimental Setup

A spiral made of stainless steel was produced to do the work. The outer bucket, in which the helix operates, is surrounded by an electrical heater and continuous temperature control has been made. The rotation of the spiral and the product feed rate were kept constant throughout the study. The schematic picture of the machine used in the study, which is our own manufacture, is shown in Figure 1. Natural hazelnut kernels were weighed on precision balance in the form of samples of 100 grams each. The samples of 100 grams were filled into the feeding chamber at the beginning of the study. After the spiral sleeve is heated up to the temperature at which the operation will be performed, the screw motor is activated and the extracting process is started. When the hazelnuts were finished in the chamber and the oil flow process was completed in the oil pouring part, the chronometer was stopped and the pressing time was calculated. Extraction process was carried out from natural hazelnut kernels at ambient temperature (cold pressed), 50, 100, 150 and 200°C. In the study, the ambient temperature was measured as 25.6 and 25.8 °C.

Before the analysis, nut sizes, weights and shell thicknesses of the samples were measured according to the methods mentioned in Karaosmanoğlu (2022c) (Table 1).

Table 1. Nut and kernel dimensions, weights and shell thicknesses of hazelnut samples

Cultivar	Nut length (mm)	Nut width (mm)	Nut depth (mm)	Kernel length (mm)	Kernel width (mm)	Kernel depth (mm)	Nut weight (g)	Kernel weight (g)	Shell thickness (mm)
Çakıldak	19.06	15.36	16.46	14.01	11.12	12.37	1.57	0.87	0.91
Tombul	18.56	15.02	16.58	14.32	11.79	12.73	1.70	1.03	0.95

**Figure 1.** Hazelnut oil extracting machine

2.2. Process Efficiency

GQ and LQ samples were weighed with precision balance and 100 gr samples were prepared. The samples were pressed at temperatures of 25-50-100-150-200 °C, respectively. The time elapsed during pressing was calculated by keeping a chronometer. The filtrate obtained at the end of the extraction process was filtered and the amount of oil was found by weighing it with a precision balance.

2.3. Color analysis

L, a and b values of hazelnut oils were determined by HunterLab Color Flex EZ colorimeter device. Before the analysis, the device was calibrated as X:79.05, Y:84.02, Z:89.03. 50 mL of oil was poured into the optical cylinder and L, a and b values were read by reading from different points (Karaosmanoğlu and Üstün, 2021). In addition, the color scale was created by entering the obtained color values into the Lab color system in Adobe photoshop-CS6 program (Karaosmanoğlu, 2022c).

According to Munsell color system, chroma (C^*), which is a measure of color intensity or saturation and describes chromaticity ranging from 0 (fully unsaturated) to 100 (pure color), and hue (H°) value, which reflects the hue of the color and expressed in degrees on a 360° scale (Patras, 2019), were determined by the formulas below. Finally, by calculating the ΔE values of the samples, it was tried to reveal the color difference of the samples exposed to heat from cold pressing.

$$C = \sqrt{(a)^2 + (b)^2} \quad (1)$$

$$h^\circ = \arctan (b/a) \quad (2)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L \text{ cold press} - L \text{ process})^2 + (a \text{ cold press} - a \text{ process})^2 + (b \text{ cold press} - b \text{ process})^2} \quad (3)$$

2.4. Statistical Analysis

Statistical analysis was performed by using JMP version 16 (Buckinghamshire, England) statistical software and was carried out in three repetitions. One-way ANOVA followed by Tukey post-hoc test was used to compare the means of study groups, and results were expressed as mean \pm standard deviation (n=3).

3. Findings and Discussion

3.1. Oil Extraction Durations

The variations in extraction durations in relevance with temperature change for packs 100 g of GQ was presented in figure 2 while the same was presented for LQ in figure 3. In both sample groups, it was observed that the oil was extracted in a shorter time at room temperature than after being heated. After processing GQ at 50°C extraction temperature, the time taken for extraction decreases with the increasing temperature. LQ, on the other hand, has an extraction time that increases at the same rate with temperature. It can be said that the increase in the oil extraction duration with temperature is related to the decrease in the compression effect of the screw driver as a result of the oil thinning with temperature.

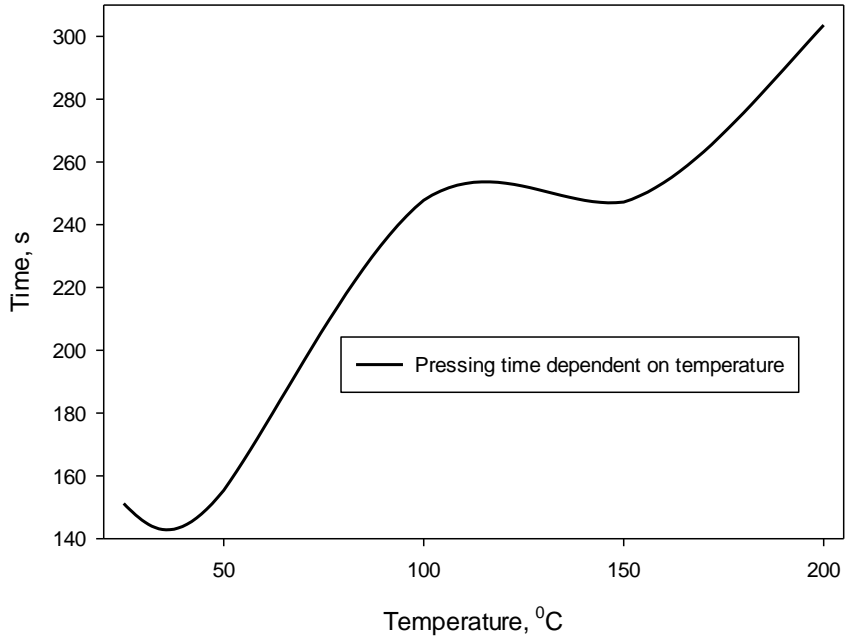


Figure 2. Variation of the extraction time depending on the temperature of Giresun Quality hazelnuts

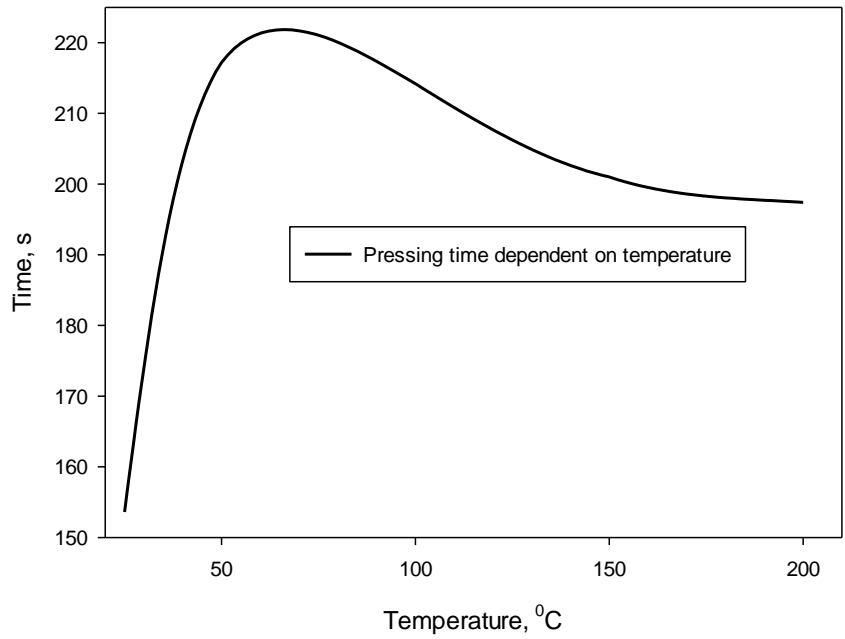


Figure 3. Variation of the extraction time depending on the temperature of Levant Quality hazelnuts

3.2 Variation of Oil Yield with Temperature

Figure 4, for GQ, and figure 5, for LQ summarize the variation of the amount of oil extracted from hazelnuts considering the change in temperature. While the process efficiency increases with temperature up to 100°C in GQ, it decreases after 100°C. Interestingly, it was observed that the amount of oil released in LQ decreased with temperature. It can be said that as a result of the decrease in viscosity with the increase of oil temperature in LQ, the oil passes to the pulp side with the screw driver movement.

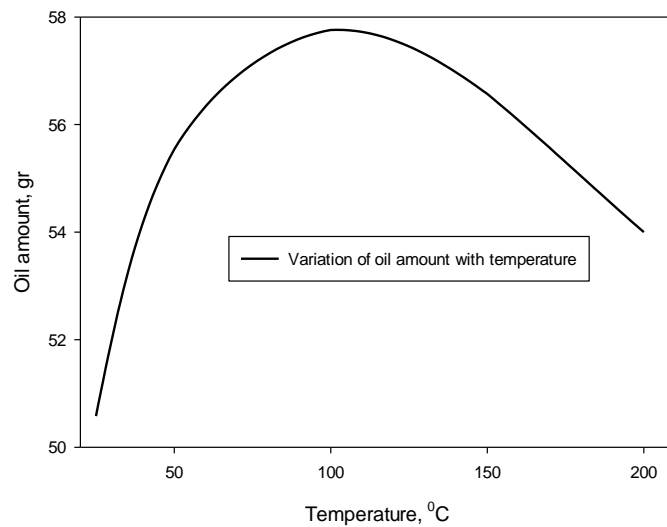


Figure 4. Change of oil content of Giresun quality hazelnuts depending on temperature

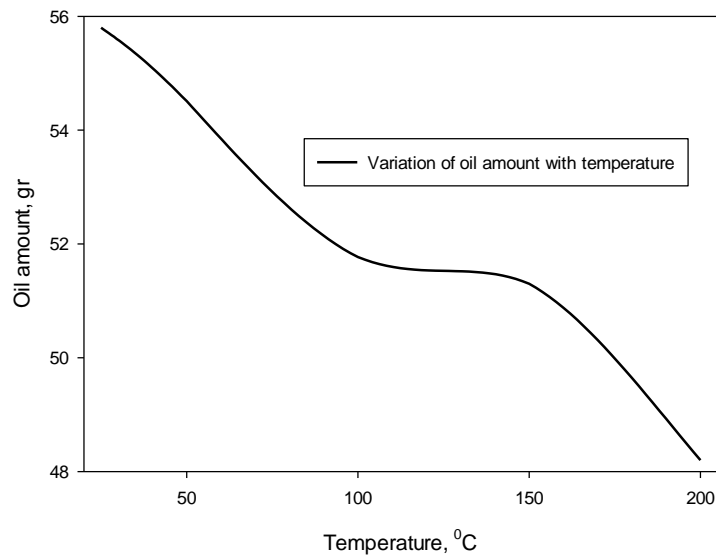


Figure 5. Change of oil content of Levant quality hazelnuts depending on temperature

In general, it was observed that Giresun and Levant quality samples exhibited different behavior with different pressing temperatures, oil yields and extraction times. It is interesting that there is a great difference in the extraction times and the extraction efficiency after 50 °C. It is known that there are differences between the physical properties and chemical compositions of Giresun and Levant quality hazelnuts, and the variety factor affects these parameters (Karaosmanoğlu, 2022a; Karaosmanoğlu and Üstün 2019; Çetin et al., 2020). It can be thought that the difference in extraction yield and time may be due to the differences in the chemical compositions of the oils of the samples, the differences in their physical properties or other factors.

3.3. Color values of hazelnut oils obtained by pressing at different temperatures and durations

Color is the most important quality parameter that affects consumers' food purchasing preferences (Karaosmanoğlu, 2022b). For this reason, color values need to be expressed mathematically in order to be able to be accurately and repeatedly measured and explained both in the processing of products and in the development of new products (Çelik and Çakmakçı, 2020). For this reason, HunterLab system, in which the color of the objects is measured spectrophotometrically to find the L (brightness), a (redness-greenness) and b (yellow-blueness) values and the Munsell, where color intensity (chroma-C) and hue (hue-h) are determined, have found wide use in food technology.

The L, a, b, C and h values of Giresun and Levant quality hazelnuts, obtained by pressing method at different temperatures, are presented in table 2. While the L value in GQ hazelnut oil was measured as 32.22 in cold pressed, it showed a continuous decrease with the increase in temperature and decreased to 25.05 in 200°C application ($P<0.05$). Similarly, in LQ hazelnut oils, the highest L value was detected in cold pressed (32.11), while it decreased to 150°C but then increased. No difference was observed between GQ and LQ samples except 150°C ($P>0.05$). Similar to our results, Kesen et al. (2016) reported the L value of raw hazelnut oil as 29.13. However, Shi et al. (2021) found a higher value (75.97). Factors such as pre- and post-harvest applications, storage conditions and variety can affect the color values of oils (Özyurt et al., 2020). The difference with the literature may be due to the listed factors.

Table 2. Color values of hazelnut oils pressed at different temperatures

parameters	process condition		process condition	
L	GQ-cold press	32,22 ^{±0,12} Aa	LQ-cold press	32,11 ^{±0,09} Aa
	GQ-50 °C	31,25 ^{±0,13} Ba	LQ-50 °C	30,70 ^{±0,27} Ba
	GQ-100 °C	29,64 ^{±0,05} Ca	LQ-100 °C	28,73 ^{±0,12} Ca
	GQ-150 °C	26,04 ^{±0,32} Da	LQ-150 °C	23,24 ^{±0,10} Eb
	GQ-200 °C	25,05 ^{±0,16} Ea	LQ-200 °C	24,91 ^{±0,29} Da
a	GQ-cold press	0,51 ^{±0,03} Aa	LQ-cold press	-0,19 ^{±0,07} CDb
	GQ-50 °C	-0,07 ^{±0,01} Ba	LQ-50 °C	-0,17 ^{±0,10} CDa
	GQ-100 °C	-0,45 ^{±0,04} Cb	LQ-100 °C	0,25 ^{±0,09} ABa
	GQ-150 °C	0,55 ^{±0,04} Aa	LQ-150 °C	0,13 ^{±0,03} Bb
	GQ-200 °C	-0,39 ^{±0,05} Ca	LQ-200 °C	-0,37 ^{±0,05} Da
b	GQ-cold press	10,71 ^{±0,09} Aa	LQ-cold press	10,52 ^{±0,03} Aa
	GQ-50 °C	8,98 ^{±0,02} Bb	LQ-50 °C	9,37 ^{±0,03} Ba
	GQ-100 °C	8,23 ^{±0,05} Ca	LQ-100 °C	8,42 ^{±0,08} Ca
	GQ-150 °C	6,32 ^{±0,09} Da	LQ-150 °C	4,48 ^{±0,07} Db
	GQ-200 °C	5,28 ^{±0,12} Ea	LQ-200 °C	4,83 ^{±0,02} Eb
C	GQ-cold press	10,72 ^{±0,09} Aa	LQ-cold press	10,52 ^{±0,03} Aa
	GQ-50 °C	8,98 ^{±0,02} Bb	LQ-50 °C	9,37 ^{±0,03} Ba
	GQ-100 °C	8,24 ^{±0,05} Ca	LQ-100 °C	8,42 ^{±0,09} Ca
	GQ-150 °C	6,34 ^{±0,09} Da	LQ-150 °C	4,48 ^{±0,07} Eb
	GQ-200 °C	5,30 ^{±0,12} Ea	LQ-200 °C	4,84 ^{±0,02} Db
h	GQ-cold press	87,27 ^{±0,16} BCa	LQ-cold press	91,03 ^{±0,37} ABa
	GQ-50 °C	90,43 ^{±0,09} ABa	LQ-50 °C	91,04 ^{±0,65} ABa
	GQ-100 °C	93,16 ^{±0,24} Aa	LQ-100 °C	86,32 ^{±2,55} Cb
	GQ-150 °C	85,04 ^{±0,34} Ca	LQ-150 °C	88,38 ^{±0,42} BCa
	GQ-200 °C	94,16 ^{±0,44} Aa	LQ-200 °C	94,30 ^{±0,55} Aa

In the same parameter, different capital letters (A-E) in the same column and different lowercase letters (a-b) in the same row indicate the statistical difference between the means ($P < 0.05$). GQ: Giresun quality, LQ: Levant quality

Although the *a* values of the samples in both quality groups decreased with increasing temperature, it was observed that this change was not regular. The highest *a* value in GQ was found at cold pressed (0.51) and the lowest at 100 °C (-0.45). In LQ, on the contrary, the highest value was determined at 100 °C and the lowest value at 200 °C. However, it can be said that temperature applications are not very effective since *a* values vary in the narrow range between 0.5 and -0.5. Although statistical differences were observed between GQ and LQ samples, there was no consistent variation. Karabulut et al. (2005) reported the *a* values of hazelnut oils in the range of 2.01, Yılmaz and Ögütçü (2014) -2.06 to -2.90, which is consistent with our results.

While the highest yellowness (*b*) values in both GQ and LQ were detected in cold pressed (10.71-10.52, respectively), a continuous decrease was observed with increasing temperature and the lowest values were at 200°C (5.28- 4.83, respectively). With increasing temperature application, the decrease in *b* value exceeded 50%. In oil refining, it is known that the deodorization stage, which involves high temperature application, lightens the oil color (Karabulut et al., 2005; Özyurt et al.,

2020). Kesen et al. (2016) reported a significant decrease in the b value of refined hazelnut oil compared to raw hazelnut oil. Accordingly, it can be said that the decrease in b value is related to the application of increasing temperature. Although there is no difference between GQ and LQ in cold pressed, the b value of GQ at the highest temperature was higher than LQ. Ozyurt et al. (2020) determined the yellowness value of hazelnut skin oils to be 14.17, while Erdoğan (2020) determined it to be in the range of 17.55-15.23. The color intensity (C) of the samples showed great parallelism with the b value and decreased continuously with increasing temperature application, except for one application (LQ-150°C). There was generally no significant relationship between the h values of hazelnut oils and the applied temperature.

There was a continuous increase in GQ in the ΔE values calculated to determine the color change caused by the applied temperature compared to cold pressing, that is, the color changed regularly with increasing temperature. This change is clearly understood from Figure 6. The change in LQ was similar to GQ except for the last application. The actual color difference can be understood in the color scale created, although it is not very clear (Table 3). According to our results, while no significant difference was observed between GQ and LQ, a significant color difference (ΔE) was observed due to the decrease in L and b values with increasing temperature.

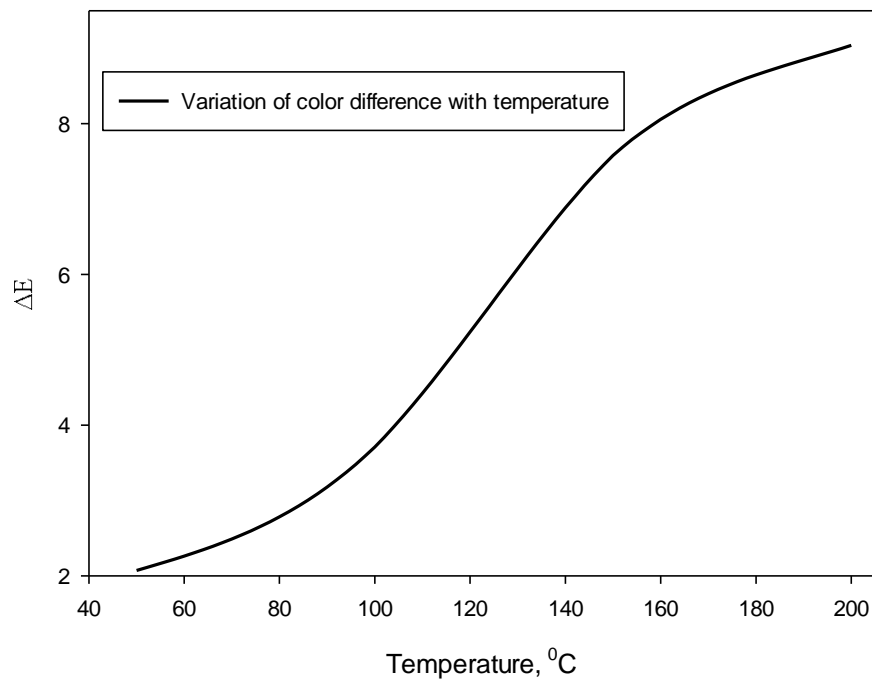


Figure 6. Change of color difference of Giresun quality hazelnut with temperature

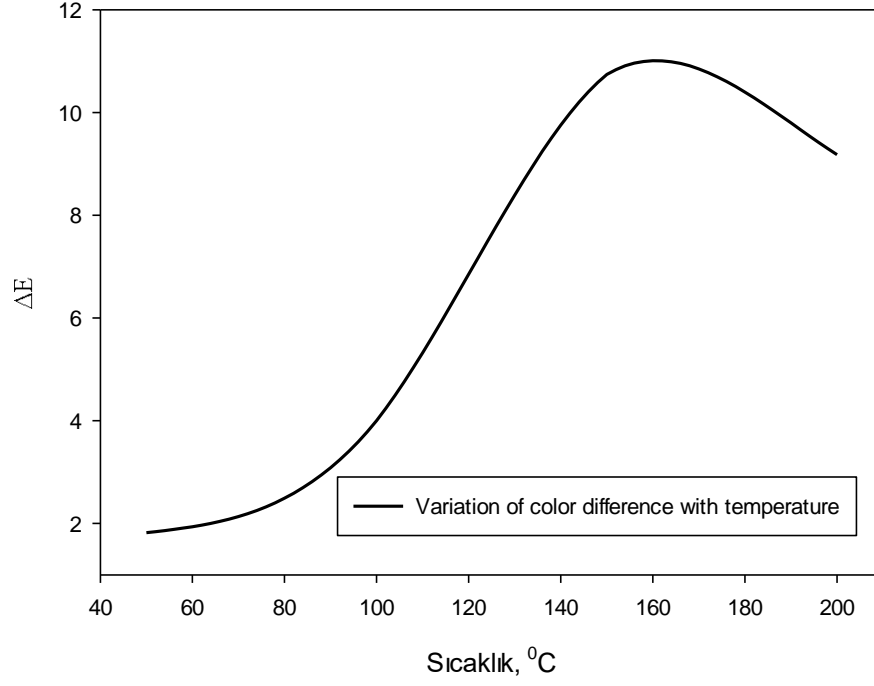


Figure 7. Change of color difference of Levant quality hazelnut with temperature

Table 3. Color scale of hazelnut oils pressed at different temperatures. (GQ: Giresun Quality, LQ: Levant Quality)

GK-cold press				LQ- cold press
GQ-50°C				LQ-50°C
GQ-100°C				LQ-100°C
GQ-150°C				LQ-150°C
GQ-200°C				LQ-200°C

4. Conclusions

In this study, the color values, press performance and energy efficiency of the oils obtained from the oil extraction machine, which performs oil extraction by pressing at different temperatures, were investigated. According to the results of the study, it was observed that the application temperatures had an effect on both the press efficiency and the color properties of the oil obtained. In terms of oil yield and energy consumption, 100°C temperature is the most appropriate value for Giresun Quality; however, for Levant Quality, this value was room temperature. On the other hand, with the increase of the applied temperature for extraction, there was a significant decrease in the L, b and C values, while no consistent change was observed in the a and h values. Depending on the L and b values, there was a color difference (ΔE) between all temperature application.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Çelik, K., ve Çakmakçı, S. (2020, 10). Gıdalarda renk ve renk ölçümü. *Türkiye 13. Gıda Kongresi*. 21-23 Ekim 2020, Çanakkale, Türkiye
- Çetin, N., Yaman, M., Karaman, K., and Demir, B. (2020). Determination of some physicochemical and biochemical parameters of hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 44(5), 439-450. <https://doi.org/10.3906/tar-1905-115>
- Erdoğan, M. N. K. (2020). *Bitkisel yağların rafinasyonunda ön asitlik gidermenin 3-kloropropan-1,2-diol ve glisidil esterleri oluşumuna etkisi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Ferrao, A.C., Guiné, R.P.F., Ramalhosa, E., Lopes, A., Rodrigues, C., Martins, H., Gonçalves, R., Correia, P.M.R. (2021). Chemical and Physical Properties of Some Hazelnut Varieties Grown in Portugal. *Agronomy*, 11, 1476. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081476>
- Guine, R.P., Almeida, C.F., Correia, P.M. (2015). Influence of packaging and storage on some properties of hazelnuts. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 9(1), 11-19. <https://doi.org/10.1007/s11694-014-9206-3>

- Karabulut, I., Topcu, A., Yorulmaz, A., Tekin, A., and Ozay, D. S. (2005). Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(7-8), 476-480. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200501147>
- Karaosmanoğlu, H. (2022a). Lipid characteristics, bioactive properties, and mineral content in hazelnut grown under different cultivation systems. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46, e16717. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16717>
- Karaosmanoğlu, H. (2022b). Effects of roasting process on color and some industrial properties of hazelnuts cultivated by organic and conventional methods. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 9 (4), 1042-1050. <https://doi.org/10.30910/turkjans.1127842>
- Karaosmanoğlu, H. (2022c). Geç hasadın Tombul fıncığının biyometrik ve renk özellikleri ile aflatoksin düzeyine etkisi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 26(4), 549-559. <https://doi.org/10.29050/harranziraat.1138327>
- Karaosmanoğlu, H., and Üstün, N.Ş. (2021). Determination of color properties of organic and conventional hazelnut flour. *Akademik Ziraat Dergisi*, 10(1), 11-18. <http://dx.doi.org/10.29278/azd.749983>
- Karaosmanoğlu, H., Üstün, N. Ş. (2019). Variation of fatty acid composition and oxidative stability of some hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties stored by traditional method. *Grasas Aceites*, 70(1), e288. <https://doi.org/10.3989/gya.0463181>
- Kesen, S., Sönmezdağ, A. S., Kelebek, H., ve Selli, S. (2016). Ham ve rafine fındık yağlarının yağ asitleri bileşimi. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 31(1), 79-84.
- Krol, K., Gantner, M., Piotrowska, A. (2021). The Quality Characteristic and Fatty Acid Profile of Cold-Pressed Hazelnut Oils during Nine Months of Storage. *Agronomy*, 11, 2045. <https://doi.org/10.3390/agronomy11102045>
- Özyurt, H. , Tetik, I. , Tetik, P. , Saralı, H. ve Ötleş, S. (2020). Fındık zarı yağının ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. *Gıda*, 45 (6), 1073-1082. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gida/issue/57245/777634>
- Patras, A., (2019). Stability and colour evaluation of red cabbage waste hydroethanolic extract in presence of different food additives or ingredients. *Food Chemistry*, 275, 539–548. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.100>
- Santoso, H., Iryanto, Ingrid, M. (2013). Effects of temperature, pressure, preheating time and pressing time on rubber seed oil extraction using hydraulic press. *International Conference and Workshop on Chemical Engineering*, UNPAR 2013, ICCE UNPAR. (2014), 248 – 256.
- Shi, C., Liu, M., Ma, Q., Zhao, T., Liang, L., Zhang, B.(2021). Impact of tetrapeptide-FSEY on oxidative and physical stability of hazelnut oil-in-water emulsion. *Foods*, 10, 1400. <https://doi.org/10.3390/foods10061400>
- TİM, 2022. Türkiye İhracatçılar Meclisi. Erişim tarihi: 13.12.2022. <https://tim.org.tr/tr/ihracat-rakamlari>.
- TOB, 2020. Tarım ve Orman Bakanlığı. Erişim tarihi: 08.10.2022. <https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Bitki-Besleme-ve-Tarimsal-Teknolojiler/Bitki-Besleme-Istatistikleri>.
- Yılmaz, E., and Ögütcü, M. (2014). Properties and stability of hazelnut oil organogels with beeswax and monoglyceride. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, 1007–1017. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2434-1>

Büyük (Grand) Lorentz Uzaylarının Bazı Temel Özellikleri

İlker ERYILMAZ^{1*}, Gökhan IŞIK²

Öz

Lebesgue uzayı kavramı büyük Lebesgue uzayı kavramına ağırlıklı ve ağırlıksız olarak genelleştirilmiş olup klasik Lorentz uzayı kavramında benzer mantıkla büyük Lorentz uzaylarına genelleştirilmiştir. Bu çalışmada büyük Lorentz uzaylarını yeniden düzenleme fonksiyonu ile normlandırmak yerine maksimal fonksiyon kullanarak $1 \leq p, q \leq \infty$ için yeniden düzenlemeler altında değişmez olan bir Banach fonksiyon uzayı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca büyük Lorentz uzaylarındaki kapsama özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Distribution fonksiyonu, Lorentz uzayı, büyük Lorentz uzayı.

Some Basic Properties of Grand Lorentz spaces

Abstract

The concept of Lebesgue space has been generalized to the large Lebesgue space with non-weight and weight, and the classical Lorentz space concept has been generalized to large Lorentz spaces with a similar logic. In this manuscript, it is demonstrated that there is a Banach function space that is invariant under rearrangements using the maximal function instead of normalizing the large Lorentz spaces with the rearrangement function for $1 \leq p, q \leq \infty$. In addition, coverage and inclusion properties in large Lorentz spaces are investigated.

Keywords: Distribution function, Lorentz space, grand Lorentz space.

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Samsun, Türkiye, rylmz@omu.edu.tr

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Samsun, Türkiye, igokhan1402@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-3590-892X>

²<https://orcid.org/0009-0000-3234-3057>

1. Giriş

(Iwaniec ve Sbordone, 1992) çalışmasında Lebesgue uzayı kavramını genelleştirip büyük (grand) Lebesgue uzayları adını verdikleri yeni ölçülebilir, hemen her yerde eşit integrallenebilir fonksiyon sınıflarının uzayını tanıttılar. Buna göre (grand) büyük Lebesgue uzayları $1 < p < \infty$ olmak üzere L^p ile gösterilen $(0,1)$ üzerinde tanımlı tüm ölçülebilir fonksiyonların denklik sınıflarının uzayıdır. Herhangi bir $g \in L^p$ için

$$\|g\|_p = \sup_{0 < \varepsilon < p-1} \left(\varepsilon \int_0^1 |g(x)|^{p-\varepsilon} d\mu(x) \right)^{\frac{1}{p-\varepsilon}}$$

şeklinde tanımlı norma göre bir (rearrangement-invariant) yeniden düzenlendiğinde değişmez kalan Banach fonksiyon uzayıdır. Ayrıca $0 < \varepsilon \leq p-1$ olduğunda $L^p \subset L^p \subset L^{p-\varepsilon}$ kapsamaları gerçekleşir. Büyük Lebesgue uzayları üzerinde elde edilen yeni sonuçlar (Fiorenza, 2000; Fiorenza ve Karadzhov, 2004; Kokilashvili, 2009; Kokilashvili, 2010; Kokilashvili ve Meskhi, 2009; Meskhi, 2015; Meskhi, 2011, Samko ve Umarchadzhiev, 2011a; Samko ve Umarchadzhiev, 2011b) çalışmalarında gözlemlenebilir. $1 < p < \infty$ ve w bir integrallenebilir ağırlık fonksiyonu olsun. L_w^p ile gösterilen ağırlıklı büyük Lebesgue uzayları $(0,1)$ üzerinde tanımlı ve her $u \in L_w^p$ için

$$\|u\|_{p,w} = \sup_{0 < \varepsilon < p-1} \left(\varepsilon \int_0^1 |u(x)|^{p-\varepsilon} w(x) d\mu(x) \right)^{\frac{1}{p-\varepsilon}}$$

normunu sonlu kılan fonksiyonlar uzayıdır. Bu uzaylar (Fiorenza ve ark, 2008) çalışmasında tanımlanmış olup yine aynı çalışmada L_w^p uzayı üzerindeki maksimal operatörün sınırlılığını incelemişlerdir. L_w^p uzayları üzerindeki Riesz potansiyelinin sınırlılığı (Kokilashvili ve Meskhi, 2009) çalışmasında karakterize edilmiştir. Burada belirtilmesi gereken bir nokta, büyük Lebesgue uzaylarının (ağırlıklı veya ağırlıksız) sonlu ölçüm kümeleri üzerinde tanımlandığıdır. (Samko ve Umarchadzhiev, 2011a; Samko ve Umarchadzhiev, 2011b) gibi bazı makalelerde bu uzaylar genel kümeler üzerinde de tanımlanmıştır. Bunların yanı sıra (Pankaj ve Kumari, 2012) çalışmasında klasik ağırlıklı Lorentz ve ağırlıklı büyük Lorentz uzaylarının kavramları karşılaştırılmıştır ve maksimal operatörün sınırlılığı incelenmiştir. Büyük Lorentz dizi uzaylarının temel özellikleri ve bu uzaylar üzerindeki çarpım operatörleri (Oğur, 2020) çalışmasında incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada $X = (X, \Sigma, \mu)$ ile bir σ -sonlu ölçüm uzayını, $L(\mu)$ ile X üzerinde tanımlı Σ -ölçülebilir fonksiyonların denklik sınıflarının lineer uzayını ve χ_A ise A kümesinin karakteristik fonksiyonu gösterilecektir. Herhangi bir v fonksiyonu X ölçüm uzayı üzerinde ölçülebilir (measurable) bir fonksiyon olsun ve $\lambda_v(\cdot)$ fonksiyonunu $y \geq 0$ için

$$\lambda_v(y) = \mu\{x \in X : |v(x)| > y\}$$

şeklinde tanımlansın. Bu $\lambda_v(\cdot)$ fonksiyonuna, v fonksiyonunun dağılım fonksiyonu denir. Ayrıca $t \geq 0$ ve $\inf \emptyset = \infty$, $\sup \emptyset = 0$ olmak üzere

$$\begin{aligned} v^*(t) &= \inf\{y > 0 : \lambda_v(y) \leq t\} \\ &= \sup\{y > 0 : \lambda_v(y) > t\} \end{aligned}$$

şeklinde tanımlanan v^* fonksiyonuna v fonksiyonunun yeniden düzenlenmiş (rearrangement) fonksiyonu, $x > 0$ olmak üzere

$$v^{**}(x) = \frac{1}{x} \int_0^x v^*(s) ds$$

biçiminde simgelenen v^{**} fonksiyonuna da v fonksiyonunun ortalama fonksiyonu denir.

Yine $\lambda_v(\cdot)$, $v^*(\cdot)$ ve $v^{**}(\cdot)$ fonksiyonlarının tanım kümeleri üzerinde artmayan ve aynı zamanda sağdan sürekli fonksiyonlar olduğu biliniyor (Blozinski, 1972a; Blozinski, 1972b; Chen ve Lai, 1975; Hewitt ve Ross, 1963).

Tanım 1. f , (X, Σ, μ) ölçüm uzayı üzerinde tanımlı, ölçülebilir bir fonksiyon olsun ve

$$\|f\|_{p,q}^* = \|f\|_{p,q,\mu}^* = \begin{cases} \left(\frac{q}{p} \int_0^\infty t^{\frac{q-1}{p}} (f^*(t))^q dt \right)^{\frac{1}{q}} & ; 0 < p < \infty, 0 < q < \infty \\ \sup_{t>0} t^{\frac{1}{p}} f^*(t) & ; 0 < p \leq \infty, q = \infty \end{cases}$$

şeklinde tanımlansın. O zaman $\|f\|_{p,q}^* < \infty$ koşulunu sağlayan X üzerinde tanımlı ve ölçülebilir f fonksiyonlarının hemen hemen her yerde eşitlik bağıntısına göre oluşan denklik sınıflarının vektör uzayına Lorentz uzayı denir ve $L(p,q)(X) = L(p,q,\mu)(X)$ ile gösterilir (Hewitt ve Ross, 1963; Rieffel, 1967).

Özel olarak $p = r = q$ alınırsa

$$\|f\|_{r,r}^* = \left(\int_0^\infty (f^*(t))^r dt \right)^{1/r} = \left(\int_G |f(x)|^r d\mu(x) \right)^{1/r} = \|f\|_r$$

olduğu literatürden biliniyor. Bunun sonucu $L(r, r, \mu)(X) = L^r(X)$ çıkar (Hewitt ve Ross, 1963).

Eğer $L(p, q)(X)$ Lorentz uzayı üzerine her $f \in L(p, q)(X)$ için

$$\|f\|_{p,q} = \|f\|_{p,q,\mu} = \begin{cases} \left(\frac{q}{p} \int_0^\infty t^{p/q-1} [f^{**}(t)]^q dt \right)^{1/q} & ; 0 < p < \infty, 0 < q < \infty \\ \sup_{t>0} t^{1/p} f^{**}(t) & ; 0 < p \leq \infty, q = \infty \end{cases}$$

şeklinde tanımlanan $\|\cdot\|_{p,q} = \|\cdot\|_{p,q,\mu}$ fonksiyonu konulursa bu fonksiyonel bir norm olup $(L(p, q)(X), \|\cdot\|_{p,q})$ uzayı bu norm altında $1 < p < \infty, 1 < q < \infty$; $p=1=q$ veya $p=\infty=q$ için bir Banach uzayıdır. Son olarak $1 < p < \infty$ ve $1 \leq q < \infty$ iken X üzerinde tanımlı, ölçülebilir bir f fonksiyonu için

$$\|f\|_{p,q}^* \leq \|f\|_{p,q} \leq \frac{p}{p-1} \|f\|_{p,q}^*$$

eşitsizliği vardır. Yani $\|\cdot\|_{p,q}^*$ fonksiyoneli $\|\cdot\|_{p,q}$ normuna denktir (Chen ve Lai, 1975; Hewitt ve Ross, 1963).

(Pankaj ve Kumari, 2012) çalışmasında tanımlanan Büyük Lorentz uzayının tanımında kullanılan $f^*(\cdot)$ yerine $f^{**}(\cdot)$ kullanarak Banach fonksiyon uzayı olan (grand) büyük Lorentz uzayları aşağıdaki gibi tanımlanır.

Tanım 2. $X = (0, 1)$ üzerinde tanımlı, ölçülebilir ve

$$\|f\|_{p,q} = \begin{cases} \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left(\frac{q}{p} \varepsilon \int_0^1 t^{p/q-1} (f^{**}(t))^{q-\varepsilon} dt \right)^{1/(q-\varepsilon)}, & 1 < q < \infty \\ \sup_{0 < t < 1} t^{1/p} f^{**}(t), & q = \infty \end{cases}$$

fonksiyoneline göre normu sonlu olan kompleks değerli ölçülebilir fonksiyonların denklik sınıflarının oluşturduğu uzaya (Grand) Büyük Lorentz uzayı denir ve $L_{p,q}(X, \Sigma, \mu)$ sembolüyle gösterilir.

3. Bulgular ve Tartışma

Lemma 1. Herhangi $g \in L(p, q)(X)$ için

$$t^{\frac{1}{p}} g^{**}(t) \leq \left(\frac{q}{p}\right)^{\frac{1}{q}} \|g\|_{p,q} \tag{3.1}$$

eşitsizliği vardır (Castillo ve Rafeiro, 2016).

Teorem 1. (X, Σ, μ) bir σ -sonlu ölçüm uzayı, $1 < p < \infty$ ve $1 < r \leq \infty$ olsun. O zaman $L(p, r)(X) \subset L_{p,r}(X, \Sigma, \mu)$ kapsamaları gerçekleşir.

İspat. Herhangi bir $f \in L(p, r)(X)$ için $1 < r < \infty$ olmak üzere (3.1) eşitsizliği ile

$$\begin{aligned} \|f\|_{p,r} &= \sup_{0 < \varepsilon < r-1} \left(\frac{r}{p} \varepsilon \int_0^1 \left(t^{\frac{1}{p}} f^{**}(t) \right)^{r-\varepsilon} t^{\frac{\varepsilon-1}{p}} dt \right)^{\frac{1}{r-\varepsilon}} \text{ olmak üzere} \\ \|f\|_{p,r} &= \sup_{0 < \varepsilon < r-1} \left(\frac{r}{p} \varepsilon \int_0^1 \left(t^{\frac{1}{p}} f^{**}(t) \right)^{r-\varepsilon} t^{\frac{\varepsilon-1}{p}} dt \right)^{\frac{1}{r-\varepsilon}} \leq \sup_{0 < \varepsilon < r-1} \left(\frac{r}{p} \varepsilon \int_0^1 \left(\left(\frac{r}{p} \right)^{\frac{1}{r}} \|f\|_{p,r} \right)^{r-\varepsilon} t^{\frac{\varepsilon-1}{p}} dt \right)^{\frac{1}{r-\varepsilon}} \\ &= \left(\frac{r}{p} \right)^{\frac{1}{r}} \|f\|_{p,r} \sup_{0 < \varepsilon < r-1} \left(\frac{r}{p} \varepsilon \int_0^1 t^{\frac{\varepsilon-1}{p}} dt \right)^{\frac{1}{r-\varepsilon}} = r \left(\frac{r}{p} \right)^{\frac{1}{r}} \|f\|_{p,r} \end{aligned}$$

elde edilir. Sonuç olarak $1 < r < \infty$ olduğunda $L(p, r)(X) \subset L_{p,r}(X)$ kapsamaları sağlanır. Yine $r = \infty$ olduğu durumda içinde herhangi bir $u \in L(p, \infty)(X)$ için

$$\|f\|_{p,\infty} = \sup_{0 < t < 1} t^{\frac{1}{p}} f^{**}(t) \leq \sup_{t > 0} t^{\frac{1}{p}} f^{**}(t) = \|f\|_{p,\infty} \text{ eşitsizliği sağlandığından } 1 < p < \infty, 1 < r \leq \infty \text{ için } L(p, r)(X) \subset L_{p,r}(X) \text{ kapsamaları bulunur.}$$

Örnek 1. $1 < r < \infty$ olmak üzere $X = (0,1)$ kümesi üzerinde tanımlı olan $g(x) = \frac{r-1}{r} x^{\frac{1}{r}}$ fonksiyonunu alalım. g, X üzerinde tanımlı ölçülebilir (sürekli) bir fonksiyon olup bu g fonksiyonunun dağılım fonksiyonu

$$\lambda_g(y) = D_g(y) = \mu\{x \in X : |g(x)| > y\} = \begin{cases} 1, & 0 \leq y < \frac{r-1}{r} \\ \left(\frac{r}{r-1} \lambda\right)^{-r}, & y \geq \frac{r-1}{r} \end{cases}$$

olarak bulunur.

Ayrıca $t \geq 0$ olmak üzere g fonksiyonunun yeniden düzenlenmiş fonksiyonu

$$g^*(t) = \inf \{y : y > 0, \lambda_g(y) \leq t\} = \begin{cases} 0, & t \geq 1 \\ \frac{r-1}{r} t^{\frac{1}{r}}, & 0 \leq t < 1 \end{cases}$$

ve g fonksiyonunun ortalama fonksiyonu da

$$g^{**}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t g^*(s) ds = \begin{cases} 0, & t \geq 1 \\ t^{-\frac{1}{r}}, & 0 \leq t < 1 \end{cases}$$

şeklinde bulunur. Sonuç olarak $g(x) = \frac{r-1}{r} x^{\frac{1}{r}}$ fonksiyonu için $1 < q < \infty$ olmak üzere,

$$\|g\|_{r,q} = \left(\frac{q}{r} \int_0^\infty \left(\frac{1}{t^r} g^{**}(t) \right)^q \frac{dt}{t} \right)^{\frac{1}{q}} = \left(\frac{q}{r} \int_0^1 \left(\frac{1}{t^r t^{\frac{1}{r}}} \right)^q \frac{dt}{t} \right)^{\frac{1}{q}} = \infty$$

elde edilir. Yani $g \notin L(r,q)(X)$ bulunur. Öte yandan

$$\|g\|_{r,q} = \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left(\frac{q}{r} \int_0^1 t^{\varepsilon-1} \left(\frac{1}{t^r} \right)^{q-\varepsilon} dt \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} = \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left(\frac{q}{r} \int_0^1 t^{\frac{\varepsilon-1}{r}} dt \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \leq q < \infty$$

olur. Bu ise $g \in L_{r,q}(X)$ demektir. Böylece $L(r,q)(X) \subsetneq L_{r,q}(X)$ olduğu görülür.

Teorem 2. (X, Σ, μ) bir sonlu ölçüm uzayı olmak üzere

- i) $1 < r < \infty, 1 < q < m < \infty$ için $L_{r,q}(X) \subset L_{r,m}(X)$ ve
- ii) $1 < r < k < \infty, 1 < q \leq \infty$ için $L_{k,q}(X) \subset L_{r,q}(X)$ kapsamaları gerçekleşir.

İspat.

(i) Kapsamanın varlığını göstermek için bazı eşitsizliklere ihtiyaç duyulacaktır. Bunun için $1 < q < m < \infty$ olduğundan

$$\left(\int_0^1 s^{\frac{m-1}{r}} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} = \left(\int_0^1 s^{\frac{(m-\varepsilon)}{r}} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} s^{\frac{(\varepsilon-r)}{r}} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}}$$

integralinde $a = \frac{q-\varepsilon}{m-\varepsilon}, b = \frac{q-\varepsilon}{q-m}$ parametreleri ve $s^{\frac{(\varepsilon-r)}{r}} ds$ ölçümüne göre Hölder eşitsizliği

kullanılırsa,

$$\begin{aligned} \left(\int_0^1 s^{\frac{m}{r}-1} (f^{**}(s))^{r-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{r-\varepsilon}} &= \left(\int_0^1 s^{\frac{(m-\varepsilon)}{r}} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} s^{\frac{(\varepsilon-r)}{r}} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \\ &\leq \left(\left(\int_0^1 \left(s^{\frac{(m-\varepsilon)}{r}} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} \right)^a s^{\frac{(\varepsilon-r)}{r}} ds \right)^{\frac{1}{a}} \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \left(\int_0^1 1^b s^{\frac{(\varepsilon-r)}{r}} ds \right)^{\frac{1}{b}} \frac{1}{m-\varepsilon} \\ &= \left(\int_0^1 s^{\frac{q}{r}-1} (f^{**}(s))^{q-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \left(\frac{r}{\varepsilon} \right)^{\frac{(q-m)}{(q-\varepsilon)(m-\varepsilon)}} \end{aligned}$$

elde edilir. Sonuç olarak

$$\left(\int_0^1 s^{\frac{m}{r}-1} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \leq \left(\int_0^1 s^{\frac{q}{r}-1} (f^{**}(s))^{q-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \left(\frac{r}{\varepsilon} \right)^{\frac{(q-m)}{(q-\varepsilon)(m-\varepsilon)}} \tag{3.2}$$

eşitsizliği bulunur. Buradan

$$\begin{aligned} \|f\|_{r,m} &= \sup_{0 < \varepsilon < m-1} \left(\frac{m}{r} \varepsilon \int_0^1 s^{\frac{m}{r}-1} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} = \sup_{0 < \varepsilon < m-1} \left(\frac{q}{r} \frac{m}{q} \varepsilon \int_0^1 s^{\frac{m}{r}-1} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \\ &= \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left\{ \left(\frac{q}{r} \varepsilon \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \left(\frac{m}{q} \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \left(\int_0^1 s^{\frac{m}{r}-1} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \right\} \end{aligned}$$

ifadesinde (3.2) eşitsizliği kullanılırsa $C(r, q, m, \varepsilon)$ bir sabit olmak üzere

$$\begin{aligned} \|f\|_{r,m} &= \sup_{0 < \varepsilon < m-1} \left\{ \left(\frac{q}{r} \varepsilon \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \left(\frac{m}{q} \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \left(\int_0^1 s^{\frac{r}{p}-1} (f^{**}(s))^{m-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \right\} \\ &\leq \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left\{ \left(\frac{q}{r} \varepsilon \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \left(\frac{m}{q} \right)^{\frac{1}{m-\varepsilon}} \left(\int_0^1 s^{\frac{q}{r}-1} (f^{**}(s))^{q-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \left(\frac{r}{\varepsilon} \right)^{\frac{(q-m)}{(q-\varepsilon)(m-\varepsilon)}} \right\} \\ &= C(r, q, m, \varepsilon) \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left\{ \left(\frac{q}{r} \varepsilon \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \left(\int_0^1 s^{\frac{q}{r}-1} (f^{**}(s))^{q-\varepsilon} ds \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \right\} \\ &= C(r, q, m, \varepsilon) \|f\|_{r,q} \end{aligned}$$

bulunur. Sonuç olarak $\|f\|_{r,m} \leq C(r, q, m, \varepsilon) \cdot \|f\|_{r,q}$ eşitsizliğiyle kapsama görülür.

(ii) $q = \infty$ ise $1 < p < k$, $\frac{1}{k} < \frac{1}{p} < 1$ ve $t \in (0,1)$ olduğundan $t^{\frac{q}{k}} > t^{\frac{q}{p}}$ yazılır. Herhangi bir

$v \in L_{k,\infty}(X)$ için her iki tarafın supremumu alınırsa $\|v\|_{p,\infty} = \sup_{0 < t < 1} t^{\frac{1}{p}} v^{**}(t) \leq \sup_{0 < t < 1} t^{\frac{1}{k}} v^{**}(t) = \|v\|_{k,\infty}$ elde

edilir. Bu ise $L_{k,\infty}(X) \subseteq L_{p,\infty}(X)$ demektir. Şimdi kabul edelim ki $1 < q < \infty$ olsun. $1 < p < k$,

$\frac{1}{k} < \frac{1}{p} < 1$ ve $t \in (0,1)$ olduğundan $t^{\frac{q-1}{k}} > t^{\frac{q-1}{p}}$ olup herhangi bir $f \in L_{k,q}(X)$ için

$$\begin{aligned} \|f\|_{p,q} &= \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left(\frac{q}{p} \varepsilon \int_0^1 \left(t^{\frac{1}{p}} f^{**}(t) \right)^{q-\varepsilon} t^{\frac{\varepsilon-1}{p}} dt \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} = \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left(\frac{q}{p} \varepsilon \int_0^1 t^{\frac{q-1}{p}} (f^{**}(t))^{q-\varepsilon} dt \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \\ &\leq \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left(\frac{qk}{pk} \varepsilon \int_0^1 t^{\frac{q-1}{k}} (f^{**}(t))^{q-\varepsilon} dt \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} = \sup_{0 < \varepsilon < q-1} \left\{ \left(\frac{k}{p} \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \left(\frac{q}{k} \varepsilon \int_0^1 t^{\frac{q-1}{k}} (f^{**}(t))^{q-\varepsilon} dt \right)^{\frac{1}{q-\varepsilon}} \right\} \\ &= \frac{k}{p} \|f\|_{k,q} \end{aligned}$$

elde edilir. Sonuç olarak her iki durumda da $1 < p < k < \infty$ ve $1 < q \leq \infty$ için $L_{k,q}(X) \subseteq L_{p,q}(X)$ kapsamaları gerçekleşir.

Örnek 2. (X, Σ, μ) bir σ -sonlu ölçüm uzayı olmak üzere herhangi bir $E \in \Sigma$ için

$\chi_E^*(s) = \chi_{[0, \mu(E)]}(s)$ ve $\chi_E^{**}(s) = \min \left\{ 1, \frac{\mu(E)}{s} \right\}$ bulunur. Yine $1 < s < \infty$ ve $1 < r < \infty$ için

$\|\chi_E\|_{r,s} = \left(\frac{r}{s} \right)^{\frac{1}{s}} (\mu(E))^{\frac{1}{r}}$ ve $\|\chi_E\|_{r,\infty} = (\mu(E))^{\frac{1}{r}}$ olduğundan $\chi_E \in L(r,s)(X)$ olur. Teorem 1 ile

$\chi_E \in L_{r,s}(X)$ yazılır. Ayrıca

$$\|\chi_E\|_{r,s} = \begin{cases} \sup_{0 < \varepsilon < s-1} \left(\frac{s}{r} \varepsilon \int_0^1 t^{\frac{s-1}{r}} (\chi_E^{**}(t))^{s-\varepsilon} dt \right)^{\frac{1}{s-\varepsilon}}, & 1 < s < \infty \\ \sup_{0 < t < 1} t^{\frac{1}{r}} \chi_E^{**}(t), & s = \infty \end{cases} = \begin{cases} (s-1) (\mu(E))^{\frac{s}{r}}, & 1 < s < \infty \\ (\mu(E))^{\frac{1}{r}}, & s = \infty \end{cases}$$

bulunur.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada bazı topolojik özellikleri verilen büyük (grand) Lorentz uzayları, Lorentz uzayları, Lebesgue uzayları ve Hardy uzayları dahil olmak üzere çeşitli diğer fonksiyon uzaylarının genelleştirilmesidir. Bu uzaylar, Lebesgue ve büyük (grand) Lebesgue uzayları tarafından iyi yakalanamayan, sonsuzda bozulma davranışı sergileyen fonksiyonların incelenmesinde özellikle faydalıdır.

Büyük Lorentz uzaylarının, kısmi diferansiyel denklemler teorisi, harmonik analiz ve fonksiyonel analiz dahil olmak üzere çok çeşitli matematiksel alanlarda uygulamaları vardır. Büyük Lorentz uzayları ve ilgili kavramların uygulandığı bazı önemli alanlar şunlardır:

Büyük Lorentz uzayları, özellikle Fourier analizi bağlamında fonksiyonların davranışını incelemek için harmonik analizde uygulanabilir. Fonksiyonların bozunum özelliklerini ve Fourier serilerinin yakınsamasını anlamak için daha geniş bir çerçeve sağlayabilirler.

Kısmi diferansiyel denklemlerin çözümlerinin incelenmesinde Lorentz uzaylarının yetersiz kaldığı durumlarda büyük Lorentz uzayları kullanılabilir. Eliptik, parabolik ve hiperbolik denklemler dahil olmak üzere çeşitli kısmi diferansiyel denklem türlerine yönelik çözümlerin düzenlilik ve bozunum özelliklerinin analiz edilmesine yardımcı olurlar.

Büyük Lorentz uzayları, ağırlığın uzaydaki μ ölçüsü ile belirlendiği ağırlıklı fonksiyon uzayları olarak görülebilir. Bu ağırlıklı uzaylar, büyüklüklerine bağlı olarak davranışları değişen fonksiyonların incelenmesinde önemlidir.

Kısmi diferansiyel denklem teorisinde önemli olan Sobolev uzayları büyük Lorentz uzayları ile ilişkilendirilebilir. Büyük Lorentz uzayları, fonksiyonların Sobolev uzayı özelliklerini bozunma ve düzenlilik açısından incelemek için kullanılabilir.

Bunların yanısıra Dağıtım teorisi, Olasılık teorisi ve Dalgacık (wavelet) analizinde yeni sonuçların elde edilmesinde yardımcı olabilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Blozinski, A.P., (1972a). On a convolution theorem for $L(p, q)$ spaces, *Trans. Am. Math. Soc.*, 164, 225-265.
Blozinski, A.P., (1972b). Convolution of $L(p, q)$ functions, *Proc. Am. Math. Soc.*, 32(1), 237-240.

- Castillo, R.E., Rafeiro, H., (2016). *An introductory course in Lebesgue spaces*, CMS Books in Mathematics/Ouvrages de Mathématiques de la SMC. Springer, [Cham], 2016. xii+461 pp.
- Chen, Y.K., Lai, H.C., (1975). Multipliers of Lorentz spaces, *Hokkaido Math. J.*, 4, 267-270.
- Fiorenza, A., (2000). Duality and reflexivity in grand Lebesgue spaces, *Collect. Math.*, 51(2), 131–148.
- Fiorenza, A., Gupta, B., and Jain, P., (2008). The maximal theorem for weighted grand Lebesgue spaces, *Studia Math.*, 188(2), 123–133.
- Fiorenza, A., Karadzhov, G.E., (2004). Grand and small Lebesgue spaces and their analogs, *Z. Anal. Anwendungen*, 23(4), 657–681.
- Hewitt, E., Ross, K.A., (1963). *Abstract Harmonic Analysis, Vol.1*, Springer Verlag, Berlin, 650 pp.
- Iwaniec, T., Sbordone, C., (1992). On the integrability of the Jacobian under minimal hypotheses, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 119(2), 129–143.
- Kokilashvili, V., (2009). Boundedness criterion for the Cauchy singular integral operator in weighted grand Lebesgue spaces and application to the Riemann problem, *Proc. A. Razmadze Math. Inst.* 151, 129–133.
- Kokilashvili, V., (2010). Boundedness criteria for singular integrals in weighted grand Lebesgue spaces, *Problems in Mathematical Analysis* 49, *J. Math. Sci. (N.Y.)*, 170(1), 20–33.
- Kokilashvili, V., Meskhi, A., (2009). A note on the boundedness of the Hilbert transform in weighted grand Lebesgue spaces, *Georgian Math. J.*, 16(3), 547–551.
- Meskhi, A., (2011). Weighted criteria for the Hardy transform under the Bp condition in grand Lebesgue spaces and some applications, *J. Math. Sci., Springer*, 178 (6), 622–636.
- Meskhi, A., (2015). Criteria for the boundedness of potential operators in grand Lebesgue spaces, *Proc. A. Razmadze Math. Inst.* 169, 119–132.
- Oğur, O. (2020). Grand Lorentz sequence space and its multiplication operator, *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series A1 Mathematics and Statistics*, 69 (1), 771-781.
- Pankaj, J., Kumari, S., (2012). On grand Lorentz spaces and the maximal operator. *Georgian Math. J.*, 19(2), 235–246.
- Rieffel, M., (1967). Induced Banach representations of Banach Algebras and locally compact groups, *J. Funct. Anal.*, 1, 443-491.
- Samko, S.G., Umarkhadzhiev, S.M., (2011a). On Iwaniec-Sbordone spaces on sets which may have infinite measure, *Azerb. J. Math.*, 1(1), 67–84.
- Samko, S.G., Umarkhadzhiev, S.M., (2011b), On Iwaniec-Sbordone spaces on sets which may have infinite measure: addendum, *Azerb. J. Math.*, 1(2), 143–144.

A Fuzzy Numerical Simulation-based Heuristic Method for Fully Fuzzy Systems of Linear Equations

Hande GÜNAY AKDEMİR^{1*} 

Abstract

In this paper, a new method is proposed to find the approximate solutions to fully fuzzy systems of linear equations (FFSLEs). The technique integrates a bisection method with Fuzzy Numerical Simulation (FNS). The procedure starts with generating single values of fuzzy parameters and solving the resulting crisp problems repeatedly to determine the lower and upper bounds of the solutions. After computing the mean lower and upper bound values, the obtained supremum and infimum values are considered to be the lower and upper bounds of the solutions, respectively. It is attempted to improve solutions by considering an error function related to the sum of the absolute differences between the corresponding lower and upper bounds of the left and right sides of the equalities. When very large intervals are obtained for the solutions, the bisection algorithm is applied to reduce the error value. The method intends to solve square systems of large dimensions for arbitrary fuzzy numbers (FNs) by removing non-negativity confinements of the variables and/or coefficients to be more realistic. After the computational method is presented thoroughly, some benchmark examples are finally provided.

Keywords: Approximate solution, Bisection method, Fully fuzzy systems of linear equations, Fuzzy numerical simulation.

Tam Bulanık Lineer Denklem Sistemleri için Bulanık Sayısal Simülasyon Tabanlı Sezgisel Bir Yöntem

Öz

Bu çalışmada, tam bulanık lineer denklem sistemlerine yaklaşık çözümler bulmak için yeni bir yöntem önerilmiştir. Teknik, bir ikiye bölme yöntemini bulanık sayısal simülasyon ile bütünleştirir. Prosedür, bulanık parametrelerin tek değerlerinin üretilmesi ve çözümlerin alt ve üst sınırlarının belirlenmesi için ortaya çıkan net problemlerin tekrar tekrar çözülmesiyle başlar. Ortalama alt ve üst sınır değerleri hesaplandıktan sonra, elde edilen supremum ve infimum değerler sırasıyla çözümlerin alt ve üst sınırları olarak kabul edilir. Eşitliklerin sağ ve sol taraflarının karşılık gelen alt ve üst sınırları arasındaki mutlak farkların toplamına ilişkin bir hata fonksiyonu ele alınarak çözümler geliştirilmeye çalışılmıştır. Çözümler için çok büyük aralıklar elde edildiğinde, hata değerini azaltmak için ikiye bölme algoritması uygulanır. Yöntem, daha gerçekçi olmak için değişkenlerin ve/veya katsayıların negatif olmayan sınırlamalarını kaldırarak keyfi bulanık sayılar için büyük boyutlu kare sistemleri çözmeyi amaçlar. Hesaplama yöntemi kapsamlı bir şekilde sunulduktan sonra, son olarak bazı kıyaslama örnekleri verilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yaklaşık çözüm, İkiye bölme yöntemi, Tam bulanık lineer denklem sistemleri, Bulanık sayısal simülasyon.

¹Giresun University, Faculty of Arts and Science, Department of Mathematics, Giresun, Turkey, hande.akdemir@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3241-1560>

1. Introduction

Real-world systems are too complex to be defined by exact parameters; hence, imprecision or approximation is often involved. When the coefficients of the system are imprecise and only some imperfect subjective knowledge about the actual values of the parameters is available, systems of simultaneous fuzzy linear equations appear in various areas of science, including analysis, operations research, and engineering. The solutions to such systems cannot be found precisely since we face fuzziness inherited from the ambiguity of the parameters. Therefore, we consider linear systems having a fuzzy vector as the right-hand side, a fuzzy coefficient matrix, and a fuzzy vector of unknowns.

For instance, while designing an engineering system optimally, we must solve systems of equations with imprecise variables and parameters resulting from experimental data, expert knowledge, and structural uncertainties. In the economic order of quantity models of supply chain management, we encounter supply disruption and demand fluctuation due to delays and failures in supply as a result of quality issues, machine breakdowns, power cuts, labor strikes, accidents, and natural disasters. This makes it necessary to address uncertainty in supply-demand equilibrium equations. Other areas of application involve manufacturing model representation, chemical reaction balance, electrical network flow problems, income-expenditure equilibrium in economics, and curve fitting.

There exist numerous approaches that efficiently address several important classes of such problems. A typical approach to solving problems involving uncertain parameters is to adapt exact methods with some modifications. Early studies included the integration of fuzzy arithmetic with crisp techniques, for example, decomposition. Some relevant literature to date is given as follows. Dehghan and colleagues (Dehghan and Hashemi, 2006; Dehghan et al., 2006; Dehghan et al., 2007) investigated approximate non-negative solutions of square systems using extended fuzzy operations and several well-known crisp iterative techniques. See also (Ezzati et al., 2012; Kumar et al., 2012; Ezzati et al., 2014). Allahviranloo et al. (2011) proposed a method to obtain maximal and minimal symmetric solutions, which are not necessarily non-negative, of fully fuzzy linear systems based on 1-cut expansion. Square systems with arbitrary solutions considering interval arithmetic, 0, and 1-cuts were examined in (Moloudzadeh et al., 2013; Allahviranloo et al., 2014; Behera and Chakraverty, 2017). Otadi et al. (2011), Mosleh (2013), and Jeswal and Chakraverty (2019) computed arbitrary approximate solutions of square systems with triangular coefficients with fuzzy neural networks. By using linear programming with equality constraints, Otadi and Mosleh (2012) and Babbar et al. (2013a) studied the nonnegative fuzzy solution to fully fuzzy matrix equations with triangular and trapezoidal coefficients, respectively. For the arbitrary triangular solutions of FFSLEs, Babbar et al.

(2013b) suggested simple numerical methods based on decomposition. Mosleh and Otadi (2015) and Guo et al. (2018) discussed the concept of the fuzzy inverse matrix for LR-type arbitrary fuzzy solutions. Strong arbitrary solutions were covered in (Ahlatcioglu et al., 2016; Kocken et al., 2016; Albayrak, 2017) for square and non-square systems with triangular and trapezoidal coefficients, using mixed integer programming. Both trapezoidal and hexagonal coefficients were taken into account in (Ziqan et al., 2022).

Chanas and Nowakowski (1988) proposed an approach that enables assigning a precise numerical value to a fuzzy variable by simulating values of uniform random variables related to the fuzzy variable. Rao and Chen (1998) presented a computational methodology based on a search algorithm and bisection method for the solution of simultaneous linear equations involving fuzzy input parameters. Akdemir and Kocken (2022) constructed an FNS-based bisection procedure for a fuzzy linear regression model. The defuzzification-based technique was described in (Allahviranloo et al., 2008) for resolving FFSLEs, and its basics were on the ideas of value, ambiguity, and fuzziness. In order to determine the multiplicative inverse of a square fuzzy matrix with triangular or trapezoidal components, Akdemir (2023) provided a computational approach based on FNS and bisection.

Considering the given literature, only small-scale problems were mostly included in all studies. Calculating the exact solutions may be difficult and impractical, especially for larger dimensions. When the problem size and complexity grow, the application of the proposed methods becomes more challenging. In such large-scale problems, adopting a computational or heuristic method considering approximate solutions can complement and enhance the literature.

In this study, we propose a two-stage heuristic that solves a large number of systems in the first stage using the generated parameters to identify the initial intervals containing the set of possible values of the variables required for the execution of the second stage's bisection algorithm. We aim to approximate the right-hand side target values by minimizing the dissimilarity between the two sides. Once we identify the bounds for the solutions, the bisection procedure allows us to search for the appropriate intervals to deal with overestimating and underestimating by narrowing the wide initial intervals. Depending on whether the overall error decreases or not, the estimated intervals are narrowed with a predetermined number of bisection iterations. There could be asymmetry in the left-side and right-side narrowing. A significant feature of our algorithm is that it enables us to make use of crisp equation-solving software. The approach can be used even in cases when the coefficient matrix is crisp.

The proposed method is a straightforward, two-stage approach that takes advantage of computer technology and intertwines predefined, effective, crisp techniques. Scenarios, which are used to represent particular realizations, are generated and then replaced in the equations, and the resulting crisp systems are solved; thereby, we acquire projections that indicate which intervals contain the

solutions. These initial intervals, which are very wide by nature, are narrowed down by the bisection method to reduce the error. The method is a procedure that improves the error since it does not ignore any term in the multiplication operation, compared to other methods in the literature that provide approximate solutions. Even though the multiplication uses the max and min functions, since crisp systems are solved, this operation gets simpler.

The paper is structured as follows: In the following section, we give a brief introduction to fuzzy arithmetic and then define FFSLEs. In Section 3, we develop a numerical method for calculating the approximate solution to FFSLEs. In Section 4, we provide numerical examples to illustrate our methodology. We conclude in Section 5.

2. Materials and Methods

Before explaining the method, we provide some fundamental concepts about FNs.

Definition 2.1. (Fuzzy Set) A set

$$\tilde{a} = \{ \langle x, \mu_{\tilde{a}}(x) \rangle \mid x \in X \}$$

is said to be a fuzzy set on a universal set X , where the function $\mu_a : X \rightarrow [0,1]$ denotes the membership function of \tilde{a} .

A normal fuzzy subset of the real line, i.e., there exists $\exists x \in \mathbb{R}$ such that $\mu(x) = 1$, with a convex membership function is called a FN.

Definition 2.2. (LR -type FN) Let $L, R : \mathbb{R}^+ \rightarrow [0,1]$ be decreasing functions with $L(0) = 1, L(1) = 0, R(0) = 1, R(1) = 0$, and $L(x), R(x) < 1$ for $x > 0$. The FN \tilde{a} is called LR -type if there exist l, r ($l < r$), $\alpha > 0$ and $\beta > 0$, with the membership function:

$$\mu_{\tilde{a}}(x) = \begin{cases} L\left(\frac{l-x}{\alpha}\right), & \text{if } x < l \\ 1, & \text{if } l \leq x < r \\ R\left(\frac{x-r}{\beta}\right), & \text{if } r \leq x \end{cases}$$

where α, β are called left and right spreads (or fuzziness), respectively. Then, we denote $\tilde{a} = (l, r, \alpha, \beta)_{LR}$. Also, $\tilde{a}_L = l - \alpha$ and $\tilde{a}_U = r + \beta$ are called lower and upper bounds, respectively.

If $L(x) = R(x) = \max\{0, 1-x\}$, then \tilde{a} is called a Trapezoidal FN. If $L(x) = R(x) = \max\{0, 1-x\}$, and $l = r$, then we get a Triangular FN. We denote a triangular FN as $\tilde{a} = (c, \alpha, \beta)$, where the center $\tilde{a}_c = c$ is referred to as the most likely value or mode.

2.1. Arithmetic Operations on Fuzzy Numbers

In this section, we review some fuzzy arithmetic operations on triangular FNs. Similar definitions can be given for trapezoidal FNs. Since the sets of triangular or trapezoidal FNs are closed under these operations, we solely concentrate on these FNs in this study.

Let $\tilde{a} = (c_1, \alpha_1, \beta_1)$ and $\tilde{b} = (c_2, \alpha_2, \beta_2)$ be two triangular FNs, and $\lambda \in \mathbb{R}$, then we have:

- Addition

$$\tilde{a} + \tilde{b} = (c_1 + c_2, \alpha_1 + \alpha_2, \beta_1 + \beta_2),$$

- Multiplication

$$\tilde{a} \times \tilde{b} = (c, \alpha, \beta), \tag{1}$$

where the center, lower and upper bounds are:

$$(\tilde{a} \times \tilde{b})_c = c = c_1 c_2,$$

$$(\tilde{a} \times \tilde{b})_L = c - \alpha = \min\{(c_1 - \alpha_1)(c_2 - \alpha_2), (c_1 - \alpha_1)(c_2 + \beta_2), (c_1 + \beta_1)(c_2 - \alpha_2), (c_1 + \beta_1)(c_2 + \beta_2)\},$$

$$(\tilde{a} \times \tilde{b})_U = c + \beta = \max\{(c_1 - \alpha_1)(c_2 - \alpha_2), (c_1 - \alpha_1)(c_2 + \beta_2), (c_1 + \beta_1)(c_2 - \alpha_2), (c_1 + \beta_1)(c_2 + \beta_2)\},$$

respectively.

- Scalar Multiplication

$$\lambda \tilde{a} = \begin{cases} (\lambda c_1, \lambda \alpha_1, \lambda \beta_1), & \text{if } \lambda \geq 0 \\ (\lambda c_1, -\lambda \beta_1, -\lambda \alpha_1), & \text{if } \lambda < 0. \end{cases}$$

2.2. Fully Fuzzy Linear Systems

We are interested in finding the approximate solutions of a square linear system whose coefficient matrix, unknowns, and the right-hand sides are all arbitrary triangular fuzzy numbers. To avoid confusion, it is worth mentioning that the fuzzy parameters involved in FFSLEs are assumed to be mutually independent.

Consider a square fuzzy coefficient matrix $\tilde{A} = (\tilde{a}_{ij})_{n \times n}$, such that $\tilde{A} = (A, M, N)$ consisting of a center $A = (a_{ij}) \in \square^{n \times n}$, left spread $M = (\alpha_{ij}) \geq 0$, and right spread $N = (\beta_{ij}) \geq 0$, which are crisp matrices with appropriate dimensions; and a fuzzy right-hand side vector $\tilde{b} = (\tilde{b}_i)_{n \times 1}$, represented by $\tilde{b} = (b, h, g)$ with the crisp vectors of centers $b \in \square^n$, and non-negative spreads $h, g \in \square^n$; and a fuzzy unknown vector $\tilde{x} = (\tilde{x}_j)_{n \times 1}$, such that $\tilde{x} = (x, y, z)$ with the crisp vectors of centers $x \in \square^n$, and non-negative spreads $y, z \in \square^n$. Then, $n \times n$ FFSLE is of the form:

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{11} \times \tilde{x}_1 + \tilde{a}_{12} \times \tilde{x}_2 + \dots + \tilde{a}_{1n} \times \tilde{x}_n &= \tilde{b}_1 \\ \tilde{a}_{21} \times \tilde{x}_1 + \tilde{a}_{22} \times \tilde{x}_2 + \dots + \tilde{a}_{2n} \times \tilde{x}_n &= \tilde{b}_2 \\ \vdots & \\ \tilde{a}_{n1} \times \tilde{x}_1 + \tilde{a}_{n2} \times \tilde{x}_2 + \dots + \tilde{a}_{nn} \times \tilde{x}_n &= \tilde{b}_n. \end{aligned} \tag{2}$$

The matrix form of System (2) is as follows:

$$\tilde{A} \times \tilde{x} = \tilde{b}.$$

With the assumption that each element of fuzzy matrices is non-negative and A is invertible, Dehghan et al. (2006) characterized the approximate solution as the solution of the following system:

$$\begin{cases} Ax = b, \\ Ay + Mx = g, \\ Az + Nx = h \end{cases}$$

with the help of approximate formulas for the extended multiplication operation, since the multiplication operator in Equation (1) cannot be expressed analytically.

We consider the approximate solution that is intended to minimize the following total error function:

$$error = \sum_{i=1}^n \sum_{r=L,U} e_{ir} \tag{3}$$

where $e_{ir} = \left| \sum_{j=1}^n (\tilde{a}_{ij} \times \tilde{x}_j)_r - (\tilde{b}_i)_r \right|, i = 1, \dots, n, r = L, U.$

We must emphasize that we use the multiplication operator given in Equation (1), and aim to obtain two close (or similar) FNs on both sides of the equalities as much as possible.

3. Proposed Heuristic

Our algorithm is a two-stage approach, given in Subsections 3.1 and 3.2. In the first stage, the lower and upper bounds of the solutions are estimated, and the corresponding spread-based errors are computed. For each equation, the errors that occurred in right and left spreads are taken into consideration independently. Then, starting with the spread having the highest inaccuracy, the new value of this width is assumed to be equal to half of the previous value. Depending on whether the total error value improves or not, the original spread is narrowed to a certain extent with a prescribed number of bisection iterations. The optimal narrowing is one that minimizes the total error value. After that, moving on to the spread with the second largest error, the bisection procedure is repeated. The process is completed when the errors in all spreads are reduced. Therefore, the bisection algorithm is performed $2n$ times per system. The errors are updated in the case of calibration of intervals belonging to the solutions in any iteration.

3.1. Fuzzy Numerical Simulation

The foundation of our algorithm is based on the generation of single values of FNs. When we solve the crisp problems, obtained by substituting the generated values of the fuzzy parameters in the system of equations, we can estimate the intervals in which the solutions are located. It is obvious that this process needs to be repeated too many times in order to provide meaningful results. The literature contains a wide variety of efficient techniques for solving crisp equation systems. Therefore, we attempt to make use of these non-fuzzy techniques to provide better approximations. Any desired equation-solving method can be used in the intermediate steps of the algorithm.

Now let us review the FNS technique we will use to generate single values of parameters. To simulate a single value of a fuzzy coefficient using FNS (Chanas and Nowakowski, 1998), we first generate two independent random numbers, u and v from the uniform distribution. Considering the values of v and $(1-v)$ as weights, the convex combination or weighted arithmetic average of the endpoints of the u -cut interval can then be used to replicate samples of the parameters. For a triangular coefficient $\tilde{a}_{ij} = (a_{ij}, \alpha_{ij}, \beta_{ij})$ in System (2), the following equation is derived to generate samples:

$$\bar{a}_{ij} = v_{ij} [a_{ij} - (1 - u_{ij}) \alpha_{ij}] + (1 - v_{ij}) [a_{ij} + (1 - u_{ij}) \beta_{ij}],$$

where $i, j = 1, \dots, n, \forall u_{ij}, v_{ij} \in U(0, 1)$ are independent.

Similarly, for a triangular right-hand side (or target) value $\tilde{b}_i = (b_i, h_i, g_i)$ in System (2),

$$\bar{b}_i = V_i [b_i - (1 - U_i)h_i] + (1 - V_i) [b_i + (1 - U_i)g_i],$$

such that $i = 1, \dots, n$, $\forall U_i, V_i \in U(0,1)$ and independent. A similar procedure can be applied to trapezoidal coefficients and targets.

The center values of the solutions \tilde{x}_C are considered to be solutions of the 1-cut system:

$$Ax = b.$$

When the simulated \bar{a}_{ij} and \bar{b}_i coefficients are plugged into a large number of systems and these systems are solved, a wide range of potential values is obtained for each unknown. For any unknown, it is regarded as a potential value for the lower (upper) bound if the potential value from the solution of the system of crisp equations is less (greater) than the center value. These corresponding potential values are first averaged, and then the supremum and infimum of these large numbers of averages are calculated for the lower and upper bounds, respectively. This part of the process is summarized in the following pseudo-code:

Function *FNSbasedProcedureForBounds*

Input: A, M, N, b, h, g and large numbers T, K

Output: $\tilde{x}_C, \tilde{x}_L, \tilde{x}_U, e_{ir}, i = 1, \dots, n, r = L, U$

- (1) Solve the 1-cut system $Ax = b$, and set $\tilde{x}_C := x$
- (2) for $t = 1$ to T do
- (3) for $k = 1$ to K do
- (4) Generate \bar{A}, \bar{b}
- (5) Solve the crisp system $\bar{A}x = \bar{b}$, and store x_j^k for all $j = 1, \dots, n$
- (6) end for
- (7) Store the mean value of the x_j^k 's less (or similarly greater) than $(\tilde{x}_j)_C$ in $(\tilde{x}_j)_L^t$ (or $(\tilde{x}_j)_U^t$),
for all $j = 1, \dots, n$
- (8) end for
- (9) Set $(\tilde{x}_j)_L = \max_t (\tilde{x}_j)_L^t$ and $(\tilde{x}_j)_U = \min_t (\tilde{x}_j)_U^t$ for all $j = 1, \dots, n$
- (10) For the attained solution, set $e_{ir}, i = 1, \dots, n, r = L, U$ as in Equation (3)

end Function

This stage of our algorithm is similar to the search algorithm in (Rao and Chen, 1998). In Step 9, in the computation of the lower (similarly upper) bound of the solutions, the union of the nested $(-\infty, \tilde{x}_L)$ ((\tilde{x}_U, ∞) , respectively) intervals is considered.

To summarize, at this stage, the generated K crisp systems are solved, and the values less and greater than the center value are stored separately. The average of the obtained values is taken independently, and all these processes are repeated T times. The greatest of the T average values is the output value for the left endpoint, i.e., the lower bound of the solution interval. Similarly, the output value for the right endpoint, i.e., the upper bound, is the lowest of the averages of values larger than the center value. The errors for the approximate solution, which measure how similar the left and right extremes for the left and right sides of each row of equations are, are also noted. In the next stage, bisection operations will be performed starting from the row and the bound with the largest error.

3.2. Bisection Method

The bisection algorithm is applied to the spreads in accordance with the order in which e_{ir} , $i = 1, \dots, n$, $r = L, U$ values are listed in descending order. This ranking will be determined once at the beginning of the process and will remain the same until the end of the algorithm. A one-to-one mapping between rows and columns is considered. For instance, an update at the upper range of \tilde{x}_j results from an error related to the upper range of the i th equation such that $i = j$. The following procedure is applied $(2n) -$ times, since $p = 1, \dots, n$, $s = L, U$. Here, M is the parameter that indicates how many bisections will be done.

Function $Bisection(p, s)$

Input: $\tilde{x}_C, \tilde{x}_L, \tilde{x}_U$, e_{ir} , $i = 1, \dots, n$, $r = L, U$ and bisection repetitions M

Output: $error$ and $(\tilde{x}_p)_s$

- (1) Initiate $h_L = 0$, $h_U = 1$ (If e_{ps} is relatively much larger than the other error values, then initiate $h_L = 0.5$, $h_U = 1$ to accelerate the procedure)
- (2) Set $m = 1$, $(\tilde{x}_p)_{s,m}^{new} := (\tilde{x}_p)_s$ and $error_m := error$ computed using Equation (3)
- (3) for $m = 2$ to M do
- (4) $h := (h_L + h_U) / 2$
- (5) $(\tilde{x}_p)_{s,m}^{new} := h(\tilde{x}_p)_C + (1-h)(\tilde{x}_p)_s$

- (6) Update *error* using the *new* value $(\tilde{x}_p)_{s,m}^{new}$ for $(\tilde{x}_p)_s$ and store it in $error_m$
- (7) If $error_m < error_{(m-1)}$ then
- (8) $h_L := h$
- (9) else
- (10) $h_U := h$
- (11) end if
- (12) end for
- (13) Return $(\tilde{x}_p)_s := (\tilde{x}_p)_{s,\omega}^{new}$ such that $error_\omega, \omega \in \{1, \dots, M\}$ is the minimum error i.e.,
- $$error_\omega = \min_{m \in \{1, \dots, M\}} error_m$$
- (14) Update *error*
- end Function

At this stage, bisections will be done for all rows and spreads with positive error values. Even if the bisection operations are performed a given number of times, let us say M , the excess bisections are undone if the error gets worse.

4. Findings and Discussion

All computational experiments were performed using MATLAB R2018a on a computer with an Intel Core i5-7400 CPU (3.00 GHz) and 4 GB of RAM running MS Windows 10 Pro. In our calculations, we assume that $T = K = 1000$, $M = 20$. As a pseudo-random generator, we use the MATLAB function “rand”. To demonstrate the methodology proposed in this paper, we consider the following examples:

Example 4.1 Our first example is Test 3.2 from (Dehghan et al., 2006). Consider the following FFSLE of size 2×2 :

$$(5,1,1) \times (x_1, y_1, z_1) + (6,1,2) \times (x_2, y_2, z_2) = (50,10,17)$$

$$(7,1,0) \times (x_1, y_1, z_1) + (4,0,1) \times (x_2, y_2, z_2) = (48,5,7)$$

After implementing the first stage of our algorithm, the relevant error values measuring the initial lower and upper bound dissimilarities of the left and right sides of the equations are computed as

follows: $e_{1L} = 9.0889$, $e_{1U} = 14.2831$, $e_{2L} = 10.0483$, $e_{2U} = 11.5687$. Thus, in the second stage, the bisection algorithm is applied sequentially to the intervals:

$$[(\tilde{x}_1)_C, (\tilde{x}_1)_U], [(\tilde{x}_2)_C, (\tilde{x}_2)_U], [(\tilde{x}_2)_L, (\tilde{x}_2)_C], \text{ and } [(\tilde{x}_1)_L, (\tilde{x}_1)_C],$$

respectively.

To give more details, before bisection operations, the first stage of the algorithm gives the initial intervals as $[(\tilde{x}_1)_L, (\tilde{x}_1)_U] = [2.9367, 4.8513]$, $[(\tilde{x}_2)_L, (\tilde{x}_2)_U] = [3.8329, 6.5219]$, and the initial error as 44.9889. The solution of the 1-cut system is $(\tilde{x}_1)_C = 4, (\tilde{x}_2)_C = 5$. At this stage, $T \times K = 1000000$ crisp systems are solved in two nested loops, and thus several realizations are covered. Since this error value is quite large, the second stage has started in order to narrow those too-wide spreads. Refer to Table 1 for the solutions and corresponding errors after bisection operations. In this example, a system with an exact solution is considered. The method produces a solution with a lower error value compared to the error of the previously proposed approximate solution; thus, there is an improvement in the error.

Table 1. Solutions of Example 4.1

	Approximate solution reported in (Dehghan et al., 2006)	Approximate solution using proposed method	Exact solution reported in (Allahviranloo and Mikaeilvand, 2011)
(x_1, y_1, z_1)	(4,1/11,0)	(4,0.1661,1.6238e-06)	(4,1/14,1/26)
(x_2, y_2, z_2)	(5,1/11,1/2)	(5,2.2261e-06,0.3805)	(5,1/7,9/26)
<i>error</i>	1.7727	0.4800	0.0000

Example 4.2 Our second example is Test 4.1 from (Dehghan et al., 2006). Consider the following FFSLE of size 3×3 :

$$(4, 3, 2) \times (x_1, y_1, z_1) + (5, 2, 1) \times (x_2, y_2, z_2) + (3, 0, 3) \times (x_3, y_3, z_3) = (71, 54, 76)$$

$$(7, 4, 3) \times (x_1, y_1, z_1) + (10, 6, 5) \times (x_2, y_2, z_2) + (2, 1, 1) \times (x_3, y_3, z_3) = (118, 115, 129)$$

$$(6, 2, 2) \times (x_1, y_1, z_1) + (7, 1, 2) \times (x_2, y_2, z_2) + (15, 5, 4) \times (x_3, y_3, z_3) = (155, 89, 151)$$

Refer to Table 2 for the solutions and corresponding errors. This example takes into account a different-sized system with no exact solution, and it is observed that the error decreased again.

Table 2. Solutions of Example 4.2

	Approximate solution reported in (Dehghan et al., 2006)	Approximate solution using proposed method	Exact solution
(x_1, y_1, z_1)	(4, 2, 2)	(4, 7.3355, 7.4337)	
(x_2, y_2, z_2)	(8, 3, 5)	(8, 4.1054e-05, 3.9242e-05)	
(x_3, y_3, z_3)	(5, 1, 4)	(5, 6.4508e-06, 6.7129e-06)	N/A
<i>error</i>	137	58.2116	

Example 4.3 Our next example is Example 4.9 from (Kumar et al., 2013). Consider the following FFSLE of size 2×2 :

$$(3, 2, 3) \times (x_1, y_1, z_1) + (-2, 1, 1) \times (x_2, y_2, z_2) = (5, 16, 17)$$

$$(-4, 1, 2) \times (x_1, y_1, z_1) + (4, 2, 1) \times (x_2, y_2, z_2) = (-4, 12, 22)$$

Refer to Table 3 for the solutions and corresponding errors. A small error value is obtained for this case with negative coefficients.

Table 3. Solutions of Example 4.3

	Approximate solution using proposed method	Exact solution reported in (Kumar et al., 2013)
(x_1, y_1, z_1)	(3, 3.9123, 0.9185)	(3, 2, 1)
(x_2, y_2, z_2)	(2, 1.7025e - 05, 2.1115e - 05)	(2, 0, 2)
<i>error</i>	4.8084	0.0000

Example 4.4 Our next example is Example 4.17 from (Kumar et al., 2013). Consider the following FFSLE of size 2×2 :

$$(2, 0, 1) \times (x_1, y_1, z_1) + (2, 0, 2) \times (x_2, y_2, z_2) = (6, 5, 9)$$

$$(1, 0, 1) \times (x_1, y_1, z_1) + (2, 1, 1) \times (x_2, y_2, z_2) = (5, 5, 6)$$

Refer to Table 4 for the solutions and corresponding errors. Although the method does not produce exact solutions, it is effective in generating approximate solutions with a relatively small error.

Table 4. Solutions of Example 4.4

	Approximate solution using proposed method	Exact solution reported in (Kumar et al., 2013)
(x_1, y_1, z_1)	(1, 1.2669e - 05, 1.2493e - 05)	(1, 2, 0)
(x_2, y_2, z_2)	(2, 2.4874, 0.9742)	(2, 0, 1)
<i>error</i>	1.5928	0.0000

Example 4.5 Our next example is Example 18 from (Allahviranloo et al., 2013). Consider the following FFSLE of size 2×2 :

$$(3, 2, 2) \times (x_1, y_1, z_1) + (2, 1, 0) \times (x_2, y_2, z_2) = (8, 3, 2)$$

$$(1, 0, 2) \times (x_1, y_1, z_1) + (4, 1, 1) \times (x_2, y_2, z_2) = (6, 4, 6)$$

Refer to Table 5 for the solutions and corresponding errors. It has also been observed that the error is improved compared to existing methods.

Table 5. Solutions of Example 4.5

	Approximate solution using proposed method	Approximate solution reported in (Allahviranloo et al., 2013)	Alternative approximate solution reported in (Allahviranloo et al., 2013)
(x_1, y_1, z_1)	(2,0.4346,1.5731e-06)	(2,2/5,1/8)	(2,1,2/5)
(x_2, y_2, z_2)	(1,0.6399,0.2102)	(1,2/5,1/8)	(1,1,3/11)
<i>error</i>	6.1915	7.0750	11.1091

Example 4.6 Our last example is Test 4.1 from (Dehghan and Hashemi, 2006). Consider the FFSLE of size 3×3 with the following matrices:

$$A = \begin{bmatrix} 19 & 12 & 6 \\ 2 & 4 & 1.5 \\ 2 & 2 & 4.5 \end{bmatrix}, \quad b = [1897 \quad 434.5 \quad 535.5]^T,$$

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 1.5 & 0.5 \\ 0.1 & 0.1 & 0.2 \\ 0.1 & 0.1 & 0.1 \end{bmatrix}, \quad h = [427.7 \quad 76.2 \quad 88.3]^T,$$

$$N = \begin{bmatrix} 1 & 1.5 & 0.2 \\ 0.1 & 0.4 & 0.2 \\ 0.2 & 0.3 & 0.1 \end{bmatrix}, \quad g = [526.2 \quad 109.3 \quad 131.9]^T.$$

Refer to Table 6 for the solutions and corresponding errors. For this problem, we take the first h_L as 0.5 to speed up the process. In this case, there is an improvement in the error.

Table 6. Solutions of Example 4.6

	Approximate solution reported in (Dehghan and Hashemi, 2006)	Approximate solution reported in (Ezzati et al., 2014)	Approximate solution using proposed method
(x_1, y_1, z_1)	(37.0000,7.0000,13.3016)	(37.9237,10.1207,10.1207)	(37.0000,9.6825,10.8616)
(x_2, y_2, z_2)	(62.0000,5.5000,4.5794)	(61.8675,5.0181,5.0181)	(62.0000,4.4591,7.5356)
(x_3, y_3, z_3)	(75.0000,10.2000,13.9196)	(75.5411,12.0458,12.0458)	(75,7.0935,8.4877)
<i>error</i>	70.2364	52.4729	51.5282

5. Conclusions and Recommendations

We present an approach to compute approximate solutions of FFSLEs, where components are triangular FNs. The proposed numerical method appears as a strong alternative when exact solutions of large dimension systems of equations whose parameters cannot be given as precise numbers cannot be obtained. This method first solves a large number of possible equations and then obtains very large ranges of solutions. After that, it tries to reduce the error by narrowing these ranges. The algorithm is

implemented and successfully tested by solving numerous benchmark problems. At first glance, it appears that our algorithm reduces the total error of the approximate solutions obtained with the existing techniques. Also, we can safely assume that a large total error value will occur with our algorithm when FFSLEs have no solution.

Under certain conditions, the proposed methodology can be extended to intuitionistic systems by applying it to two separate systems. Additional application areas include dual, non-linear, and matrix equation systems. Extensions to the other cases are reserved for future research.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to the editor and the anonymous reviewers for their insightful comments and recommendations.

Authors' Contributions

The author confirms sole responsibility for the following: study conception and design, data collection, analysis and interpretation of results, and manuscript preparation.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest to disclose.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Ahlatcioglu, M., Albayrak, I., Kocken, H. G., and Ozkok, B. A. (2016). A mixed integer programming approach to a square fully fuzzy linear equation. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, 31(3), 2009-2015. <https://doi.org/10.3233/JIFS-16227>
- Akdemir, H. G. (2023). Approximate Fuzzy Inverse Matrix Calculation Method using Scenario-based Inverses and Bisection. *Fundamental Journal of Mathematics and Applications*, 6(1), 42-50. <https://doi.org/10.33401/fujma.1195121>
- Akdemir, H. G., and Kocken, H. G. (2022). A new fuzzy linear regression algorithm based on the simulation of fuzzy samples and an application on popularity prediction of Covid-19 related videos. *Journal of Statistics and Management Systems*, 1-17. <https://doi.org/10.1080/09720510.2021.2016988>
- Albayrak, I. (2017). On fuzzy solutions of the nonsquare fully fuzzy linear equation system with arbitrary triangular fuzzy numbers. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, 33(6), 3929-3938. <https://doi.org/10.3233/JIFS-17774>

- Allahviranloo, T., Hosseinzadeh, A. A., Ghanbari, M., Haghi, E., and Nuraei, R. (2014). On the new solutions for a fully fuzzy linear system. *Soft Computing*, 18, 95-107. <https://doi.org/10.1007/s00500-013-1037-3>
- Allahviranloo, T., Kiani, N. A., Barkhordary, M., and Mosleh, M. (2008). Homomorphic solution of fully fuzzy linear systems. *Computational Mathematics and Modeling*, 19, 282-291. <https://doi.org/10.1007/s10598-008-9004-z>
- Allahviranloo, T., and Mikaeilvand N. (2011). Non zero solutions of the fully fuzzy linear systems. *Applied and Computational Mathematics*, 10(2), 271-282.
- Allahviranloo, T., Salahshour, S., Homayoun-Nejad, M., and Baleanu, D. (2013, January). General solutions of fully fuzzy linear systems. In *Abstract and Applied Analysis* (Vol. 2013). Hindawi. <https://doi.org/10.1155/2013/593274>
- Allahviranloo, T., Salahshour, S., and Khezerloo, M. (2011). Maximal-and minimal symmetric solutions of fully fuzzy linear systems. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 235(16), 4652-4662. <https://doi.org/10.1016/j.cam.2010.05.009>
- Babbar, N., Kumar, A., and Bansal, A. (2013a). Linear programming approach to find the solution of fully fuzzy linear systems with arbitrary fuzzy coefficients. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, 25(3), 747-753. <https://doi.org/10.3233/IFS-120681>
- Babbar, N., Kumar, A., and Bansal, A. (2013b). Solving fully fuzzy linear system with arbitrary triangular fuzzy numbers. *Soft Computing*, 17(4), 691-702. <https://doi.org/10.1007/s00500-012-0941-2>
- Behera, D., and Chakraverty, S. (2017). A note on “A new method for solving an arbitrary fully fuzzy linear system”. *Soft Computing*, 21, 7117-7118. <https://doi.org/10.1007/s00500-016-2254-3>
- Chanas, S., and Nowakowski, M. (1988). Single value simulation of fuzzy variable. *Fuzzy Sets and Systems*, 25(1), 43-57. [https://doi.org/10.1016/0165-0114\(88\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0165-0114(88)90098-X)
- Dehghan, M., and Hashemi, B. (2006). Solution of the fully fuzzy linear systems using the decomposition procedure. *Applied Mathematics and Computation*, 182(2), 1568-1580. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2006.05.043>
- Dehghan, M., Hashemi, B., and Ghatee, M. (2006). Computational methods for solving fully fuzzy linear systems. *Applied Mathematics and Computation*, 179(1), 328-343. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2005.11.124>
- Dehghan, M., Hashemi, B., and Ghatee, M. (2007). Solution of the fully fuzzy linear systems using iterative techniques. *Chaos, Solitons and Fractals*, 34(2), 316-336. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2006.03.085>
- Ezzati, R., Khezerloo, S., Mahdavi-Amiri, N., and Valizadeh, Z. (2014). Approximate Nonnegative Symmetric Solution of Fully Fuzzy Systems Using Median Interval Defuzzification. *Fuzzy Information and Engineering*, 6(3), 331-358. <https://doi.org/10.1016/j.fiae.2014.12.005>
- Ezzati, R., Khezerloo, S., Valizadeh, Z., and Mahdavi-Amiri, N. (2012). New models and algorithms for solutions of single-signed fully fuzzy LR linear systems. *Iranian Journal of Fuzzy Systems*, 9(3), 1-26.
- Guo, X., Wei, Y., and Li, Z. (2018). Further investigation to approximate fuzzy inverse. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, 35(1), 1161-1168. <https://doi.org/10.3233/JIFS-18027>
- Jeswal, S. K., and Chakraverty, S. (2019). Connectionist model for solving static structural problems with fuzzy parameters. *Applied Soft Computing*, 78, 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2019.02.025>
- Kocken, H. G., Ahlatcioglu, M., and Albayrak, I. (2016). Finding the fuzzy solutions of a general fully fuzzy linear equation system. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, 30(2), 921-933. <https://doi.org/10.3233/IFS-151813>
- Kumar, A., Bansal, A., and Babbar, N. (2013). Fully fuzzy linear systems of triangular fuzzy numbers (a, b, c). *International Journal of Intelligent Computing and Cybernetics*, 6(1), 21-44. <https://doi.org/10.1108/17563781311301508>
- Kumar, A., Neetu, and Bansal, A. (2012). A new computational method for solving fully fuzzy linear systems of triangular fuzzy numbers. *Fuzzy Information and Engineering*, 4(1), 63-73. <https://doi.org/10.1007/s12543-012-0101-5>
- Moloudzadeh, S., Allahviranloo, T., and Darabi, P. (2013). A new method for solving an arbitrary fully fuzzy linear system. *Soft Computing*, 17(9), 1725-1731. <https://doi.org/10.1007/s00500-013-0986-x>
- Mosleh, M. (2013). Evaluation of fully fuzzy matrix equations by fuzzy neural network. *Applied Mathematical Modelling*, 37(9), 6364-6376. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.01.011>
- Mosleh, M., and Otadi, M. (2015). A discussion on “Calculating fuzzy inverse matrix using fuzzy linear equation system”. *Applied Soft Computing*, 28, 511-513. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2014.11.035>
- Otadi, M., and Mosleh, M. (2012). Solving fully fuzzy matrix equations. *Applied Mathematical Modelling*, 36(12), 6114-6121. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2012.02.005>

- Otadi, M., Mosleh, M., and Abbasbandy, S. (2011). Numerical solution of fully fuzzy linear systems by fuzzy neural network. *Soft Computing*, 15(8), 1513-1522. <https://doi.org/10.1007/s00500-010-0685-9>
- Rao, S. S., and Chen, L. (1998). Numerical solution of fuzzy linear equations in engineering analysis. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 42(5), 829-846. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0207\(19980715\)42:5%3C829::AID-NME386%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0207(19980715)42:5%3C829::AID-NME386%3E3.0.CO;2-G)
- Ziqan, A., Ibrahim, S., Marabeh, M., and Qarariyah, A. (2022). Fully fuzzy linear systems with trapezoidal and hexagonal fuzzy numbers. *Granular Computing*, 7(2), 229-238. <https://doi.org/10.1007/s41066-021-00262-6>

Application of QMSA Method for Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN HEMT Structure

Ahmet K. BİLGİLİ¹, Ömer AKPINAR^{2*}, Naki KAYA³, Mustafa K. ÖZTÜRK⁴

Abstract

In this study, Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN high electron mobility transistor (HEMT) structure is grown on a sapphire (Al₂O₃) substrate by using metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE), and its electron transport and magnetic transport properties are investigated. Resistivity is measured in the 20-350 K temperature range. Hall mobility and Hall carrier concentration are measured in the 0-1.5 T magnetic field range and the same temperature range. Magnetic transport properties are analyzed using quantitative mobility spectrum analysis (QMSA). 2DEG and 3DEG transport mechanisms are separated by using QMSA results.

Keywords: GaN, HEMT, AlGa_N, QMSA, Hall, Mobility.

Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN HEMT Yapısı için QMSA Metodu Uygulanması

Öz

Bu çalışmada, Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN yüksek elektron mobiliteli transistör (HEMT) yapısı, metal-organik buhar fazlı epitaksi (MOVPE) kullanılarak safir (Al₂O₃) bir alttaş üzerinde büyütülmüş, elektron taşıma ve manyetik taşıma özellikleri incelenmiştir. Özdirenç 20-350 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Hall hareketliliği ve Hall taşıyıcı konsantrasyonu, 0-1,5 T manyetik alan aralığında ve aynı sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Manyetik taşıma özellikleri, kantitatif hareketlilik spektrum analizi (QMSA) kullanılarak analiz edilmiştir. 2DEG ve 3DEG taşıma mekanizmaları QMSA sonuçları ile birbirinden ayrılmıştır.

Anahtar Kelimeler: GaN, HEMT, AlGa_N, QMSA, Hall, Mobilite.

¹Gazi University, Physics Department, Ankara, Turkey, sunkurt4@gmail.com

²Gazi University, Photonics Research Center, Ankara, Turkey, omerakpinar9@gmail.com

³Gelişim University, Optically Department, İstanbul, Turkey, nkaya@gelisim.edu.tr

⁴Gazi University, Photonics Research Center, Ankara, Turkey, ozturkm@gazi.edu.tr

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

²<https://orcid.org/0000-0002-5172-8283>

³<https://orcid.org/0000-0003-2287-676X>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-8508-5714>

1. Introduction

GaN is a compound semiconductor material that has been investigated for the last 15 years. Today GaN is used commonly but its importance is noticed late according to other III-V group semiconductor materials (Bulbul and et al., 2000; Erol, 2000; Bulutay and et al., 2000). The importance of GaN material stems from its physical properties. GaN has a wide band gap, high thermal conductivity, high melting point, and low dielectric coefficient. These properties make GaN available in the construction of high-frequency power transistors. The ability to operate at high power and high temperature also makes it convenient for military applications (Bulutay and et al., 2000; Gokden, 2007; Yu and, 2006).

In this study, AlGaN/GaN HEMT structure is grown by using the MOVPE method. In the 15-350 K temperature range and the 0-1.5 T magnetic field range, resistivity and Hall effect measurements are made. Gained data are used in the QMSA method and mobility and carrier concentration for electrons and holes are calculated. Some parameters for sapphire wafer and Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN are presented. QMSA method is used to decide which scattering mechanism is dominant and if the transport mechanism is 2DEG or 3DEG. Comments are made in accordance with the results of the QMSA analysis.

2. Experimental

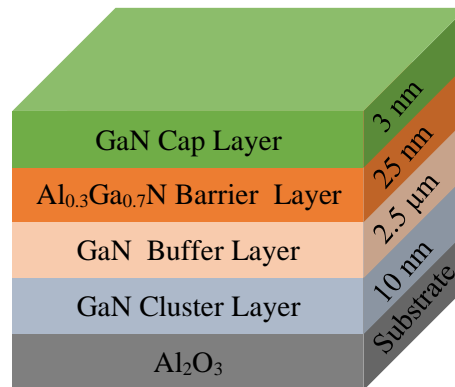


Figure 1. Schematic diagram for AlGaN/GaN HEMT

Semiconductor layers are grown on a c-(0001) oriented sapphire (Al₂O₃) wafer under low pressure in the MOVPE reactor. Before the growth of these semiconductor layers, the sapphire wafer is cleaned at 1100 °C in an H₂ atmosphere. First, a 25 nm thick GaN cluster layer is grown at 500 °C. Reactor pressure is kept constant at 50 mbar during the cleaning procedure and growth of the cluster layer. After the growth of the cluster layer at a low temperature, the sample temperature is increased

and the sample is annealed for crystallization. The resistivity of GaN buffer layer and surface roughness are dependent on increasing speed of temperature in two-step growth method, annealing temperature, and thickness of the cluster layer (Ozbay and et al., 2004; Zanato and et al., 2004; Balkan and et al., 2002). Two-step growth method is applied as 2.5 and 5 minutes annealing duration for 1100 °C and 1050 °C temperatures. Later, over annealed cluster layer, a 2.5 μm thick GaN buffer layer, which decreases dislocations, is grown in constant growth conditions. As the last step, at the same conditions, a 25 nm thick $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ barrier layer and 3 nm thick GaN cap layer, which reduce incontinuity of the conduction band and help construct ohmic contact, are grown. All of the epitaxial layers are grown as undoped layers.

3. Results and Discussion

In this study, electrical and magnetic transport properties of $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ HEMT structure, which is grown by using the MOVPE method, are investigated. For this aim, resistivity and Hall effect measurements are made in the 20-350 K temperature range and in the 0-1.5T magnetic field range.

For $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ HEMT structure, resistivity measurements are made by using the Van der Pauw method in 20-350 K temperature and 0-1.5T magnetic field ranges. When there is no magnetic field applied, resistivity versus inverse of temperature plot is given in Figure 2. For $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$ HEMT structure, resistivity dependent on temperature presents metallic behavior. At low temperatures, resistivity is almost constant. Behavior of resistivity at high temperatures is in accordance with the literature (H. M. Milchberg et al., 1988). A decrease in resistivity at low temperatures will be explained in mobility examinations.

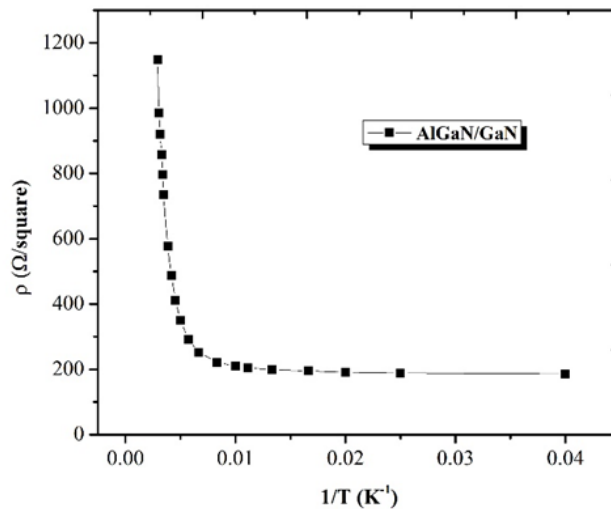


Figure 2. Resistivity vs. temperature graph

Along the temperature range applied to the sample, Hall coefficient presents negative behavior. This situation implies that free carriers are electrons. Hall mobility and Hall carrier concentration dependent on temperature and measured at 0.5 T magnetic field are given in Figure 3. As can be seen in Figure 3, Hall mobility becomes independent of temperature at temperatures lower than 100 K. At temperatures higher than 100 K, Hall mobility decrease in accordance with $T^{-3/2}$ dependency which belongs to optical phonon scattering (Lee and et al., 2001; Feng and et al., 2004; Xing and et al., 2001). For this reason, in this sample, optical phonon scattering is dominant at high temperatures. It can be concluded that Hall carrier density is independent of temperature in general. At high temperatures, impurities are excited in a thermal way and a few carriers contributed to increasing in Hall carrier density.

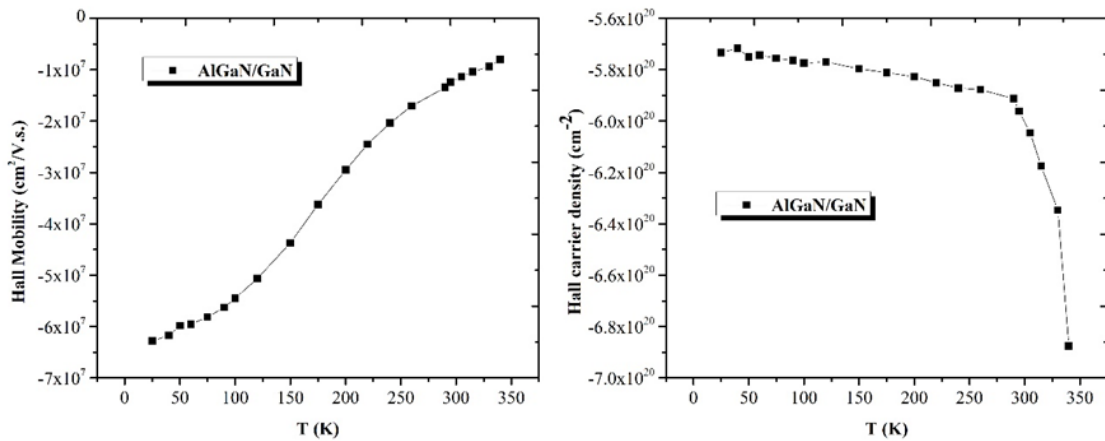


Figure 3. a) Hall mobility vs temperature for AlGaIn/GaN b) Hall carrier density vs temperature for AlGaIn/GaN.

Electron mobility does not decrease at low temperatures and it is independent of temperature, the reason for this may be, electrons are not exposed to impurity scattering. Impurity scattering is the most effective scattering mechanism in 3D electron transport at low temperatures. The sample is not affected by this scattering mechanism, this situation implies transport is not in 3D. Transport comes out at the interface of $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$ structure around a few nanometers well in 2D. Electrons moving in such a small area interacts with randomized impurities only which are near the well. This behavior of Hall mobility and the independency of Hall carrier density from temperature are typical properties of 2D electron gas. For this sample Hall mobility and Hall carrier density in the room are $-1.23 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$, $-6.01 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^2$, respectively. At 20 K, Hall mobility is measured as $-6.18 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ This great difference may be because of three different mechanisms. These three mechanisms are accepted as dominant scattering mechanisms at low temperatures in 2D transport systems (Shen and et al., 2001; Balmer and et al., 2003; Smorchkova and et al., 2000). These are impurity scattering, alloy scattering, and interface roughness scattering.

In addition to the examination of mobility qualitatively, quantitative examination may help gain some important parameters. Matching Hall mobility and Hall carrier density values gained from different scattering mechanisms is called scattering analysis.

In this section, it is assumed that scattering mechanisms limit electron mobility independently of each other. Scattering analysis is made by using, polar optical phonon, acoustic phonon, alloy, impurity, and interface roughness scattering mechanisms. During calculations, the amount of impurity (N_d) is taken as 10^{23} m^{-3} . Lateral values of interface roughness (Δ) are taken as $5.2 \times 10^{-10} \text{ m}$ [124]. Other parameters such as well width (Z_0), deformation potential (Ξ), and correlation length (Λ) are accepted as adjustable parameters.

By using Mattheisen rule approximation, all scattering mechanisms are summed up with software, and limited mobility values are found. In the first step, scattering mechanisms are matched with measured values by using Hall mobility and Hall carrier concentration versus temperature plot given in Figure 3. Matching results are shown in Figure 4.

Interface roughness scattering, alloy scattering, acoustic phonon scattering and impurity scattering are directly related with variation of well width. Optical phonon scattering is indirectly related with well width. Electrons in a wider quantum well interacts with impurities more. For this reason, difference in Hall mobility at low temperatures is not determined by only interface roughness. High carrier density shows itself as high deformation potential in acoustic phonon scattering.

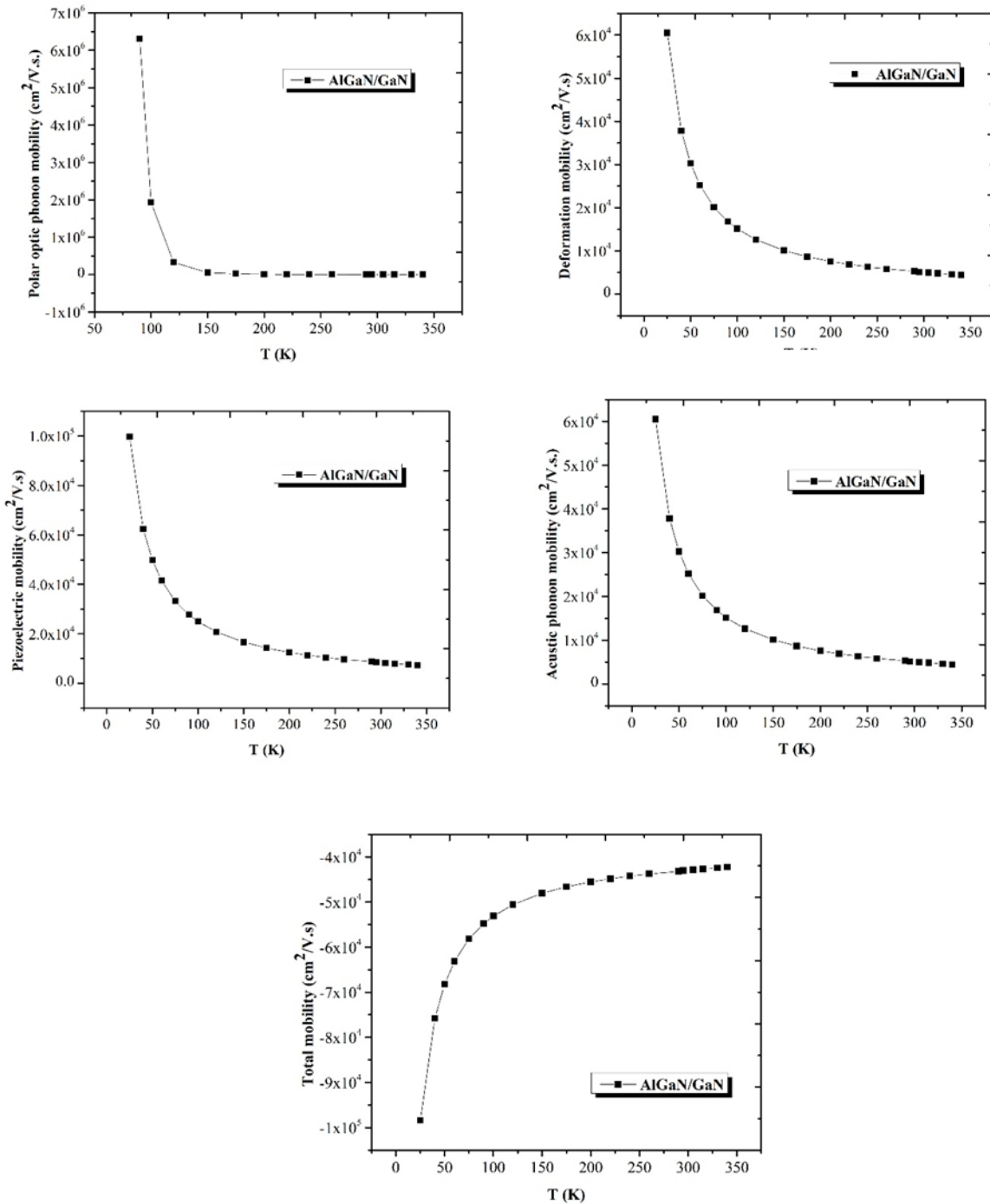


Figure 4. Mobility vs temperature plots for different scattering mechanisms.

As the result of QMSA, individual carrier parameters are calculated. Hall coefficient (R_H), dependent on magnetic field is measured experimentally. Resistivity (ρ), is also measured experimentally. By using these values, Hall mobility and Hall carrier density can be determined and by using these values, transport tensor σ_{xy} can be found. Mobility plots are gained by iterative examination of dependency of transport tensor on magnetic field.

In Figure 5, dependency of transport tensor and their match as the result of QMSA analysis are shown for three different temperatures. As can be seen in Figure 5, matching results are in perfect accordance. Planary transport values are not too high but AlGa_{0.3}N/GaN structure does not obey this finding. At high temperatures, there is only one electron carrier. Carriers with low mobility at high temperatures are 3D impurity carriers excited by thermal way.

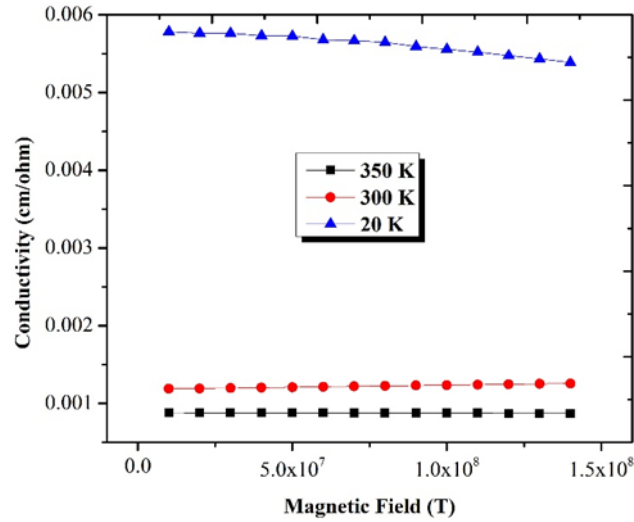


Figure 5. Conductivity vs magnetic field for three different temperatures.

4. Conclusion

In this study, Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN high electron mobility transistor (HEMT) structure is grown on a sapphire (Al₂O₃) substrate by using metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE), and its electron transport and magnetic transport properties are investigated. At high temperatures, polar optic phonon scattering is dominant. At low temperatures, impurity and alloy scatterings are dominant. Interface roughness scattering may be strongly dominant at low temperatures and it is a very important scattering mechanism. In this sample, because there is no AlN interlayer, the obscurity of finding electrons in the AlGa_{0.3}N barrier has a finite value. This situation is stable by dominant alloy scattering. Also, this situation implies that the probability of finding electrons at the interface is high, resulting in effective interface roughness.

Ethics Approval

I approve that all ethic rules are obeyed during this study. *There is no conflict of interest for this study.

Consent to Participate

I consent to participate in this study.

Acknowledgement

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

References

- H. M. Milchberg, R. R. Freeman, S. C. Davey, and R. M. More. (1988). Resistivity of a Simple Metal from Room Temperature to 106 K. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2364
- Bulbul, M. M., Smith, S. R. P., Obradovic, B., Cheng, T. S. And Foxon, C. T., (2000). Raman spectroscopy of optical phonons as a probe of GaN epitaxial layer structural quality. *Eur. Phys. J. B*, 14(3), 423-429.
- Erol, M., (2000). Temperature dependence of transport characteristics of wurtzite GaN epilayers. *Czech. J. Phys.*, 50(5), 665-670.
- Bulutay, C., Ridley, B. K. And Zakhleniuk, N. A., (2000). Comparative analysis of zinc-blende and wurtzite GaN for full-band polar optical phonon scattering and negative differential conductivity. *Appl. Phys. Lett.*, 77(17), 2707-2709.
- Bulutay, C., Ridley, B. K. And Zakhleniuk, N. A., (2000). Full-band polar optical phonon scattering analysis and negative differential conductivity in wurtzite GaN. *Phys. Rev. B*, 62(23), 15754-15763.
- Gokden, S., (2007). The analysis of scattering mechanisms in GaN by relaxation time approximation and the comparison by the transport to quantum scattering time ratios. *Eur. Phys. J. -Appl. Phys.*, 38(2), 141-145.
- Yu, H., Ozturk, M. K., Ozcelik, S. And Ozbay, E., (2006). A study of semi-insulating GaN grown on AlN buffer/sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 293(2), 273-277.
- Ozbay, E., Biyikli, N., Kimukin, I., Kartaloglu, T., Tut, T. And Aytur, O., (2004). High-performance solar-blind photodetectors based on Al_xGa_{1-x}N heterostructures. *IEEE J. Selected Topics Quant. Electron.*, 10(4), 742-751.
- Zanato, D., Gokden, S., Balkan, N., Ridley, B. K. And Schaff, W. J., (2004). The effect of interface-roughness and dislocation scattering on low temperature mobility of 2D electron gas in GaN/AlGa_N. *Semicond. Sci. Technol.*, 19(3), 427-432.
- Balkan, N., Arikan, M. C., Gokden, S., Tilak, V., Schaff, B. And Shealy, R. J., (2002). Energy and momentum relaxation of hot electrons in GaN/AlGa_N. *J. Phys – Condens. Matter*, 14(13), 3457-3468.
- Lee, S. Y., Cetiner, B. A., Torpi, H., Cai, S. J., Li, J., Alt, K., Chen, Y. L., Wen, C. P., Wang, K. L. And Itoh, T., (2001). An X-band GaN HEMT power amplifier design using an artificial neural network modeling technique. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 48(3), 495-501.
- Feng, Z. H., Zhou, Y. G., Cai, S. J. And Lau, K. M., (2004). Enhanced thermal stability of the two-dimensional electron gas in GaN/AlGa_N/GaN heterostructures by Si₃N₄ surface-passivation-induced strain solidification. *Appl. Phys. Lett.*, 85(22), 5248-5250.
- Xing, H., Keller, S., Wu, Y. –F., McCarthy, L., Smorchkova, I. P., Buttari, D., Coffie, R., Green, D. S., Parish, G., Heikman, S., Shen, L., Zhang, N., Xu, J. J., Keller, B. P., DenBaars, S. P. And Mishra, U. K., (2001). Gallium nitride based transistors. *J. Phys. -Condens. Matter*, 13(32), 7139-7158.
- Shen, L., Heikman, S., Moran, B., Coffie, R., Zhang, N. –Q., Buttari, D., Smorchkova, I. P., Keller, S., DenBaars, S. P. And Mishra, U. K., (2001). AlGa_N/AlN/GaN high-power microwave HEMT. *IEEE Electr. Device Lett.*, 22(10), 457-459.

- Balmer, R. S., Hilton, K. P., Nash, K. J., Uren, M. J., Wallis, D. J., Wells, A., Missous, M. And Martin, T., (2003). AlGaN/GaN microwave HFET including a thin AlN carrier exclusion layer. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 0(7): 2331-2334.
- Smorchkova, I. P., Keller, S., Heikman, S., Elsass, C. R., Heying, B., Fini, P., Speck, J. S. And Mishra, U. K., (2000). Two-dimensional electron-gas AlN/GaN heterostructures with extremely thin AlN barriers. *Appl. Phys. Lett.*, 77(24), 3998-4000.

Hava Kalitesi Parametreleri (PM₁₀ ve SO₂) Kullanılarak Hava Kirliliği Riskli Bölgelerin Zamana Bağlı Konumsal Analizi: Kocaeli İli Örneği

Tuğba MEMİŞOĞLU BAYKAL¹ 

Öz

Bu çalışmada, Kocaeli İl'inin hava kalitesi parametrelerinin CBS tabanlı konumsal-zamansal sıcak nokta kümeleme analizleri gerçekleştirilerek hava kirliliği açısından riskli bölgeler tespit edilmiştir. Bu bağlamda, Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın Ulusal Hava Kalite İzleme Ağım'dan Kocaeli iline ait 2021-2022 yılları arasında kaydedilen *Partikül madde (PM₁₀)* ve *Kükürt dioksit (SO₂)* hava kalitesi parametreleri aylık ortalama değerler şeklinde temin edilerek düzenlenmiştir, konumla ilişkilendirilmiştir. Çalışmada, öncelikle kullanılan verilerin mekânsal otokorelasyon analizleri yürütülerek kümeleme eğilimi gösterip göstermediği tespit edilmiştir ve analizler için gerekli mesafe değerleri belirlenmiştir. Ardından, klasik sıcak nokta kümeleme analizlerinden sıcak nokta analizi (*Getis Ord Gi**) ve analizlerde zamanı da esas alan gelişen sıcak nokta analizi (*Emerging Hot Spot Analizi*) yürütülmüştür. Sonuçlar, gelişen sıcak nokta analizlerinin, klasik sıcak nokta kümeleme analizlerine göre daha kolay ve hızlı bir analiz sağladığını, ayrıca herhangi bir zaman aralığına dayalı analizleri tek bir seferde değerlendirebilmenin kolay yönünü ve farklı konumlarda daha çok hava kirliliği sıcak noktalarının tespit edildiğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Hava kalitesi, PM₁₀, SO₂, CBS, Sıcak nokta analizi, Gelişen sıcak nokta analizi

Spatiotemporal Analysis of Air Pollution Risk Areas Using Air Quality Parameters (PM₁₀ and SO₂): The Case of Kocaeli Province

Abstract

Air pollution is a significant environmental problem that causes adverse effects on all people and living things. Therefore, it is necessary to prevent or control it. Geographical Information System (GIS) based hot spot clustering analyses play an active role in taking necessary precautions by enabling the detection of risky areas where air pollution occurs. In this study, GIS-based spatial-temporal hot spot clustering analyses of the air quality parameters of Kocaeli Province were carried out to identify risky areas in terms of air pollution. In this context, PM₁₀ and SO₂ air quality parameters recorded between 2021-2022 for Kocaeli province from the National Air Quality Monitoring Network of the Ministry of Environment, Urbanization, and Climate Change were obtained as monthly average values and linked to the location. First, spatial autocorrelation analyses of the data used in the study were carried out. Whether they showed a clustering tendency or the necessary distance values for the analyses were determined. Then, hot spot analysis (*Getis Ord Gi**), one of the classical point clustering analyses, and evolving hot spot analysis (*Emerging Hot Spot Analysis*) based on time in the analyses were carried out. The results revealed that emerging hot spot analyses provide an easier and faster analysis than classical hot spot analyses, and also it is easy to evaluate analyses based on any time interval in one go, and more air pollution hotspots are detected in different locations.

Keywords: Air quality, PM₁₀, SO₂, GIS, Hot Spot Analysis, Emerging Hot Spot Analysis

¹Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Tapu Kadastro Yüksekokulu, Tapu Kadastro, Ankara, Türkiye, tugba.memisoglubaykal@hbv.edu.tr; tugbamemisoglu@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0003-3548-6795>

1. Giriş

Zaman içinde havadaki yabancı maddelerin artışıyla birlikte canlı yaşamının devam ettirilmesi için önemli bir ihtiyaç halinde olan hava, hava kirliliği halini almakta ve bu durumu ile canlı sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (URL-1). Hava kirliliği, bu haliyle geçmişten günümüze önemli sorun teşkil etmekte ve çevresel problemlerin başında gelmektedir.

Dünya Hava Kirliliği Raporu 2021'e göre, dünya genelinde hava kirliliğinin ciddi seviyelere ulaştığı görülürken, Türkiye'de de bu durumun benzer olduğu ve hava kirliliği açısından dünya sıralamasında 46. sırada yer aldığı tespit edilmektedir. Kısacası, ülkemizde hava kirliliğinin canlılar üzerinde önemli derecede tehlike arz ettiği görülmektedir (World Air Quality Report, 2021). Ayrıca bu raporda, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlediği hava kirliliği eşik değerlerinin dünya genelindeki şehirlerin %97'sinde aşıldığı ve bu durumun bir önceki yıla göre daha kötü hal aldığı görülmektedir (WHO, 2021). Dolayısıyla, hava kirliliği probleminin önlenmesi, azaltılması veya kontrol altına alınması önemli ölçüde ihtiyaç haline gelmektedir. Bu bağlamda, Coğrafi Bilgi Sistemlerine (CBS) dayalı analizler, geçmişten günümüze hava kirliliğinin boyutu ve riskini de ortaya koyarak gerekli önlemlerin alınmasına olanak tanıyan önemli araç niteliğindedir. CBS, diğer birçok alanda olduğu gibi hava kirliliği çalışmalarında da ele alınarak, azaltım veya önlem çalışmalarına olanak sağlar.

Literatür incelendiğinde, hava kirliliği parametrelerinin pilot bölge nezdinde değerlendirildiği ve analiz edildiği CBS tabanlı birçok çalışmanın mevcut olduğu görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları istatistiksel analizleri ve değerlendirmeleri içerirken, bazıları ise CBS'ye dayalı konumsal enterpolasyon analizlerini (kriging enterpolasyon yöntemi, ters mesafe ağırlıklı enterpolasyon yöntemi, spline yöntemi gibi) içermektedir. Bu çalışmaların yanında literatür incelendiğinde, bazı çalışmalarda CBS'ye dayalı konumsal sıcak nokta kümeleme analizler yöntem olarak kullanılırken, bazı çalışmalarda ise son dönemlerde makine öğrenmesi yöntemlerine (random forest, yapay sinir ağları gibi) dayalı hava kirliliği analizleri kullanılmakta böylece hava kirliliğinin riskli olduğu bölgeleri tespit edilmeye çalışılmaktadır. Tayanç, (2000) İstanbul pilot bölgesinde kış sezonu SO₂ oranlarının konumsal dağılımını incelemiştir. Bu çalışmada, İstanbul'da bulunan 16 adet hava kirliliği izleme istasyonundan elde edilen veriler yardımıyla iki ayrı kış sezonuna ait SO₂ kirlilik haritası oluşturmuştur ve doğalgaz kullanımının artışına bağlı olarak SO₂'nin azaldığı alanların tespiti yapılmaya çalışılmıştır. Bozyazı Daylan ve İncecik (2002) İstanbul pilot bölgesinde 1992-2000 yılları arasında kaydedilen ortalama SO₂ hava kalitesi parametresini kullanarak CBS tabanlı analizler gerçekleştirerek İstanbul'da ısınma mevsimlerinde ortalama SO₂ değerleri ile arazi kullanım ve nüfus arasındaki ilişkiyi araştırmıştır. Haritalar ile büyük yerleşim ve iş merkezlerini kapsayan bölgelerde yüksek SO₂ konsantrasyon seviyelerinin gösterimi sağlanmıştır. Çınar, (2003) Eskişehir pilot

bölgesinde yanmadan kaynaklanan kirlenici bileşenlere (PM, SO₂, CO, VOC, NO_x) ait emisyon faktörleri ile birlikte değerlendirilerek, ilgili noktasal, çizgisel ve alan kaynaklar için kütleli emisyon hızı değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada, hesaplanan emisyonların çalışma alanındaki dağılımını görsel olarak değerlendirmek üzere, CBS kullanılarak emisyon haritaları oluşturulmasına dair yüksek lisans tezi yürütülmüştür. Briggs, (2005) geleneksel konuma dayalı yöntemlerin değerlendirilmesinin yanında zaman-aktivite modellerinin modellenmesi dâhil olmak üzere enterpolasyon yöntemlerinin ve dinamik modelleme tekniklerinin kullanımını incelemiştir. Bunun yanında, çalışmada hava kirliliği epidemiyolojisi için farklı yaklaşımların bazı çıkarımları tartışılmıştır ve çevresel epidemiyolojinin ihtiyaçlarını karşılamak için hangi maruz kalma ölçümlerinin kullanılması gerektiği ve hangi düzeyde mekânsal ve zamansal doğruluğun gerekli olduğu soruları irdelenmiştir. Zou ve ark., (2011) bölgesel ortam hava kalitesini nispeten ince bir coğrafi ölçekte (1 km × 1 km) karakterize etmek için 1996-2002 yılları arasında kaydedilen SO₂ verileri kullanılarak hava dağılımı modellenmesi ve CBS tabanlı mekânsal analiz yöntemlerinin bir arada değerlendirildiği çalışma gerçekleştirilmiştir ve istatistiksel olarak çıktılar tartışılmıştır. Kopar ve Zengin, (2009) Erzurum pilot bölgesinde coğrafi faktörlere bağlı olarak hava kalitesinin zamansal ve mekânsal değişiminin irdelenmesi üzerine çalışma yürütmüştür. Çalışmada, 1990-2008 yılları arasındaki SO₂ ve PM₁₀ değerleri kullanılarak CBS'ye dayalı analizler yürütülmüştür ve sonuçlar mekânsal analiz haritalarıyla sunulmuştur. Akyürek ve ark., (2013) Kocaeli pilot bölgesinde SO₂ ve PM₁₀ hava kirliliği parametrelerini kullanarak CBS ile konumsal analiz gerçekleştirmiştir. Çalışmada, ters mesafe ağırlık yöntemi, ordinary kriging yöntemi ve spline yöntemlerine göre mekânsal kirlilik dağılım haritaları oluşturulmaya çalışılmış ve istatistiksel değerlendirmeler yapılmıştır. Zeydan ve ark., (2014) Zonguldak pilot bölgesinde hava kalitesi modellenmesinin CBS'ye dayalı nasıl yürütüleceğinin cevabını aramıştır. Çalışmada, CBS'ye dayalı çizgisel ve alansal altlık haritaları üretilmiştir ve bu altlık haritaları, hava kalitesi modelleme yazılımlarının ihtiyaç duyduğu shapefile formatına dönüştürülmüştür. Alan hesaplamaları gibi basit sorgulamalar gerçekleştirilerek yüzey meteorolojik parametrelerinin ağırlıklı ortalama değerleri hesaplanmıştır. Modelleme çalışmasının sonunda, maksimum konsantrasyonların olduğu noktalar analiz edilmiştir ve bu noktaların Zonguldak Hava Kalitesi İzleme İstasyonu'na olan mesafeleri ölçülerek PM₁₀ açısından en kirli bölgeler belirlenmiştir. Cuci ve ark., (2005) Gaziantep pilot bölgesinde trafikten kaynaklı hava kirliliğinin tespitine yönelik çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmada, trafik kaynaklı emisyon miktarları belirlenerek, Gaziantep iline ait grid tabanlı hava kirliliği haritaları üretilmiştir. Ayrıca, örnekleme metodu kullanılarak NO_x emisyonları tespit edilmeye çalışılmıştır. Yang ve Christakos, (2015) Çin pilot bölgesinde PM_{2.5} konsantrasyonlarının uzay-zaman değişkenliğini değerlendirmek ve Çin'in Shandong eyaletindeki dağılımlarını tahmin etmek için Bayes maksimum entropi (BME) yöntemini kullanmıştır. Çalışmada, 2014 yılında hava kalitesi izleme alanlarında elde edilen günlük PM_{2.5} konsantrasyonları kullanılmıştır. Üretilen uzay-zaman

PM_{2.5} dağılımlarına dayanarak, ana dağıtım özelliklerini ortaya çıkarmak için üç tür sorgulama analizi gerçekleştirilmiştir. Demirarslan ve Akıncı, (2016) Doğu Karadeniz Bölgesinde CBS'ye dayalı SO₂ dağılımlarının analizini gerçekleştirmiştir. Çalışmada, 2011-2016 yılları arasında kaydedilen SO₂ hava kalitesi verileri ters mesafe ağırlıklı enterpolasyon yöntemiyle (Inverse Distance Weighted, IDW) analiz edilmiş ve Karadeniz Bölgesi'nin mevsimsel SO₂ dağılım haritaları üretilmiştir. Dağılım haritalarının yorumlanmasında ise bölgeye ait rüzgârgülleri oluşturulmuştur. Demirarslan ve Akıncı, (2018) Marmara bölgesinde CBS'ye dayalı kış sezonunda hava kalitesinin analizine ait bir çalışma yürütmüştür. Çalışmada, ters mesafe ağırlıklı enterpolasyon yöntemi kullanılarak Marmara Bölgesinin kış sezonu PM₁₀ ve SO₂ dağılım haritaları üretilmiştir. Ayrıca üretilen haritaların yorumlanabilmesi için bölgeye ait rüzgârgülleri oluşturulmuştur. Toros ve ark., (2018) Ankara pilot bölgesinde hava kirliliğinin mekânsal dağılımının modellenmesine dair analizler gerçekleştirmiştir. Çalışmada, 2010-2016 yılları arasındaki saatlik ortalama kirletici değerlerine ters mesafe ağırlıklı enterpolasyon yöntemi ve kriging enterpolasyon yöntemleri uygulanmış ve mekânsal dağılımın modellenmesi noktasında enterpolasyon haritaları üretilmiştir. Colak ve ark., (2018) Ege bölgesinde CBS'ye dayalı hava kirliliği parametreleri kullanılarak konumsal analiz gerçekleştirmiştir. Çalışmada, bölgeye ait temin edilen PM₁₀ ve SO₂ değerlerine ters mesafe ağırlıklı enterpolasyon yöntemi uygulanmış ve bölgenin hava kirliliğinin değişim halinde olduğu yerler tespit edilmiştir. Kalıpçı ve Başer, (2019) Türkiye pilot bölgesinde CBS'ye dayalı hava kirliliğinin değerlendirilmesine yönelik çalışma yürütmüştür. Çalışmada, hava kirliliğinin muhtemel sebeplerine göre kriging enterpolasyon yöntemi ile analizler gerçekleştirilerek ayrı ayrı değerlendirme yapılmış ve haritalarla gösterim sağlanmıştır. Ayrıca hava kalitesi parametrelerinden SO₂ ve PM₁₀'a göre de değerlendirmeler yapılarak haritalar üzerinde gösterim sağlanmıştır. Prasetia ve ark., (2021) Banjarmasin Şehri, Kuin Utara ve Kuin Selatan yollarındaki trafik aktivitesinden kaynaklanan PM₁₀ ve SO₂ konsantrasyonu ve dağılımı bu çalışmada gözlemlemiştir. Çalışmada, CBS mekânsal modeller kullanılarak trafik aktivitesinden PM₁₀ ve SO₂ konsantrasyonunun dağılım modeli gerçekleştirilmiştir. Bozdağ ve ark., (2020) Ankara pilot bölgesinde yer alan 7 istasyondan elde edilen PM₁₀ konsantrasyonlarını makine öğrenme algoritmaları (LASSO, SVR, RF, kNN, xGBoost, ANN) ile eğitmiştir. Çalışmada, Ankara'da 6 istasyonun 2009–2017 yıllarına ait PM₁₀ konsantrasyonları girdi olarak verilmiş, 2018 yılı yedinci istasyonun PM₁₀ konsantrasyonları tahmin edilmiştir. Son olarak model geliştirme aşaması her istasyon için tekrarlanmış ve algoritmaların ürettiği sonuçlar gerçek sonuçlarla karşılaştırılarak algoritmaların performans ve hata oranları belirlenmiştir. Uğurlu, (2021) Konya pilot bölgesinde hava kirliliğine neden olan SO₂, PM₁₀, CO, NO₂ ve O₃ kirleticileri için mekânsal analizi yüksek lisans teziyle ortaya koymuştur. Çalışmada, 2019-2020 yılları arasında kaydedilen verilere ters mesafe ağırlıklı enterpolasyon yöntemi uygulanarak hava kirliliği tematik haritaları üretilmiş, elde edilen sonuçlar Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanan Hava

Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği sınır değerleri temel alınarak harita ve grafiklerle incelenmiştir. Solak, (2021) Afyonkarahisar pilot bölgesinde hava kirliliğinin mekânsal bağımlılığını CBS'ye dayalı olarak yüksek lisans teziyle araştırmıştır. Çalışmada, hava kirletici parametrelerinden SO₂ ve NO₂ değerleri kullanılarak tampon bölgeleri oluşturulmuştur. Oluşturulan tampon bölgelerinde hava kirliliği etkisinin irdelenmesi için regresyon analizleri gerçekleştirilerek kirletici parametreler ile çevresel faktörler arasındaki ilişkisi açıklanmaya çalışılmıştır. Son olarak mekânsal otokorelasyon testleri ile kümelenmeler araştırılmış ve ters mesafe ağırlık yöntemi ile kirlilik dağılım haritaları üretilmiştir. Vural, (2021) Güneydoğu Anadolu bölgesindeki illerde CBS'ye dayalı hava kalitesi mekânsal değişim analizi gerçekleştirmiştir. Çalışmada, 2007-2019 yılları arasındaki SO₂ ve PM₁₀ hava kalitesi verilerinin mekânsal değişimini tespit etmek için CBS'ye dayalı ters mesafe ağırlıklı yöntem kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir ve çıktılar enterpolasyon haritaları şeklinde sunulmuştur. Yuan ve ark., (2021) Çin pilot bölgesinde 2007'den 2018'e kadar 270 Çin şehrinin çok kaynaklı doğa ve beşeri bilimler verilerine dayanarak, SO₂ emisyonlarının uzay-zamansal evrim özellikleri, sıcak nokta analizi, çekirdek yoğunluğu ve standart sapma elips modelleri olan Moran's I istatistiği kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. Tella ve Balogun, (2021) Malezya pilot bölgesinde PM₁₀'un diğer bölgelere dağılımını tahmin etmek ve değerlendirmek için sıradan kriging (OK), evrensel kriging (UK) ve ters mesafe ağırlıklandırması gibi mekânsal enterpolasyon modelleri ve jeostatistik analizleri kullanmıştır. Gökçek ve ark., (2022) Kayseri pilot bölgesinde PM₁₀ parametresinin makine öğrenmesi algoritmaları ile mekânsal analizini yürütmüştür. Çalışmada, 2010-2018 yılları arasında ölçülen PM₁₀ konsantrasyonu verileri makine öğrenmesi algoritmaları (kNN, DVR, RF, ANN, Lineer Regresyon) ile eğitilmiştir. Kayseri'deki 3 istasyonun 2010-2018 yılları arasındaki PM₁₀ konsantrasyon değerleri girdi olarak verilmiş ve 2019 yılına ait PM₁₀ konsantrasyon değerleri tahmin edilmiştir. Ahmadi ve ark., (2022) ArcGIS Pro 2.7'de uzay-zaman küpünün 3 boyutlu görselleştirmesi sayesinde Urmiye Gölü'nün kuruması ve Tebriz'deki PM₁₀ konsantrasyonun buna olan etkisini araştırarak birbirleri arasındaki ilişkileri tartışılmıştır. Çalışmada, göle ait uydu görüntüleri ve PM₁₀ değerleri elde edilmiş, 2004-2019 yılları arasında gölün her mevsimindeki PM₁₀ değeri için bir uzay-zaman küpü oluşturulmuştur. Son olarak oluşturulan bu küplerin zaman serisi analizi, gelişen sıcak nokta analizi ve üç boyutlu (3D) görselleştirmesi yapılarak sunulmuştur.

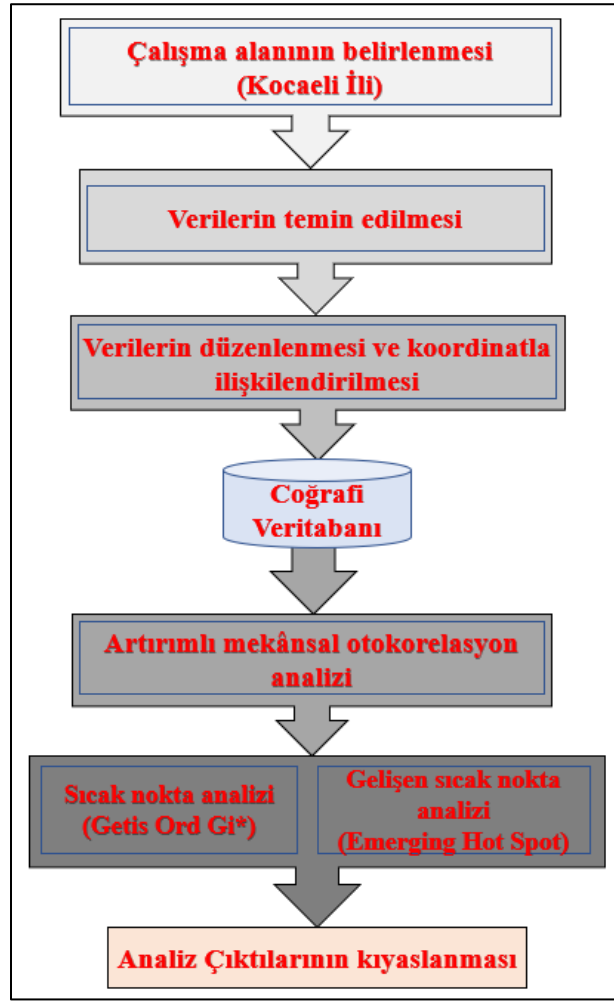
Bu çalışmada ise, literatürden farklı olarak konum-zaman ilişkisini dikkate alan son yıllarda birçok alanda kullanılmaya başlanan gelişen sıcak nokta kümeleme analizine dayalı bir çalışma yürütülmeye çalışılmıştır. Özellikle bu alanda ülkemizde bu denli bir çalışmanın olmayışı, uluslararası çalışmalarda ise sınırlı sayıda yer alması çalışmanın ele alınmasındaki önemli çıkış noktalarından birisidir. Ayrıca, hava kirliliğinin riskli alanlarının tespitinde kullanılan verilerin mekânsal otokorelasyona dayandırılarak kümeleme eğiliminde olup olmadığının tespit edilmesi, çıktılarının sıcak nokta kümeleme analizlerinde kullanılması gibi istatistiksel yaklaşımların literatürde

sınırlı oluşu da çalışmanın özgün olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu çalışmada, birçok alanda kullanılan sıcak nokta kümeleme analizi ve bu yöntem zaman faktörünün de eklenerek son yıllarda ortaya çıkarılan gelişen sıcak nokta kümeleme analizinin bir arada değerlendirilmesi ve kıyaslanması yapılmıştır. Hava kirliliği riskli bölgelerinin tespitinde her iki yöntemin kıyaslanması ve farklılıklarının irdelenmesi ile bu alana yeni bir bakış açısıyla katkı sağlanabileceği düşünülmektedir ve bu durum çalışmanın çıkış noktalarından bir diğeridir.

Dolayısıyla bu çalışmada, Kocaeli İl'inin hava kalitesi parametrelerinin CBS tabanlı konumsal-zamansal sıcak nokta kümeleme analizleri gerçekleştirilerek hava kirliliği açısından riskli bölgeler tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda, Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın Ulusal Hava Kalite İzleme Ağı'ndan Kocaeli iline ait 2021-2022 yılları arasında kaydedilen PM₁₀ ve SO₂ hava kalitesi parametrelerinin aylık ortalama değerleri kullanılarak kümeleme analizleri gerçekleştirmeye çalışılmıştır. Çalışmada, öncelikle kullanılan verilerin mekânsal otokorelasyon analizleri yürütülerek kümeleme eğilimi gösterip göstermediği tespit edilmiştir ve analizler için gerekli mesafe değerleri tespit edilmiştir. Ardından, klasik nokta kümeleme analizlerinden *Getis Ord Gi** ve analizlerde zamanı da esas alan gelişen sıcak nokta kümeleme analizi *Emerging Hot Spot Analizi* yürütülmüştür. Elde edilen çıktılar değerlendirilerek ve birbirleriyle kıyaslanarak hava kirliliğinin riskli olduğu noktalar için önermeler getirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

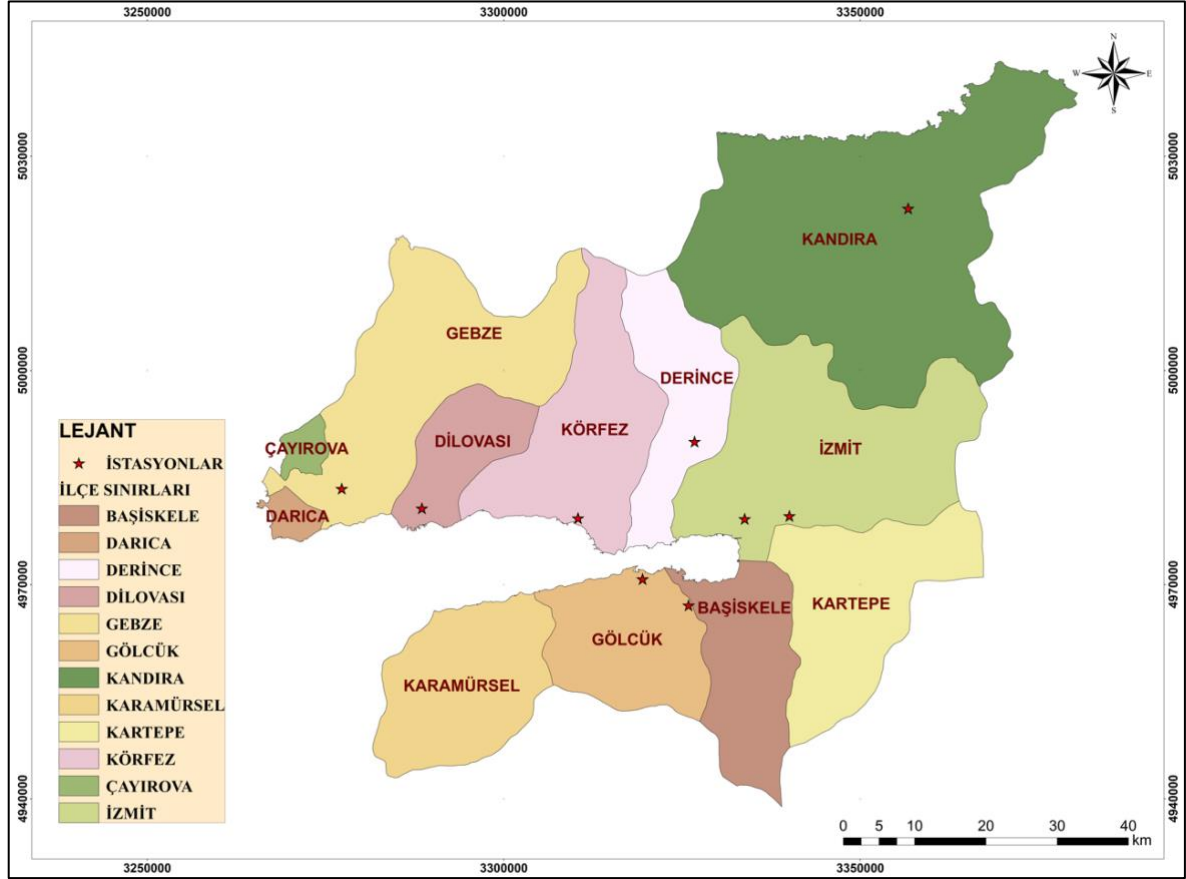
Bu çalışmada, Kocaeli ilindeki PM₁₀ ve SO₂ hava kalitesi parametreleri kullanılarak hava kirliliğinin riskli olduğu bölgelerin CBS tabanlı konumsal-zamansal sıcak nokta kümeleme analizleriyle tespiti gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın iş-akış şeması Şekil 1'de ele alınmıştır.



Şekil 1. Çalışmanın iş-akış şeması

2.1. Çalışma alanı

Çalışma, Türkiye'nin Kocaeli ilinde gerçekleştirilmiştir. Kocaeli ili, Marmara Bölgesi'nin Çatalca–Kocaeli Bölümü'nde, 29° 22'-30° 21' doğu boylamı, 40° 31'-41° 13' kuzey enlemi arasında yer alır. Doğu ve güneydoğusunda Sakarya, güneyinde Bursa illeri, batısında Yalova ili, İzmit Körfezi, Marmara Denizi ve İstanbul ili, kuzeyde de Karadeniz'le çevrilidir. Kocaeli, Türkiye'nin en kalabalık onuncu şehridir. Bulunduğu konum itibarıyla ülkenin en büyük sanayi ve ticaret merkezlerinden birisidir. TÜİK 2022 yılı nüfus sayımlarına göre nüfusu 2033441 yüzölçümü ise 3397 km²'dir (URL-2). Marmara Bölgesinde sanayi, ticaret, turizm ve tarım oldukça gelişmiştir. İstanbul, Bursa, Kocaeli şehirleri bölgenin en gelişmiş sanayi illeri konumundadır. Dolayısıyla sanayiden kaynaklı hava kirliliği bu illerde oldukça yoğun gözükmektedir. Bu çalışmada Kocaeli ilinin seçilmesinin başlıca sebebi; bu ilin sanayinin gelişmişlik düzeyin açısından Türkiye sıralamasında ilk üçte yer alması, dolayısıyla da bu ilde hava kirliliğinin risk teşkil edeceği noktaların zamansal olarak nasıl değişim göstereceğinin tespit edilmesi ve bu noktalara dikkat çekilmesidir. Çalışmadaki analizlerin yürütüldüğü alan ve bu alanda dikkate alınan hava kalitesi izleme istasyonları Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Hava kalitesi izleme istasyonlarının analizleri gerçekleştirilen ilçeler bazında harita üzerinde gösterimi

2.2 Verilerin temini ve Coğrafi Veritabanı Tasarımı (CVT)

Çalışmada, kullanılan PM₁₀ ve SO₂ hava kalitesi verileri, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın Ulusal Hava Kalite İzleme Ağın'a ait internet sitesinden 2021-2022 yılları arasındaki (01 Ocak 2021- 01 Ocak 2022) günlük verileri içerecek şekilde Microsoft Excel formatlı olarak temin edilmiştir. Elde edilen veriler, analizlerin aylık yapılması planlandığından ortalama değerleri tespit edilerek ortalama aylık değerler şeklinde düzenlenmiştir. Daha sonra düzenlenmiş veriler ArcGIS 10.8 programında kullanılmak üzere konumla ilişkili hale getirilmiştir ve verinin projeksiyon sistemi WGS_1984_Web_Mercator_Auxiliary_Sphere olarak tanımlanmıştır. Düzenlenmiş veriler akabinde konumsal-zamansal sıcak nokta kümeleme analizlerinde kullanılmak üzere coğrafi veritabanına eklenmiştir (Şekil 3). Analizlerde kullanılan konumsal veriler ve bu verilere ait bilgiler ise Tablo 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Ölçüm istasyonları ve verileri

Tablo 1. Analizlerde kullanılan istasyon verilerine ait konumla ilişkili hava kirliliği bilgileri

FID	Date	İSTASYON MEVKİİ	PM10	SO2	X	Y
0	1.01.2021	Kocaeli merkez	44,67	14,46	29,88	40,84
1	1.02.2021		47,74	6,69	29,88	40,84
2	1.03.2021		38,30	17,87	29,88	40,84
3	1.04.2021		42,58	16,89	29,88	40,84
4	1.05.2021		37,77	1,54	29,88	40,84
5	1.06.2021		37,68	11,28	29,88	40,84
6	1.07.2021		40,25	7,57	29,88	40,84
7	1.08.2021		38,91	3,80	29,88	40,84
8	1.09.2021		37,24	8,79	29,88	40,84
9	1.10.2021		39,74	15,68	29,88	40,84
10	1.11.2021		63,62	17,65	29,88	40,84
11	1.12.2021	41,82	4,89	29,88	40,84	
12	1.012.022	Kocaeli merkez	39,85	8,38	29,88	40,84
13	1.022.022		52,45	16,04	29,88	40,84
14	1.032.022		51,08	4,12	29,88	40,84
15	1.042.022		55,93	4,11	29,88	40,84
16	1.052.022		40,10	3,12	29,88	40,84
17	1.062.022		34,81	4,00	29,88	40,84
18	1.072.022		29,90	3,50	29,88	40,84
19	1.082.022		39,89	2,64	29,88	40,84
20	1.092.022		39,69	1,94	29,88	40,84
21	1.102.022		39,22	2,30	29,88	40,84
22	1.112.022		55,72	2,92	29,88	40,84
23	1.122.022	64,02	2,61	29,88	40,84	
24	1.01.2021	Kocaeli Alikahya	46,62	4,81	30,00	40,78
25	1.02.2021		56,02	7,04	30,00	40,78
26	1.03.2021		44,32	10,42	30,00	40,78
27	1.04.2021		44,32	12,06	30,00	40,78
28	1.05.2021		43,74	8,26	30,00	40,78
29	1.06.2021		35,19	8,89	30,00	40,78
30	1.07.2021		34,30	2,58	30,00	40,78
31	1.08.2021		32,49	3,54	30,00	40,78
32	1.09.2021		28,21	3,03	30,00	40,78
33	1.10.2021		36,63	4,20	30,00	40,78
34	1.11.2021		60,95	18,43	30,00	40,78
35	1.12.2021	37,55	37,59	30,00	40,78	
36	1.012.022	Kocaeli Alikahya	46,64	11,10	30,00	40,78
37	1.022.022		51,89	13,39	30,00	40,78
38	1.032.022		43,83	10,34	30,00	40,78
39	1.042.022		57,56	14,96	30,00	40,78
40	1.052.022		36,36	9,31	30,00	40,78
41	1.062.022		27,68	9,28	30,00	40,78
42	1.072.022		26,99	8,73	30,00	40,78
43	1.082.022		31,59	9,64	30,00	40,78
44	1.092.022		32,86	12,12	30,00	40,78
45	1.102.022		40,48	9,35	30,00	40,78
46	1.112.022		56,47	12,49	30,00	40,78
47	1.122.022	54,77	15,81	30,00	40,78	

48	1.01.2021	Kocaeli Dilovası	68,58	36,36	29,54	40,79
49	1.02.2021		79,12	42,45	29,54	40,79
50	1.03.2021		72,53	35,45	29,54	40,79
51	1.04.2021		66,23	24,92	29,54	40,79
52	1.05.2021		40,99	26,57	29,54	40,79
53	1.06.2021		35,99	18,09	29,54	40,79
54	1.07.2021		33,19	8,73	29,54	40,79
55	1.08.2021		36,50	16,29	29,54	40,79
56	1.09.2021		30,30	11,09	29,54	40,79
57	1.10.2021		34,47	13,18	29,54	40,79
58	1.11.2021		67,32	30,12	29,54	40,79
59	1.12.2021		42,66	25,00	29,54	40,79
60	1.01.2022	Kocaeli Dilovası	58,81	28,58	29,54	40,79
61	1.02.2022		68,92	53,22	29,54	40,79
62	1.03.2022		64,57	25,01	29,54	40,79
63	1.04.2022		58,85	43,95	29,54	40,79
64	1.05.2022		32,59	20,65	29,54	40,79
65	1.06.2022		24,07	6,06	29,54	40,79
66	1.07.2022		22,42	4,10	29,54	40,79
67	1.08.2022		28,42	3,35	29,54	40,79
68	1.09.2022		34,22	8,54	29,54	40,79
69	1.10.2022		28,94	10,26	29,54	40,79
70	1.11.2022		44,58	16,80	29,54	40,79
71	1.12.2022		67,63	24,95	29,54	40,79
72	1.01.2021	Kocaeli Gebze	51,00	13,51	29,44	40,80
73	1.02.2021		57,37	12,63	29,44	40,80
74	1.03.2021		54,69	13,86	29,44	40,80
75	1.04.2021		51,05	13,73	29,44	40,80
76	1.05.2021		58,75	11,06	29,44	40,80
77	1.06.2021		56,78	170,45	29,44	40,80
78	1.07.2021		48,35	6,97	29,44	40,80
79	1.08.2021		50,37	6,67	29,44	40,80
80	1.09.2021		21,66	7,02	29,44	40,80
81	1.10.2021		51,00	6,53	29,44	40,80
82	1.11.2021		88,12	11,28	29,44	40,80
83	1.12.2021		51,11	10,28	29,44	40,80
84	1.01.2022	Kocaeli Gebze	52,63	12,14	29,44	40,80
85	1.02.2022		72,14	20,66	29,44	40,80
86	1.03.2022		68,87	14,83	29,44	40,80
87	1.04.2022		69,54	15,86	29,44	40,80
88	1.05.2022		50,90	18,43	29,44	40,80
89	1.06.2022		42,77	11,88	29,44	40,80
90	1.07.2022		34,54	11,01	29,44	40,80
91	1.08.2022		52,26	9,32	29,44	40,80
92	1.09.2022		50,68	8,44	29,44	40,80
93	1.10.2022		52,67	4,51	29,44	40,80
94	1.11.2022		67,41	7,08	29,44	40,80
95	1.12.2022		74,66	7,35	29,44	40,80
96	1.01.2021	Kocaeli-Gölcük-	33,26	5,93	29,82	40,72
97	1.02.2021		38,45	4,67	29,82	40,72
98	1.03.2021		28,23	14,73	29,82	40,72
99	1.04.2021		35,09	6,42	29,82	40,72
100	1.05.2021		36,57	16,59	29,82	40,72
101	1.06.2021		29,76	7,70	29,82	40,72
102	1.07.2021		25,28	5,62	29,82	40,72
103	1.08.2021		22,73	4,93	29,82	40,72
104	1.09.2021		18,66	11,25	29,82	40,72
105	1.10.2021		23,40	23,47	29,82	40,72
106	1.11.2021		45,11	7,95	29,82	40,72
107	1.12.2021		21,66	7,18	29,82	40,72
108	1.01.2022	Kocaeli-Gölcük-	31,37	10,69	29,82	40,72
109	1.02.2022		35,24	15,12	29,82	40,72
110	1.03.2022		33,28	9,17	29,82	40,72
111	1.04.2022		43,97	9,17	29,82	40,72
112	1.05.2022		29,12	3,97	29,82	40,72
113	1.06.2022		26,98	5,04	29,82	40,72
114	1.07.2022		19,76	5,90	29,82	40,72
115	1.08.2022		23,95	4,61	29,82	40,72
116	1.09.2022		23,90	5,58	29,82	40,72
117	1.10.2022		21,42	4,43	29,82	40,72

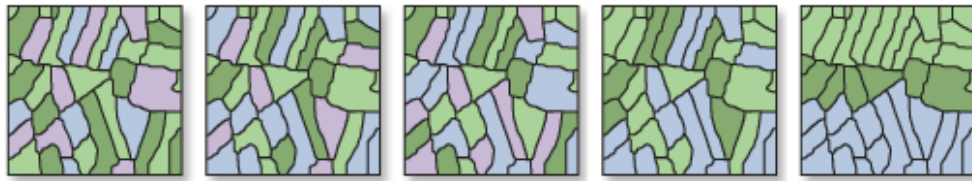
118	1.11.2022		32,57	6,58	29,82	40,72
119	1.12.2022		37,53	14,79	29,82	40,72
120	1.01.2021	Kocaeli-İzmit-	64,61	0,00	29,95	40,78
121	1.02.2021		67,97	0,00	29,95	40,78
122	1.03.2021		52,32	0,00	29,95	40,78
123	1.04.2021		50,48	0,00	29,95	40,78
124	1.05.2021		37,99	0,00	29,95	40,78
125	1.06.2021		35,77	0,00	29,95	40,78
126	1.07.2021		32,58	0,00	29,95	40,78
127	1.08.2021		32,52	0,00	29,95	40,78
128	1.09.2021		35,11	0,00	29,95	40,78
129	1.10.2021		40,68	0,00	29,95	40,78
130	1.11.2021		76,67	0,00	29,95	40,78
131	1.12.2021		67,16	0,00	29,95	40,78
132	1.01.2022	Kocaeli-İzmit-	59,53	0,00	29,95	40,78
133	1.02.2022		72,84	0,00	29,95	40,78
134	1.03.2022		72,60	0,00	29,95	40,78
135	1.04.2022		66,97	0,00	29,95	40,78
136	1.05.2022		42,09	0,00	29,95	40,78
137	1.06.2022		33,54	0,00	29,95	40,78
138	1.07.2022		37,36	0,00	29,95	40,78
139	1.08.2022		38,42	0,00	29,95	40,78
140	1.09.2022		40,69	0,00	29,95	40,78
141	1.10.2022		36,89	0,00	29,95	40,78
142	1.11.2022		100,73	0,00	29,95	40,78
143	1.12.2022		77,29	0,00	29,95	40,78
144	1.01.2021	Kocaeli-Kandıra-	20,34	0,00	30,15	41,07
145	1.02.2021		24,78	0,00	30,15	41,07
146	1.03.2021		17,42	0,00	30,15	41,07
147	1.04.2021		17,97	0,00	30,15	41,07
148	1.05.2021		20,96	0,00	30,15	41,07
149	1.06.2021		16,50	0,00	30,15	41,07
150	1.07.2021		21,11	0,00	30,15	41,07
151	1.08.2021		22,84	0,00	30,15	41,07
152	1.09.2021		18,97	0,00	30,15	41,07
153	1.10.2021		20,16	0,00	30,15	41,07
154	1.11.2021		30,08	0,00	30,15	41,07
155	1.12.2021		14,36	0,00	30,15	41,07
156	1.01.2022	Kocaeli-Kandıra-	15,00	0,00	30,15	41,07
157	1.02.2022		21,85	0,00	30,15	41,07
158	1.03.2022		20,91	0,00	30,15	41,07
159	1.04.2022		25,55	0,00	30,15	41,07
160	1.05.2022		16,23	0,00	30,15	41,07
161	1.06.2022		13,94	0,00	30,15	41,07
162	1.07.2022		16,38	0,00	30,15	41,07
163	1.08.2022		27,58	0,00	30,15	41,07
164	1.09.2022		21,71	0,00	30,15	41,07
165	1.10.2022		21,08	0,00	30,15	41,07
166	1.11.2022		35,06	0,00	30,15	41,07
167	1.12.2022		24,08	0,00	30,15	41,07
168	1.01.2021	Kocaeli-Körfez-	42,14	5,22	29,74	40,78
169	1.02.2021		47,86	6,93	29,74	40,78
170	1.03.2021		37,82	9,23	29,74	40,78
171	1.04.2021		41,14	14,73	29,74	40,78
172	1.05.2021		39,49	14,03	29,74	40,78
173	1.06.2021		36,96	17,40	29,74	40,78
174	1.07.2021		41,17	10,36	29,74	40,78
175	1.08.2021		54,86	6,61	29,74	40,78
176	1.09.2021		43,67	4,97	29,74	40,78
177	1.10.2021		25,68	7,55	29,74	40,78
178	1.11.2021		50,22	23,97	29,74	40,78
179	1.12.2021		33,10	9,03	29,74	40,78
180	1.01.2022	Kocaeli-Körfez-	37,39	23,18	29,74	40,78
181	1.02.2022		40,76	19,73	29,74	40,78
182	1.03.2022		38,30	15,17	29,74	40,78
183	1.04.2022		45,58	30,07	29,74	40,78
184	1.05.2022		34,43	11,18	29,74	40,78
185	1.06.2022		30,11	10,02	29,74	40,78
186	1.07.2022		32,15	8,02	29,74	40,78
187	1.08.2022		33,39	11,97	29,74	40,78

188	1.09.2022		35,69	8,28	29,74	40,78
189	1.10.2022		35,02	4,28	29,74	40,78
190	1.11.2022		44,60	8,40	29,74	40,78
191	1.12.2022		48,65	9,60	29,74	40,78
192	1.01.2021	Kocaeli-Yeniköy-	39,66	5,10	29,88	40,69
193	1.02.2021		47,68	6,97	29,88	40,69
194	1.03.2021		35,64	12,67	29,88	40,69
195	1.04.2021		39,89	17,90	29,88	40,69
196	1.05.2021		33,98	9,25	29,88	40,69
197	1.06.2021		31,23	12,27	29,88	40,69
198	1.07.2021		31,64	5,09	29,88	40,69
199	1.08.2021		33,22	4,39	29,88	40,69
200	1.09.2021		28,57	7,37	29,88	40,69
201	1.10.2021		35,51	5,96	29,88	40,69
202	1.11.2021		57,40	11,16	29,88	40,69
203	1.12.2021		35,41	5,55	29,88	40,69
204	1.01.2022	Kocaeli-Yeniköy-	37,84	5,86	29,88	40,69
205	1.02.2022		46,10	7,50	29,88	40,69
206	1.03.2022		46,94	5,25	29,88	40,69
207	1.04.2022		45,84	5,49	29,88	40,69
208	1.05.2022		33,67	3,96	29,88	40,69
209	1.06.2022		27,66	4,21	29,88	40,69
210	1.07.2022		23,05	3,53	29,88	40,69
211	1.08.2022		27,17	4,34	29,88	40,69
212	1.09.2022		28,21	7,30	29,88	40,69
213	1.10.2022		27,88	4,65	29,88	40,69
214	1.11.2022		40,68	5,34	29,88	40,69
215	1.12.2022		48,52	5,71	29,88	40,69

2.3 Metot

2.3.1. Mekânsal Otokorelasyon (Spatial Autocorrelation)

Mekânsal otokorelasyon (Global Moran's I), Patrick Alfred Pierce Moran tarafından geliştirilen en eski küresel uzamsal otokorelasyon indekslerinden birisidir. Global Moran's I, uzamsal otokorelasyonları, özelliklerin konum ve değerlerine göre hesaplar. Bir dizi özellik ve ilişkili bir öznitelik verildiğinde, ifade edilen modelin kümelenmiş, dağılmış veya rasgele olup olmadığını değerlendirir (Şekil 4) (Moran, 1950; URL-3).



Dağınık ← → Kümelenmiş

Şekil 4. Global Moran's I çalışma prensibi

Global uzamsal otokorelasyon değeri, -1 ile +1 arasında değişkenlik gösterir. Bu değerde sıfır hipotezi değişkenler arasında uzamsal otokorelasyon olmadığı ve H1'in değişkenler arasındaki uzamsal otokorelasyona dayanır. Moran indeksinin anlamlılığı, p değerleri ve z puanları kullanılarak hesaplanır. Anlamlı değilse, Moran indeksinin sıfıra yakın olduğu ve değişkenler arasında ilişki

olmadığı ve dağılımlarının rastgele olduğunu gösteren H_0 kabul edilir. Moran indeksi anlamlı ve pozitif ise, elde edilen katsayı 0 ile +1 arasında olur ve değişkenler ile bunların küme dağılımı arasında pozitif bir ilişki olduğunu gösterir. Moran indeksi anlamlı ve negatif ise, katsayı 0 ile 1 arasında olur ve değişkenler ile bu değişkenlerin dağınık dağılımı arasında negatif bir ilişki olduğunu gösterir (Moran, 1950; URL-4).

Artımlı Mekânsal Otokorelasyon aracı (Incremental Spatial Autocorrelation) ise, artan mesafeler için mekânsal otokorelasyon aracını çalıştırır ve her mesafe için mekânsal kümelemenin yoğunluğunu ölçer. Başka bir ifadeyle bir dizi mesafe için uzamsal otokorelasyon ölçer ve isteğe bağlı olarak bu mesafelerin ve bunlara karşılık gelen z-skorlarının bir çizgi grafiğini oluşturur. Kümenin yoğunluğu, döndürülen z-skoru tarafından belirlenir. Mesafe arttıkça, kümelenemenin yoğunluğunu gösteren z puanı da artar ve z puanı genellikle belirli bir mesafede zirve yapar. Bu noktada birden fazla z skorunun tepe noktaları belirlenebilir. Zirveler, kümelenemeyi teşvik eden uzamsal süreçlerin en belirgin olduğu mesafeleri yansıtır. Grafikteki her noktanın rengi, z-skoru değerlerinin istatistiksel önemine karşılık gelir (URL-5). Bu çalışmada, artımlı uzamsal otokorelasyon aracı analizlerde kullanılması için gereken kümelemenin meydana geldiği mesafe eşik değerlerinin (threshold distance) tespiti için kullanılmıştır.

2.3.2. Sıcak Nokta Analizi (Getis Ord G_i^*)

Sıcak nokta analizi (Getis Ord G_i^*), Getis Ord G_i^* istatistiğini kullanarak istatistiksel olarak anlamlı olan sıcak ve soğuk noktaların tanımlanmasında kullanılan konuma dayalı analizdir. Getis ve Ord tarafından 1992 yılında konumsal ilişkiyi analiz etmek için uzaklığın kullanıldığı bir yöntem olarak ortaya atılmıştır (Getis ve Ord, 1992; URL-6). Sonuçlar, z puanı ve p değerleri şeklindedir. Herhangi bir özelliğin yüksek veya düşük değerlerinin kümelendiği yeri mekânsal olarak gösterir. Bu yöntem, komşu özellikleri dikkate alır (Getis ve Ord, 1992).

Getis-Ord G_i^* istatistikleri, ArcGIS'teki etkin nokta analiz aracına uygulanabilir ve daha sonra, yüksek veya düşük değerli özelliklerin belirli bir konumda kümelenecek kümeleneceğini gösteren z değerleri hesaplanabilir. Getis Ord G_i^* istatistiği şu şekilde hesaplanır (Getis ve Ord, 1992; URL-6):

$$G_i^* = \frac{\sum_{j=1}^n w_{i,j} x_j - X' \sum_{j=1}^n w_{i,j}}{S \sqrt{\frac{[n \sum_{j=1}^n w_{i,j}^2 - (\sum_{j=1}^n w_{i,j})^2]}{n-1}}} \quad (1)$$

Burada x_j j özelliği için öznitelik değeridir; $w_{i,j}$ i ve j bölgeleri arasındaki uzamsal ağırlıktır, n, özelliklerin toplam sayısıdır.

$$X' = \frac{\sum_{j=1}^n x_j}{n} \quad (2)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n x_j^2}{n}} - (X')^2 \quad (3)$$

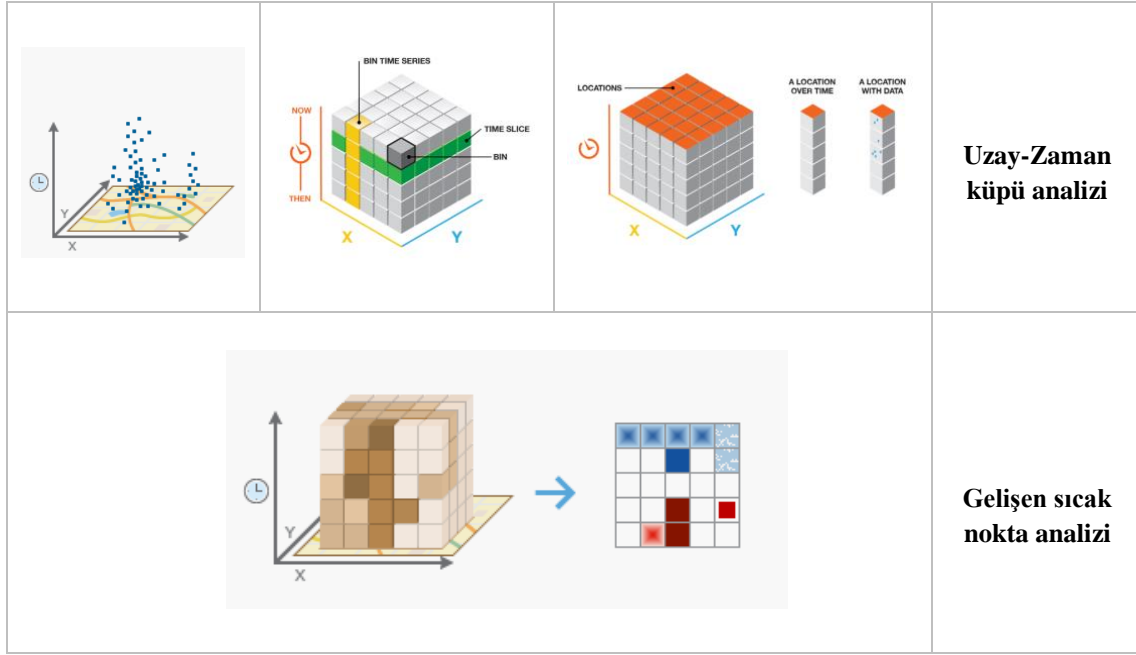
2.3.3. Uzay-zaman küpü (Space-time cube analysis) ve Gelişen Sıcak Nokta Analizi (Emerging Hot Spot Analysis)

Uzay-zaman küp analizi (Space-time cube analysis), görselleştirme sağlayan ve ayrıca zaman serisi analizi, entegre uzamsal ve zamansal örüntü analizi ve 2B ve 3B görselleştirme teknikleri aracılığıyla uzamsal verileri analiz etmede kullanılan bir yöntemdir. Uzay-zaman küpü, uzayı temsil eden x ve y boyutları ve zamanı temsil eden t boyutu ile uzay-zaman kutularından oluşur. Her bölmenin uzayda (x, y) ve zamanda (z) sabit bir konumu vardır (ESRIa, 2022; URL-7).

Üç temel araç, bir uzay-zaman küpü oluşturmakta kullanılmaktadır. Bunlar: Noktaları toplayarak uzay-zaman küpünün oluşturulması, Tanımlı konumlardan uzay-zaman küpünün oluşturulması, Çok boyutlu raster katmanından uzay-zaman küpünün oluşturulması (ESRIa, 2022; URL-7) şeklindedir. Bu çalışmada, noktasal veri dikkate alınmıştır. Nokta verisinin uzay-zaman küpünün oluşturulması için gerçekleştirilen aşamalar şu şekildedir: Her bir küp bölmesinde noktalar sayılır ve özet alan istatistikleri hesaplanır. Böylece veriler mesafe ve zaman cinsinden küp cinsinden ifade edilir ve küplerin x ve y noktalarına t boyutu eklenir. Bu küpler, Getis-Ord G_i^* istatistiği kullanılarak yatay ekseninde birleştirilir ve belirli bir dönem için bir konumsal veri seti oluşturulur. Her bir dikey ekseninde bin değerlerinin zaman içindeki eğilimi, Mann-Kendall istatistiği kullanılarak ölçülür. Bir balık ağı veya altıgen ızgara kullanılarak toplanarak bir ızgara küpü oluşturulur. Tüm işlemler yapıldıktan sonra veriler ArcGIS programında çok boyutlu net.CDF (Network Common Data Form) formatında saklanır. Küp oluşturmak için en az on zaman periyodu (saniye, dakika, saat, gün, hafta, ay, mevsim, yıl) kullanılmalıdır. Trend analizi için minimum 10 yıl gereklidir. Bu çalışmada uzay-zaman küpü net.CDF uzantılı hava kirliliği verilerinin oluşturulmasında ve beraberinde gelişen sıcak nokta analizinin yürütülmesinde kullanılmıştır.

Tobler coğrafyayı "...her şey diğer her şeyle ilişkilidir, ancak yakın şeyler uzak şeylerden daha ilişkilidir" şeklinde tanımlamıştır (Tobler, 1970). Klasik istatistiksel yöntemler, bir değişkenin verilerinin bağımsız olduğunu varsayar. Bu nedenle değişkenler arasındaki ilişkiler açıklanırken mesafe ön planda tutulmaktadır. Ancak son yıllarda zaman ve mesafe kritik hale geldiğinden, Tobler'in yaklaşımındaki yakınlık kavramına zaman eklemek daha anlamlı olacaktır. Diğer bir deyişle, Tobler'in yaklaşımının "...her şey her şeyle ilişkilidir, ancak yakın ve yakın zamandaki şeyler uzak olanlardan daha ilişkilidir" şeklindeki ifadesi daha yerinde olacaktır. Daha önce CBS'ye dayalı olarak yapılan çalışmalarda klasik sıcak nokta analizleri sadece mekânsal olarak farklı yıllarda ayrı ayrı analiz edilirken, son yıllarda ortaya çıkan sıcak nokta analizleri ile hem konum hem de zaman








ilişkileri tek bir analiz altında ele alınabilir (ESRIb, 2022). Gelişen sıcak nokta analizi (emerging hot spot analysis), uzay-zaman küp analizinden oluşturulan net.CDF dosyalarını kullanarak, zamana bağlı olarak sıcak ve soğuk nokta bölgelerinin tespit edilmesini sağlar (URL-8) (Şekil 5). Dolayısıyla hem zaman hem de konum bilgisi tek bir paydada ele alınarak analizler yürütülür. Gelişen sıcak nokta analizi için zaman içindeki eğilimlerine göre sıcak ve soğuk noktalar 8'er kategoride, istatistiksel olarak anlamlı olmayan noktalar da dâhil olmak üzere toplamda 17 kategoride toplanarak sınıflandırılmıştır (Tablo 2).



Şekil 5. Uzay-zaman küpü ve gelişen nokta analizi aşamalarının gösterimi

Tablo 2. Gelişen sıcak nokta analizi kategorileri ve tanımları (URL-8)

Şekil	İsmi	Tanımı
	Anlamsız	Trend analizi sonunda anlamlı bir eğilim tespit edilememiştir.
	Yeni sıcak nokta	Daha önceleri anlamsızken son zaman diliminde anlamlı sıcak nokta
	Ardışık sıcak nokta	Daha önceleri anlamsızken tüm zaman dilimlerinin %90'ından daha az olmak kaydıyla son zaman dilimlerinde kesintisiz anlamlı sıcak nokta
	Yoğunlaşan sıcak nokta	Son zaman dilimi de dâhil olmak üzere tüm zaman dilimlerinin %90'ını için artan trende sahip anlamlı sıcak nokta
	Sürekli sıcak nokta	Tüm zaman dilimlerinin %90'ını içeren ve herhangi bir trende sahip olmayan anlamlı sıcak nokta
	Azalan sıcak nokta	Son zaman dilimi de dâhil olmak üzere tüm zaman dilimlerinin %90'ını için azalan trende sahip anlamlı sıcak nokta
	Aralıklı sıcak nokta	Dönem dönem aralıklarla sıcak nokta olup diğer dönemlerde anlamsız olan ve tüm zaman dilimlerinin %90'ından daha az olmak kaydıyla anlamlı sıcak nokta
	Kararsız sıcak nokta	Son zaman dilimlerinde sıcak nokta olup önceki zaman dilimlerinde soğuk nokta olan ve tüm zaman dilimlerinin %90'ından daha az olmak kaydıyla anlamlı sıcak nokta
	Tarihi sıcak nokta	Son zaman aralığı sıcak nokta olmamakla birlikte tüm zaman dilimlerinin %90'ını anlamlı sıcak nokta
	Yeni soğuk nokta	Daha önceleri anlamsızken son zaman diliminde anlamlı soğuk nokta

	Ardışık soğuk nokta	Daha önceleri anlamsızken tüm zaman dilimlerinin %90'ından daha az olmak kaydıyla son zaman dilimlerinde kesintisiz anlamlı soğuk nokta
	Yoğun soğuk nokta	Son zaman dilimi de dâhil olmak üzere tüm zaman dilimlerinin %90'ını için artan trende sahip anlamlı soğuk nokta
	Sürekli soğuk nokta	Tüm zaman dilimlerinin %90'ını içeren ve herhangi bir trende sahip olmayan anlamlı soğuk nokta
	Azalan soğuk nokta	Son zaman dilimi de dâhil olmak üzere tüm zaman dilimlerinin %90'ını için azalan trende sahip anlamlı soğuk nokta
	Seyrek soğuk nokta	Dönem dönem aralıklarla soğuk nokta olup diğer dönemlerde anlamsız olan ve tüm zaman dilimlerinin %90'ından daha az olmak kaydıyla anlamlı soğuk nokta
	Kararsız soğuk nokta	Son zaman dilimlerinde soğuk nokta olup önceki zaman dilimlerinde sıcak nokta olan ve tüm zaman dilimlerinin %90'ından daha az olmak kaydıyla anlamlı soğuk nokta
	Tarihi soğuk nokta	Son zaman aralığı soğuk nokta olmamakla birlikte tüm zaman dilimlerinin %90'ı anlamlı soğuk nokta

3. Bulgular ve Tartışma

Analizlere başlamadan önce, standart ölçekte sonuçların üretilebilmesi adına veriler için bir grid sınırları belirlenmiştir (1000*1000 metre). Oluşturulan gridler analiz çıktılarının üst üste çakışması ve kolayca yorumlanması için oluşturularak düzenlenmiştir. Ardından belirlenen tüm analizler bu gridler üzerinden yürütülmeye çalışılmıştır.

3.1. Mekânsal otokorelasyon analizlerinin yapılması

Çalışmanın bu aşamasında, kullanılan verilerin kümeleme eğilimi gösterip göstermediği test edilmiştir. Bunun için öncelikle mekânsal otokorelasyon analizi (spatial autocorrelation) yapılmıştır ve kullanılan verilerin istatistiksel olarak kümelendiği test edilmiştir. Daha sonra hangi mesafe değerlerinde kümelemelerin mevcut olduğunun tespit edilmesi için artımlı mekânsal otokorelasyon analizi (incremental spatial autocorrelation) yürütülmüştür (with a number of distance bands = 6000, distant increment = 1000). Elde edilen analiz çıktıları Tablo 3'te gösterilmiştir. Elde edilen eşik mesafe değerleri kümelemenin yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu çalışma için analizlerde kullanılmak üzere kümelemelerin görüldüğü ilk değerler dikkate alınmıştır. Dolayısıyla PM₁₀ analizleri gerçekleştirilirken “7000”, SO₂ analizlerinde ise “16000” mesafe değeri kullanılmıştır.

Tablo 3. Artımlı mekânsal otokorelasyon analiz istatistiksel sonuçları

<i>Hava kalitesi parametreleri</i>	<i>Eşik mesafe değeri</i>	<i>Moran's I İndeksi</i>	<i>Beklenen Değer İndeksi</i>	<i>Varyans</i>	<i>z-score</i>	<i>p-value</i>	
PM10	İlk değer	7000	0.5831	-0.0042	0.00026	36.682	0.000
	Max. değer	12000	0.5027	-0.0042	0.00018	37.694	0.000
SO2	First değer	16000	0.1793	-0.0042	0.00007	20.999	0.000

Max. değer	34000	0.0925	-0.0042	0.00002	23.324	0.000
------------	-------	--------	---------	---------	---------------	-------

3.2. Sıcak nokta kümeleme analizleri sonuçları (Getis Ord Gi*)

Çalışmanın bu aşamasında, elde edilen mesafeler kullanılarak sırasıyla PM₁₀ ve SO₂ değerlerine göre sıcak nokta kümeleme analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerin aylık yapılması planlandığından her aya ait değerler ayrı ayrı analize tabi tutulmuştur ve sonuçlar haritalarla sunulmaya çalışılmıştır. Analizlerde son olarak tüm ayların birlikte değerlendirildiği analizler de yürütülerek tüm aylardaki hava kirliliği riski altında olan alanlar belirlenmeye çalışılmıştır ve elde edilen sonuç harita gelişen sıcak nokta analizi ile kıyaslanmak üzere düzenlenmiştir.

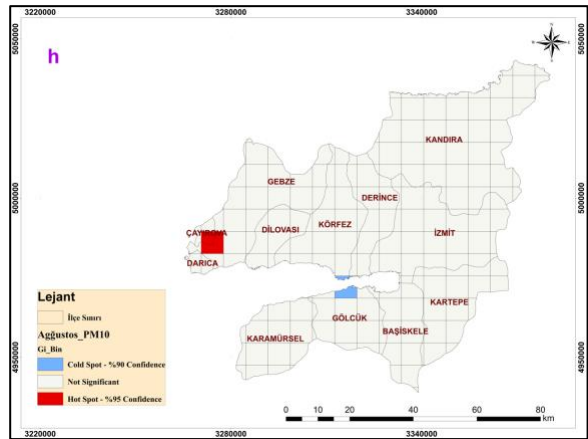
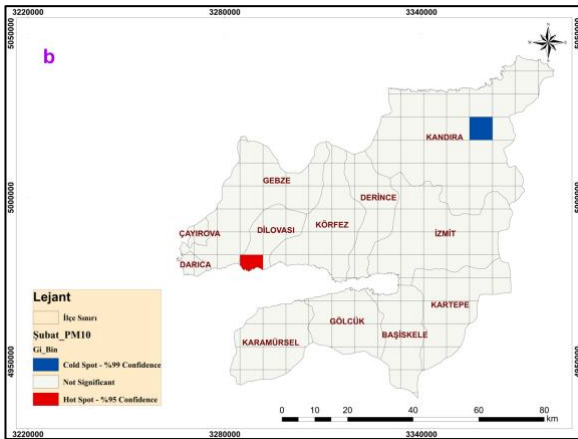
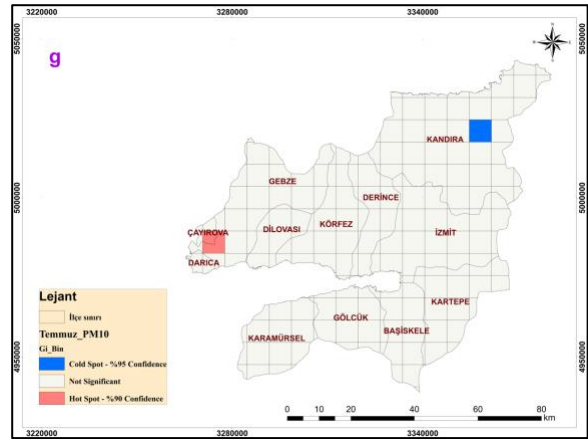
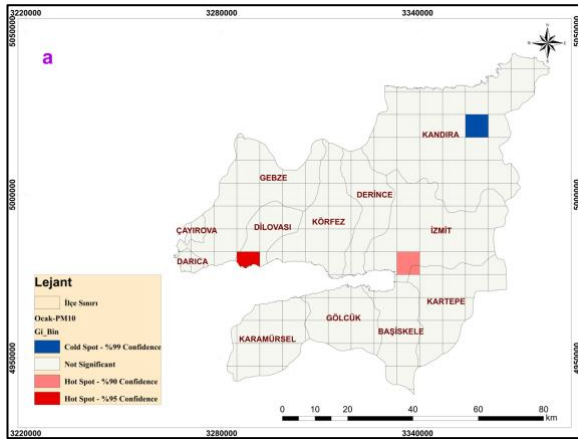
Getis Ord Gi* analizi, %99 (%1 anlamlılık düzeyi), %95 (%5 anlamlılık düzeyi) ve %90 (%10 anlamlılık düzeyi) güven düzeyine göre sonuçlar vererek sıcak noktaları belirler. Bu analiz, elde edilen sıcak noktaların ve komşuların çalışma alanı olarak belirlenen tüm alandan istatistiksel olarak farklı olup olmadığını, belirlenen güven ve anlamlılık düzeylerine bakarak karar verir. Bu çalışma nezdinde ise sıcak nokta olarak tespit edilen gridlerin ve komşularının pilot bölge içerisindeki tüm gridlerden istatistiksel olarak farklı olup olmayışına bakılarak değerlendirme yapılmaya çalışılmıştır. Sonuçlar PM₁₀ ve SO₂ hava kalitesi parametreleri için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir ve haritalar halinde sunulmuştur.

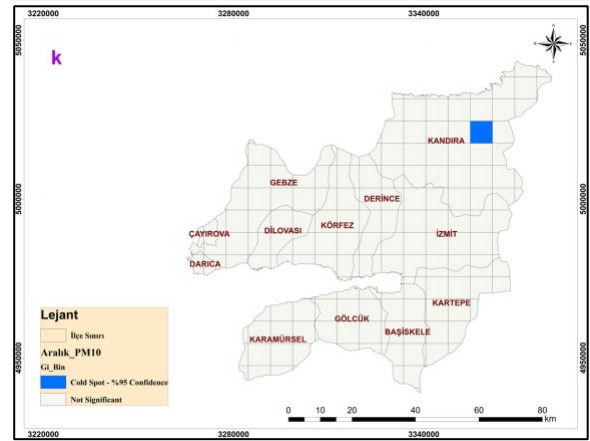
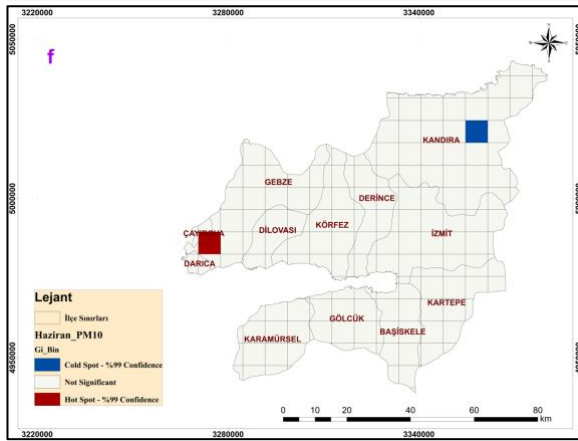
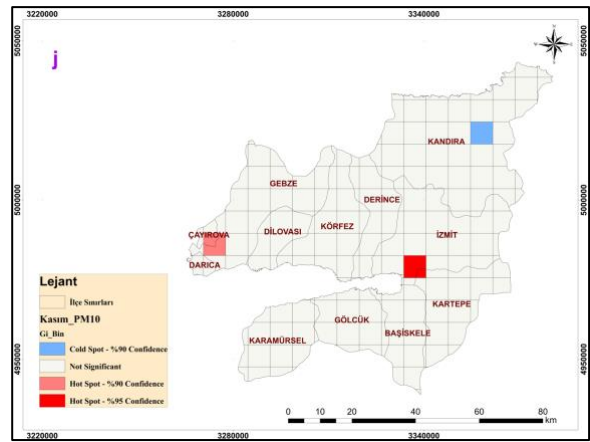
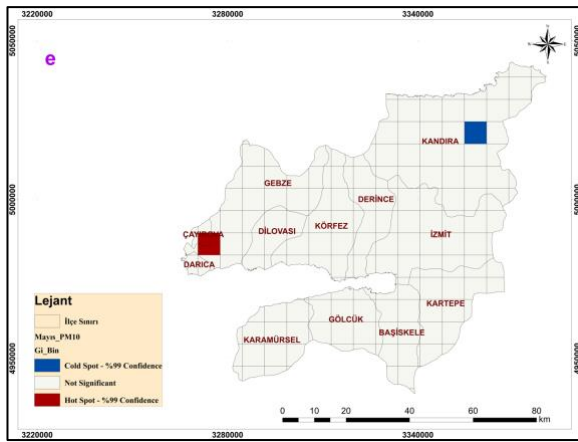
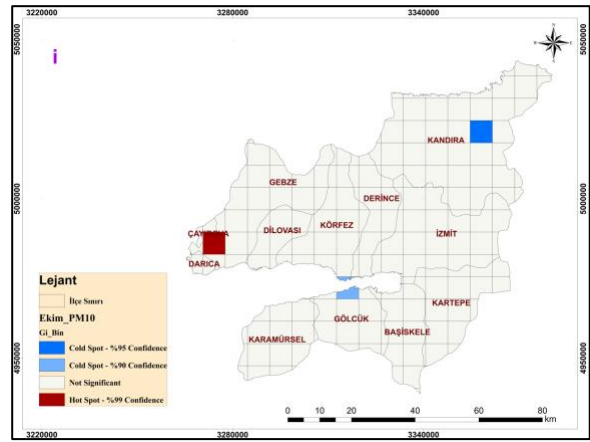
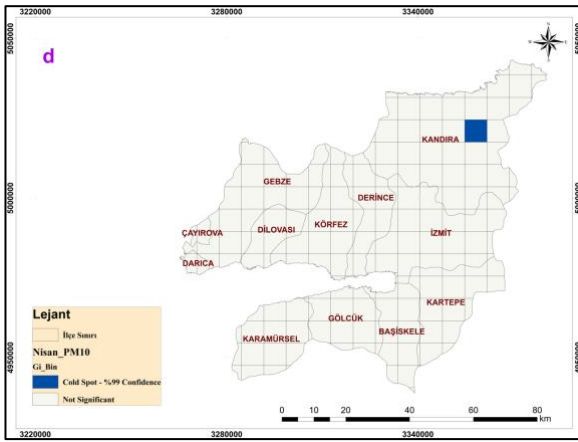
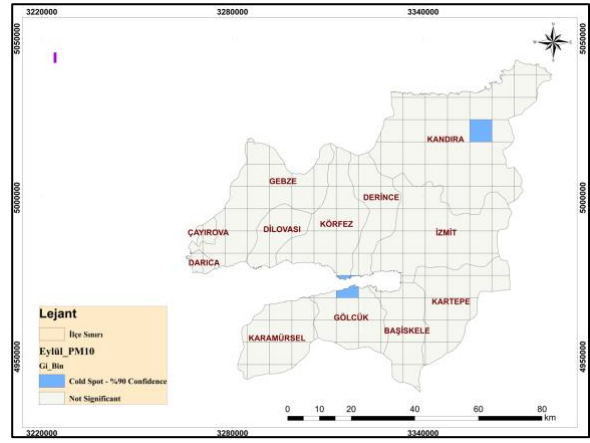
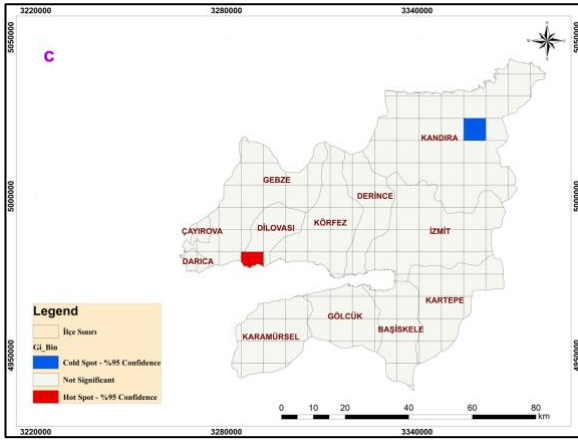
PM₁₀ analizi sonuçları: Bu aşamada, ocak ayından başlamak üzere analizler gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar ay ay değerlendirilerek ele alınmıştır (Şekil 6)

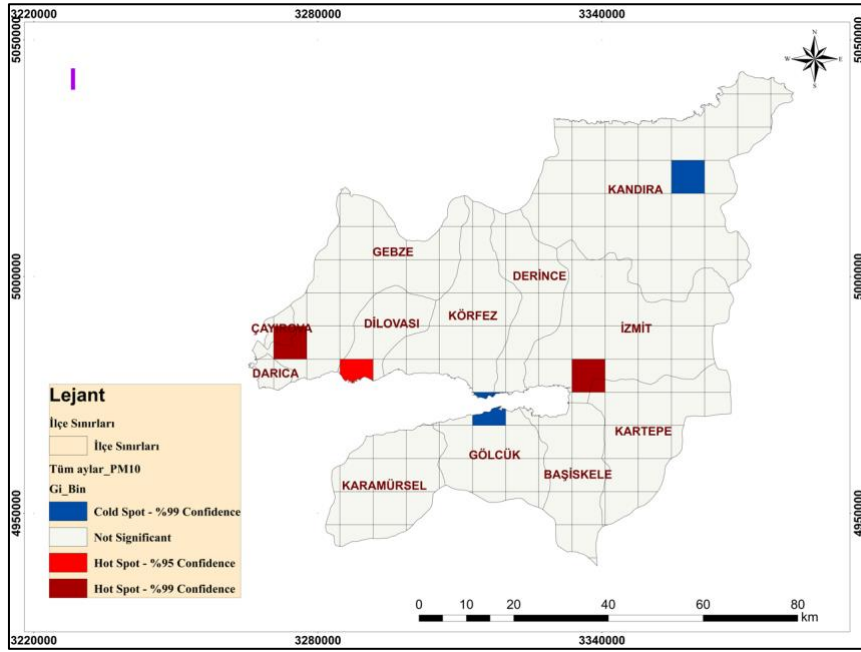
Ocak: Kocaeli ilinde %90 ve %95 güven düzeyinde sıcak noktalar tespit edilmiştir. Dilovası ilçesinin güney bölümünde hava kirliliğinin oldukça yoğun olduğu görülürken; İzmit ve Kartepe ilçelerinin kesiştiği noktada da hava kirliliğinin riskli durumda olabileceği görülmektedir. Şubat: Kocaeli ilinde %95 güven düzeyinde sıcak nokta tespit edilmiştir. Dilovası ilçesinin güney bölümünde ocak ayında olduğu gibi hava kirliliğinin oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Mart: Kocaeli ilinde %95 güven düzeyinde sıcak nokta tespit edilmiştir. Dilovası ilçesinin güney bölümünde diğer iki ayda olduğu gibi hava kirliliğinin oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Nisan: Bu ay içerisinde Kocaeli ilinde herhangi bir sıcak nokta tespit edilmemiştir. Mayıs: Kocaeli ilinde bu ay içerisinde %99 güven düzeyinde sıcak noktalar tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çayırova ve Darıca ilçelerinin kesiştiği bölgelerde hava kirliliğinin yoğun olarak gözüküğünü göstermiştir. Haziran: Bu ay içerisinde mayıs ayının benzeri bir hava kirliliği riski görülmektedir. %99 güven düzeyinde Çayırova ve Darıca ilçelerinin kesiştiği noktalarda sıcak noktalar görülmekte ve hava kirliliğinin risk altında olduğu tespit edilmektedir. Temmuz: Kocaeli ilinde %90 güven düzeyinde sıcak noktalara rastlanmıştır. Kocaeli ilinin batı ilçeleri olan Çayırova ve Darıca ilçelerinin kesişim noktalarında hava kirliliğinin riskli olduğu görülmektedir. Ağustos: Kocaeli ilinde %95 güven

düzeyine bağlı olarak Çayırova ve Darıca ilçelerinin kesişim noktalarında hava kirliliğinin risk teşkil ettiği görülmektedir. Eylül: Bu ay için gerçekleştirilen analizlerde herhangi bir sıcak noktaya rastlanmamıştır. Ekim: Kocaeli ilinde bu ay için %99 güven düzeyinde sıcak noktalara rastlanmıştır. Bu ay içinde bir önceki aylarda olduğu gibi Çayırova ve Darıca ilçelerinin kesişim noktalarında hava kirliliğinin risk teşkil ettiği görülmektedir. Kasım: Kocaeli ilinde bu ay içerisinde %90 ve %95 güven düzeylerinde sıcak nokta bölgeleri tespit edilmiştir. %95 güven düzeyinde tespit edilen sıcak noktalar İzmit-Kartepe ilçe kesişim noktasında görülürken, %90 güven düzeyinde tespit edilen sıcak noktalar ise Çayırova-Darıca ilçelerinin kesişim noktalarında risk teşkil ettiği görülmektedir. Aralık: Bu ay için gerçekleştirilen analizlerde herhangi bir anlamlı sıcak noktaya rastlanmamıştır.

Tüm aylar değerlendirildiğinde, özellikle yılın ilk yarısında hava kirliliğinin batı ilçelerindeki hava kirliliği istasyon noktalarına yakın olan Dilovası ilçesinde görüldüğü, yılın ikinci yarısından sonra ise çoğunlukla Çayırova-Darıca ilçelerinde gözlemlendiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bu noktaların PM₁₀ hava kalitesi parametreleri yönünden yoğun riskli olabileceği söylenebilir.







Şekil 6. Aylık PM₁₀ sıcak nokta analiz sonuç haritaları (Getis Ord Gi*)

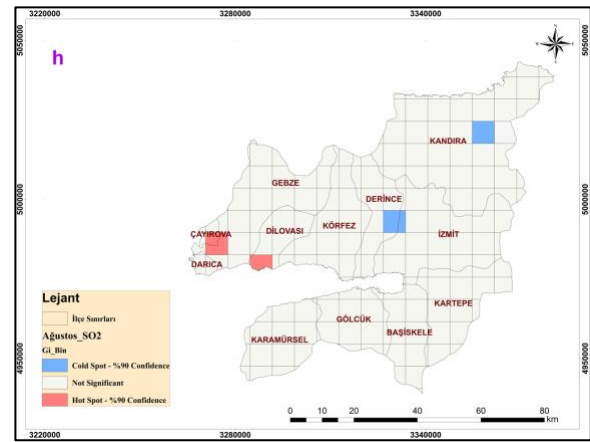
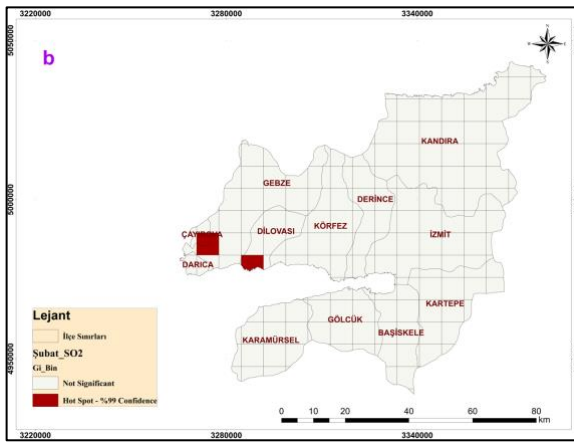
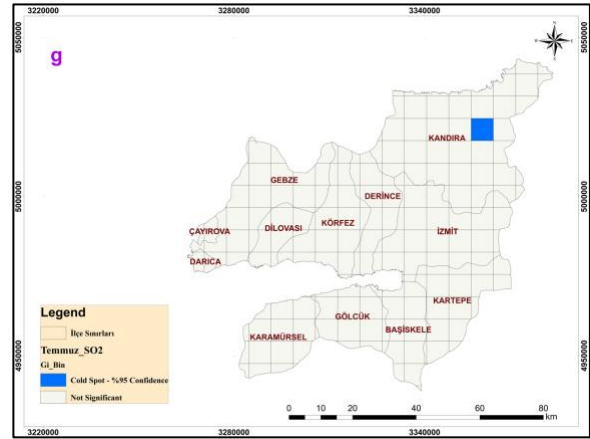
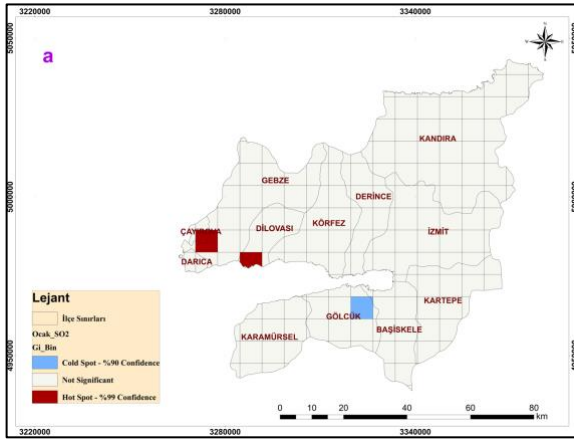
(a=Ocak, b=Şubat, c=Mart, d=Nisan, e=Mayıs, f=Haziran, g= Temmuz, h=Ağustos, ı=Eylül, i=Ekim, j= Kasım, k=Aralık, l=Tüm aylar)

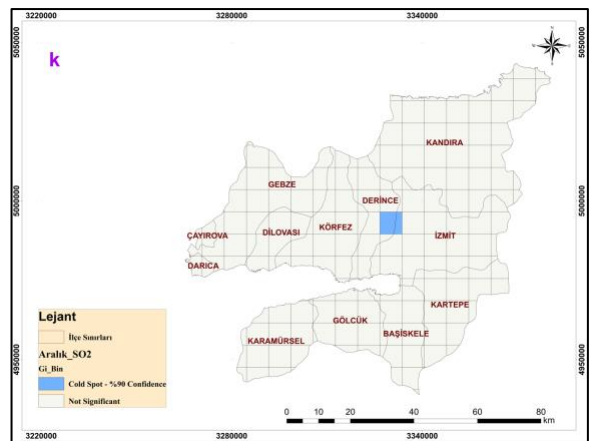
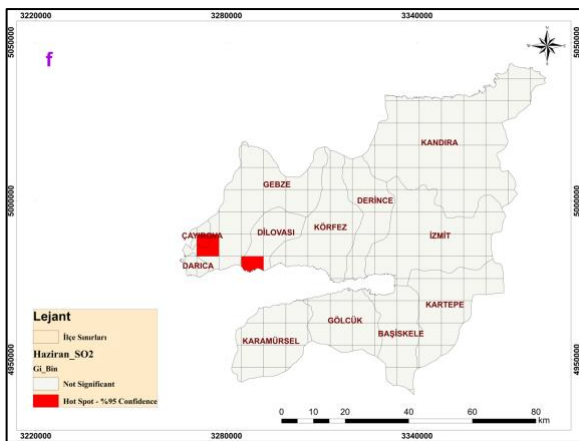
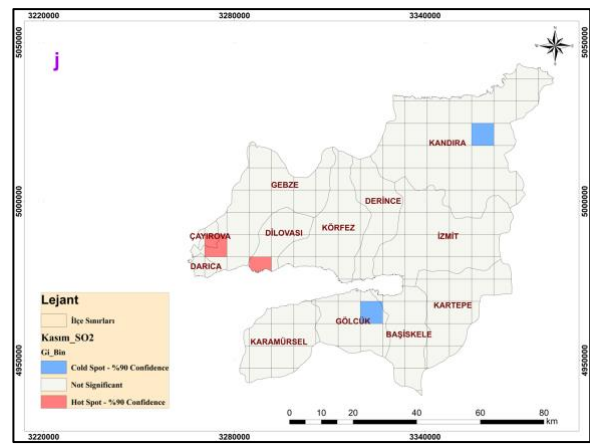
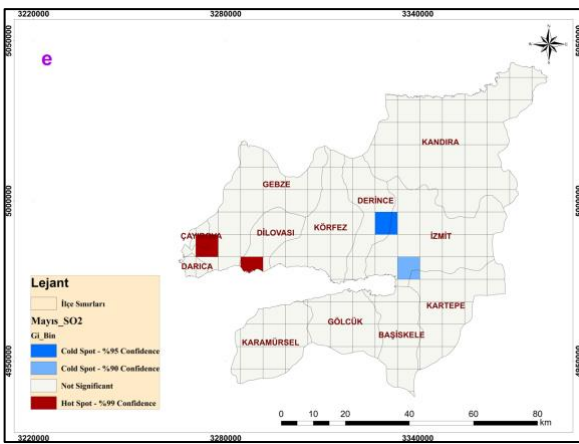
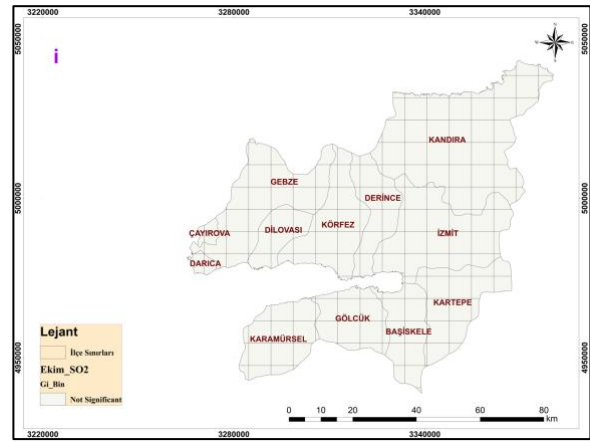
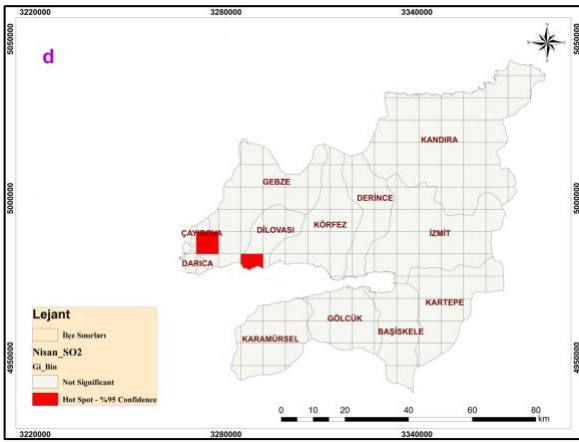
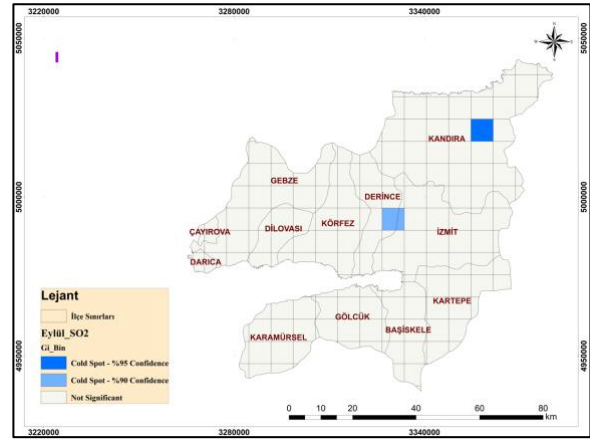
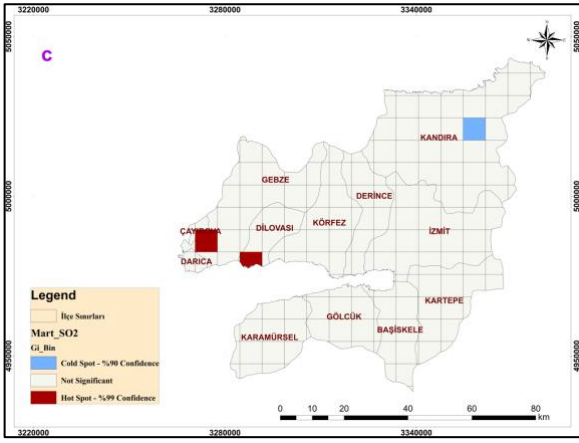
SO₂ analizi sonuçları: Bu aşamada, ocak ayından başlamak üzere analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ay ay değerlendirilmiştir (Şekil 7):

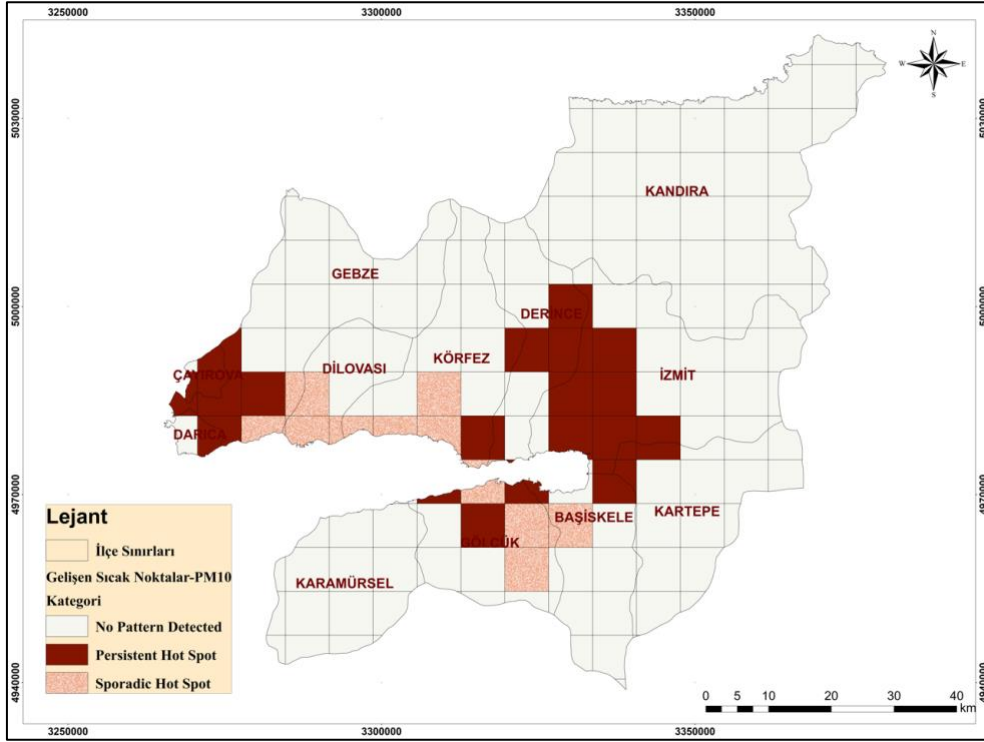
Ocak: Kocaeli ilinde %99 güven düzeyinde sıcak noktalar tespit edilmiştir. Bu ay içerisinde Dilovası ilçesinin güney bölümünde ve ayrıca Çayırova-Darıca ilçelerinin kesişim noktalarında hava kirliliğinin riskli durumda olduğu görülmektedir. Bu alanlar dışında istatistiksel olarak anlamlı nokta tespit edilmemiştir. Şubat: Kocaeli ilinde bu ay için %99 güven düzeyinde sıcak noktalar tespit edilmiştir. Ocak ayında olduğu gibi şubat ayında da Dilovası ilçesinin güney bölümü ile Çayırova-Darıca illerinin kesişim noktalarında sıcak noktalara rastlanmıştır. Bu alanlar SO₂ açısından hava kirliliğinin riskli noktalarını göstermektedir. Mart: Bu ayda da bir önceki ayda olduğu gibi %99 güven düzeyinde Dilovası ilçesinin güney bölümü ve Çayırova-Darıca ilçelerinin kesişim noktalarında sıcak noktalar gözlemlenmiştir. Nisan: Bu ay içerisinde Kocaeli ilinde %95 güven düzeyinde sıcak noktalara rastlanmıştır. Dilovası ilçesinin güney kısmı ile Çayırova-Darıca ilçelerinin kesiştiği noktalarda SO₂ açısından hava kirliliğinin yoğun olduğu görülmektedir. Mayıs: Kocaeli ilinde bu ay içerisinde %99 güven düzeyinde sıcak noktalar tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çayırova ve Darıca ilçelerinin kesiştiği bölgelerde ve ayrıca Dilovası ilçesinin güney bölümünde hava kirliliğinin yoğun olduğunu göstermiştir. Haziran: Bu ay içerisinde mayıs ayının benzeri bir hava kirliliği görülmektedir. %99 güven düzeyinde Çayırova ve Darıca ilçelerinin kesiştiği noktalarda ve ayrıca Dilovası ilçesinin güney bölümünde sıcak noktalar görülmekte ve hava kirliliğinin risk altında olduğu tespit edilmektedir. Temmuz: Bu ay için Kocaeli ilinde herhangi istatistiksel anlamlı bir nokta elde

edilmemiştir. Ağustos: Kocaeli ilinde bu ay içinde %90 güven düzeyinde sıcak noktalar tespit edilmiştir. Bu alanlar yine bir önceki aylarda riskli olan noktalarda (Dilovası, Çayırova-Darıca) görülmüştür. Eylül: Bu ay içinde Kocaeli için istatistiksel anlamlı sıcak noktalara rastlanmamıştır. Ekim: Bu ayda Eylül ayındaki gibi herhangi bir noktada istatistiksel anlamda hava kirliliği açısından sıcak noktaya rastlanmamıştır. Kasım: Bu ay içerisinde Kocaeli ili içindeki Dilovası ilçesinin güney bölümünde ve Çayırova-Darıca ilçe sınırları arasında %90 güven düzeyinde hava kirliliği açısından riskli sıcak noktalar görülmüştür. Aralık: Bu ayda Kocaeli ili için gerçekleştirilen analizde istatistiksel anlamda sıcak noktalara rastlanmamıştır.

Tüm aylar değerlendirildiğinde, özellikle yılın ilk yarısında hava kirliliğinin batı ilçelerindeki hava kirliliği istasyon noktalarına yakın olan Dilovası ilçesinde ve Çayırova-Darıca ilçe sınırlarında görüldüğü, yılın ikinci yarısından sonra ise çoğunlukla yine Darıca ve Çayırova-Darıca ilçelerinde gözlemlendiği tespit edilirken, son aylar içinde ise istatistiksel anlamlı noktalara rastlanmadığı görülmektedir. Dolayısıyla, SO₂ açısından aylık değerlendirmelerde çoğunlukla ilin yine batı kesimlerinde hava kirliliği açısından sıkıntılar olduğu söylenebilir.

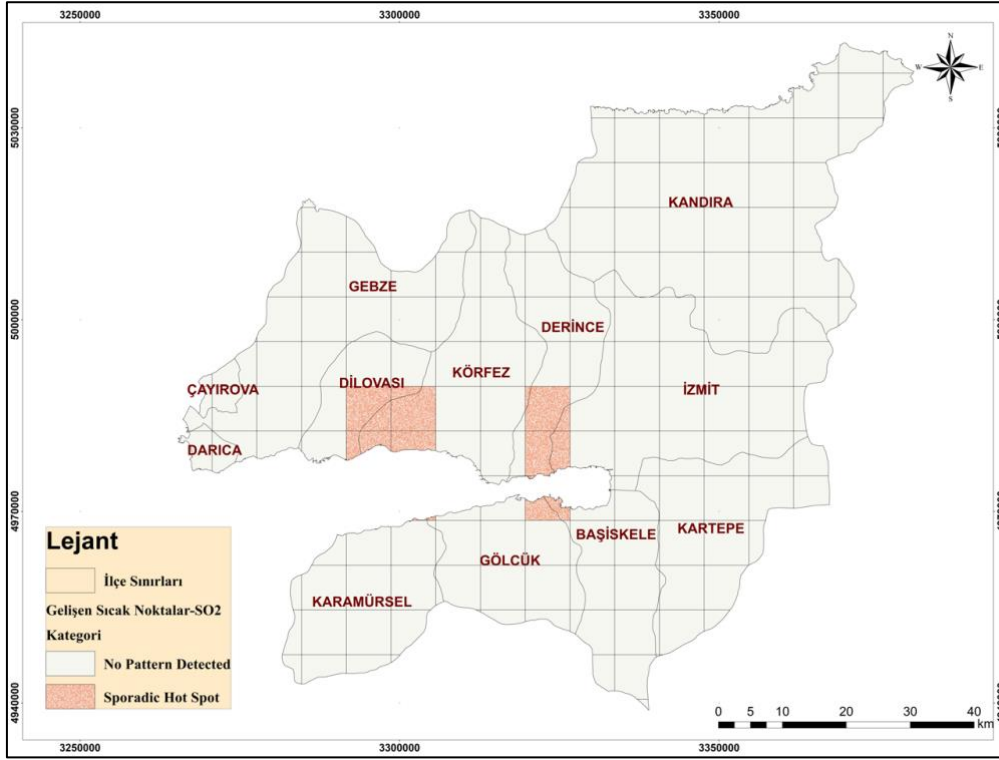






Şekil 8. PM₁₀ Gelişen sıcak nokta analiz sonuçları

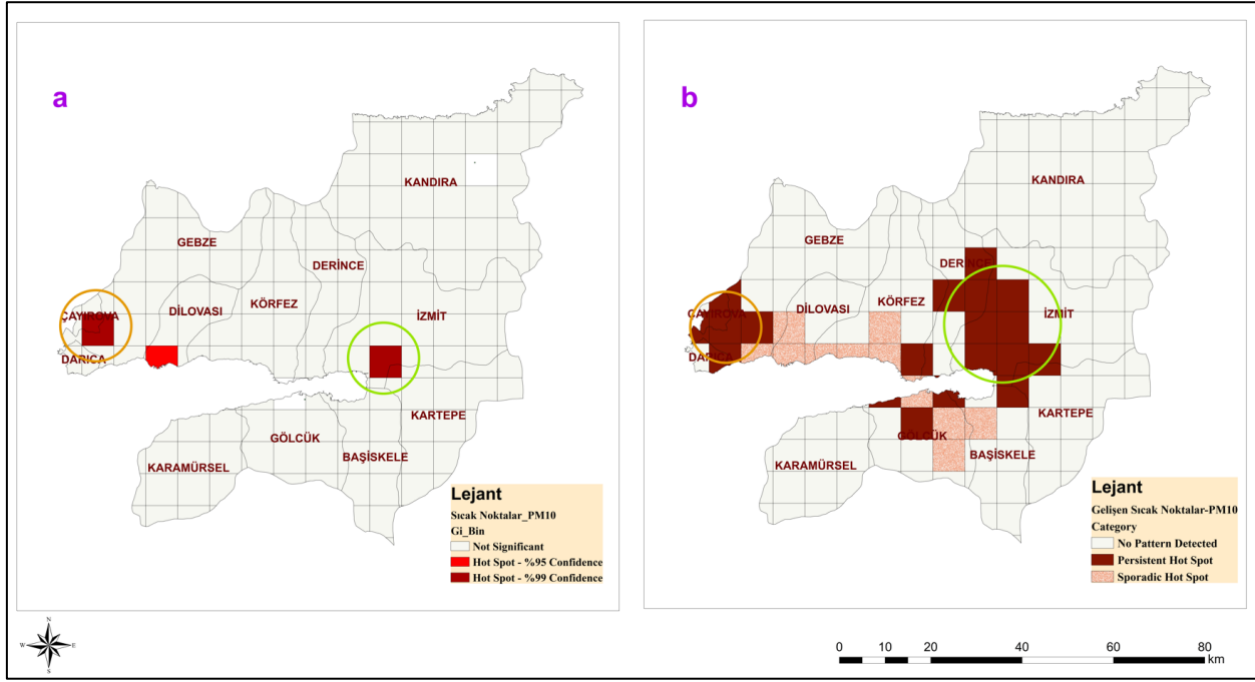
SO₂ gelişen sıcak nokta analizi sonuçları: Bu aşamada, SO₂ parametresine göre gelişen sıcak nokta analizleri aylık dönem için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analizlere bağlı olarak sonuç ürün haritası Şekil 9'da gösterilmiştir. Haritaya bakıldığında, Çayırova, Darıca, Gebze, Kandıra, Kartepe ve Karamürsel ilçeleri dışındaki ilçelerde (Dilovası, Körfez, Derince, İzmit, Gölçük ve Başiskele) istatistiksel anlamlı sıcak noktalar tespit edilmiştir. Sonuçlar, aralıklı sıcak nokta (sporadic) bölgelerine rastlandığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlarda, 8 noktada aralıklı sıcak nokta bölgeleri tespit edilmiştir. Bu bölgeler alansal olarak irdelendiğinde tüm bölgenin %4'ünü oluşturduğu görülmektedir. Çalışma alanının geri kalan kısmında ise (%96) herhangi bir sıcak noktaya rastlanmadığı görülmüştür.



Şekil 9. SO₂ Gelişen sıcak nokta analiz sonuçları

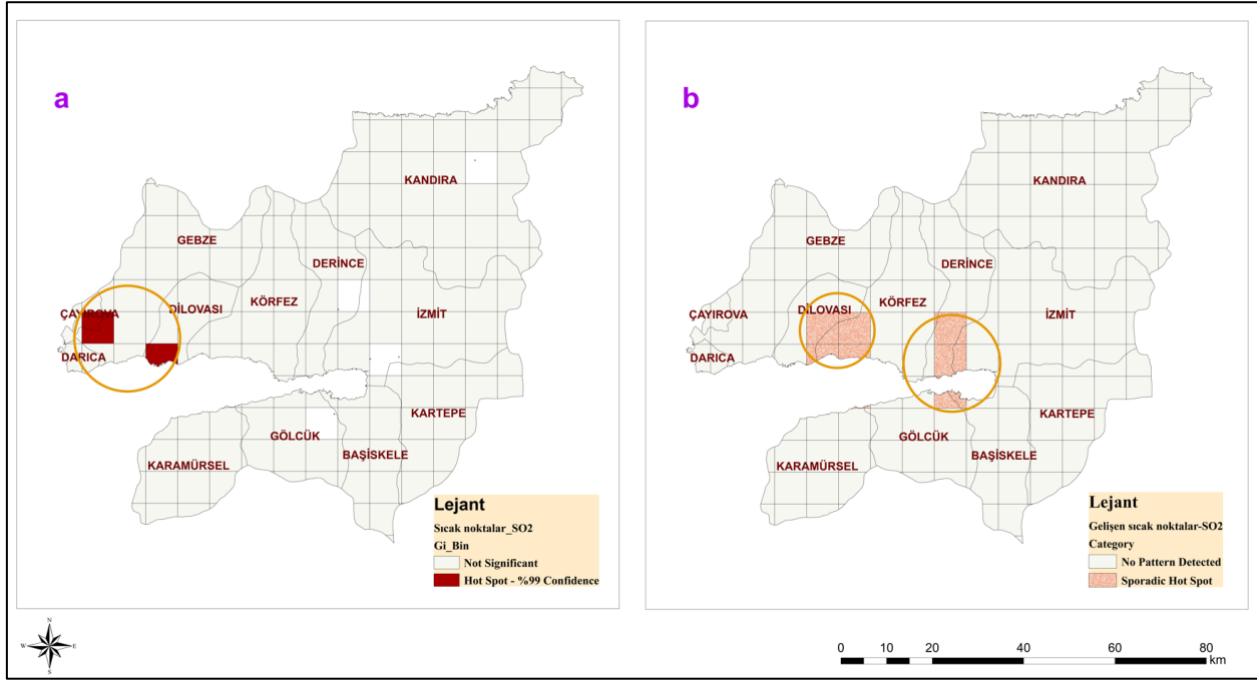
Çalışma sonuçları irdelendiğinde, gelişen sıcak nokta analiz sonuçlarının klasik sıcak nokta analizlerine göre daha kapsamlı sonuçlar verdiği görülmüştür. Bunun başlıca sebebi, zamana bağlı sıcak nokta analizinin belirlenen konumlardaki eğilimlerini tespit ederken zaman faktörünü de esas almasından ileri gelmektedir.

Her iki yöntem sonucunda elde edilen sıcak nokta bölgeleri karşılaştırmalı irdelendiğinde, PM₁₀ için yürütülen sıcak nokta analiz sonuçları, Çayırova-Darica, Dilovası ve İzmit ilçelerinde sıcak noktalara rastlandığını gösterirken, Kandıra ve Gölçük ilçelerine denk gelen noktalarda ise PM₁₀'e bağlı hava kirliliğinin görülme olasılığının düşük olduğunu göstermiştir. Tüm ayların birlikte değerlendirildiği analiz sonuçlarında da benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Gelişen sıcak nokta analizi sonucu ise, klasik sıcak nokta analizleriyle elde edilen bölgelerle genel olarak sonuçların çakıştığını, ancak diğer analize göre daha farklı konumlarda ve farklı desenlerde sıcak noktaların tespit edildiğini göstermiştir. Klasik sıcak nokta analizi sonucunda, PM₁₀ için 3 farklı kritik sıcak nokta tespit edilirken, gelişen sıcak nokta analizinde ise 31 sıcak nokta tespit edilmiştir ve bu sayının arttığı görülmüştür. Dolayısıyla konum ve zamanın birlikte değerlendirilmesi ile hava kirliliğinin riskli noktalarını daha geniş çerçevede değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır (Şekil 10).



Şekil 10. PM₁₀ analiz sonuçlarının sıcak noktalar bağlamında karşılaştırmalı gösterimi
(a= Sıcak nokta analiz haritası, b= Gelişen sıcak nokta analiz haritası)

Her iki yöntem sonucunda elde edilen sıcak nokta bölgeleri karşılaştırmalı irdelendiğinde, SO₂ için yürütülen sıcak nokta analiz sonuçları, Çayırova-Darıca ve Dilovası ilçelerinde sıcak noktalara rastlandığını gösterirken, Kandıra, Gölçük, Derince ve İzmit ilçelerine denk gelen noktalarda ise SO₂'ye bağlı hava kirliliğinin görülme olasılığının düşük olduğunu göstermiştir. Tüm ayların birlikte değerlendirildiği analiz sonuçlarında da benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Gelişen sıcak nokta analizi sonucu ise, klasik sıcak nokta analizleriyle elde edilen bölgelerle genel olarak sonuçların çakıştığını, ancak diğer analize göre daha farklı konumlarda ve farklı desenlerde sıcak noktaların tespit edildiğini göstermiştir. Klasik sıcak nokta analizi sonucunda, SO₂ için 2 farklı kritik sıcak nokta tespit edilirken, gelişen sıcak nokta analizinde ise 7 sıcak nokta tespit edilmiştir ve bu sayının arttığı görülmüştür. Dolayısıyla konum ve zamanın birlikte değerlendirilmesi ile hava kirliliğinin riskli noktalarını daha geniş çerçevede değerlendirilebileceği sonucuna PM₁₀ değerinde olduğu gibi bu değerinde de varılmıştır (Şekil 11).



Şekil 11. SO₂ analiz sonuçlarının sıcak noktalar bağlamında karşılaştırmalı gösterimi
(a= Sıcak nokta analiz haritası, b= Gelişen sıcak nokta analiz haritası)

4. Sonuçlar ve Öneriler

Hava kirliliği, doğal süreçleri bozan, tüm insanlar ve canlılar üzerinde olumsuz etkilere neden olan önemli bir çevresel problem niteliğindedir. Dolayısıyla bu etkilerinden dolayı kirliliğin belirlenmesi, kirletici düzeylerinin kontrol altında tutulması ve önlenmesi oldukça önemlidir. CBS'ye dayalı analizler, geçmişten günümüze hava kirliliğinin değerlendirilmesi noktasında, meydana gelen kirliliğin boyutu ve riskini ortaya koyarak gerekli önlemlerin alınmasına olanak sağlayan önemli araç niteliğindedir.

Bu çalışmada, seçilen pilot bölge nezdinde CBS tabanlı konumsal-zamansal sıcak nokta kümeleme analizleri gerçekleştirilerek hava kirliliği açısından riskli bölgeler tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada, öncelikle 2021-2022 yılları arasında kaydedilen PM₁₀ ve SO₂ verilerinin mekânsal otokorelasyon analizleri yürütülerek kümeleme eğilimi gösterip göstermediği tespit edilmiştir ve analizler için gerekli mesafe değerleri tespit edilmiştir. Ardından, klasik sıcak nokta kümeleme analizleri (Getis Ord Gi*) ve gelişen sıcak nokta kümeleme analizleri (emerging hot spot) yürütülmüştür. Elde edilen çıktılar birbirleriyle kıyaslanarak, hava kirliliğinin riskli bölgelerinin tespitinde hangisinin daha etkin kullanılabileceği yönünde önermeler getirilmiştir.

PM₁₀ ve SO₂ hava kirliliği parametrelerine dair aylık gerçekleştirilen sıcak nokta analizleri sonuçları değerlendirildiğinde hava kirliliğinin benzer noktalarda ancak farklı güven düzeylerindeki (%99, %95 ve %90) sıcak noktalarla karşımıza çıktığı gözlemlenmiştir. Bu durum her ayda meydana gelen hava kirliliğine sebep olan parametre değerlerindeki değişimden ileri geldiği düşünülmektedir.

Ancak bu değişimlerde her ne kadar farklılıklar görölse de özellikle mevsimler içindeki değişimlerin genellikle benzer noktalarda sonuçlar ürettiği görülebilmektedir. Tüm ayların da dahilindeki analizlerde ise bu durumun aslında her bir ay içindeki hava kirliliğinin fazla olduğu noktaların birleşimine tekabül ettiği tespit edilebilmektedir.

PM10 ve SO₂ hava kirliliği parametrelerine dair aylık gerçekleştirilen gelişen sıcak nokta analizleri sonuçları değerlendirildiğinde ise tek bir analiz altında aylık bir analiz gerçekleştirildiğinden aslında tüm aylar için gerçekleştirilen sıcak nokta analizi gibi hava kirliliğinin fazla olduğu noktaların birleşimine benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu yöntemle yürütölen analizler sonucunda sıcak nokta analizlerine göre daha geniş bir alanda hava kirliliği yaratan noktalar tespit edilmektedir ve bu da sıcak nokta analizinin kaçırdığı bazı detayları yakalayabildiği sonucunu göstermektedir.

Sonuçlar, seçilen her iki hava kirliliği parametresi için zamana bağlı sıcak nokta analizinin klasik sıcak nokta analizine göre daha fazla sayıda ve daha detaylı sonuçlar tespit ettiğini göstermiştir. Dolayısıyla özellikle seçilen hava kirliliği parametrelerinin yoğunlaştığı bölgelerin tespitinde zamana bağlı analizlerin daha etkin bir şekilde kullanılabileceği düşünölmektedir. Bunun yanında elde edilen sonuçların, hava kirliliğinin tespit edilmesi, izlenmesi ve azaltılması noktasında önemli bir altlık teşkil edeceği düşünölmektedir. Ayrıca klasik sıcak nokta analizinin anlamsız çıkardığı karelerin, zamana bağlı sıcak nokta analizi ile anlamlı noktalar olduğu tespit edildiğinden, bu denli çalışmalarda zamanı dikkate alındığı analizlerin önemli olduğu sonucuna varılmıştır ve gerçekleştirilen çalışma sonuçları ile bu durum ortaya koyulmuştur. Dolayısıyla yürütölecek benzer çalışmalarda zaman-konum ilişkisine dayalı analizlerin birlikte değerlendirilmesi önemli görölmekte, daha etkin sonuçlar alınması açısından diğer çalışmalara önerilmektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Ahmadi, H., Argany, M., Ghanbari, A. ve Ahmadi, M. (2022). Visualized spatiotemporal data mining in investigation of Urmia Lake drought effects on increasing of PM10 in Tabriz using Space-Time Cube (2004-2019). *Sustainable Cities and Society*, 76, 103399.
- Akyürek, Ö., Arslan, O. ve Karademir, A. (2013). SO₂ ve PM10 Hava Kirliliği Parametrelerinin CBS ile Konumsal Analizi: Kocaeli Örneği. *TMMOB Coğrafi Bilgi Sistemleri Kongresi 2013*, 11-13 Kasım 2013, Ankara.
- Briggs, D. (2005). The role of GIS: Coping with Space (And Time) in Air Pollution Exposure Assessment. *Journal of Toxicology Environmental Health, Part A*, 68(13-14), 1243-61.
- Bozdağ, A., Dokuz, Y. ve Gökçek, O.B. (2020). Spatial prediction of PM10 concentration using machine learning algorithms in Ankara, Turkey. *Environmental Pollution*, 263, Part A, August 2020, 114635.
- Bozyazı Daylan, E. G. ve İncecik, S. İstanbul'da Coğrafi Bilgi Sistemleri ile Hava Kalitesinin İncelenmesi. *itiidergisi/d mühendislik*, 1(2), 51-62.
- Çınar, H. (2003). *Eskişehir İçin Hava Kirliliği Envanterinin ve CBS Destekli Hava Kirliliği Haritalarının Oluşturulması*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Colak, H. E., Memisoglu, T. ve Bediroglu, G. (2018). Ege Bölgesi için Hava Kirliliği Parametrelerinin (PM10, SO₂) Coğrafi Bilgi Sistemleri Yardımıyla Konumsal Analizi. *Türkiye Ulusal Jeodezi ve Jeofizik Birliği Bilimsel Kongresi*, 30 Mayıs- 02 Haziran 2018, İzmir, Türkiye.
- Cuci, Y. ve Ergün Polat, E. (2005). Gaziantep'in Trafik Kaynaklı Hava Kirliliğinin Belirlenmesi. *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 18(2).
- Demirarslan, K. O. ve Akıncı, H. (2016). Doğu Karadeniz Bölgesinde Kükürtdioksit (SO₂) Dağılımlarının Coğrafi Bilgi Sistemleri Yardımıyla Belirlenmesi. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 2(2), 81-99.
- Demirarslan, K. O. ve Akıncı, H. (2018). CBS ve Hava Kalitesi verileri kullanılarak Marmara Bölgesinin Kış sezonunda hava kalitesinin değerlendirilmesi. *Artvin Çoruh University, Natural Disasters Application and Research Center, Journal of Natural Hazards and Environment*, 4(1), 11-27.
- ESRIa, (2022). ArcGIS Pro Resources, How create space time cube Works. <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/2.8/tool-reference/space-time-pattern-mining/learnmorecreatecube.htm>
- ESRIb, (2022). ArcGIS Pro Resources, How Emerging Hot Spot Analysis Works. <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/2.8/tool-reference/space-time-pattern-mining/learnmoreemerging.htm>
- Getis A. ve Ord, J.K. (1992). The Analysis of Spatial Association by Use of Distance Statistics. *Geographical Analysis*, 24(3), 89-282, <https://doi.org/10.1111/j.1538-4632.1992.tb00261.x>.
- Gökçek, Ö.B., Şaşa, N., Dokuz, Y. ve Bozdağ, A. (2022). PM10 Parametresinin Makine Öğrenmesi Algoritmaları ile Mekânsal Analizi, Kayseri İli Örneği. *Dokuz Eylül University Faculty of Engineering Journal of Science and Engineering*, 24(70), 65-80.
- Kalıpçı, E. ve Baser, V. (2019). *Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) ve Hava Kalitesi Verileri Kullanılarak Türkiye'nin Hava Kirliliğinin Değerlendirilmesi*. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 9(2), 377-389.
- Kopar, İ. ve Zengin, M. (2009). Determination of Temporal and Spatial Distribution of Air Quality in Erzurum City Depending on Geographic Factors. *Türk Coğrafya Dergisi*, 53, 51-68.
- Moran, P.A.P. (1950). Notes on Continuous Stochastic Phenomena. *Biometrika*, 37(1), 17-23, doi:10.2307/2332142.
- Prasetia, H., Annisa, N., Riduan, R., Setyowati, E.R., Tasfiyati, A.N. ve Maryana, R. (2021). The dispersion pattern of PM10 and SO₂ on Highway Kuin Utara and Kuin Selatan Banjarmasin City based on GIS spatial model. *The 6th International Symposium on Applied Chemistry (ISAC) 2020, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1011 (2021) 012011*. IOP Publishing, doi:10.1088/1757-899X/1011/1/012011.
- Solak, G. (2021). *Hava Kirliliğinin Mekânsal Bağımlılığının CBS Tabanlı Araştırılması: Afyonkarahisar Örneği*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Harita Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.
- Tayanç, M. (2000). An Assessment of Spatial and Temporal Variation of Sulfur Dioxide Levels Over Istanbul, Turkey. *Environmental Pollution*, 00-107, 61-69.
- Tella, A. ve Balogun, A. (2021). Prediction of Ambient PM10 Concentration in Malaysian Cities Using Geostatistical Analyses. *Journal of Advanced Geospatial and Science Technology*, 1(1), 155-127.

- Toros, H., Bağış, S. ve Gemici, Z. (2018). Ankara'da Hava Kirliliği Mekânsal Dağılımının Modellenmesi, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(1), 20-53.
- Tobler, W.R. (1970). A Computer Movie Simulating Urban Growth in the Detroit Region. *Economic Geography*, 46, 234-240, <https://doi.org/10.2307/143141>.
- Uğurlu, O. (2021). *Konya İl'inde Hava Kirliliğine Etki Eden Faktörlerin Mekânsal Analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Harita Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- URL-1: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Hava#:~:text=Hava%3B%20D%C3%BCnya'y%C4%B1%20C3%A7evreleyen%2C,gaz%20k%C3%BCtlesine%20atmosfer%20ad%C4%B1%20verilmekte dir/>, (Erişim tarihi: 15 Şubat 2023).
- URL-2: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Kocaeli/>, (Erişim tarihi: 11 Aralık 2022).
- URL-3: <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/tool-reference/spatial-statistics/spatial-autocorrelation.htm/>, (Erişim tarihi: 11 Aralık 2022).
- URL-4: <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/tool-reference/spatial-statistics/h-how-spatial-autocorrelation-moran-s-i-spatial-st.htm/>, (Erişim tarihi: 11 Aralık 2022).
- URL-5: <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/tool-reference/spatial-statistics/incremental-spatial-autocorrelation.htm/>, (Erişim tarihi: 11 Aralık 2022).
- URL-6: <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/tool-reference/spatial-statistics/h-how-hot-spot-analysis-getis-ord-gi-spatial-stati.htm/>, (Erişim tarihi: 11 Aralık 2022).
- URL-7: <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/tool-reference/space-time-pattern-mining/learnmorecreatecube.htm/>, (Erişim tarihi: 15 Ocak 2023).
- URL-8: <https://pro.arcgis.com/en/pro-app/latest/tool-reference/space-time-pattern-mining/emerginghotspots.htm/>, (Erişim tarihi: 15 Ocak 2023).
- Vural, E. (2021). Güneydoğu Anadolu Bölgesi İllerinin CBS Kullanarak Hava Kalitesinin Mekânsal Değişiminin İncelenmesi (2007-2019). *Artvin Çoruh University Natural Hazards Application and Research Center Journal of Natural Hazards and Environment*, 7(1), 124-135.
- World Air Quality Report, (2021).
- World Health Organization (WHO) Air Quality Guidelines, (2021).
- Yuan, W., Sun, H., Chen, Y. ve Xia, X. (2021). Spatio-Temporal Evolution and Spatial Heterogeneity of Influencing Factors of SO₂ Emissions in Chinese Cities: Fresh Evidence from MGWR. *Sustainability*, 13, 12059.
- Yang, Y. ve Christakos, G. (2015). Spatiotemporal Characterization of Ambient PM_{2.5} Concentrations in Shandong Province (China). *Environmental Science Technology*, 49(22), 13431-13438.
- Zou, B., Wilson, J. G., Zhan, F. B., Zeng, Y. ve Wu, K. (2011). Spatial-Temporal Variations in Regional Ambient Sulfur Dioxide Concentration and Source-Contribution Analysis: A Dispersion Modeling Approach. *Atmospheric Environment*, 45(28), 4977-4985.
- Zeydan, O., Yildirim, Y., Karademir, A. ve Durmuşoğlu, E. (2014). *Hava Kalitesi Modellenmesinde Coğrafi Bilgi Sistemlerinin Kullanımı: Zonguldak Örneği*. 5. Uzaktan Algılama-CBS Sempozyumu (UZAL-CBS 2014), 14-17 Ekim 2014, İstanbul.

Morphometric Diversity for Rootstock Characteristics of Turkish Hazel (*Corylus colurna* L.) Populations in The Western Black Sea Region of Türkiye

Ali İSLAM^{1*}, Sezgin AYAN², Ali TURAN³, Muharrem YILMAZ⁴, Salih ÇOLAK⁵,
Selim KARAGÖL⁶

Abstract

The Turkish hazel (*Corylus colurna* L.) is native to Türkiye, where it is found only in small, scattered, and isolated populations within its natural distribution area. These remaining populations are of critical importance for conservation, for continued use as a natural reservoir, and natural selection. The trees are up to 400 years old and already well-adapted to harsh environmental conditions. In recent years, this species has drawn the attention of agriculture and forest practitioners and scientists in several countries who use this important and valuable tree species in studies of the effects of climate change. The origin and genotype of the reproductive material of this species play a key role in its adaptation to environmental conditions, and possible cultivation. The purpose of this study is to reveal the variation of genotypes selected from 13 different populations in Kastamonu and Bolu provinces in terms of rootstock characteristics. These regions are the locations where the Turkish tree hazel is most abundant. For this aim, the growth habit, vigor, number of suckers, and internode of one-year-old shoots were scored on the parent trees. A Kruskal Wallis-H test was applied to the non-parametric data to determine if there were differences among the populations for each variable and the total number of points. Then the Mann-Whitney-U test was used for differences among the groups. In addition, the phylogenetic relationship among the populations and genotypes was revealed by Cluster analysis. Among the rootstocks scored, KTU3 and KTU64 provided the highest score according to non-suckering and strong growth. It has been observed that individuals in Turkish hazelnut populations generally do not form suckers (%89.4) and show strong growth. *C. colurna* trees were observed to be individual and scattered in the population. Most of the trees are elderly and need to be protected in situ. Turkish hazel population will play a key role in production and sustainable such as to develop rootstock and variety in agriculture production, sustainable forest development, and for ecological adaptation in climate change scenarios.

Keywords: *Corylus colurna* L., filbert, sucker, genotype, rootstock

Batı Karadeniz Bölgesinde Yetişen Türk Fındığı (*Corylus colurna* L.) Popülasyonlarının Anaç Özellikleri Bakımından Morfometrik Çeşitliliği

Öz

Türk fındığı (*Corylus colurna* L.) Türkiye'ye özgü doğal bir türdür. Yayılım alanı içinde küçük, dağınık ve izole popülasyonlar bulunur. Bu popülasyonlar, koruma ve doğal rezervuar olarak sürekli kullanım alanı ve seleksiyon için kritik öneme sahiptir. Ağaçlar zorlu çevre koşullarına iyi uyum sağlamış olup 400 yaşında kadar yaşadığı tahmin edilmektedir. Son yıllarda bu tür, iklim değişikliğinin etkilerine ilişkin çalışmalarda önemli ve değerli ağaç türünü kullanan birçok ülkede tarım ve ormancılık alanında bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. Bu orijinal genotipler çevre koşullarına adaptasyonunda ve olası üretimde önemli kilit rol oynamaktadır. Bu çalışmanın amacı, Kastamonu ve Bolu illerinde 13 farklı popülasyondan seçilen genotiplerin anaç özellikleri yönünden varyasyonunu ortaya koymaktır. Bu bölgeler Türk fındığının en yaygın bulunduğu olduğu yerlerdir. Bu amaçla, ebeveyn ağaçlarda bir yaşındaki sürgünlerin büyüme alışkanlığı, büyüme gücü, dip sürgünü sayısı ve boğum arası ölçümleri yapılmıştır. Parametrik olmayan verilere, popülasyonlar arasında her bir değişken ve toplam puan sayısı için farklılığı belirlemek için Kruskal Wallis-H testi uygulanmıştır. Daha sonra gruplar arasındaki farklılıklar için Mann-Whitney-U testi kullanılmıştır. Ayrıca popülasyonlar ve genotipler arasındaki filogenetik ilişki Cluster analizi ile ortaya konmuştur. Puanlanan anaçlar arasında en yüksek puanı Kastamonu Tunuslarda yetişen KTU3 ve KTU64 nolu bireyler almış olup dip sürgünü vermeme ve güçlü büyüme yönünden öne çıkmışlardır. Türkiye fındık popülasyonlarında bireylerin genellikle dip sürgünü oluşturmadıkları (%89.4) ve kuvvetli büyüme gösterdikleri gözlemlenmiştir. *C. colurna* ağaçlarının popülasyon içinde bireysel ve dağınık olduğu gözlemlenmiştir. Ağaçların çoğu yaşlıdır ve yerinde korunmaları önerilir. Türk fındığı popülasyonunun, tarımsal üretimde anaç ve çeşit geliştirmede, sürdürülebilir orman gelişimi ve iklim değişikliği senaryolarında ekolojik uyum gibi üretim ve sürdürülebilirlikte kilit rol oynayacağı söylenebilir.

Anahtar kelimeler: *Corylus colurna* L., fındık, dip sürgünü, genotip, anaç

^{1,4,5,6}Ordu University, Faculty of Agriculture, Department of Horticulture Ordu, Turkey, islamali@hotmail.com, muharremyilmaz@gmail.com, scolak1974@hotmail.com, selimkaragol@gmail.com

² Kastamonu University, Faculty of Forestry, Department of Silviculture, Kastamonu, Turkey, sezginayan@gmail.com

³ Giresun University, Giresun Vocational School, Department of Hazelnut Expertise, Ordu, Turkey, alituran61@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-2165-7111>

²<https://orcid.org/0000-0001-8077-0512>

³<https://orcid.org/0000-0002-2961-6605>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-3939-9907>

⁵<https://orcid.org/0000-0002-1030-6121>

⁶<https://orcid.org/0000-0002-8918-3207>

1. Introduction

Corylus colurna L., belonging to the Europe-Siberia flora region (Molnar, 2011), is a species native to Türkiye (İslam, 2021). Smekalova and Ushakova (2006) is stated that the Caucasus Mountains as the primary core areas for *C. colurna*. Although the Turkish hazel populations may be relatively marginal geographically, they thrive in optimal ecological conditions within the Northern Anatolian forests (Ayan et al., 2016a; Ayan et al., 2018a). The natural distribution of Turkish hazel extends to the Vâlcan Mountains in Romania and northern regions of Bosnia and Herzegovina. The species began spreading to Central Europe in the 17th century and has since grown to a limited extent in Italy, Austria, Germany, Poland, Ukraine, and Hungary. In Europe, Turkish hazel is primarily recognized as a tree species found in gardens and parks (Šeho et al., 2019). However, there is currently a growing interest in Turkish hazel as a valuable alternative tree species in Europe (Šeho et al., 2019; de Avila et al., 2021).

It has been overused because of its valuable wood (Šeho et al. 2017a). And its growth habit is characterized by scattered occurrences, with small stands, groups, isolated clusters, and occasionally individual trees, in Türkiye (Ayan et al., 2016a). This species has many useful characteristics such as high resistance to abiotic and biotic stresses, tolerance of low soil fertility, drought tolerance due to its strong root system, and tolerance of winter cold and late spring frost. Their presence has a stabilizing effect on forest stands.

Hence, the existing Turkish hazel populations hold significant importance as they serve as a crucial natural reservoir for seed collection (Šeho et al., 2019). Moreover, these trees have already demonstrated their resilience and adaptation to challenging environmental conditions (Alexandrov, 1995). In countries where this species naturally occurs, it is recommended to avoid importing the propagation material and instead focus on the plant materials within those countries (Šeho et al., 2019).

Turkish hazel is considered as a non-invasive species (Šeho et al., 2017a). Natural hybridizations with other *Corylus* species are possible, but not quite usual and İslam (2019) reported *C. avellana* don't showed good set with *C. colurna*. Erdogan and Mehlenbacher (2000) were made reciprocal cross and described clusters of 20% between *Corylus colurna* x *C. avellana* but 92% of the nuts were empty. Nut set was also least with other parent.

C. colurna can also provide different phenotypic traits such as different leaf shapes, hairs of leaf stalks and nut, husk, which complicate its identification (Šeho et al., 2017b). Non-suckering ability of tree hazel can be transferred by hybridization to other hazelnut trees (Erdogan and Mehlenbacher, 2000).

Corylus colurna differentiates from *C. avellana* clearly as its vertical habitus and high trees form. Another characteristics are hard and thick shells. From the genetic point, the Turkish hazel has

not been widely investigated. Kumar Srivastava et al. (2010) found a similar structure and divergence using phenotypic characteristics in *C. colurna*.

Arslan (2005, in Ghimessy, 1980) states that in Hungary, *C. colurna* is a valuable reserve tree species and accepted as a fast-growing species. The aforementioned factors contribute to its selection as a valuable source of rootstock (Ninic-Todorovic et al., 2012). Although it usually grows in continental climates, it can also grow in coastal areas with a humid maritime climate. The species is resistant to drought, it mostly occurs on sunny slopes, and it grows even in poor soils (Šeho et al., 2019; İslam, 2021).

This taxon is ranked as “Low Risk” category according to The International Union for Conservation of Nature (IUCN) Red List with the status "least concern" (Shaw et al., 2014). Because trees are still plentiful in the wild, and thus it is not a focus of conservation efforts. However, the genetic conservation of this species is an important consideration in the sustainable management of forests and natural reservoir. On the other hand, these populations are important genetic resources for researchers in agricultural and forest production.

C. colurna (Turkish hazel) are a commonly known plant in Türkiye (İslam, 2018). Rootstock breeding for horticultural purposes necessitates the consideration of several vital characteristics. These include the following features: non-suckering and erect habit, optimal grafting compatibility, upright growth habit to facilitate mechanized harvesting, adaptability to various soil conditions, and late bud burst to mitigate the risk of damage from spring frosts (İslam, 2019). The aim of the investigation is to identify the population diversity in the Western Black Sea region, Türkiye, where *C. colurna* is the most intensively distributed, and the most suitable rootstocks possible in these populations. For the determination of the most suitable rootstocks, the growth habit, vigor, number of suckers, and length of one-year-old shoots characteristics were taken as a basis.

2. Materials and Methods

2.1. Material

In this investigation, the rootstock characteristics of selected genotypes from 13 different populations in the Kastamonu and Bolu regions in Türkiye were studied. These regions are the locations (Table 1, Figure 1) where the Turkish hazel tree is most abundant (Šeho et al., 2019).



Figure 1. Locations of sampled natural *C. colurna* populations in Türkiye (see Table 1 for population numbers).

Table 1. Sampled populations and their characteristics.

Pop. Nu.	Code	Province	Population name	North to south coordinate range (N)	West to east coordinate range (E)	Elevation range (m)	Direction
1	KTS	Kastamonu	Ağlı-Tunuslar (KTU)	41.37432-41.37549	33.30548-33.31801	1180-1330	N-E-S
2	KTK	Kastamonu	Tosya-Küçüksekiler (KTS)	40.54291-40.54461	34.02225-34.02579	920-990	N
3	KMU	Kastamonu	Ağlı-Müsellimler (KMU)	41.38014-41.38326	33.29514-33.30514	1130-1220	S
4	KAK	Kastamonu	Araç-Karacık-Uçancık(KAK)	41.01543-41.02702	33.20455-33.20641	1160-1230	N-W
5	KAG	Kastamonu	Araç-Güzlük (KAG)	41.02555-41.03112	33.20554-33.21179	920-1071	N
6	BSB	Bolu	Seben (BSB)	40.27599-40.28254	31.35462-31.36323	1150-1242	N-S
7	BSA	Bolu	Pelitçik-Şabanlar (BPS)	40.61365-40.61401	31.46325-31.46375	967-1097	N-S
8	BKY	Bolu	Pelitçik-Karamankaya (BPM)	40.62403-40.63150	31.46452-31.47054	1057-1148	N-S
9	BKA	Bolu	Pelitçik-Karabozlar (BPK)	40.60789-40.61564	31.45527-31.46386	1063-1117	N-S
10	BMU	Bolu	Muratlar (BMU)	40.76069-40.77017	31.85980-31.86498	835-912	N
11	BME	Bolu	Merkeşler (BME)	40.51400-40.86699	31.47571-31.79935	920-968	S
12	BGF	Bolu	Güneyfelakettin (BGF)	40.61976-40.61978	31.43950-31.44188	1079-1101	S
13	BGA	Bolu	Güneyfelakettin-Aşağımahalle (BGA)	40.61708-40.61868	31.23381-31.44294	992-1059	S

2.2. Method

Modified Weighing Grading Method was used in rootstock selection in this investigation. Michelson et al. (1958) "Weighed Rating Method" used by us has been modified and applied. Genotypes were subjected to weighted grading according to 4 characteristics (Rootstock's habitus, Rootstock vigor, Number of suckers, Length of internode). For the scaled rating, each feature has a different degree of importance (Table 2). A scale of 1-5 was used when converting to numeric values. The minimum and maximum values of the traits in the population was found, the difference between them is divided into 5 equal parts, the desired criterion is given a value of 5, and the value of 1 for those that do not. Each value was multiplied by its relative score to determine the score for the relevant feature. The total weighted degree score was obtained by summing the scores of the features.

Table 2. Selection criteria and relative scores for rootstock

Rootstock Characteristic	Relative score
Number of suckers	50
Rootstock vigor	10
Rootstock habitus	20
Length of internode	20

2.3. Statistically analysis

In the investigation, rootstock selection was performed in 13 populations. The growth habit, vigor, number of suckers, and length of one-year-old shoots were scored on the parent trees. In terms of the measured variables, analyses were made according to the total score of the variables among both populations and rootstocks. For this aim, A Kruskal Wallis-H test was applied to the non-parametric data to determine if there were differences among the populations for each variable and the total number of points. Then the Mann-Whitney-U test was used for differences among the groups. In addition, the phylogenetic relationship among the populations and genotypes was revealed by Cluster analysis.

3. Results and Discussion

The characteristics of the 13 populations, total numbers and percent values were given in Table 3. Of a total 360 trees, 322 do not give sucker. Only three individuals form a lot suckering. 273 of the

types have upright habitus and 333 of them are strongly developing. The length of internode was found between 1.05-6.0 cm in all individuals.

Table 3. The characteristics of the populations

Characteristic	Category	Total number	%
Suckering	Non	322	89.4
	Little	23	6.4
	Middle	12	3.4
	A lot	3	0.8
Habitus	Upright	273	75.8
	Half upright	42	11.7
	Splayed	45	12.5
Vigor	Strong	333	92.5
	Middle	3	0.8
	Weak	24	6.7
Length of internode	Short	140	37.9
	Middle	159	45.2
	Long	61	16.9

The results of the cluster analysis performed for 360 rootstocks representing 13 populations are given in Figures 2 and 3. Among the rootstocks scored according to the four rootstock characters, the growth habit, vigor, number of suckers, and length of one-year-old shoots, KTU3 and KTU64 provided the highest score (Figure 2). These types show upright development and non-suckering.

In the Figure 2, Seben (BSB) and Muratlar (BMU) populations form a separate branching and are clearly separated from the others. In these two populations, 53 individuals form non-suckering (%88) and it can be stated that only 12 individuals develop strongly (20%). It can be said that the trees in these population develop splay.

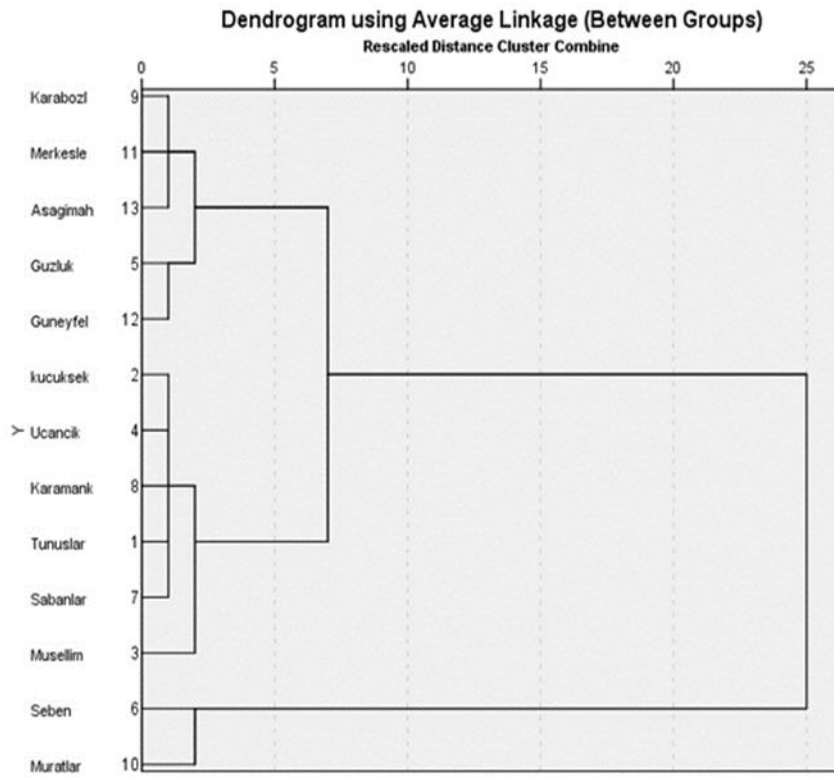


Figure 2. Cluster analysis based on the populations.



Figure 3. Cluster analysis based on the rootstock.

So far, our current knowledge regarding the genetic diversity of *C. colurna* in the remaining populations within its natural distribution area is limited. Initial studies conducted by Šeho et al. (2017) revealed distinct differences between Balkan Peninsula and Türkiye provenances. Ayan et al. (2018a) conducted research on Turkish hazel's pomological features, examining some characteristics from cluster and nut samples across four populations. In addition, some studies were made on the nut characteristics of Turkish hazelnuts (Mitrovic et al. 2001, Ayan et al., 2016b; Šeho et al., 2016 and 2019) and protein and oil contents (Ayan et al. 2018b).

It has been observed that individuals in Turkish hazelnut populations generally do not form suckers and show strong growth. The non-suckering of Turkish Hazel is noted by many researchers (Radigati et al. 1996; İslam, 2019; Farinelli et al, 2021; Rovira et al., 2022). Also, strong growth is reported (Arslan, 2005; Nikolova, 2007; Temel et al., 2017; Šeho et al., 2019; İslam, 2019). The findings obtained from the study are similar to the literature.

4. Conclusions and Recommendations

C. colurna trees were observed to be individual and scattered in the population. Most of the trees are elderly and need to be protected in situ. Conservation programs should integrate improvement. Materials that are chosen can be conserved ex-situ through the establishment of progeny or clonal archives. Seed orchards can also be established and selected materials can be preserved ex-situ as progeny or clonal archives and seed orchards.

KTU3 and KTU64 provided the highest score according to non-suckering and strong growth. The length of internode was found between 1.05-6.0 cm in all individuals.

Genetic conservation of Turkish hazel will play a key role in production and sustainable such as to develop rootstocks and varieties in agriculture production, sustainable forest development, and for ecological adaptation in climate change scenarios.

The existing information on *C. colurna* is relatively scarce, and this study aims to expand our understanding of the species and its populations, shedding light on their genetic and cultural potential as a versatile provider of various services. The tree's regular and straight stem form makes it particularly appealing from a technological standpoint. Moreover, the observed variations in nut quality offer additional value for the species, suggesting its potential in plantations and agroforestry systems. On the other hand, it paves the way for its use as rootstock in agricultural production in terms of features such as upright growth, non-suckering or with few suckers, strong or weak development. At the same time, different forms are likely to emerge by crossing with other species to achieve the desired rootstock characteristics.

Given the dispersed distribution and relatively close genetic proximity among populations, it is imperative for conservation programs to integrate enhancement strategies. This entails preserving natural populations in their original habitats (in situ conservation) while also establishing ex situ conservation methods, such as progeny or clonal archives and seed orchards, to safeguard selected materials.

Acknowledgement

The research conducted in this study was funded by TÜBİTAK under project number 219O234.

Authors' Contributions

Authors of this study contributed equally to the research and its findings.

Statement of Conflicts of Interest

The all authors declare that there are no conflicts of interest related to the study.

Statement of Research and Publication Ethics

The author affirms that this study complies to the principles of research and publication ethics.

References

- Alexandrov AH (1995). *Corylus colurna*. In: Enzyklopädie der Holzgewächse. Handbuch und Atlas der Holzgewächse. 2. Erg.Lfg. Landsberg am Lech: Ecomed-Verlag. Band III-2.
- Arslan, M. (2005). Batı Karadeniz Bölgesindeki Türk fıncığı (*Corylus colurna* L.) populasyonlarının ekolojik ve silvikültürel yönden incelenmesi. [Ecological and silvicultural investigations of Turkish hazelnut (*Corylus colurna* L.) populations in the Western Black Sea Region]. University of Abant İzzet Baysal, The Institute of Applied Science, M. Sc. Thesis, Düzce, Turkey, pp. 88.
- Ayan, S., Aydınözü, D., Yer, E.N., E. Ünalın (2016a). Türk fıncığı (*Corylus colurna* L.)'nın Kuzeybatı Anadolu ormanlarındaki yeni bir yayılış alanı: (Kastamonu-Ağlı Müsellimler, Tunuslar Mevkii). [Turkish Filbert (*Corylus colurna* L.) a new distribution area in Northwestern Anatolia Forests: (Provinces of Müsellimler, Tunuslar in Ağlı, Kastamonu/Turkey)]. *Biological Diversity and Conservation, (BioDiCon)* 9 (1), 128-135.
- Ayan, S., Ünalın, E., Sakici, O. E., Yer, E.N., Ducci, F., Isajev, V. V., Ozel, H. B., (2018a). Preliminary results of Turkish hazelnut (*Corylus colurna* L.) populations for testing the nut characteristics, *GENETIKA Belgrade* 50 (2), 669-686.
- Ayan S, Ünalın E, İslam A, Sakici OE, Yer EN (2018b). Fat and protein content in Turkish Hazelnut (*Corylus colurna* L.) in Kastamonu Province. *Artvin Çoruh University Journal of Forestry Faculty* 19 (1), 48-54. DOI: <https://doi.org/10.17474/artvinofd.296580>

- Ayan, S., Ünalın, E., Yer, E.N., Sakici, O. E., İslam, A. (2016b). Population diversity in Northwest Anatolia Forests in terms of nut characteristics of Turkish hazelnut (*Corylus colurna* L.) (Kastamonu province), International Multidisciplinary Congress of Euroasia, 11-13 July, 2016, Odesa, Ukraine.
- De Avila AL, Häring B, Rheinbay B, Brüchert F, Hirsch M, Albrecht A (2021). Artensteckbriefe 2.0 - Alternative Baumarten im Klimawandel, Eine Stoffsammlung. Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden- Württemberg (FVA), 248 S.
- Erdogan, V., S.A. Mehlenbacher (2000). Interspecific hybridization in hazelnut (*Corylus*). *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 125 (4), 489–497.
- Farinelli, D., Luciani, E., Villa, F., Manzo, A., & Tombesi, S. (2021). First selection of non-suckering rootstocks for hazelnut cultivars. In XII International Symposium on Integrating Canopy, Rootstock and Environmental Physiology in Orchard Systems 1346 (pp. 699-708).
- İslam, A. (2018). Hazelnut culture in Turkey. *Akademik Ziraat Dergisi* 7(2), 259-266. <https://doi.org/10.29278/azd.476665>
- İslam, A. (2019). Advances in breeding of hazelnuts. In Achieving sustainable cultivation of tree nuts (Eds. Serdar and Fulbright). Burleigh Dodds Series in Agricultural Science. ISBN:978-1-78676-224-5
- İslam, A. (2021). Fındık. Nobel Akademik Yayıncılık No:3893, 174s, Ankara ISBN:978-625-417-388-2
- Kumar Srivastava, K., Zargar, K. A., & Sing, S. R. (2010). Genetic divergence among *Corylus colurna* genotypes based on morphological characters of hazelnut, *Biodiversity Research and Conservation*, 17, 13-17.
- Michelson LF, Lachman WH, Allen DD (1958). The Use of “Weight Rankit Method” in variety trials. *Proc. Am. Hortic. Sci.* 71: 33.
- Mitrovic M., Stanisavljevic M, Ogasanovic D (2001). Turkish tree hazel biotypes in Serbia. *Acta Horti* 556: 191-195. <https://doi.org/10.17660/ActaHort.2001.556.27>
- Nikolova, M. (2007). A study on different forms of Turkish hazelnut (*C. colurna* L.). In I Balkan Symposium on Fruit Growing 825 (pp. 195-200).
- Ninic-Todorovic, J., Ognjanov, V., Keserovic, Z., Cerovic, S., Bijelic, S., Cukanovic, J., Kurjakov, A., R. Cabilovski (2012). Turkish hazel (*Corylus colurna* L.) offspring variability as a foundation for grafting rootstock production. *Bulgarian Journal of Agricultural Science, Agricultural Academy*, Sofia, 18 (6), 883-888.
- Rovira, M., Hermoso, J. F., Rufat, J., Cristofori, V., Silvestri, C., & Romero, A. (2022). Agronomical and physiological behavior of Spanish hazelnut selection “Negret-N9” grafted on non-suckering rootstocks. *Frontiers in Plant Science* 12, 813902.
- Šeho M, Ebinger T, Huber G, Konnert M (2016). Baumhasel - Saatgut und Vermehrung im Fokus. In: Deutsche Baumschule 8, 42-45.
- Šeho M, Huber G, Frischbier N, Schölch M (2017a). Kurzportrait Baumhasel (*Corylus colurna*) http://www.waldwissen.net/waldwirtschaft/waldbau/wuh_Hazel_tree/index_DE
- Šeho M, Huber G, Fussi B (2017b). Suitability for cultivation of provenances of Cedar and Turkish Hazel in Germany as a result of climate change. IUFRO 125th Anniversary Congress, 18–22 September 2017, Freiburg, Germany. Book of Abstracts p.360.
- Šeho M, Ayan S, Huber G, Kahveci G (2019). A review on Turkish hazel (*C. colurna* L.): A promising tree species for future assisted migration attempts. *SEEFOR - South-east European Forestry* 10 (1) 53-63.
- Shaw, K., Roy, S., B. Wilson (2014). *Corylus colurna*. The IUCN Red list of threatened species. e.T194668A2356927. URL: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2014-3.RLTS.T194668A2356927.en>
- Smekalova, T.N., R.S. Ushakova, (2006). Range of distribution of *Corylus colurna* L. - Arboreous hazel, Turkish hazel. URL: http://www.agroatlas.ru/en/content/related/Corylus_colurna/map/ .
- Temel, F., Arslan, M., D. Çakar (2017). Status of natural Turkish hazel (*Corylus colurna* L.) populations in Turkey. *Artvin Çoruh University, Forestry Faculty Journal Artvin, Turkey*, 18 (1): 1-9. DOI: [10.17474/artvinofd.270346](https://doi.org/10.17474/artvinofd.270346)

Kanser Tedavisinde Mikrodalga Ablasyon İçin Optimum Parametrelerin Belirlenmesi

Reyyan KAVAK YÜRÜK^{1*} 

Öz

Son yıllarda kanserli hücrelerin ve tümörlerin tedavisinde kullanılan mikrodalga ablasyon, mikrodalgalar tarafından üretilen ısınmın kullanıldığı invaziv bir termal terapi türüdür. Bu çalışmada ablasyon tedavisinde kontrolün sağlanması için doku hasarı boyutlarının teorik olarak elde edilmesi hedeflenmiştir. Doku özellikleri, frekans, çıkış gücü, uygulama süresi parametrelerinin etkisinin analiz edilmesi ve bunlar arasındaki ilişkinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada karaciğer, akciğer ve böbrek dokularına uygulanan elektromanyetik alan maruziyeti COMSOL Multiphysics programı ile modellenmiş, numerik analiz yöntemi kullanılarak özgül soğurma oranı (SAR), sıcaklık dağılımı ve dokular üzerindeki hasar düzeyi hesaplanmıştır. Sıcaklık gradyanını elde etmek için biyo-ısı ve elektromanyetik denklemler ve üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemi (FEM) kullanılmıştır. Sayısal analiz sonuçları sıcaklık dağılımı, SAR ve lezyon boyutları olarak verilmiştir. Dokuya ait yapısal farklılıkların önemli bir etken olduğu ve ablasyon bölgesi boyutlarının elde edilen sıcaklığın yanı sıra frekans, giriş gücü ve uygulama süresiyle doğru orantılı olarak arttığı bulunmuştur. İstenilen şekil ve boyutta ablasyon elde edilmesi için parametrelerin optimizasyonu gereklidir. Simülasyon çıktılarında 2450 MHz frekans ve 10 W çıkış gücündeki 10 dakikalık ablasyondan sonra karaciğer, akciğer ve böbrek için yaklaşık pıhtılaşma uzunlukları sırasıyla 4,5 cm, 4 cm ve 2,5 cm; pıhtılaşma çapları ise sırasıyla 1,5 cm, 0,8 cm ve 0,6 cm olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga ablasyon, tümör, karaciğer, akciğer, böbrek, termal tedavi.

Determination of Optimum Parameters of Microwave Ablation in Cancer Treatment

Abstract

Microwave ablation, which has been used in recent years to treat cancerous cells and tumors, is a type of invasive thermal therapy that uses heat produced by microwaves. In this study, it was aimed to theoretically obtain the extent of tissue damage in order to ensure control in ablation treatment. It was aimed to analyze the effects of tissue properties, frequency, output power, application time parameters and to determine the relationship between them. In the study, electromagnetic field exposure applied to liver, lung and kidney tissues was modeled with the COMSOL Multiphysics program, and the specific absorption rate (SAR), temperature distribution and damage level on the tissues were calculated using the numerical analysis method. Bio-thermal and electromagnetic equations and three-dimensional finite element method (FEM) were used to obtain the temperature gradient. Numerical analysis results are given as temperature distribution, SAR and lesion sizes. It has been found that structural differences of the tissue are an important factor and the ablation zone sizes increase in direct proportion to the achieved temperature as well as frequency, input power and application time. Optimization of parameters is necessary to obtain ablation of the desired shape and size. In the simulation outputs, after 10 minutes of ablation at 2450 MHz frequency and 10 W output power, the approximate coagulation lengths for liver, lung, and kidney were 4.5 cm, 4 cm, and 2.5 cm, respectively; The coagulation diameters were determined as 1.5 cm, 0.8 cm and 0.6 cm, respectively.

Keywords: Microwave ablation, tumor, liver, lung, kidney, thermal therapy.

¹Dicle Üniversitesi, Atatürk Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Görüntüleme Teknikleri Bölümü, Diyarbakır, TÜRKİYE, reyyan.kavakyuruk@dicle.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6637-6954>

1. Giriş

Mikrodalga tümör ablasyonu, özellikle cerrahi olarak çıkarılamayan primer ve bazı sekonder karaciğer tümörleri için uygulanan yaygın bir tedavi yöntemidir. (Brace, 2011; Keangin ve Rattanadecho, 2018). Son yıllarda karaciğer dışında akciğer, böbrek ve kemik gibi organlardaki kanser ve iyi huylu tümörlerin ve kardiyak aritmi gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde giderek daha fazla kullanılan girişimsel bir prosedürdür. (Brace, 2010; Singh ve ark., 2019; Radmilović-Radjenović ve ark., 2022-b). Mikrodalga ablasyonda uygulanan elektromanyetik dalga, biyolojik dokuya yayılarak enerjisini aktarır ve oluşan ısı ile kanser hücrelerinin yok edilmesini sağlar (Selmi ve ark., 2019). Dokunun ısıtılması için mikrodalga yayın anten, görüntüleme rehberliğinde hedef dokuya perkütan yolla yerleştirilir. Uygulamada çevredeki normal dokuya zarar vermemek için ısıtma gücünün mekânsal dağılımının kontrolü önemlidir (Radmilović-Radjenović ve ark., 2021; Gas, 2012). Ancak bir tümörün içindeki sıcaklığın anlık olarak ölçülmesi ve tedavi edilen bölgenin normal dokuları etkilemeden belirli bir süre boyunca ihtiyaç duyulan sıcaklık aralığında tutulması kolay değildir. Özellikle akciğerlerin solunum hareketinin bir sonucu olarak, akciğerde mikrodalga ablasyon bölgesinin belirlenmesi son derece zordur (Radmilović-Radjenović ve ark., 2021). Bu sebeple elektromanyetik enerjinin absorpsiyonuna dayanan doku sıcaklığını hesaplayan sayısal analiz yöntemleri termal ablasyon tedavisinin performansını belirlemek için etkili bir yaklaşımdır (Keangin ve Rattanadecho, 2018; Singh ve ark., 2019; Radmilović-Radjenović ve ark., 2022-b). Simülasyon çıktılarına dayalı oluşturulan güvenilir bir tedavi planı ve güvenli bir ablasyon ile tedavi başarısı artırılacak ve hasta güvenliği sağlanacaktır.

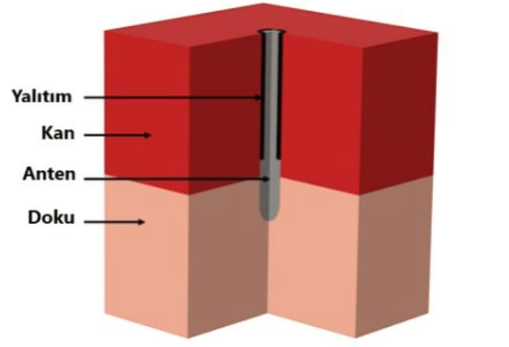
Mikrodalga ablasyon ile kanser tedavisinin geçmişi çok eski değildir. Karaciğer tümörü tedavisi için mikrodalga yayın bir antenin kullanımı ilk olarak 1979'da Tabuse tarafından önerildi ve 1985 yılında klinik uygulaması yapıldı (Tabuse, 1979; Tabuse ve ark., 1985). Mikrodalga antenlerinin çoğu ince, iğne benzeri koaksiyel tabanlı cihazlardır ve en popüler olanları monopol, dipol veya slot antenlerdir (Sharma, 2016). Mikrodalga ablasyonun karaciğer tümörleri yanında böbrek ve akciğerdeki çalışmaları da mevcuttur (He ve ark., 2004; Andreano ve ark., 2010; Brace, 2009; Vogl ve ark., 2011). Farklı anten tipleri ve tasarımları ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır: Jiang ve arkadaşları araştırmalarında üç yuvalı bir antenin performansını tek yuvalı bir antenle karşılaştırdı. 433 MHz frekansı için yapılan çalışmada üç yuvalı antenin daha uzun bir mikrodalga alanı oluşturduğunu gösterdi (Jiang ve ark., 2017). Curto ve arkadaşları sonlu elemanlar yöntemini (FEM) kullanarak 915 MHz ile 2,45 GHz frekanslarını karşılaştırdı. Sonuçlar, 2,45 GHz'de çalışan tek yuvalı bir antenle daha hızlı ısınmanın elde edildiğini gösterdi (Curto ve ark., 2015). Sullivan, bir prototip yaptı ve zamanda sonlu farklar yöntemi (FDTD) ile nümerik analiz çalışmaları gerçekleştirdi (Sullivan, 1990). Peng ve arkadaşları çalışmalarında dişli tek kutuplu anten türünü kullandı (Peng ve

Ruan, 2011). Sun ve arkadaşları, su soğutmalı 915 MHz ve 2,45 GHz slot antenler kullanarak ex vivo ve in vivo dokularda deneyler gerçekleştirdi (Sun ve ark., 2008). Çalışmaları, 915 MHz antenlerle daha geniş ablasyon bölgeleri oluştuğunu gösterdi. Keangin ve arkadaşları, tek yuvalı ve çift yuvalı antenleri mikrodalga gücü, özgül soğurma oranı ve sıcaklık dağılımı açısından karşılaştırdı. Sonuçları, tek yuvalı antenlerin daha yüksek soğurma oranları ve sıcaklık dağılımları sağladığını gösterdi (Keangin ve ark., 2011). Tehrani ve arkadaşları, tümörün şekli ve boyutuna göre optimum frekansı ve en iyi anten tasarımını seçmek için yaptıkları çalışmada tümörün şekli ve boyutunun tedaviyi etkilediğini, 2 cm'den büyük tümörler için yüksek çıkış gücünün olumlu etkisini ortaya çıkardı (Tehrani ve ark., 2020). Günümüzde birçok bilim insanı kanser tedavisinde yeni çözümler aramaktadır. Bu yöntemi daha basit, daha güvenli, daha etkili ve yaygın olarak kullanılabilir hale getirmek için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

2. Amaç ve Yöntem

Kanserli dokunun ablasyonunda optimum boyutların elde edilmesi ve hedeflenen boyutta doku nekrozu oluşturmak için mikrodalga ablasyonun frekans, çıkış gücü, uygulama süresi gibi parametreleri uygun olarak seçilmelidir. Bu çalışmanın amacı mikrodalga ablasyon metodunu kullanarak karaciğer, akciğer ve böbrek tümörlerinin yok edilmesi için optimum parametrelerin teorik olarak belirlenmesidir. Ayrıca mikrodalga ablasyon sırasında farklı organlar için kritik parametrelerin etkisinin analiz edilmesi ve böylece klinik uygulayıcılara ön bilgi sağlanmasıdır. COMSOL Multiphysics programıyla yapılan modellemede 1.00 mm genişliğinde yuvalı (slot) koaksiyel bir mikrodalga anteni tercih edilmiştir (Şekil 1). Literatürdeki araştırmalar, derin yerleşimli tümörler için dokuda lokalize güç birikimi sağlayabilen üç tip (dipol, slot veya monopol) koaksiyel tabanlı interstisyel antenlere odaklanmıştır (Bertram ve ark., 2006; Ibitoye ve ark., 2018). Bunlardan slot (yuvalı) anten türü de en popüler tasarımlardan biridir (Hernández-Jáquez ve ark., 2020). Çoğu tümör neredeyse küresel veya elips şekillere sahip olduğundan (Prakash ve ark., 2008; Jin ve Wang, 2022), antenden yayılan mikrodalga enerjisiyle bu şekilde bir ablasyon bölgesi elde edilmek istenmiştir. Ablasyon işleminin teorik modellerinde, dokudaki elektromanyetik güç ve sıcaklık dağılımını ve bunun sonucunda oluşan doku hasarını hesaplamak için numerik analiz teknikleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada numerik analiz için üç boyutlu sonlu elemanlar metodu (FEM) kullanılmıştır. Numerik analiz ile elektromanyetik alanın dokular üzerindeki özgül soğurma oranları (SAR) belirlenmiştir. Pennes biyo-ısı denklemi kullanılarak dokular üzerindeki SAR değerlerine bağlı ısı dağılımı hesaplanmıştır. Ayrıca dokuda meydana gelen deformasyonu hesaplamak için Arrhenius denklemi kullanılarak (Selmi ve ark., 2019; Yang ve Cao, 2020; Radmilović-Radjenović ve ark., 2022-a; Radmilović-Radjenović ve ark., 2022-b) doku hasarı boyutları belirlenmiştir.

Doku ve kandaki elektrik ve ısı transfer alanları ve kan akışı hesaba katılmıştır. Saito ve arkadaşları tarafından (Saito ve ark., 2001) geliştirilen model geometrisi kullanılmıştır. Tasarımda silindirik modelin dönme simetrisinden dolayı oluşturulan 2 boyutlu model ile üç boyutlu sonuçlar elde edilebilmektedir.



Şekil 1. Termal ablasyon uygulama modeli (Elabbasi ve Hancock, 2016).

Çalışmada incelenen parametreler elektromanyetik dalga frekansı, güç çıkışı, doku türü ve ablasyon süresidir. Dışlama faktörleri ise tümör karakteristikleri ve dokunun heterojen yapısıdır. Farklı mikrodalga frekans ve güç değerlerinin doku üzerindeki etkisi 5 ve 10 dakikalık süreler için araştırılmıştır. Simülasyon sonuçları güç dağılımı, sıcaklık dağılımı, doku hasarı fraksiyonu ve özgül soğurma oranı olarak verilmiştir. Doku hasarı, zaman-sıcaklık büyüklüklerinin bir fonksiyonudur. Bir ablasyon işleminde dokudaki sıcaklık profili büyük ölçüde elektromanyetik dalganın doku ile etkileşimine ve dokudaki ısı transferi değerlerine bağlıdır (Prakash, 2010). Bu sebeple mikrodalga ablasyon için dokuların bağıl elektriksel geçirgenliklerinin ve elektriksel iletkenliklerinin bilinmesi önemlidir. Çünkü ısı, farklı dokular içinde farklı hızlarda iletilir. Dokunun dielektrik özelliklerinin yanı sıra, kullanılan frekans değeri de mikrodalganın doku penetrasyonunun derinliğini belirler (Radmilović-Radjenović ve ark., 2021). Sonuç olarak, dokuların dielektrik özellikleri, organlara göre farklılık göstermektedir ve elektromanyetik dalganın frekansına bağlı olarak da değişmektedir. Optimizasyon için elektromanyetik dalga kaynağının frekansı ve çıkış gücü ayarlanarak ablasyon hacmi belirlenebilir (Us, Barlaz, 2013). Bu çalışmada uygun frekansın belirlenmesi için klinik uygulamada ve literatürde en çok tercih edilen (Singh ve ark., 2019; Towoju ve ark., 2019) üç farklı değer (434 MHz, 915 MHz ve 2450 MHz) ile analizler yapılmıştır. 5-50 W arasında çıkış gücü uygulanarak dokuya ve frekansa uygun değerler belirlenerek seçilmiştir. Klinik uygulamalarda tedavi için ablasyon süresi genellikle 3-12 dakika arasındadır (Prakash, 2010). Çalışma sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

Teorik hesaplamalarda karaciğer, akciğer ve böbrek için yoğunluk, iletkenlik, geçirgenlik gibi parametreler belirlenerek kullanılmıştır (Tablo 1). Tümör dokusunun geçirgenliğinin normal dokudan %10-20 daha fazla olduğu bildirilmektedir (Radmilović-Radjenović ve ark., 2021). Ayrıca tümör

dokuları normal dokulardan daha fazla su içerir. Daha fazla su içeriği, elektromanyetik dalgaların daha fazla emilimi anlamına gelir ve bu emilim daha fazla ısı üreterek tümör dokularını normal dokulardan daha erken yok eder (Sawarbandhe ve ark., 2016). Akciğerdeki tümör çevresindeki dokuya göre daha belirgin bir geçirgenlik ve iletkenlik farkına sahiptir. Çünkü hava dolu akciğerin geçirgenliği ve iletkenliği karaciğer ve böbreğe göre daha düşüktür. Ancak mikrodalga enerjisi tümör merkezli verileceği için elde edilecek doku nekrozu alanında belirgin bir farklılık olacağı beklenmemektedir (Brace, 2009). Yapılan çalışmada tümör dokusunun dielektriksel özellikleri ihmal edilmiştir.. Elde edilen sonuçlarda bu hata payı göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca doku sıcaklığı termal ablasyon için sınır değerler, yani 50-110 °C arasında seçilmiştir. 110 °C'yi aşan sıcaklıklarda gerçekleşen kömürleşme, dokunun iletken özelliğini kaybederek yalıtkan hale gelmesine sebep olur. Bu durum dokudaki enerji iletiminin engellenerek ablasyon hacminin azalmasına neden olduğu için tercih edilmemektedir (Prakash, 2010; Akçalar, Yıldırım, 2013). Dokuların dielektrik özelliklerinin ve sıcaklık profillerinin frekansa bağlılığı sebebiyle farklı frekanslar için elektro-termal değerler Tablo 2'deki gibi değişmektedir.

Tablo 1. Mikrodalga frekansları için 37 °C'de doku özellikleri (Brace, 2009).

	Birimi	Karaciğer	Akciğer	Böbrek
Termal iletkenlik	W/m K	0,564	0,302	0,54
Yoğunluk	Kg/m ³	1050	260	1050
Spesifik ısı kapasitesi	J/kg K	3600	2500	3890
Perfüzyon hızı	mL/dk. kg	1000	200	3000-4000

Tablo 2. Mikrodalga frekansları için dokuların elektriksel geçirgenlik (ϵ_r) ve elektriksel iletkenlik (σ) değerleri (Gas, 2012).

Frekans:	434 MHz		915 MHz		2450 MHz	
Doku Türü	ϵ_r	σ (S/m)	ϵ_r	σ (S/m)	ϵ_r	σ (S/m)
Böbrek	65,43	1,110	58,56	1,401	52,74	2,430
Karaciğer	50,67	0,668	43,76	0,861	43,03	1,686
Akciğer	23,58	0,380	21,97	0,459	20,48	0,842

3. Teorik Yaklaşım

Antenden yayılan mikro dalgaların doku modeli üzerinde oluşturduğu elektromanyetik alanlar, Maxwell denklemlerinin sayısal olarak çözülmesiyle hesaplanmaktadır. Maxwell denklemlerini zaman düzleminde çözmek için sıklıkla kullanılan metotlar Zamanda Sonlu Farklar Yöntemi (FDTD) ve Sonlu Elemanlar Yöntemi (FEM)'dir (Sevgi, 2003; Volakis ve ark., 1998). Elektromanyetik enerjinin doğrudan birikimi, dokudaki ısı transferine katkıda bulunan en önemli faktör olduğu için dokudaki SAR değerleri, ısıtma hakkında doğruya yakın bir tahmin sağlar ve ısı üretiminin etkinliğini ölçer (Li ve ark., 2011). SAR, elektromanyetik alana maruz kalan doku tarafından soğurulan enerji

oranının bir ölçüsüdür. Birim doku kütlesi başına soğurulan güç olarak aşağıdaki formülle tanımlanır ve birimi W/kg'dır (Prakash, 2010; Yalçın, 2019):

$$SAR = \frac{\sigma|E|^2}{2\rho} \quad (1)$$

Burada E (V/m), doku içinde indüklenen elektrik alanı, σ (Siemes/m) dokunun iletkenliği ve ρ (kg/m³) doku yoğunluğu olarak kullanılmıştır.

Biyolojik dokulardaki sıcaklık değerlerin hesaplanabilmesi için Pennes'in biyosisi denkleminin çözülmesi gerekmektedir (Rossmann ve Haemmerich, 2014). Bir dokudaki sıcaklığı hesaplamak için 1948 yılında Pennes tarafından önerilen biyosisi denklemi şöyle yazılabilir (Yalçın, 2019):

$$\rho_d C_d \frac{\partial T}{\partial t} = k_d \nabla^2 T + Q_m + b(T_b - T) \quad (2)$$

T (°C) sıcaklığı, C_d (Ws/kg°C) doku özgül ısısını, ρ_d (kg/m³) doku yoğunluğunu, Q_m (W/m³) vücudun metabolik ısı üretimini, $b(T_b - T)$ doku sıcaklığı ve kan akışı arasındaki farkla kan akışına bağlı ısı değişimini, k_d (W/m°C) dokudaki termal iletkenliği ifade etmektedir. Uygulanan elektromanyetik enerjinin denklem (2)'ye ilave edilmesiyle SAR cinsinden biyosisi transfer denklemi elde edilir (Yalçın, 2019; Radmilović-Radjenović ve ark., 2022-a):

$$\rho_d C_d \frac{\partial T}{\partial t} = k_d \nabla^2 T + Q_m + Q_{EM} + b(T_b - T) \quad (3)$$

Burada, Q_{EM} (W/m³) elektromanyetik alana maruz kalan doku tarafından soğurulan enerji miktarıdır. Dokuda soğurulan enerji miktarını SAR cinsinden ifade etmek için; $Q_{EM} = \rho_d SAR$ (W/m³) şeklinde yazılabilmektedir. Böylece belirli bir anda, herhangi bir dokudaki sıcaklık değerleri SAR değerlerine bağlı olarak hesaplanabilmektedir (Yalçın, 2019). Dış anten yüzeyi ve hesaplama bölgesi sınırlarında sıfır akı (ısı yalıtımı) sınır koşulları kullanılmıştır. Başlangıç sıcaklığı $T_b=37$ °C olarak kabul edilmiştir.

Çalışmada ayrıca aşağıda verilen Arrhenius denklemi kullanılarak doku hasarı hesaplanmıştır (Paruch, 2019):

$$Arr(x_1, x_2, t) = \int_0^{t^f} A \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT(x_1, x_2, t)} \right] dt \quad (4)$$

Burada R (J/molK) ideal gaz sabiti, ΔE (J/mol) bir aktivasyon enerjisidir. A (1/s) üstel bir faktördür, $T(x_1, x_2, t)$, $\{x_1, x_2\}$ noktasındaki doku sıcaklığını ifade eder. t^f ise, $[0, t^f]$ süresince dikkate alınan bir zaman aralığıdır. Buna dayalı hesaplama, ablasyonun zamana bağlı doku hasarının derecesi hakkında fikir vermektedir.

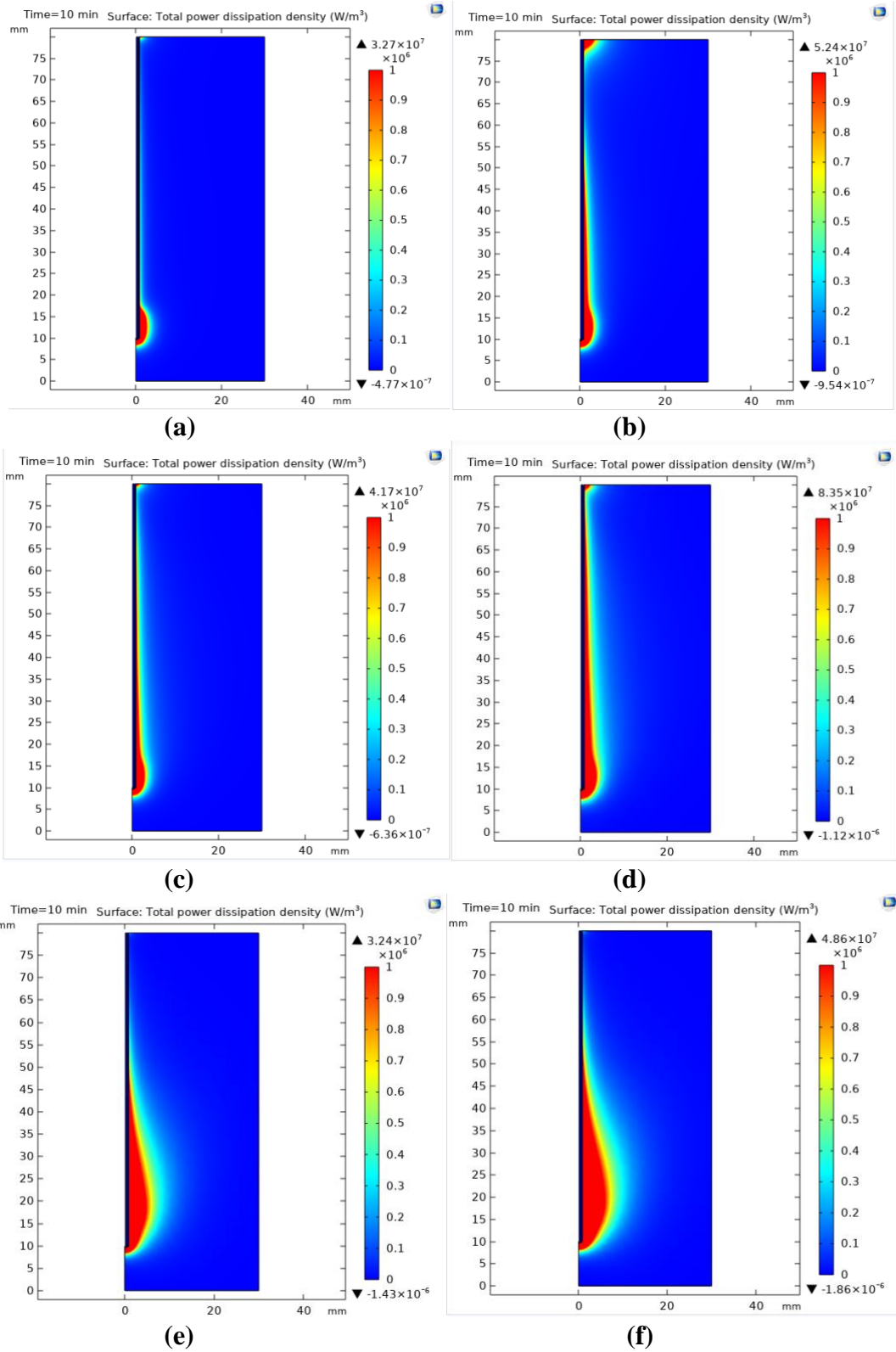
4. Bulgular ve Tartışma

Tedavinin etkinliği için elde edilmek istenen doku nekrozu boyutları ulaşılan sıcaklığa ve termal etkinin dağılımına bağlıdır (Rattanadecho ve Keangin, 2013). Sıcaklıktaki artış, çevre dokuya zarar vermeden kanser hücrelerini yok etmek için belirli bir seviyeye ulaşmalıdır. Dokuda sıcaklık oluşturmak için antenden verilen elektromanyetik dalganın dağılımı ve oluşan sıcaklık değerleri antenin ucu ve yuvası etrafında daha yoğundur.

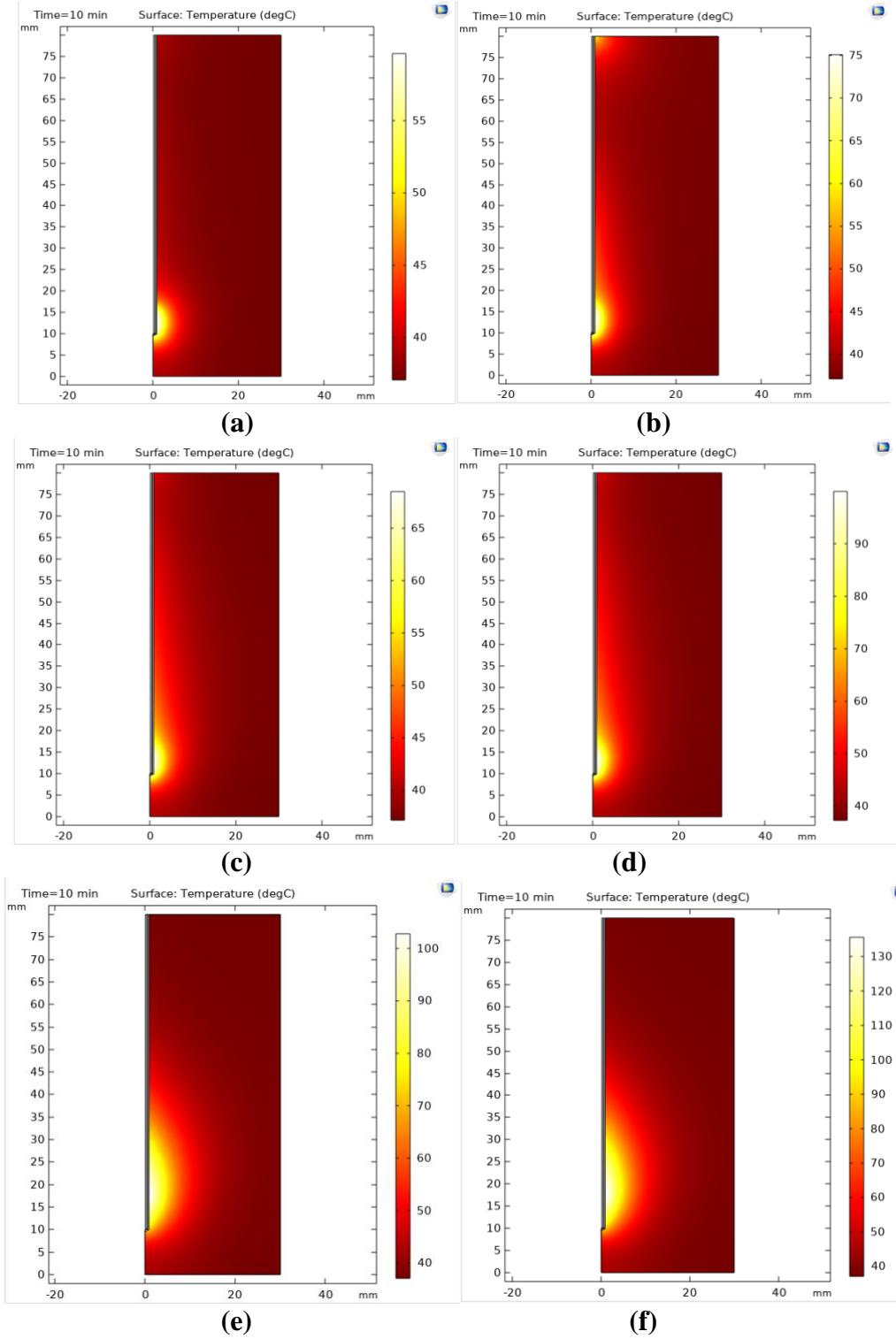
Ayrıca frekans bağımlı elektrik ve termal parametreler ve doku içindeki SAR değerleri elde edilecek doku nekrozu için belirleyicidir. Çalışmada literatürde ve klinik uygulamalarda sık kullanılan 434 MHz, 915 MHz ve 2450 MHz frekans değerleri tercih edilmiştir. 915 MHz ve 2450 MHz'de, mikrodalga penetrasyonu çoğu dokuda 2-4 cm'dir ve bu klinik uygulamada 2-4 cm boyutlarında olan tümörlerin tedavi hedefiyle uyumludur (Brace, 2010). Daha büyük tümörlerin tedavisinde birden fazla ablasyon işlemi uygulanabilir. Her frekans değeri için üç farklı güç ayarı kullanılmış olup, uygulama süresi 5 ve 10 dakika olarak belirlenmiştir. Doku türleri için ayrı ayrı elde edilen simülasyon sonuçlarında oluşması beklenen pıhtılaşma bölgesinin boyutları gözlenmiş ve zamana bağlı analiz yapılmıştır.

4.1. Karaciğer

Karaciğer dokusunda elektromanyetik gücün dağılımı beklendiği gibi yüksek frekans ve yüksek çıkış gücünde daha fazla olmuştur (Şekil 2). Ancak uygulama süresine bağlı belirgin bir değişim gözlenmemiştir. 2450 MHz (2,45 GHz)'deki mikrodalga enerjisi, karaciğerde eşdeğer güçteki 434 MHz ve 915 MHz'lik mikrodalgadan daha büyük alanda sıcaklık dağılımı oluşturmuştur. Anten etrafındaki dokularda daha fazla olan ısı, dokuların derinine indikçe azalmaktadır (Şekil 3). Optimizasyon işleminin ikinci adımında, mikrodalga antenin toplam çıkış gücü yükseltmeleri yapılmıştır. Düşük frekanslarda çıkış gücü 20 W'a kadar yükseltilmiş, ancak dokuda kömürleşme olmaması için 2450 MHz frekans değeri için çıkış gücü 15 W'a düşürülmüştür (Şekil 2, 3, 4).

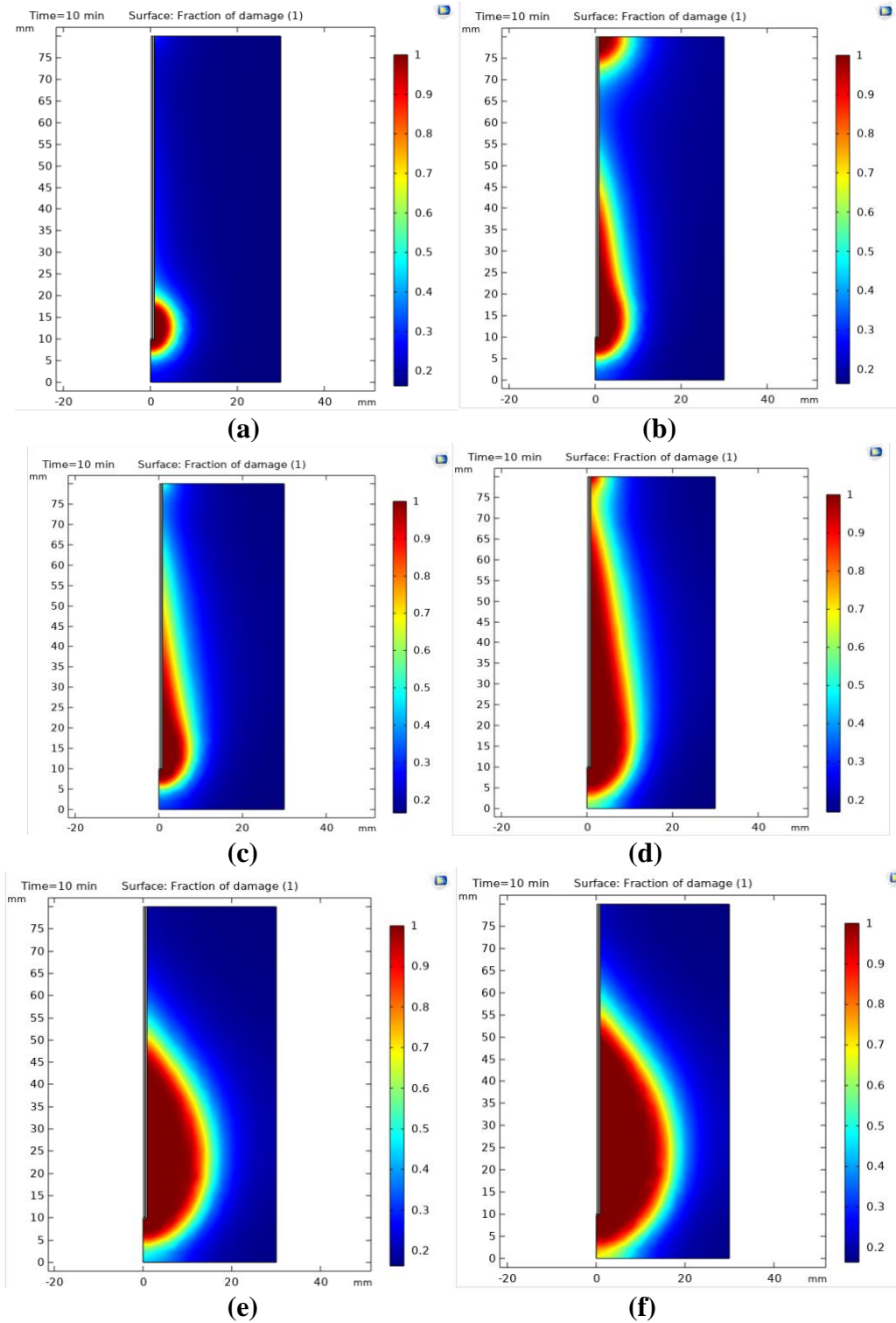


Şekil 2. Karaciğer dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 20 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 20 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 15 W olduğunda elektromanyetik alan güç yoğunluğu.



Şekil 3. Karaciğer dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 20 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 20 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 15 W olduğunda sıcaklık dağılımları.

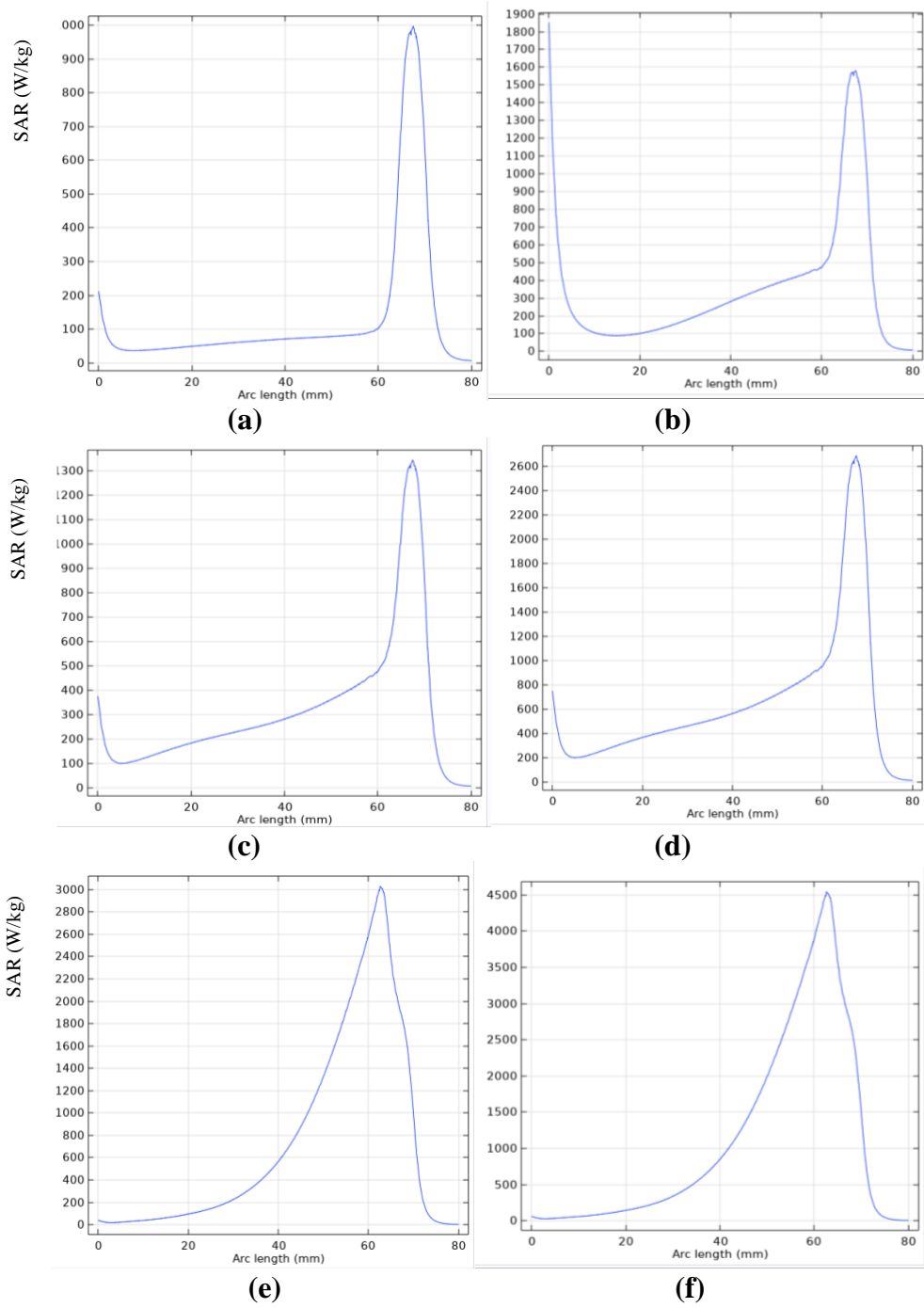
Şekil 4'de 10 dakikalık uygulamada frekans ve çıkış gücüne bağlı doku nekrozu boyutları gösterilmiştir. Buna göre büyük bir çapta ablastyon elde edilebilmesi için optimum frekans değerinin 2450 MHz olduğu görülmüştür. Uygulama süresi 5 dakika seçildiğinde sıcaklık dağılımında belirgin bir değişim olmamasına rağmen oluşan doku hasarı daha küçük boyuttadır.



Şekil 4. Karaciğer dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 20 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 20 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 15 W olduğunda hasar miktarı.

Simülasyon çıktılarında mikrodalga antenin çıkış gücü artırıldığında SAR değerinde belirgin artış olduğu görülmüştür. Şekil 5'te 3 farklı mikrodalga frekans ve farklı çıkış güçlerinde anten çevresindeki SAR değerleri verilmiştir. Düşük frekans değerlerinde en yüksek SAR değeri antenin tepesine karşılık gelir ki bu istenmeyen bir durumdur (Şekil 5-b). En yüksek değerlerin tümör dokusunun ortasına denk getirilmesi için antenin yuvasında olması gerekmektedir. Şekil 5'te de

görüldüğü gibi bu yüksek frekans ve çıkış gücü değerlerinde sağlanmaktadır. Daha büyük ablasyon boyutlarında yüksek SAR değerlerine ulaşıldığı görülmüştür.

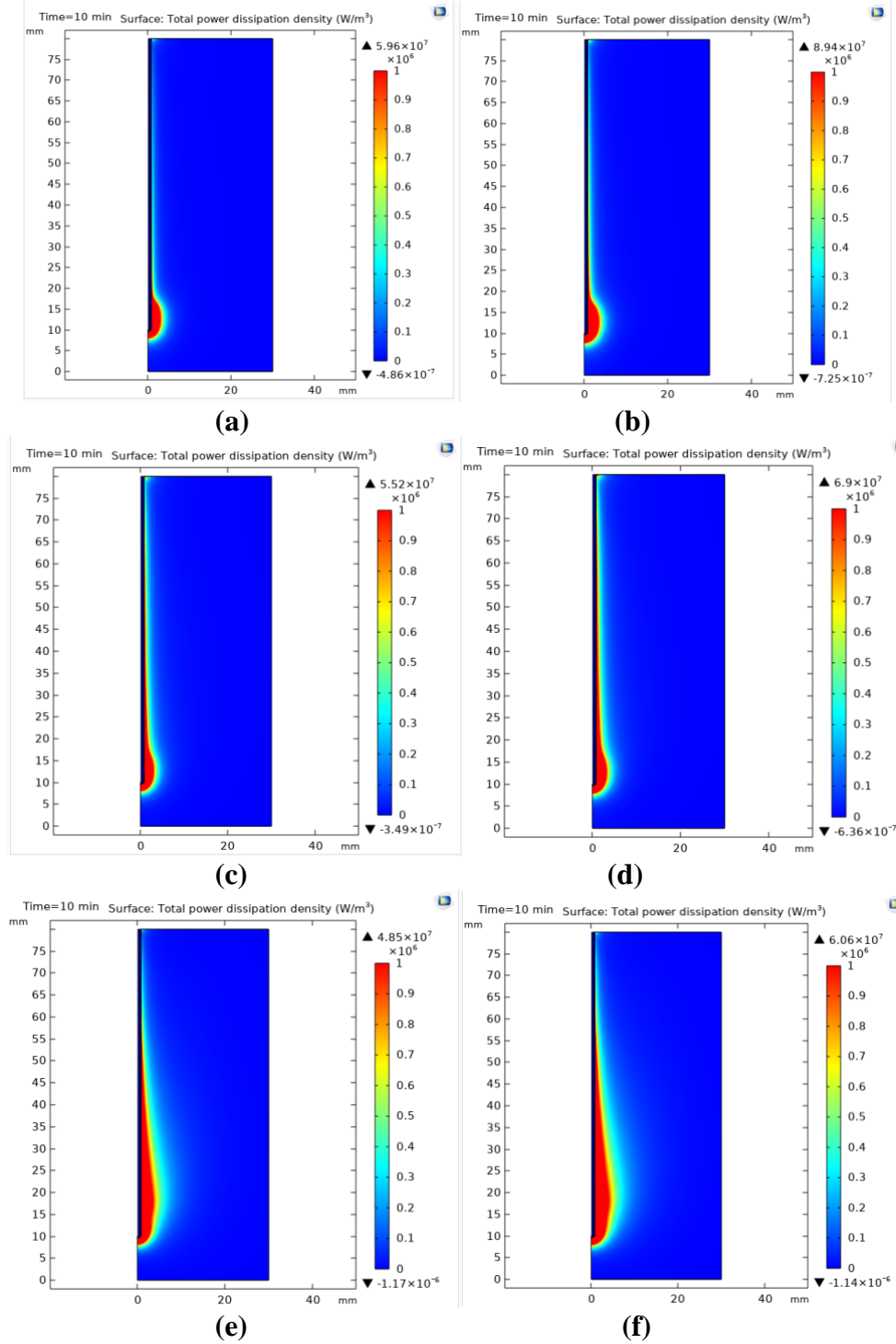


Şekil 5. Karaciğer dokusunda mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 20 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 20 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 15 W olduğunda antene paralel bir hat boyunca ve anten ekseninin yakınında özgül soğurma oranı (SAR).

4.2. Akciğer

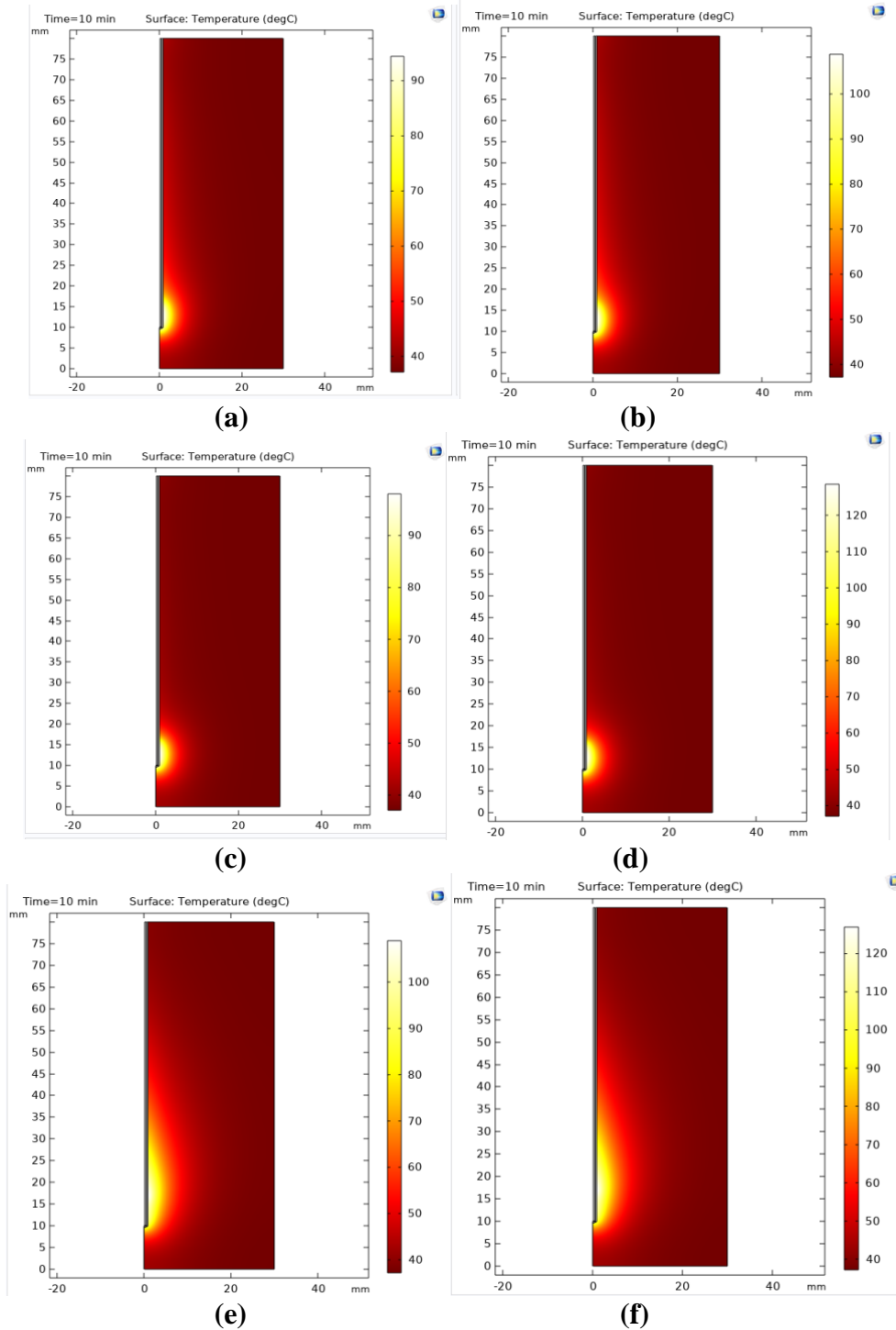
Hava dolu akciğerin yoğunluk, geçirgenlik ve iletkenlik değerlerinin düşük olması sebebiyle akciğerde sıcaklığın dağılımı, SAR değerleri ve elde edilen doku nekrozu boyutları daha azdır. Örneğin karaciğer, yüksek su ve iyon içeriği nedeniyle nispeten iletkenidir, dolayısıyla dokuda düşük

empedanslı bir elektrik akımı yolu oluşturur. Aksine, hava dolu akciğer daha düşük su ve iyon içeriğine sahip olduğu için daha yüksek elektrik empedansına sahiptir. Bu, elektriksel olarak iletken tümörlerin bile akciğer dokusu tarafından çevrelenmiş olması nedeniyle akciğerde termal ablasyonu zorlaştırmaktadır (Brace, 2011). Yüksek çıkış gücü akciğer dokusunda belirgin bir etki göstermiştir. Bu sebeple kömürleşme olmaması için (Prakash, 2010; Akçalar, Yıldırım, 2013) mikrodalga güçleri 8 W ve 10 W olarak seçilmiştir.

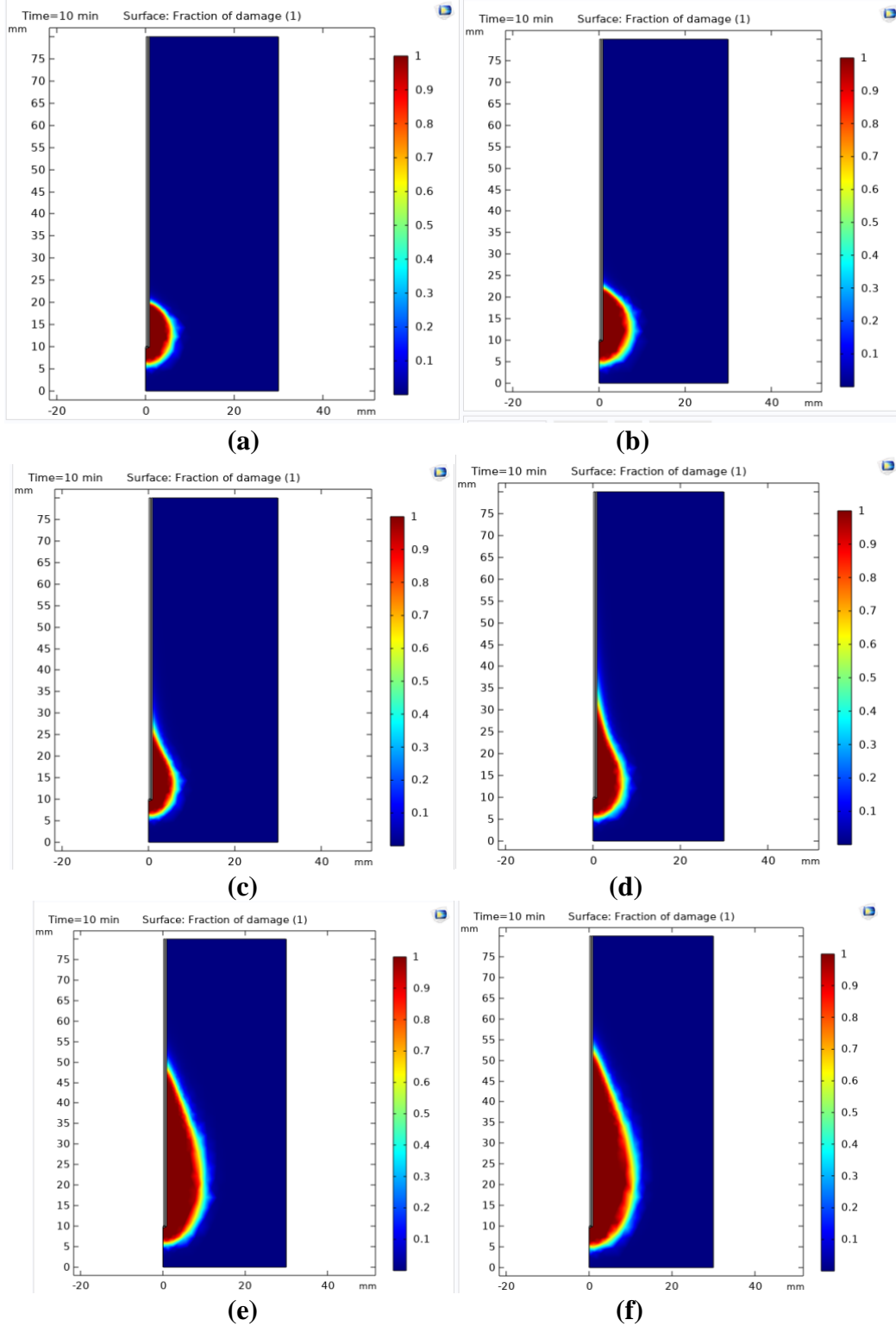


Şekil 6. Akciğer dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 15 W c) 915 MHz, 8 W d) 915 MHz, 10 W e) 2450 MHz, 8 W f) 2450 MHz, 10 W olduğunda elektromanyetik alan güç yoğunluğu.

Şekil 6 ve 7 sırasıyla, farklı frekans ve güçlerde uygulanan mikrodalga için akciğer dokusunda ortaya çıkan elektromanyetik ve sıcaklık dağılımını göstermektedir. Elektromanyetik dalganın yayılımı ile bağlantılı olarak sıcaklık, antenin yanında en yüksektir. Daha sonra antenden uzaklaştıkça azalır ve dış sınırlara yaklaştıkça 37 °C'ye ulaşır. Şekil 8 ise farklı frekans ve çıkış güçlerinde nekrotik dokunun boyutlarını göstermektedir. Anten bölgesinde daha hızlı nekroz oluştuğu görülmektedir. Karaciğerde olduğu gibi uygulama süresi 5 dakika seçildiğinde sıcaklık dağılımında belirgin bir etki oluşmasa da nekroz boyutunda artış gözlenmiştir. En büyük doku nekrozu yüksek frekans ve akım değerlerinde meydana gelmiştir.



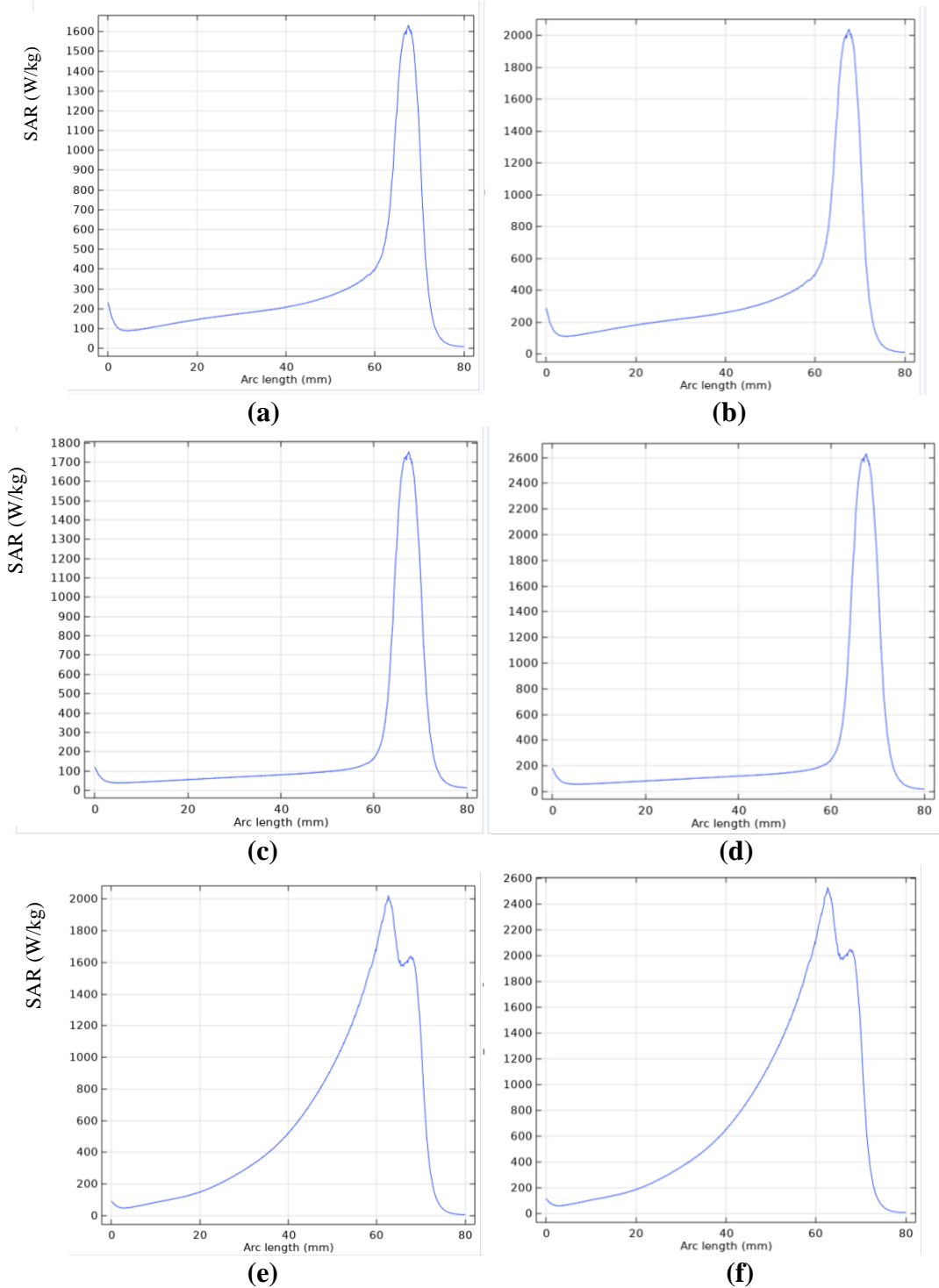
Şekil 7. Akciğer dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 15 W c) 915 MHz, 8 W d) 915 MHz, 10 W e) 2450 MHz, 8 W f) 2450 MHz, 10 W olduğunda sıcaklık dağılımları.



Şekil 8. Akciğer dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 15 W c) 915 MHz, 8 W d) 915 MHz, 10 W e) 2450 MHz, 8 W f) 2450 MHz, 10 W olduğunda hasar miktarı.

Şekil 9 akciğer dokusunda frekans ve çıkış gücüne bağlı SAR değerlerini göstermektedir. Beklendiği gibi 2450 MHz frekans değerinde daha yüksek bir değer elde edilmiş, ayrıca antenin

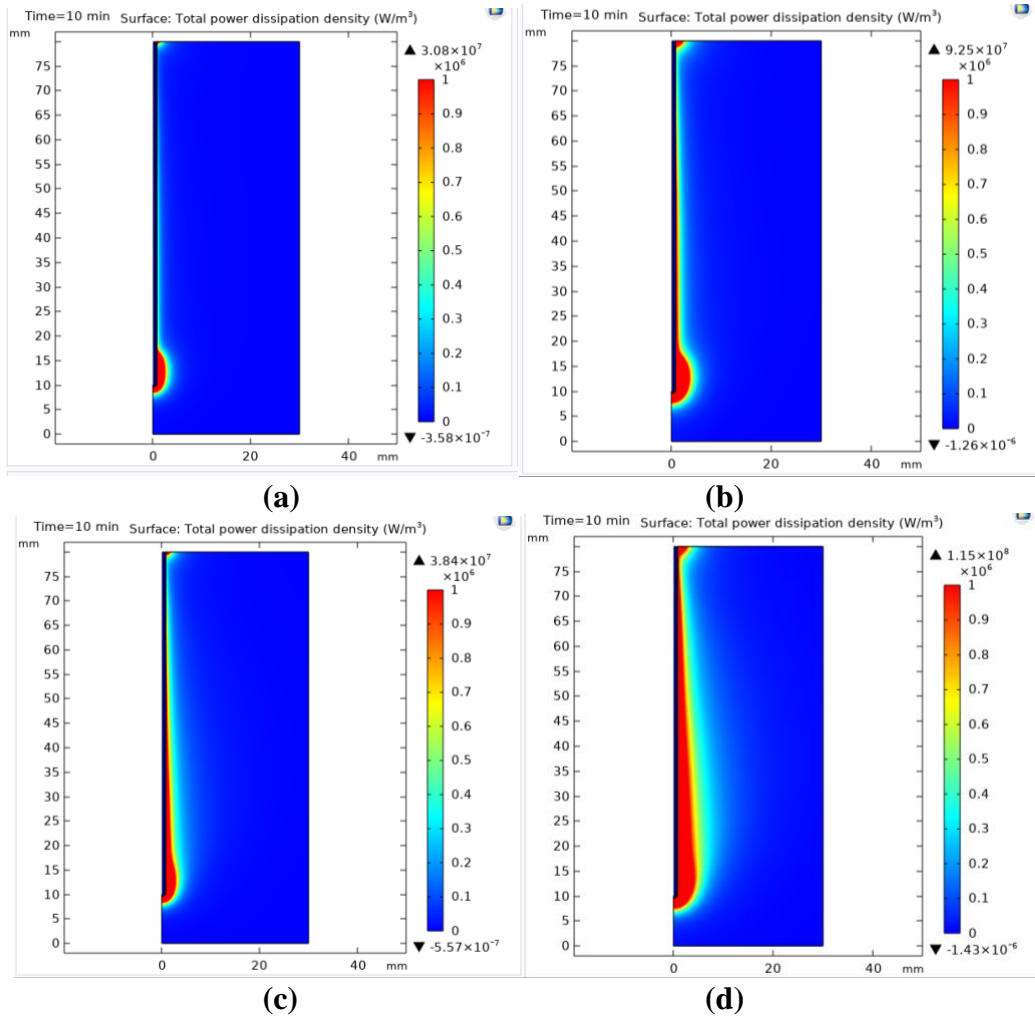
çevresine olan etkisi daha fazla olmuştur. 434 MHz frekans değerinde antenin tepe noktası bölgesinde bir yükselme görülmüştür. 2450 MHz frekans değerinde ise anten yuvasının alt ve üstündeki yükselişler dikkat çekmiştir.

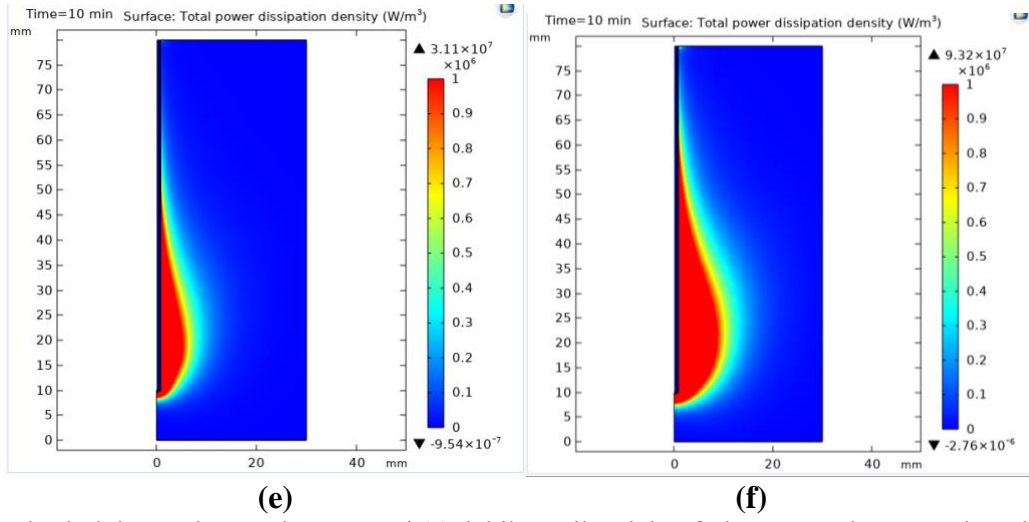


Şekil 9. Akciğer dokusunda mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 15 W c) 915 MHz, 8 W d) 915 MHz, 10 W e) 2450 MHz, 8 W f) 2450 MHz, 10 W olduğunda antene paralel bir hat boyunca ve anten ekseninin yakınlarında özgül soğurma oranı (SAR).

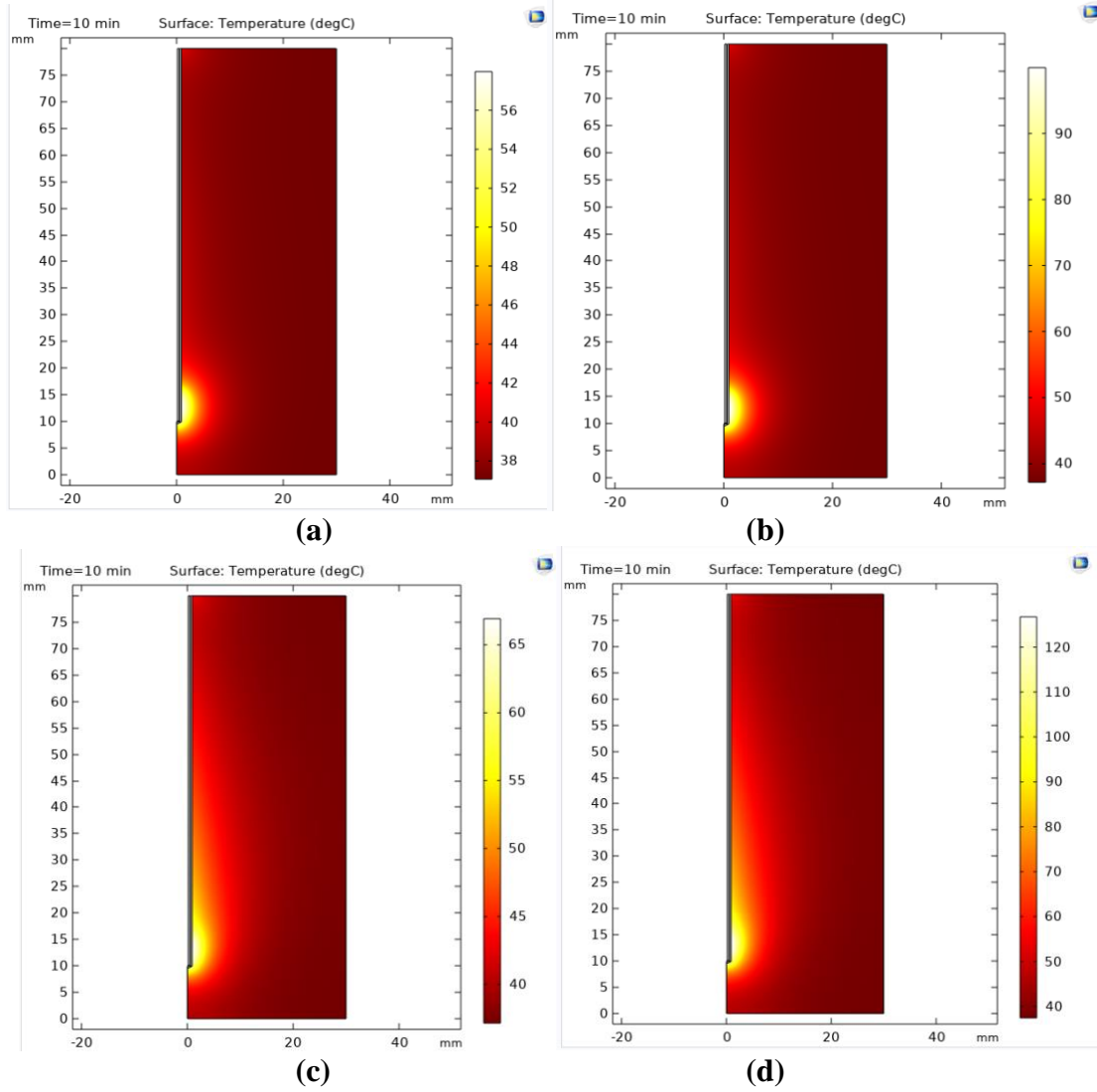
4.3. Böbrek

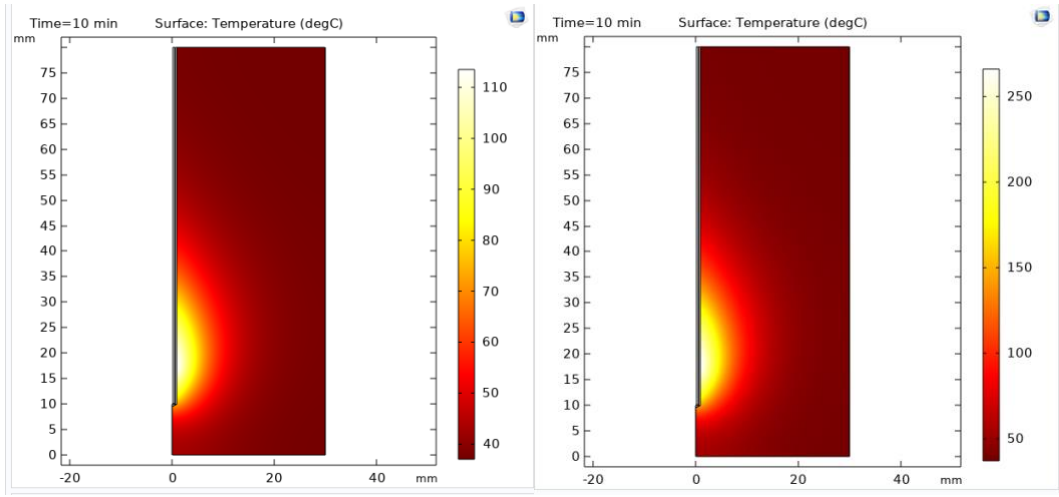
Maxwell denkleminde elde edilen dalga yayılım modeli ile böbrekteki elektrik alan yoğunluğu, her üç frekans değeri için 10 W ve 30 W çıkış güçlerinde hesaplanmıştır (Şekil 10). Böbrek dokusunda yüksek frekansın etkisi oldukça belirgin olmuştur. Düşük frekans değerlerinde 30 W civarında yüksek çıkış gücü uygulandığında yeterli sıcaklık dağılımı sağlanmıştır (Şekil 10-11). Daha büyük boyutlarda ablyasyon eldesi için 2450 MHz frekansı tercih edilmelidir. Ancak bu frekans değerinde dokuda kömürleşme olmaması için çıkış gücü 10 W civarında sınırlı tutulmalıdır. Şekil 12’de ablyasyon hacimleri frekans ve çıkış gücü parametrelerine bağlı olarak gösterilmiştir. Uygulama süresi arttırıldığında daha büyük ablyasyon hacimleri elde edilmiştir.





Şekil 10. Böbrek dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 30 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 30 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 30 W olduğunda elektromanyetik alan güç yoğunluğu.

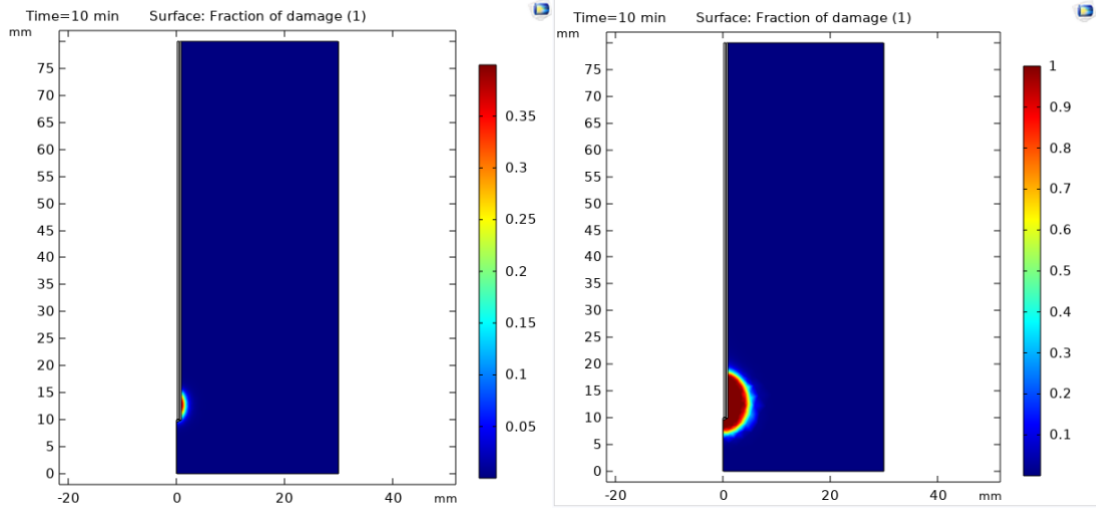




(e)

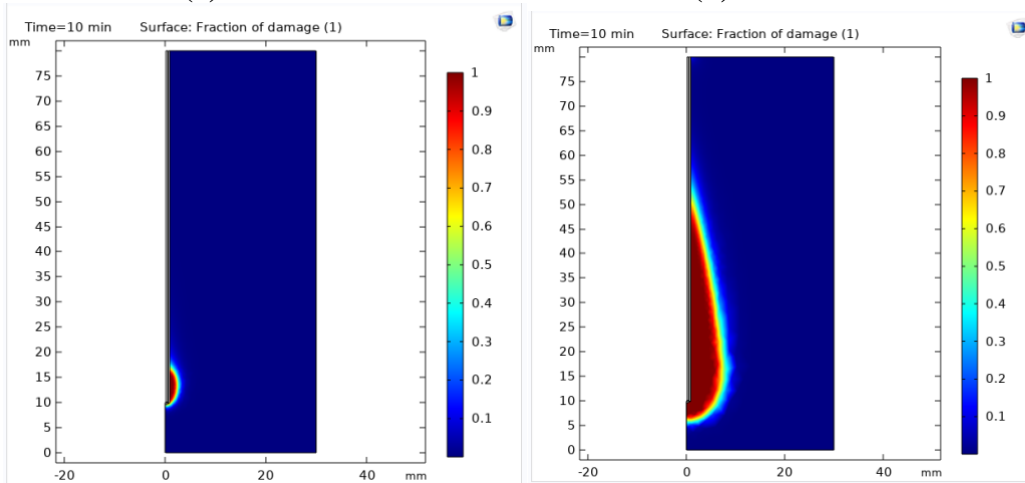
(f)

Şekil 11. Böbrek dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 30 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 30 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 30 W olduğunda sıcaklık dağılımları.



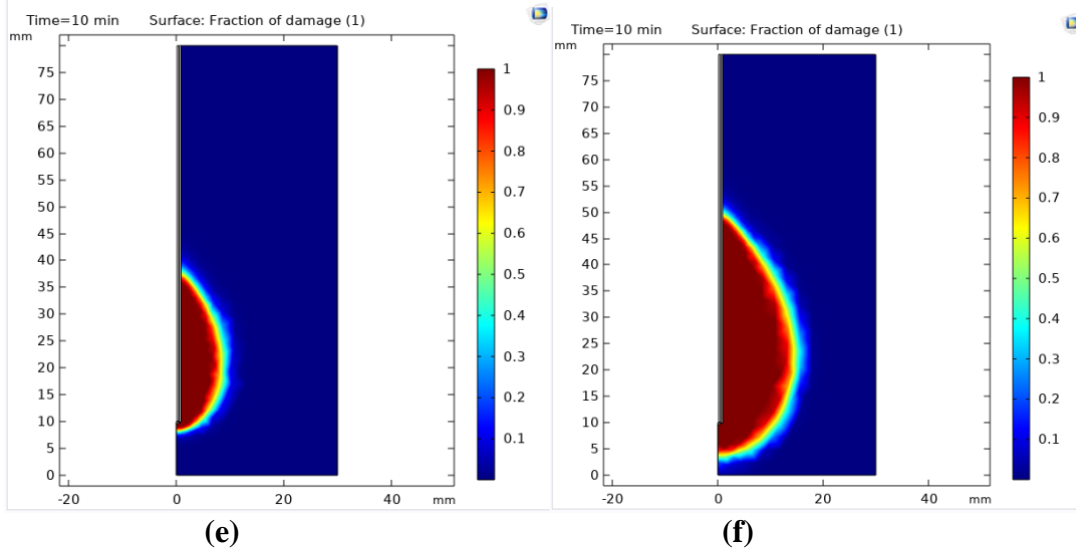
(a)

(b)



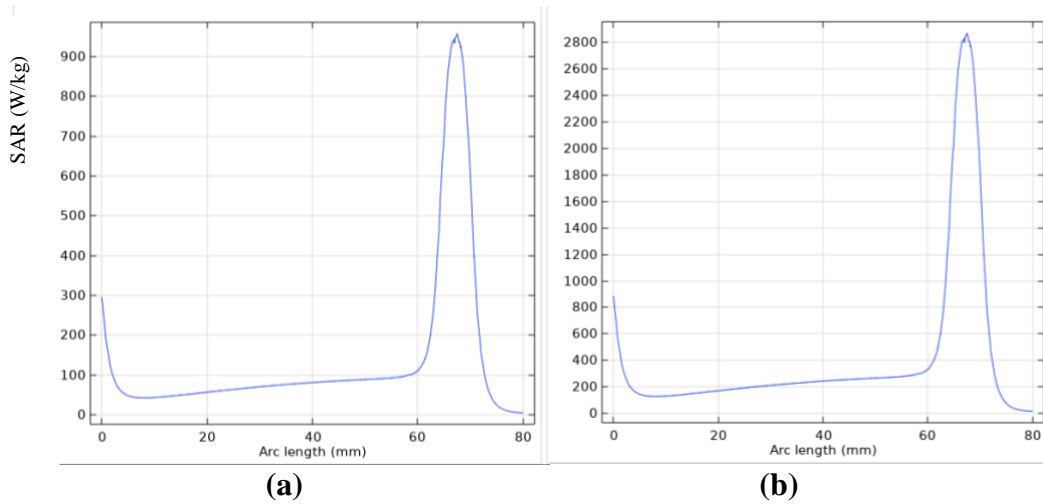
(c)

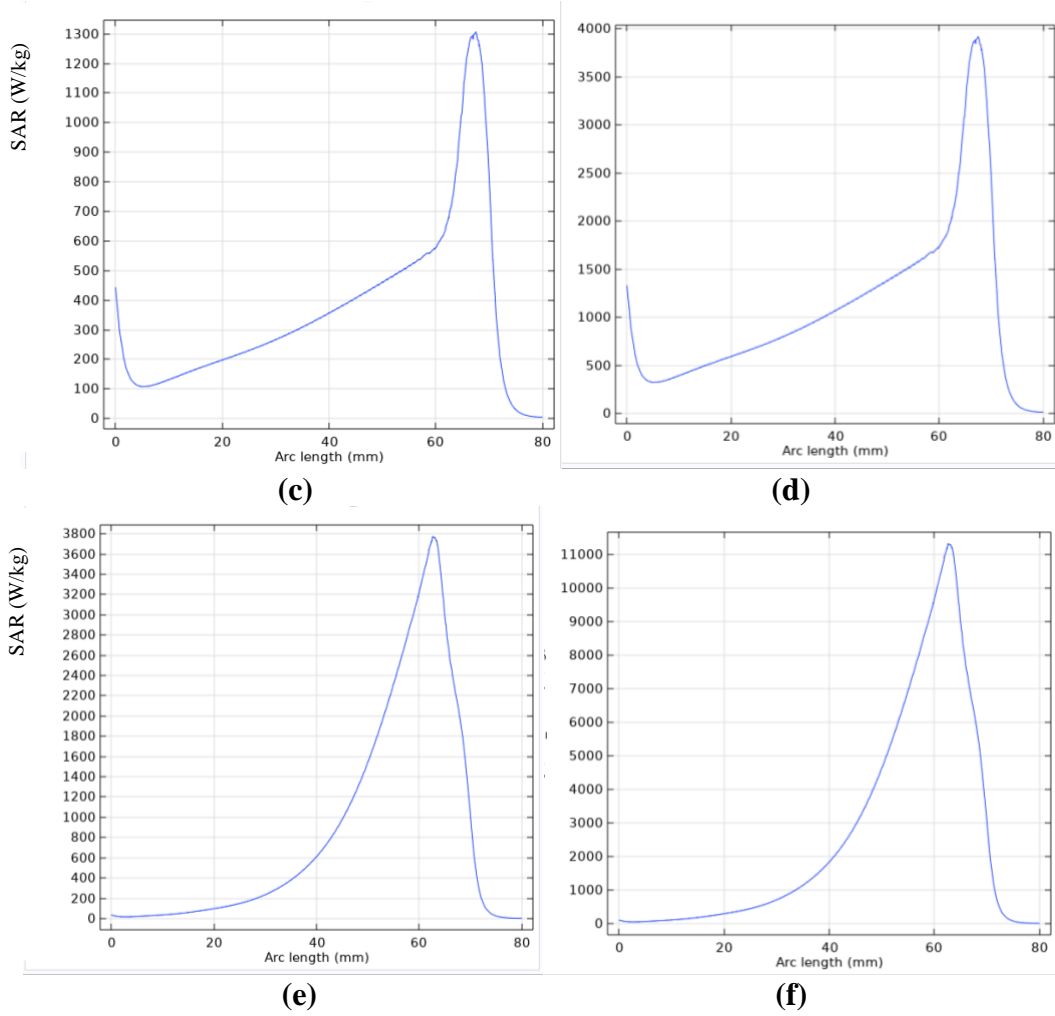
(d)



Şekil 12. Böbrek dokusunda uygulama süresi 10 dakika, mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 30 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 30 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 30 W olduğunda hasar miktarı.

Böbrek dokusundaki SAR değerleri özellikle akciğere göre daha fazla elde edilmiştir. Buna karşılık 10 W çıkış gücünde doku nekrozu boyutlarının daha düşük çıkmasına diğer organlara kıyasla yüksek kan perfüzyon hızına sahip olması neden olarak gösterilebilir. Çünkü kan perfüzyonu, herhangi bir dokunun soğumasına neden olur ve elektromanyetik enerji bazlı termal tedaviler sırasında doku sıcaklığını etkileyen baskın bir parametredir (Radmilović-Radjenović ve ark., 2022-b). Anten çevresindeki sıcaklık dağılımı ve ulaştığı değerler, özellikle yüksek çıkış gücüne sahip mikrodalgalar için belirgin bir şekilde yükselmiştir (Şekil 13). Bu sebeple ablasyon işleminde kontrolü kaybetmemek için çok yüksek çıkış güçleri kullanılmamalı, daha büyük boyutta doku nekrozu için uygulama süresi arttırılmalıdır.





Şekil 13. Böbrek dokusunda mikrodalga frekansı ve çıkış gücü değerleri sırasıyla a) 434 MHz, 10 W ve b) 434 MHz, 30 W c) 915 MHz, 10 W d) 915 MHz, 30 W e) 2450 MHz, 10 W f) 2450 MHz, 30 W olduğunda antene paralel bir hat boyunca ve anten ekseninin yakınlarında özgül soğurma oranı (SAR).

5. Sonuçlar ve Değerlendirme

Güvenli bir mikrodalga ablasyon uygulamasında doku özelliklerinin ve yüksek sıcaklıklarda ısı transfer mekanizmalarının karakterizasyonu gereklidir. Numerik analiz çalışmasında karaciğer, akciğer ve böbrek tümörlerindeki mikrodalga ablasyonun frekans-güç-sıcaklık ve doku hasarı ilişkisi ortaya konmuştur. Simülasyon sonuçları ile tedavide tümör boyutuna göre uygulanması gereken frekans, çıkış gücü ve zaman gibi parametreler önceden belirlenebilir. Parametreler optimize edilerek istenilen büyüklükte doku hasarı elde edilebilir.

Frekans değerinde ve çıkış gücündeki yükselme, sıcaklık, SAR ve doku hasarı miktarında artışa sebep olmuştur. Isı artışı ile uygulama süresinin doku içerisindeki nekroz alanının boyutlarını artırdığı tespit edilmiştir. Daha yüksek güç girdileri daha kısa sürede daha yüksek doku sıcaklıklarına yol açmıştır. Frekans düşüklüğe hedeflenen sıcaklığa ulaşmak için çıkış gücü artırılmalıdır. Frekans arttıkça lezyon hacminin artması, mikrodalgaların ablasyonda radyo dalgalarına göre tercih edilmesi sonucunu doğurmaktadır.

Aynı frekans ve çıkış gücü kullanıldığında en büyük doku nekrozu karaciğerde, en düşük ise böbrekte elde edilmiştir. Akciğerin hava dolu yapısı ve düşük yoğunluğu, böbreğin yüksek miktardaki kan perfüzyon hızı gibi doku yapısındaki farklılıklar bu sonucun elde edilmesinde en önemli etkidir. Gas (2012) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına benzer şekilde böbrek ve karaciğer için düşük frekanslar etkili sonuçlar vermemiştir. Düşük frekanslar için doku tepkisi, elektro-termal parametrelerinin doğrudan bir sonucu olarak değişmiş ve dokuda indüklenen sıcaklık azalmıştır. Karaciğer için düşük frekansınanten boyunca pıhtılaşma uzamasına sebep olduğu görülmüştür. Çalışmada karaciğer ve böbrekteki küresel şekilli tümörler için 2450 MHz frekansın daha uygun olduğu belirlenmiştir. Akciğer dokusunda ise düşük frekanslarda elde edilen doku nekrozunun küresel olması dikkat çekmiştir.

Çalışmada antenin çevresinde optimum ablasyon bölgeleri sağlayarak tümörlerin minimum hasarla başarılı bir şekilde ablasyonu hedeflenmiştir. Beklendiği gibi, daha yüksek bir güç, sıcaklıkları artıracak ve doku nekrozu için uygulama süresini azaltacaktır. Bununla birlikte, daha yüksek çıkış gücü değerleri ve daha kısa ablasyon süresi bazen uzamış ablasyon bölgelerinin oluşmasına yol açarak tümör çevresindeki sağlıklı dokuda önemli hasara neden olabilir. Bu sebeple yüksek güçlü, kısa süreli ablasyon tercih edilmemelidir. Çalışmada doku türüne göre değişken tutulan çıkış gücü değerleri 8 W ile 20 W arasında sınırlandırılmıştır.

Ablasyon bölgesinin boyutu, mikrodalga üreticiden antene iletilen enerji miktarı ile orantılıdır. Artan ablasyon süresi ile özellikle yüksek frekans değerinde dokudaki sıcaklık artmış ve ısı iletimi sayesinde doku nekrozu alanında belirgin bir artış gözlenmiştir. Süre arttıkça belli bir değere kadar lezyon boyutu artmakta ancak yaklaşık 10 dakikadan sonra etki göstermemiştir. Düşük frekanslar için bu süre daha düşüktür.

COMSOL Multiphysics programında yapılan simülasyonda 2450 MHz frekans ve 10 W çıkış gücündeki 10 dakikalık ablasyondan sonra karaciğer, akciğer ve böbrek için yaklaşık pıhtılaşma uzunlukları sırasıyla 4,5 cm, 4 cm ve 2,5 cm olarak; pıhtılaşma çapları ise sırasıyla 1,5 cm, 0,8 cm ve 0,6 cm olarak belirlenmiştir. Curto ve arkadaşları (Curto ve ark., 2015) karaciğer dokusunda yaptıkları numerik analizde, 30 W çıkış gücü ve 10 dakikalık ablasyon sonucunda pıhtılaşma çapları ve uzunluklarını 915 MHz ve 2450 MHz frekans değerleri için sırasıyla 3,2 cm-7,9 cm ve 3,6 cm-7,5 cm olarak bulmuşlardır. Ayrıca çalışma sonucumuzla benzer olarak 10 dakikalık uygulamanın daha büyük doku nekrozu oluşturduğunu ve yüksek frekansta daha küresel bir şekil elde edildiğini göstermişlerdir. Çıkış gücünün fazla olması sebebiyle elde edilen doku nekrozu boyutlarının bizim çalışmamızdan daha yüksek olması da beklenen bir sonuçtur.

Bu çalışmada mikrodalga ablasyonda dokuların bağlı geçirgenlik, elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik, yoğunluk ve kan perfüzyon hızı gibi yapısal farklılıkları ve elde edilen sonuçları nasıl etkilediği vurgulanmış ve optimizasyon için bu değerlerin frekans, çıkış gücü, uygulama süresi gibi

ablasyon parametreleri ile ilişkisi ortaya koyulmuştur. Literatürde numerik analiz çalışmaları karaciğer üzerinde yoğunlaşmıştır. Böbrek ve akciğer için SAR ve sıcaklık dağılımı analizleri ve farklı organ dokularının birlikte ele alındığı çalışmalar yeterli değildir. Bu bağlamda yapılan çalışmanın klinik uygulamalara rehberlik edeceği beklenmektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akçalar, Yıldırım, S. (2013). *Kolorektal Kanser Metastazlarının Tedavisinde Radyofrekans Ablasyon: Uzun Dönem Klinik Sonuçları*. Tıpta Uzmanlık Tezi, Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi, Ankara, Türkiye.
- Andreano, A. et al. (2010). Microwaves create larger ablations than radiofrequency when controlled for power in ex vivo tissue. *Medical physics*, 37(6Part1), 2967-2973.
- Bertram, J. M., Yang, D., Converse, M. C., Webster, J. G., & Mahvi, D. M. (2006). Antenna design for microwave hepatic ablation using an axisymmetric electromagnetic model. *Biomedical engineering online*, 5, 1-9.
- Brace, C. L. (2009). Radiofrequency and microwave ablation of the liver, lung, kidney, and bone: what are the differences?. *Current problems in diagnostic radiology*, 38(3), 135-143.
- Brace, C. L. (2010). Microwave tissue ablation: biophysics, technology, and applications. *Crit Rev Biomed Eng.*, 38(1), 65-78.
- Brace, C. L. (2011). Thermal tumor ablation in clinical use. *IEEE pulse*, 2(5), 28-38.
- Curto, S. et al. (2015). Microwave ablation at 915 MHz vs 2.45 GHz: A theoretical and experimental investigation. *Medical physics*, 42(11), 6152-6161.
- Elabbasi, N. and Hancock. M. (2016). Radio Frequency Tissue Ablation Simulation with COMSOL Multiphysics® Software [Online document]. Web site: <https://www.comsol.com/paper/radio-frequency-tissue-ablation-simulation-with-comsol-multiphysics-software-40522>
- Gas, P. (2012). Tissue temperature distributions for different frequencies derived from interstitial microwave hyperthermia. *Przegląd Elektrotechniczny*, 88(12b), 131-134.
- He, X. et al. (2004). Investigation of the thermal and tissue injury behaviour in microwave thermal therapy using a porcine kidney model. *International Journal of Hyperthermia*, 20(6), 567-593.
- Hernández-Jáquez, J. I., Cepeda-Rubio, M. F. J., Guerrero-López, G. D., Vera-Hernández, A., Leija-Salas, L., Valdés-Perezgasga, F., & Flores-García, F. (2020). In-Silico study of microwave ablation applicators of different size for breast cancer treatment. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 21(3).

- Ibitoye, A. Z., Orotoye, T., Nwoye, E. O., & Aweda, M. A. (2018). Analysis of efficiency of different antennas for microwave ablation using simulation and experimental methods. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(1), 24-30.
- Jin, S., & Wang, Q. (2022). A Study of Microwave Ablation With Hollow Antenna. *IEEE Access*, 10, 46136-46143.
- Keangin, P., Rattanadecho, P., Wessapan, T. (2011). An analysis of heat transfer in liver tissue during microwave ablation using single and double slot anten. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, ICHMT-02354, 1-10.
- Li, Z. et al. (2011). Improved hyperthermia treatment control using SAR/temperature simulation and PRFS magnetic resonance thermal imaging. *International Journal of Hyperthermia*, 27(1), 86-99.
- Paruch, M. (2019). Mathematical modeling of breast tumor destruction using fast heating during radiofrequency ablation. *Materials*, 13(1), 136.
- Peng, L. Ruan, C.L. (2011). UWB band-notched monopole antenna design using electromagnetic-bandgap structures. *IEEE Transactions on Microwave Theory And Techniques*, 59(4), 1074-1081.
- Prakash, P., Converse, M. C., Webster, J. G., & Mahvi, D. M. (2008, July). Design optimization of coaxial antennas for hepatic microwave ablation using genetic algorithms. In *2008 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium* (pp. 1-4). IEEE.
- Prakash, P. (2010). Theoretical modeling for hepatic microwave ablation. *The open biomedical engineering journal*, 4, 27-38.
- Radmilović-Radjenović, M. et al. (2021). Finite element analysis of the microwave ablation method for enhanced lung cancer treatment. *Cancers*, 13(14), 3500.
- Radmilović-Radjenović, M. et al. (2022-a). An Analysis of Microwave Ablation Parameters for Treatment of Liver Tumors from the 3D-IRCADb-01 Database. *Biomedicines*, 10(7), 1569.
- Radmilović-Radjenović, M. et al. (2022-b). Computational Modeling of Microwave Tumor Ablation. *Bioengineering*, 9(11), 656.
- Rattanadecho, P., & Keangin, P. (2013). Numerical study of heat transfer and blood flow in two-layered porous liver tissue during microwave ablation process using single and double slot antenna. *International Journal of heat and mass Transfer*, 58(1-2), 457-470.
- Rossmann, C. and Haemmerich, D. (2014). Review of temperature dependence of thermal properties, dielectric properties, and perfusion of biological tissues at hyperthermic and ablation temperatures. *Critical Reviews™ in Biomedical Engineering*, 42(6), 467-92.
- Saito, K. et al. (2001). Estimation of SAR distribution of a tip-split array applicator for microwave coagulation therapy using the finite element method. *IEICE transactions on electronics*, 84(7), 948-954.
- Sawarbandhe, M. D., Naik, S. B., Satpute, V. R., & Sinha, S. (2016, August). Coaxial antenna for microwave ablation. In *2016 IEEE Distributed Computing, VLSI, Electrical Circuits and Robotics (DISCOVER)* (pp. 119-122). IEEE.
- Selmi, M., Bin Dukhyil, A. A., & Belmabrouk, H. (2019). Numerical analysis of human cancer therapy using microwave ablation. *Applied Sciences*, 10(1), 211.
- Sevgi, L. (2003). *Complex electromagnetic problems and numerical simulation approaches*. John Wiley & Sons.
- Sharma, S. (2016). *Multiphysics Design Optimization of Microwave Ablation Antennas*. M.S. thesis, University of Toronto, Canada.
- Singh, S., Repaka, R., & Al-Jumaily, A. (2019). Sensitivity analysis of critical parameters affecting the efficacy of microwave ablation using Taguchi method. *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*, 29(4), e21581.
- Sullivan, D. (1990). Three-dimensional computer simulation in deep regional hyperthermia using the finite-difference time-domain method. *IEEE Transactions on Microwave Theory And Technique*, 38(2), 204-211.
- Sun, J. Zhang, A. Xu, L.X. (2008). Evaluation of alternate cooling and heating for tumor treatment. *International Journal of Heat And Mass Transfer*, 51, 5478–5485.
- Tabuse, K. (1979). A new operative procedure of hepatic surgery using a microwave tissue coagulator. *Nihon Geka Hokan*, 48(2), 160-172.
- Tabuse, K. et al. (1985). Microwave surgery: Hepatectomy using a microwave tissue coagulator. *World Journal of Surgery*, 9(1), 136-143.
- Tehrani, M. H., Soltani, M., Kashkooli, F. M., & Raahemifar, K. (2020). Use of microwave ablation for thermal treatment of solid tumors with different shapes and sizes—A computational approach. *PLoS One*, 15(6), e0233219.

- Towaju, O., Ishola, F., Sanni, T., & Olatunji, O. (2019, December). Investigation of influence of coaxial antenna slot positioning on thermal efficiency in microwave ablation using COMSOL. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1378, No. 3, p. 032066). IOP Publishing.
- Us, Barlaz, S. (2013). RF-Mikrodalga Frekans Aralığındaki Elektromanyetik Dalgaların Biyolojik Dokular Üzerine Etkisinin FDTD Simülasyonu. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye.
- Vogl, T.J., Naguib, N.N.N., Lehnert, T., Nour-Eldin, A. (2011). Radiofrequency, microwave and laser ablation of pulmonary neoplasms: Clinical studies and technical considerations. *European Journal of Radiology*, 77, 346–357.
- Volakis, J. L., Chatterjee, A., Kempel, L. C. (1998). *Finite Element Method Electromagnetics: Antennas, Microwave Circuits, and Scattering Applications*, Wiley-IEEE Press, 368 p.
- Yalçın, O. (2019). *Kanser Tedavisi İçin Kullanılan Hipertermi Yönteminin Dokulara Olan Isıl Etkisinin Tomografik Görüntüler Üzerinden 3-Boyutlu Modelleme ile İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik-Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin, Türkiye.
- Yang, D., & Cao, M. (2020). Effect of changes in lung physical properties on microwave ablation zone during respiration. *Biomedical Engineering Letters*, 10, 285-298.

Anatomical Features of Vegetative Organs of *Primula auriculata* Lam. (Primulaceae)

Öznur ERGEN AKÇIN^{1*}, Şükran ÖZTÜRK², Gülcan ŞENEL³

Abstract

The aim of this study was to investigate the anatomical characteristics of *Primula auriculata*, known as 'felçotu'. Anatomical studies were carried out on vegetative organs fixed in 70% alcohol. Sections were stained with a mixture of Safranin/fast green (1/9). The plant has a primary root structure. The root has prominent endodermis and pericycle layers. The stem is rhizome shaped. The vascular bundles are ring-shaped in the center of the rhizome. The leaf is dorsiventral and amphistomatic. There are idioblast cells in all investigated structures of the species. The stomatal index is 14.2 on the upper surface of the leaf and 18.4 on the lower surface.

Keywords: Anatomy, idioblast, *Primula auriculata*, vegetative.

***Primula auriculata* Lam. Türünün Vejetatif Organlarının Anatomik Özellikleri**

Öz

Bu çalışmanın amacı 'felçotu' olarak bilinen *Primula auriculata* türünün anatomik özelliklerinin araştırılmasıdır. Anatomik çalışmalar %70 alkolde fikse edilmiş vejetatif organ üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kesitler Safranin/fast green (1/9) oranındaki homojen karışım ile boyanmıştır. Bitki primer kök yapısına sahiptir. Kökte belirgin endodermis ve periskl tabakaları vardır. Gövde rizom şeklindedir. İletim demetleri rizomun merkezinde halka şeklindedir. Yaprak dorsiventral ve amfistomatiktir. Türün incelenen tüm yapılarında idioblast hücreleri bulunmaktadır. Stoma indeksi yaprak üst yüzeyinde 14.2 iken alt yüzeyinde ise 18.4'dür.

Anahtar Kelimeler: Anatomi, idioblast, *Primula auriculata*.vejetatif

¹Ordu University, Faculty of Science and Art, Department of Molecular Biology and Genetics, Ordu, Turkey, oakcin@gmail.com

²Ordu University, Ulubey Vocational School, Department of Laboratory and Veterinary Health, Ordu, Turkey, sukranguney0@hotmail.com

³Ondokuz Mayıs University, Faculty of Science, Department of Biology, Samsun, Turkey, gsenel@omu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6875-6045>

²<https://orcid.org/0000-0003-0596-0273>

³<https://orcid.org/0000-0002-8967-7290>

1. Introduction

The genus *Primula* L. in the family Primulaceae is represented by about 500 species worldwide. The genus has 13 taxa in Turkey (Mast et al., 2001; Güner et al., 2012; Wu et al., 2019). The genus *Primula* includes the most ornamentally valuable plants. Some *Primula* species are known medicinally and have calming, expectorant and cough suppressant properties. The Turkish names of primrose include "çuhaçiçeği, tutya, and felçotu" (Baytop, 1994; Güner et al., 2012).

Primula auriculata Lam. is a perennial and fragrant plant with pink-purple flowers. The species has antioxidant, antimicrobial and cytotoxic effects in terms of rich compounds it contains (Jaberian et al., 2013; Sahranavard et al., 2018; Kurt-Celep et al., 2022). It has been determined that the species is a potent anticancer agent against colon cancer (Behzad et al., 2016). Flower extracts of *Primula vulgaris* species have an antiproliferative effect in various types of cancer (Demir et al., 2018; 2019).

There are anatomical studies of some *Primula* species. It has been reported that vascular bundle type in the root (Akçin et al., 2021), vascular bundle size and number in the rhizome (Servettaz et al., 1980; Akçin et al., 2021), stomatal type and index in the leaf (Belaeva and Butenkova, 2019) and the content and location of idioplasts differ at the species level in *Primula* species (Marchyshyn & Shostak, 2014; Akçin et al., 2021).

The aim of this study was to investigate the anatomical properties of *P. auriculata* and to reveal the similarities and differences of the species with other taxa.

2. Materials and Methods

Plant samples were collected from Sivas province (Figures 1A-C). Samples were collected from moist and meadow areas. The taxon was determined according to Flora of Turkey (Davis, 1978). Specimens were placed in 70% alcohol for anatomical examinations. Cross sections of the root, rhizome, scape and leaf surface were cut by hand. Safranin/fast green (1/9) was used to stain the sections (Bozdağ et al., 2016). Measurements of the structures examined in the sections were made using NIS Elements Imaging Software 3.00 SP5. Measurements were made on 30 samples. Photographs of the anatomical sections of the species were taken with a Nikon FDX-35 microscope. The stomatal index in plants was calculated (Meidner and Mansfield, 1968).

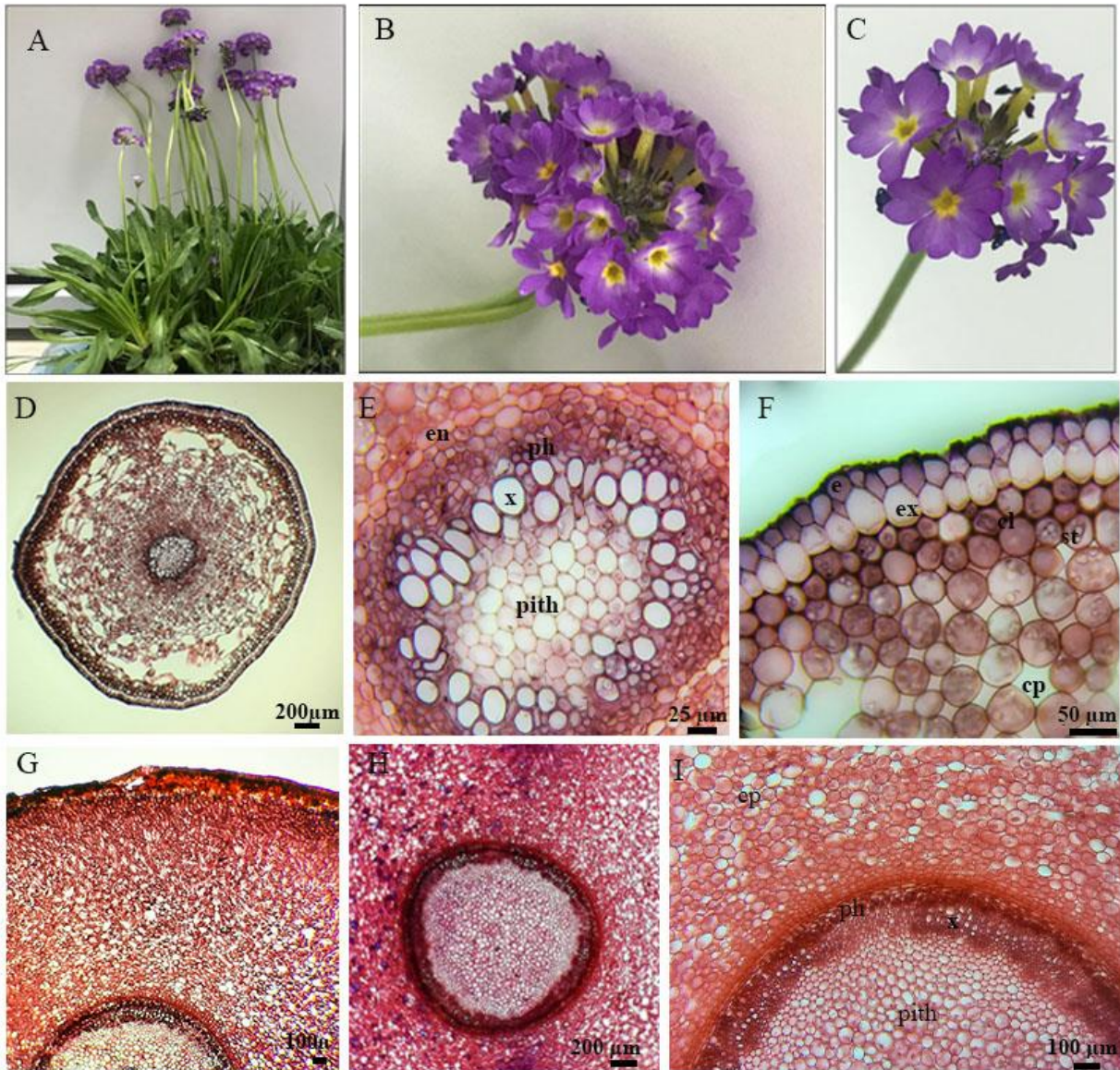
Table 1. Anatomical features of *Primula auriculata* species.

		Width/Diameter (μm)	Length (μm)
		Mean \pm SD	Mean \pm SD
Root	Epidermis	21.47 \pm 3.18	24.77 \pm 4.30
	Exoderma	18.90 \pm 2.60	32.83 \pm 3.70
	Collenchyma	26.14 \pm 4.17	-
	Cortex parenchyma	35.50 \pm 4.40	-
	Starch	6.37 \pm 1.25	-
	Endoderma	16.45 \pm 2.76	13.08 \pm 2.77
	Pholem	12.20 \pm 2.25	-
	Xylem	28.08 \pm 4.26	-
	Pith parenchyma	24.57 \pm 2.87	-
Rhizome	Periderm	34.47 \pm 9.5	32.60 \pm 6.90
	Kortex parenchyma	38.8 \pm 4.49	-
	Endoderma	35.97 \pm 6.55	9.92 \pm 2.86
	Xylem	21.90 \pm 4.20	-
	Pith parenchyma	46.50 \pm 6.82	-
Scape	Epidermis	18.03 \pm 2.9	19.9 \pm 2.82
	Cortex parenchyma	26.62 \pm 3.76	-
	Sclerenchyma	23.50 \pm 3.20	-
	Xylem	16.04 \pm 3.30	-
	Pholem	9.32 \pm 1.52	-
	Pith parenchyma	56.52 \pm 7.21	-
Leaf	Upper epidermis	41.50 \pm 11.8	36.87 \pm 10.38
	Lower epidermis	44.01 \pm 7.52	30.57 \pm 4.21
	Palisade parenchyma	22.50 \pm 4.90	47.41 \pm 5.90
	Spongy parenchyma	38.12 \pm 6.40	-
	Pholem	11.17 \pm 2.12	-
	Xylem	13.87 \pm 3.2	-

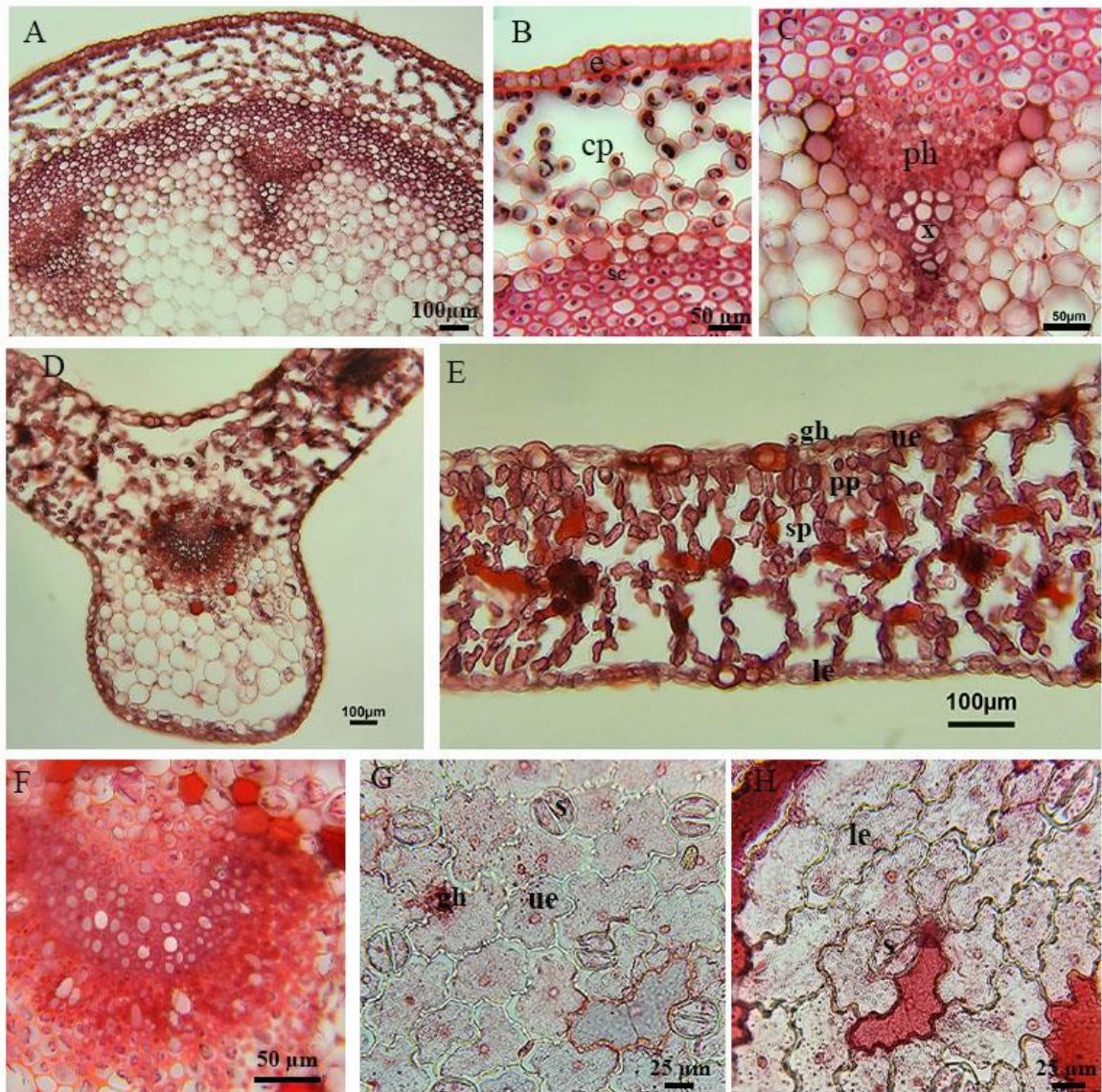
*SD: Standard deviation

Table 2. Stomatal and epidermis characteristics of *Primula auriculata* species.

	Upper leaf	Lower leaf
Number of stomata (1mm ²)	45	62.5
Number of epidermis (1mm ²)	270	277
Stomata width (μm)	33.19 \pm 2.9	38.38 \pm 2.2
Stomata length (μm)	30.9 \pm 2.2	40.2 \pm 3.75
Stomata index	14.2	18.4
Stomata index ratio		0.77



Figures 1 A-C: General view of *Primula auriculata* , D-F: Cross section of root, G- I: Cross section of rhizome, ex: exodermis, en: endodermis, cl: collenchyma, cp: cortex parenchyma, ph: phloem, st: starch grain x: xylem



Figures 2 Scrape and leaf anatomies of *Primula auriculata*, A-C: Cross section of scape, D-F: Cross section of leaf, G: Surface-section of leaf (upper), H: Surface-section of leaf (lower), e: epidermis, cl: collenchyma, sc: sclerenchyma, cp: cortex parenchyma, ph: phloem, x: xylem, pp: palisade parenchyma, sp: sponge parenchyma, ue: upper epidermis, le: lower epidermis, s: stoma, gh: glandular hair.

3. Results and Discussion

A plant has a primary root structure. The root has a unilayered of epidermis, just below which is the layer of exodermis. The cortex consists of multiple layered of parenchymatic cells. There are 1-2 rows of collenchyma cells under the exoderma layer. The endodermis is located above the phloem. Endodermis and pericycle layers are prominent. Vascular bundles are of radial type. Xylem cells are $28.08 \pm 4.26 \mu\text{m}$. The pith is filled with parenchymatic cells (Figure 1 D-F). The stem of the species is rhizome shaped. Periderm cells are present on the outermost layer of the rhizome. The cortex parenchyma is multilayered. Vascular bundles are ring-shaped in the center (Figures 1G-I). The root and rhizome are rich in starch and idioplast cells.

There are aerenchyma cells under the epidermis in the scape. 6-7 layered sclerenchyma ring is located on the vascular bundles. Vascular bundles are collateral types. Idioplast cells are located in the pith region. The pith is filled with parenchymatic cells (Table 1, Figures 2A-C).

Leaf is bifacial. The leaf has glandular and eglandular hairs. The epidermis cells on the upper surface are larger than on the lower surface. The epidermis cells on both surfaces have a wavy wall structure. Idioblasts in the epidermis, mesophyll layer and around the vascular bundle cells are present. The mesophyll layer consists of 2-3 rows of palisade parenchyma and sponge parenchyma with more intercellular spaces. Leaves are amphistomatic type. Anomocytic stomata are present on the upper and lower surfaces of the leaves. The stomata on the lower surface of the leaf are $33.19 \pm 2.9 \times 38.38 \pm 2.2 \mu\text{m}$ and the stomata on the upper surface are $30.9 \pm 2.2 \times 40.2 \pm 3.75 \mu\text{m}$. Stomatal index was found to be 14.2 for the upper surface of the leaf and 18.4 for the lower surface (Table 2, Figures 2A-C).

In this study, the anatomical structure of *P. auriculata* was examined in detail. The plant has a primary root structure. The vascular bundles are multi-armed and radial type. It has been reported that the vascular bundles are four-armed in *P. acaulis* (L.) subsp. *acaulis* subsp. and five-armed in *P. acualis* subsp. *rubra* (Sm.) Greuter and Burdet (Akçin et al., 2019; 2021). In the species we examined, the number of xylem arms is more than five.

The parenchyma cells in the rhizome of the plant contain abundant starch grains. The vascular bundles are collateral and form a ring. It was reported that the size and number of vascular bundles differed in the rhizomes of *P. glaucescens* Moretti and *P. longobarda* Porta species. They also stated that the amount of sclerenchyma cells in the vascular bundles is an important feature (Servettaz et al., 1980). In *Primula auriculata*, 6-7 rows of sclerenchymatic cells were detected. In *P. acaulis* subsp. *rubra*, several rows of sclerenchymatic cells were found (Akçin et al., 2021).

It has been reported that the mesophyll type in the Primulaceae family is generally dorsiventral (Luna et al. 2017). In studies conducted with *Primula* species, *P. macrocalyx* Bunge, *P. pallasii*

Lehm., and *P. denticulate* Sm., *P. acaulis* subsp. *rubra* taxa were reported to have dorsiventral mesophyll type (Belaeva and Butenkova, 2019; Akçin et al., 2021). In *P. veris* L., the leaves were reported to be of the isolateral type (Marchyshyn and Shostak, 2014). In the *P. auriculata* we examined, the leaf type was found to be dorsiventral.

In *P. auriculata*, anomocytic stomata were found on both the upper and lower surfaces of the leaves. The presence of anomocytic stomata in *Primula* species has been reported in many studies (Marchyshyn and Shostak, 2014; Belaeva and Butenkova, 2019; Akçin et al., 2021). *P. denticulata* has stomata only on the lower surface of the leaves, while in studies with other *Primula* species, stomata were found on both surfaces of the leaves (Belaeva and Butenkova, 2019). The number of stomata is higher on the lower surface in amphistomatic species (Luna et al., 2017; Akçin et al., 2021). Similar results were obtained in our study.

It has been stated that stoma structure, cuticular ornamentation and hair types vary in the Primulaceae family and are useful in distinguishing the groups (Luna et al., 2017). *P. acualis* subsp. *rubra* has single and multicellular glandular and eglandular hairs (Akçin et al., 2021). Multicellular simple glandular hairs have been reported in *P. macrocalyx* (Belaeva and Butenkova, 2019). Glandular hairs were observed in the *P. auriculata*. The presence of idioplast cells in various structures has been mentioned in *Primula* species. Intense idioplast cells were found in the rhizome, scape and leaves of *P. auriculata*. Plant specimens were collected from moist and meadow areas. The anatomical characteristics of the plants are in accordance with the habitat they live in. The mesophyll type of the species was determined as dorsiventral. Stomata are located on both surfaces of the leaf. Dorsiventral mesophyll type is generally observed in humid regions and isolateral mesophyll type is observed in samples living in arid regions (Marchyshyn and Shostak, 2014; Akçin et al., 2021).

4. Conclusions and Recommendations

As a result, with this study, the anatomical features of the vegetative organs of the *P. auriculata* species were determined and the similarities and differences with other taxa were tried to be revealed. It was determined that the plant has a primary root structure, and the stem is in the form of a rhizome. The leaves of the species are dorsiventral type. There are anomocytic stomata on both the upper and lower surfaces of the leaves. The stoma index in leaves was determined as 14.2 for the upper surface and 18.4 for the lower surface.

Acknowledgements

A part of the study was presented as a poster paper at the 3rd International Congress of Plant Biology with the title "Anatomical properties of *Primula auriculata* Lam. species" and published as an abstract in the congress book.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics





There are no ethical issues related to the publication of this article.

References

- Akçin, Ö. E., Yapar, D., and Özbucak, T. (2019, Haziran). Ordu ve Çevresinde Yayılış Gösteren *Primula acaulis* subsp. *acaulis* (Primulaceae) Taksonunun Anatomik Özellikleri. 3. *Uluslararası ÜNİDOKAP Karadeniz Sempozyumu "Sürdürülebilir Tarım ve Çevre"*, (pp.113). Tokat: Gaziosmanpaşa University.
- Akçin, Ö. E., Yapar, D., Özbucak, T., and Akçin, Y., (2021). Orta Karadeniz bölgesinde yayılış gösteren *Primula acaulis* subsp. *rubra* (Primulaceae) alttürü üzerine anatomik bir çalışma. *Akademik Ziraat Dergisi*, 10(1), 195-200. <https://doi.org/10.29278/azd.753615>
- Baytop, T. (1994). *Türkçe bitki adları sözlüğü*. Ankara: Türk Dil Kurumu.
- Behzad, S., Ebrahim, K., Mosaddegh, M., and Haeri, A. (2016). *Primula auriculata* Extracts Exert Cytotoxic and Apoptotic Effects against HT-29 Human Colon Adenocarcinoma Cells. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 15(1), 311–322.
- Belaeva, T. N., and Butenkova, A. N. (2019). Leaf anatomy of valuable species of genus *Primula*. *Ukrainian Journal of Ecology*, 9(3), 150–155. https://doi.org/10.15421/2019_72
- Bozdağ, B., Kocabaş, O., Akyol, Y., and Özdemir, C. (2016). Bitki Anatomisi Çalışmalarında El Kesitleri İçin Yeni Boyama Yöntemi. *Marmara Pharmaceutcal Journal*, 20(2), 184-190. <https://doi.org/10.12991/mpj.20162044231>
- Davis, P. H. (1978). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Vol. 6). Edinburgh University Press.
- Demir, S., Turan, I., Aliyazicioglu, R., Yaman, S. O., and Aliyazicioglu, Y. (2018). *Primula vulgaris* extract induces cell cycle arrest and apoptosis in human cervix cancer cells. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 8(5), 307–311. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2018.05.003>
- Demir, S., Turan, İ., and Aliyazicioğlu, Y. (2019). Antioxidant Properties of *Primula vulgaris* Flower Extract and Its Cytotoxic Effect on Human Cancer Cell Lines. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 22(1), 78-84. <https://doi.org/10.18016/ksutarimdoga.vi.460242>
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., and Babaç, M. T. (2012). *Türkiye bitkileri listesi (Darmarlı bitkiler)*. İstanbul: Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını.

- Jaberian, H., Piri, K., and Nazari, J. (2013). Phytochemical composition and in vitro antimicrobial and antioxidant activities of some medicinal plants. *Food Chemistry*, 136(1), 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.084>
- Kurt-Celep, I., Zheleva-Dimitrova, D., Gevrenova, R., Uba, A. I., Zengin, G., Yıldızıtugay, E., Picot-Allain, C. M. N., Lorenzo, J. M., Mahomoodally, M. F., and Montesano, D. (2022). An In-Depth Study on the Metabolite Profile and Biological Properties of *Primula auriculata* Extracts: A Fascinating Sparkle on the Way from Nature to Functional Applications. *Antioxidants*, 11(7), 1377. <https://doi.org/10.3390/antiox11071377>
- Luna, B., Freitas, M., Baas, P., De Toni, K., and Barros, C. (2017). Leaf Anatomy of Five Neotropical Genera of Primulaceae. *International Journal of Plant Sciences*, 178(5):362–377. <https://doi.org/10.1086/691213>
- Marchyshyn, S. M., and Shostak, L. H. (2014). Anatomical structure of the leaves and flowers of primrose (*Primula veris* L.). *Farmatsevtichnyi Zhurnal*, 6, 69-76.
- Mast, A. R., Kelso, S., Richards, A. J., Lang, D. J., Feller, D. M. S., and Conti, E. (2001). Phylogenetic Relationships in *Primula* L. and Related Genera (Primulaceae) Based on Noncoding Chloroplast DNA. *International Journal of Plant Sciences*, 162(6), 1381–1400. <https://doi.org/10.1086/323444>
- Meidner, H., and Mansfield, T. A. (1968). *Physiology of Stomata*. New York: McGraw-Hill.
- Sahranavard, S., Mojab, F., Naseri, P. B., Behzad, S., and Khankandi, H. P. (2018). Chemical Compounds Isolated from Aerial Part of *Primula auriculata* L. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 14 (4): 61-68.
- Servettaz, O., Banfi, E., and Colombo, M. L. (1980). Osservazioni sulla polistelia in *Primula glaucescens* Moretti e *Primula longobarda* Porta. *Giornale Botanico Italiano*, 114, 157–160. <https://doi.org/10.1080/11263508009427957>
- Wu, Z.-K., Zhao, F.-W., Chen, J.-H., and Huang, Y. (2019). *Primuladongchuanensis* (Primulaceae), a new species from northern Yunnan, China. *PhytoKeys*, 130, 171–181. <https://doi.org/10.3897/phytokeys.130.35047>

Kilis'te Sebze Olarak Tüketilen *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un Metanol Ekstraktının Antioksidan ve Antibakteriyal Aktiviteleri, Fenolik Bileşimi ile Aroma Bileşiklerinin Belirlenmesi

Filiz UÇAN TÜRKMEN^{*1}, Gülcan KOYUNCU², Fatma Esen SARIGÜLLÜ ÖNALAN³, Ümit Haydar EROL⁴

Öz

Bu çalışmanın amacı, Kilis'te sebze olarak tüketilmekte olan *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'ün metanol ekstraktının antioksidan ve antibakteriyal aktivitelerini, fenolik profilini ve aroma bileşimini araştırmaktır. Ekstraktın toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid madde miktarı, DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl) radikal giderimi ve askorbik asit miktarı değerleri sırasıyla; 1.93 mg GAE/g ekstrakt, 0.066 mg RE/g ekstrakt, % 73.19 ve 339.87 mg/L'dir. Fosfomolibdenyum yöntemi ile antioksidan aktivitesi, metal şelatlama aktivitesi, indirgeme kapasitesi ve CUPRAC değerleri sırasıyla; 2.41 µg/TE g, %86.13, 2.868 abs., 160.78 mg troloks eşdeğeri/g örnek'dir. Toplam antioksidan aktivite ise % inhibisyon ve troloks eşdeğeri olarak hesaplanmış olup, bu değerler sırasıyla %51.40 ve 9.56 µM troloks eşdeğeri/10g'dır. Fenolik bileşen sonuçlarına göre, en yüksek miktarda tespit edilmiş olan fenolik bileşen naringinin miktarı 1143.8993 mg/kg iken; en düşük tespit edilen bileşen ise t-ferulik asit olup miktarı 5.08139 mg/kg'dır. Çalışmada en yüksek oranda tespit edilen iki aroma bileşiği %18.88 ile fitol ve %13.61 ile 2-bütoksi etanol olurken; bunları sırası ile p-ksilen, undekan, neofitadien ve fitalik asit, bütül tetradesil ester takip etmiştir. Antibakteriyal aktivite tayininde, 100 mg/mL konsantrasyonda *E. coli* ATCC 25922 ve *Proteus spp.*'ye karşı özütlerde herhangi bir inhibitör etkiye rastlanmazken; *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027'ye karşı inhibitör etki gözlenmiş ve zon çapı 6 mm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, *E. cicutarium*'un metanol ekstraktının gıda ve tıbbi uygulamalar için yararlı olabileceğini düşündürmüştür.

Anahtar Kelimeler: *E. cicutarium*, antioksidan, antibakteriyal, fenolik profili, aroma bileşikleri

Determination of Antioxidant and Antimicrobial Activities, Phenolic Composition and Volatile Compounds of Methanol Extracts of *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér. Consumed As a Vegetable in Kilis

Abstract

The aim of this study is to investigate the antioxidant and antibacterial activities, phenolic profile and volatile compounds of methanol extract of *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér, which is consumed as a vegetable in Kilis. The total phenolic substance content, total flavonoid substance amount, DPPH (1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl) radical removal and ascorbic acid content values of the extract are respectively; 1.93 mg GAE/g extract, 0.066 mg RE/g extract, 73.19% and 339.87 mg/L. Antioxidant activity, metal chelating activity, reducing capacity and CUPRAC values by phosphomolybdenum method, respectively; 2.41 µg/TE g, 86.13%, 2.868 abs., 160.78 mg trolox equivalent/g sample. Total antioxidant activity was calculated as % inhibition and trolox equivalent, these values are 51.40% and 9.56 µM trolox equivalent/10g, respectively. According to the phenolic component results, the amount of naringin, the phenolic component that was detected in the highest amount, was 1143.8993 mg/kg; the lowest detected component is t-ferulic acid and its amount is 5.08139 mg/kg. Also, in the study, the two volatile compounds detected at the highest rate were phytol with 18.88% and 2-butoxy ethanol with 13.61%; followed by p-xylene, undecane, neophytadiene and phthalic acid, butyl tetradecyl ester, respectively. In the determination of antibacterial activity, while no inhibitory effect was observed in extract against *E. coli* ATCC 25922 and *Proteus spp.* at a concentration of 100 mg/mL; an inhibitory effect against *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 was observed, with a zone diameter of 6 mm. The results suggested that methanol extracts of *E. cicutarium* may be useful for food and medical applications.

Keywords: *E. cicutarium*, antioxidant, antibacterial, phenolic profile, volatile compounds

¹Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Kilis, Türkiye, ucanfiliz@gmail.com

²Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Gıda İşleme Bölümü, Kilis, Türkiye, gulcankoyuncu05@gmail.com

³Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yusuf Şerefoğlu Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü, Kilis, Türkiye, esenonalan@kilis.edu.tr

⁴Kilis 7 Aralık Üniversitesi, İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kilis, Türkiye, umith.erol@kilis.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-3653-9433>

²<https://orcid.org/0000-0001-7406-5331>

³<https://orcid.org/0000-0002-1374-4338>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-6126-5844>

1. Giriş

Erodium (Turnagagasıgiller=Geraniaceae) ülkemizde “dönbaba, iğnelik” gibi yerel isimlerle bilinmekte olup, tıbbi açıdan önemli bitki türlerini de içermektedir. Türkiye florasında 26 tür ve 31 takson ile temsil edilen *Erodium* cinsine ait türlerden biri de *Erodium cicutarium*’dur. Diğer yandan, *E. cicutarium* Afyonkarahisar, Ankara, Aksaray ve Denizli’de sebze olarak tüketilmekte ve börek yapımında kullanılmaktadır (Çelikler Özer ve ark., 2020). Genç yapraklar çiğ ya da pişirilerek tüketilebilir. Yaprakları salata ve çorbalara eklenir. Kökü sakız ikamesi olarak çiğnenir (Doğan, 2022). *Erodium* cinsi içinde Irak, Türkiye, İran, Peru, Bolivya, Kuzey Amerika, Filistin, Sırbistan, Şili, Ekvador, Cezayir, İspanya ve Pakistan ülkelerinde etnobotanik amaçla en fazla kullanılan tür olarak *E. cicutarium* göze çarpmaktadır (Çelikler Özer ve ark., 2020).

Bitkinin hemostatik olduğu, uterin ve diğer kanamaların tedavisinde kullanıldığı bildirilmiştir. Bitkinin kök ve yapraklarının emziren anneler tarafından süt üretimini arttırdığı için kullanıldığı ve ayrıca böcek ısırıkları ve cilt enfeksiyonları üzerinde de yıkama amaçlı kullanıldığı söylenmiştir. Çiğnenmiş kökünün yara ve döküntülere uygulanabileceği; yapraklarından yapılan çayın terletici ve idrar söktürücü olduğu vurgulanmıştır. Aynı zamanda, tifo ateşinin tedavisinde kaynatılarak kullanıldığı, romatizma tedavisi için de yapraklarının banyo suyuna konulduğu bildirilmiştir (Doğan, 2022). Bitki kan kesici ve kabızlığı giderici özelliğe sahiptir (Baytop, 1999). Malatya ilinde cilt için kullanılıp gıda olarak tüketilirken, literatürde; kan kesici, kabızlık giderici, terletici, idrar artırıcı olarak kullanılmaktadır (Tetik, 2011).

E. cicutarium tanen, kateşinler, gallik ve elajik asitler, şekerler (glukoz, galaktoz, fruktoz), amino asitler (glisin, alanin, prolin, histidin, triptofan, tirozin, glutamik asit), K ve C vitaminleri içermektedir. *E. cicutarium*’un uçucu yağları izomenton (%11.2), sitronellol (%15.4), geraniol (%16.7) ve metil öjenoldur (%10.6). *E. cicutarium*, antibakteriyel, antifungal, antiviral, interferon indükleyici etkiler, antioksidan, uterus ve diyafram kasları üzerinde spazmojenik etkiler ve kardiyak negatif iyonotropik etki dahil olmak üzere birçok farmakolojik etkiye sahiptir (Al-Snafi, 2017a; Ljoljic Bilic ve ark., 2019; Ljoljic Bilic ve ark., 2022).

Bu çalışmanın amacı; Kilis’te sebze olarak tüketilen *Erodium cicutarium* (L.) L’Hér. metanol ekstraktının antioksidan aktivitelerinin (toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde, askorbik asit miktarı, DPPH radikal giderimi, fosfomolibdenyum yöntemi ile antioksidan aktivite tayini, metal şelatlama aktivitesi, indirgeme kapasitesi, bakır indirgeme, ABTS radikal katyonu giderimi) araştırılarak, antibakteriyel aktivitesinin tespit edilmesi ve bitkinin fenolik bileşimi ile aroma bileşiklerinin belirlenmesinin hedeflenmesidir. *E. cicutarium* (L.) L’Hér.’in söz konusu aktiviteleri daha önce kapsamlı bir şekilde çalışılmadığı ve sınırlı literatür bilgisi olduğu için konunun son derece özgün olduğu ve elde edilecek verilerin gıda, kozmetik ve sağlık endüstrilerine önemli katkılar

sağlayacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Ekstraksiyon

Bu çalışma kapsamında kullanılacak olan bitkisel materyal (*E. cicutarium* (L.) L'Hér.) Kilis ilindeki Kilis İl Tarım ve Orman Müdürlüğü mevkiinden temin edilmiştir (Lokasyon bilgileri: 2169 Ada, 6 parsel, O38-D-03-D-3-A pafta, 46.730,39 tapu alanı, Kilis, Merkez, Ebulüle Mah.). Bitkisel materyal, doğrudan güneş ışığı almayan serin bir ortamda kurutulduktan sonra, kahve ve baharat öğütücüsünde (Arçelik K 3104) öğütüldükten sonra toz haline getirilmiştir. Toz halindeki bitki %85'lik metanol (50 gr örneğe 500 mL çözücü eklenmiştir) ile oda sıcaklığında 1dk. blenderda homojenize edilmiştir. Ekstraksiyon homojenize edilen örneğin bu süre boyunca metanol ile maserasyonu ile elde edilmiştir. Daha sonra 5000 rpm'de 10 dk. +4°C'de santrifüj edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi tamamlanan örnek, filtre kağıdından (Whatman No.1) süzülmüştür. Daha sonra süpernatant 55°C'de vakum altında uzaklaştırılmış ve örnekler son konsantrasyonları 100 mg/mL olacak şekilde metanolde çözülüp analizlerde kullanılmak üzere +4°C'de depolanmıştır (Aydın ve ark., 2015).

2.2. Analizler

2.2.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı

Metanol ekstraktından 0.5 mL alınarak üzerine 2.5 mL Folin-Ciocalteu reaktifi (%10) ve 2.5 mL NaHCO₃ (%7.5) çözeltisi eklenmiş; 45°C'de 45 dakika inkübasyon için su banyosunda bekletildikten sonra absorbans ölçümleri 765 nm'de spektrofotometrede (Biochrom, LibraS60, B, England) yapılmıştır. Toplam fenolik madde miktarı gram başına mg gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g) olarak ifade edilmiştir (Stankovic, 2011; Ucan Türkmen ve Mercimek Takcı, 2018).

2.2.2. Toplam Flavonoid Madde Miktarı

Ekstrakt 1:5 metanol ile seyreltikten sonra, üzerine 0.3 mL NaNO₂ (%5) eklenmiş; 5 dakika oda sıcaklığında inkübasyondan sonrasında bu karışıma 0.6 mL %10'luk AlCl₃.6H₂O eklenerek yine aynı koşullarda inkübasyondan gerçekleştirilmiş ve daha sonra 2 mL 1M NaOH eklenerek distile su ile son hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Absorbans ölçümleri 510 nm'de spektrofotometrede (Biochrom, LibraS60, B, England) gerçekleştirilmiş ve toplam flavonoid madde miktarı gram başına

mg rutin eşdeğeri (mg RE/g) olarak ifade edilmiştir (Sharm ve Vig, 2013; Ucan Türkmen ve Mercimek Takcı, 2018).

2.2.3. Askorbik Asit Tayini

Ekstraktın L-askorbik asit içeriği, 2,6-diklorofenolindofenol kullanılarak, spektrofotometre (Biochrom, LibraS60, B, England) ile belirlenmiştir. 100 µL ekstrakt alınarak üzerine 900 µL %0.4 okzalik asit eklenmiştir. Daha sonra 9 mL 2,6-diklorofenolindofenol eklenmiş ve absorbans ölçümleri 518 nm’de gerçekleştirilmiştir. Askorbik asit içeriği mg/ L olarak ifade edilmiştir (Hısıl, 2004; Ucan Türkmen ve Mercimek Takcı, 2018).

2.2.4. % DPPH’ Radikal Giderme Aktivitesi

100 µL ekstrakt alınarak üzerine 3.9 µL DPPH (metanolde 0.025 g/L) çözeltisi eklenmiştir. Karışımlar karanlıkta, oda sıcaklığında 120 dakika inkübe edilmiştir. Daha sonra kalan DPPH miktarı, 515 nm’de ölçülerek belirlenmiştir (Ucan Türkmen and Mercimek Takci, 2018).

$$\% \text{ DPPH' Radikal Giderme Aktivitesi} = (A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) \times 100 / A_{\text{kontrol}} \quad (1)$$

A_{kontrol} : Kontrolün absorbansı

$A_{\text{örnek}}$: Örneğin absorbansı

2.2.5. Demir (II) İyonlarını Şelatlama Aktivitesi Tayini

1 mL örnek alınarak üzerine 3.7 mL deiyonize su eklenmiş ve 100 µL 2 mM FeCl₂ çözeltisi de ilave edilmiştir. 30 dakika oda koşullarında inkübasyondan sonra 200 µL 5 mM ferrozin çözeltisi ilave edilerek vorteksleme yapılmış ve karışımların absorbans değerleri 10 dakika sonra 562 nm’de ölçülmüştür. Ayrıca, kontrol örneği de ekstrakt yerine 1 mL saf su eklenerek tespit edilmiştir. Standart olarak EDTA çözeltileri (50-250 µg mL⁻¹ konsantrasyonlarında) kullanılmıştır (Ucan Türkmen ve ark., 2020). Aşağıdaki formüle göre, Ferrozin-Fe⁺² kompleksinin inhibisyon yüzdesi hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Şelatlama Aktivitesi} = 1 - (\text{Örnek Absorbansı} / \text{Kontrol Absorbansı}) \times 100 \quad (2)$$

2.2.6. Demir İndirgeme Kapasitesi Tayini (FRAP)

1 mL ekstrakt alınarak üzerine 2.5 mL 0.2 M fosfat tamponu (pH=6.6) ve % 1’lik 2.5 mL K₃Fe(CN)₆ ilave edildikten sonra elde edilen karışımlara 50°C’de 20 dakika inkübasyon işlemini

takiben % 10'luk 2.5 mL TCA eklenmiş; 10 dakika 2500 rpm'de santrifüj yapılmış ve daha sonra süpernatantlardan 2.5 mL alınmasıyla 2.5 mL saf su ile % 0.1'lik 0.5 mL FeCl₃ ile karıştırılmış ve absorbans ölçümleri 700 nm'de yapılmıştır (Dinis ve ark., 1994; Ucan Türkmen ve ark., 2020). Standart olarak BHT, BHA, askorbik asit ve α-tokoferol kullanılmıştır (Ucan Türkmen ve ark., 2020).

2.2.7. Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite testi (TEAC)

2.45 mM potasyum persülfat içeren 7 mM ABTS solüsyonu hazırlandı. Bu çözelti, ABTS radikalini üretmek için 16 saat boyunca 20°C'ye ayarlanmış bir inkübatörde tutuldu. Radikal solüsyonu, numuneleri ve Trolox standardını seyreltmek için kullanılan PBS solüsyonu hazırlandı. 0.1 M fosfat tamponuna 8.77 g NaCl eklendi. pH 7.4'e ayarlandı. Analize başlamadan önce 1 mL ABTS radikal çözeltisi alındı ve yaklaşık 90-100 mL PBS ile 734 nm'de 0.700 ± 0.02 'lik bir absorbansa seyreltilti. Daha sonra 20 µL ekstrakt ve 2 mL PBS karıştırıldı. Absorbans 6 dakika boyunca dakika başına ölçüldü. Sonuçlar TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) değeri olarak ifade edildi (Apaydın, 2008; Ucan Türkmen ve ark., 2021).

2.2.8. Fosfomolibdenyum antioksidan kapasite testi

3 mL reaktif çözelti (0.6 M sülfürik asit, 28 mM sodyum fosfat ve 4 mM amonyum molibdat), 300 µl ekstrakt ile vakit kaybmeden karıştırıldı. 95°C'de 90 dakika inkübasyondan sonra, absorbans 695 nm'de ölçüldü (Biochrom, Libra S60, B). Toplam antioksidan kapasite, troloks eşdeğeri (µg/TE g) olarak ifade edilmiştir (Zengin ve ark., 2014).

2.2.9. Bakır iyonu indirgeme aktivitesi (CUPRAC)

0.5 mL örnek üzerine, CuCl₂ (1 mL, 10 mM), neokuproin (1 mL, 7.5 mM) ve NH₄Ac tamponu (1 mL, 1 M, pH 7.0) eklenmiştir. Benzer şekilde, CuCl₂ içermeyen önceden karıştırılmış bir reaksiyon karışımına (3 mL) numune solüsyonu (0.5 mL) eklenerek bir kör hazırlanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 30 dakika inkübasyondan sonra numune ve kör absorbansları 450 nm'de okunmuştur. Sonuçlar mg troloks eşdeğeri/g örnek olarak ifade edilmiştir (Baltacı ve ark., 2021).

2.2.10. Fenolik bileşiklerin tayini

Ekstratın fenolik bileşenlerinin analizi ters-faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Agilent, 1260 Infinity RP-HPLC, USA) tekniği kullanılarak saptanmıştır. Fenolik bileşenlerin

ayrımı HPLC kolonunda C18 ters faz (110 Å, 5 µm, 4.6 x 250 mm, ACE Generix) ile yapılmıştır. Ayrım işleminde; enjeksiyon hacmi 10 µl, mobil faz A (%0.1 fosforik asit-su çözeltisi) ve B (%100 asetonitril) gradiyent sistemi, fırın sıcaklığı 30°C ve DAD (diode array dedector) dedektörü kullanılmıştır. Fenolik bileşenlerin konsantrasyonları dış standart yöntemi ile belirlenmiş olup bileşenler alıkonma zamanlarına göre tanımlanmıştır. Elde edilen veriler mg/kg kuru ağırlık şeklinde ifade edilmiştir (Mradu ve ark., 2012; Mizzi ve ark., 2020).

2.2.11. Aroma Bileşenlerinin Belirlenmesi

Uçucu bileşiklerin ekstraksiyonu Sabatini vd. (2008)'ne göre headspace metodu ile yapılmıştır. Bunun için toz haline getirilmiş bitki headspace viallerine aktarılmıştır. Vialler 70°C sıcaklıkta 30 dakika bekletilerek uçucu bileşiklerin tepe boşluğuna toplanması sağlanmıştır. Tepe boşluğunda toplanan uçucu bileşikler GC/MS (Agilent- 7890B GC-5977MSD)'e enjekte edilmiştir. Aroma maddelerinin ayrımı DB-WAX kapiler kolon (30 m x 250 µm x 0.5 µm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjektör sıcaklığı 220°C, dedektör sıcaklığı 250°C, kolon sıcaklığı ise 50°C'de 3 dk beklemeden sonra, dakikada 2°C artarak 220°C'ye ve daha sonra dakikada 3°C artarak 245°C'ye çıkartılarak, bu sıcaklıkta 20 dk sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 1 mL/dk, dedektör ve enjektör sıcaklıkları ise 250°C'dir. Tanımlanan uçucu bileşikler arasında aroma maddeleri % olarak verilmiştir.

2.2.12. Antibakteriyal Aktivite

Antibakteriyal analizler Kirby-Bauer disk difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bauer ve ark., 1966). Mikroorganizmaların gecelik kültürlerinin yoğunluğu steril fizyolojik tuzlu su ile 0.5 MacFarland standart bulanıklığa ayarlanmıştır. Mueller Hinton Agar besiyeri yüzeyine steril eküvyon çubuğu ile kültürler inoküle edilmiştir. İnokülasyonu takiben 6 mm çaplı steril blank disklerle her bir örneğin metanol ekstresinden 20 µL emdirilip steril penset yardımı ile agar yüzeyine yerleştirilmiştir. Test edilen her mikroorganizma türüne spesifik pozitif kontrol kullanılmıştır: *Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Proteus* spp. (klinik izolat) için Tetrasiklin (30 mcg/disk); *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 için Polimiksin B (300 unite/disk). Negatif kontrol olarak steril blank disklerle 20 µL metanol emdirilmiştir. Disklerin eşit aralıklarla yerleştirildiği plaklar 37°C'de 12-24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresini takiben disklerin etrafında bakterilerin üremediği şeffaf zonların varlığı incelenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktının antioksidan aktiviteleri

Antioksidanlar, bir hedef molekülün oksidatif hasarını ortadan kaldıran, önleyen veya geciktiren maddelerdir. Bu nedenle, bir antioksidan, oksidatif hasara karşı koymak için serbest radikallerin seviyesini kontrol etme görevi görebilir. Tıbbi bitkilerin birçok hastalığın önlenmesi ve tedavisindeki etkileri, yaygın olarak antioksidan aktivitelerine atfedilmiştir (Al-Snafi, 2017b).

E. cicutarium (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktına ait antioksidan aktivite sonuçları Tablo 1. 'de verilmiştir. Ekstraktların toplam fenolik madde miktarı, toplam flavonoid madde miktarı, DPPH radikali süpürme aktivitesi, askorbik asit miktarı, fosfomolibdenyum yöntemi ile antioksidan aktivite, demir iyonlarını şelatlama aktivitesi, indirgeme kapasitesi, CUPRAC, TEAC (% inhibisyon) ve TEAC (troloks eşdeğeri) değerleri sırasıyla; 1.93 mg GAE/g, 0.066 mg RE/g, % 73.19, 339.87 mg/L, 2.41 µg/TE g, %86.13, 2.868 abs., 160.78 mg troloks eşdeğeri/g örnek, %51.40 ve 9.56 µM troloks eşdeğeri/10g olarak tespit edilmiştir.

Tablo 1. *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktının antioksidan aktiviteleri

Analizler	Metanol Ekstraksiyonu
Toplam Fenolik Madde (mg GAE/g)	1.93±0.68
Toplam Flavonoid Madde (mg RE/g)	0.066±0.00
DPPH (% İnhibisyon)	73.19±0.27
Askorbik Asit (mg/L)	339.87±9.90
Fosfomolibdenyum yöntemi (µg/TE g)	2.41±0.01
Demir İyonlarını Şelatlama (%)	86.13±0.31
İndirgeme Kapasitesi (abs.)	2.868±0.06
CUPRAC (mg troloks eşdeğeri/g örnek)	160.78±12.25
TEAC (% İnhibisyon)	51.40±3.22
TEAC (µM troloks eşdeğeri/10g)	9.56±0.73

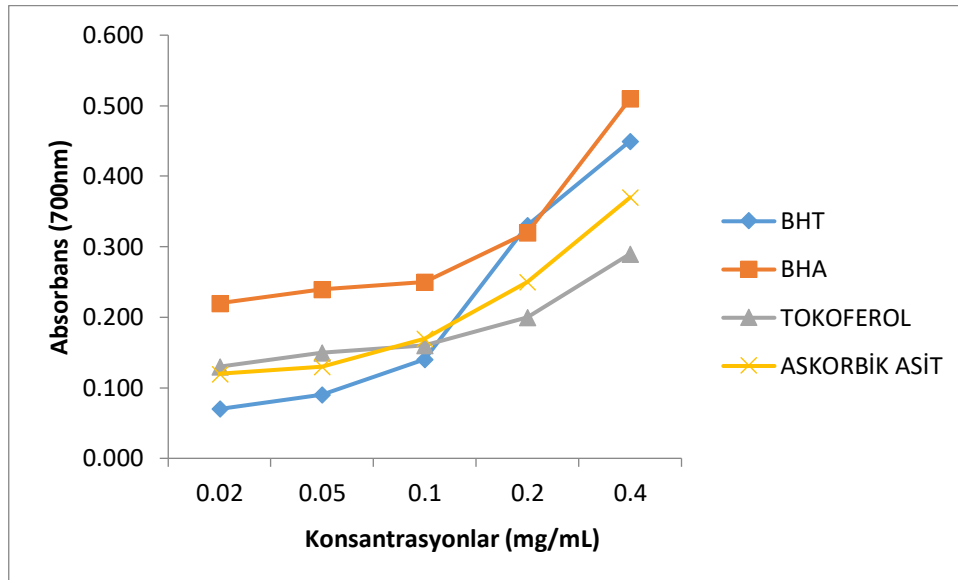
E. cicutarium (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktının (10 mg/mL) indirgeme kapasitesi değeri ise 2.868 abs. olarak tespit edilmiş olup; değerler BHT, BHA, askorbik asit ve α-tokoferol standartları (0.02-0.4 mg/mL) ile karşılaştırılmıştır (Tablo 2). Ayrıca standartlar kullanılarak grafik elde edilmiştir.

(Şekil 1.). Şekilden de görüleceği gibi standartların konsantrasyonları arttıkça absorban değerleri de artmıştır. Elde edilen değer, standartlardan düşük bulunmuştur.

Tablo 2. Standartlar için FRAP analiz sonuçları (Ucan Türkmen ve ark., 2020).

Analiz	Standartlar	Konsantrasyonlar				
		0.02 mg/mL	0.05 mg/mL	0.1 mg/mL	0.2 mg/mL	0.4 mg/mL
FRAP	BHT	0.070±0.00 ^c	0.090±0.00 ^d	0.140±0.00 ^c	0.330±0.02 ^b	0.450±0.01 ^a
	BHA	0.220±0.01 ^d	0.240±0.01 ^{cd}	0.250±0.02 ^c	0.320±0.03 ^b	0.510±0.01 ^a
	α-tokoferol	0.130±0.00 ^e	0.150±0.00 ^d	0.160±0.01 ^c	0.200±0.01 ^b	0.290±0.01 ^a
	Ascorbic acid	0.120±0.00 ^e	0.130±0.00 ^d	0.170±0.00 ^c	0.250±0.00 ^b	0.370±0.00 ^a

(Gösterilen veriler n=3 ortalama değerleridir. Grafikte aynı satırlarda farklı sembollerle (a-e;a-d) ifade edilen değerler arasındaki fark anlamlıdır (p<0,05)).

**Şekil 1.** Standartların indirgeme kapasiteleri

Bitkiden ekstrakte edilen toplam fenolik ve flavonoid bileşik miktarlarının kullanılan çözücünün polaritesine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Ayrıca antioksidan aktivite test edilen çözücülerdeki fenolik maddelerin çözünürlüğüne de bağlı olarak değişir. Fenolik ve flavonoid bileşikler HO- gruplarının polaritesinin yüksek olması sebebiyle polaritesi yüksek olan çözücülerde daha fazla çözünmektedir (Ucan Türkmen ve ark., 2019).

Bitkilerin sekonder metaboliti olan flavonoidler, biyoaktif fenolik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin antioksidan aktivitesi, serbest radikalleri temizleme, enzim inhibisyonu yoluyla ROS üretimini baskılamak ve antioksidan savunmalar yoluyla korumak gibi mekanizmaların bir sonucudur (Mohiseni, 2017).

E. cicutarium (L.) L'Hér.'u içeren 9 Geraniaceae türünün metanol ekstraktlarında DPPH radikal giderim testi kullanılarak onların antioksidan özellikleri çalışılmıştır. *Erodium cicutarium* (L.)

L'Hér.'un metanol ekstraktının önemli ölçüde serbest radikal süpürme aktivitesi sergilediği ve IC₅₀ değerlerinin de 50 µg/mL'nin altında olduğu tespit edilmiştir (Al-Snafi, 2017a).

Çelikler (2017), *E. cicutarium*'un 2000 µg/mL konsantrasyondaki etanol ekstraktının DPPH radikal süpürücü aktivitesini %91.97 olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada, sonuçlarımıza göre daha yüksek değer elde edilmesinin nedeninin kullanılan çözücünün farklılığı, ekstraksiyon yöntemi ve özütün konsantrasyonunun farklılığından kaynaklanabileceği veya laboratuvar koşullarının farklılığı, varyete farklılığı, toprak ve iklim koşulları, kurutma koşulları, mevsimsel farklılıklar gibi birçok etkenin sonuçları etkilediği düşünülmektedir. Ayrıca araştırmacı FRAP değerini 1.045 (abs.) olarak belirlemiştir.

Bilic ve ark. (2020), Hırvatistan'daki dört bölgeden (Podvinje, Plitvice, Trešnjevka, Buzin) *E. cicutarium*'un su ve metanolik ekstraktlarının antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. CUPRAC analizinde metanolik ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri 17.19-46.85 (mg troloks eşdeğeri/g numune) arasında değişmiştir. Bu değerler, çalışmamızdaki değerden (160.78 mg troloks eşdeğeri/g örnek) düşük bulunmuştur. Ayrıca araştırmacılar bitkinin su ve metanolik özütlerini karşılaştırmak için FRAP, DPPH, ABTS ve CUPRAC antioksidan analizlerini kullanmışlar ve bu dört antioksidan analizinden üçünde (DPPH, ABTS ve CUPRAC) metanolik özütlemenin su özütlemesinden daha yüksek antioksidan kapasite gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Sarikurkcu ve ark. (2017), *E. cicutarium*'un etanol ekstraktında fosfomolibdenyum testi için antioksidan aktiviteyi 2.04 mmol TEs/g ekstrakt; CUPRAC için ise 130.44 mg TEs/g ekstrakt olarak hesaplamışlardır. Çalışmamızda ise, CUPRAC değerimiz 160.78 mg troloks eşdeğeri/g örnek; fosfomolibdenyum yöntemi ile antioksidan analizi değerimiz 2.41 µg/TE g olarak bulunmuştur.

3.2. *Erodium cicutarium* (L.) *L'Hér.*'un metanol ekstraktının fenolik bileşenleri

E. cicutarium (L.) *L'Hér.*'un metanol ekstraktının fenolik bileşenleri Tablo 3'de verilmiştir. Sonuçlara göre, en yüksek miktarda tespit edilmiş olan fenolik bileşen naringinin miktarı 1143.89 mg/kg iken; en düşük tespit edilen bileşen ise t-ferulik asit olup miktarı 5.08 mg/kg' dır. Ayrıca en yüksek bileşen olarak tespit edilen naringini sırasıyla, salisilik asit (1134.00 mg/kg), rutin (957.29 mg/kg), p-kumarik asit (934.30 mg/kg) ve krisin (934.30 mg/kg) takip etmiştir. Tespit edilen fenolik bileşenlerin toplam miktarı ise 13.836,74 mg/kg' dir.

Tablo 3. *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktlarının fenolik bileşenleri

Fenolik Bileşikler	Miktar (mg/kg)
Fenolik Asitler	
Hidroksibenzoik asitler	
Vanilik asit	t.e.
4-Hidroksibenzoik asit	682.51
Hidroksinamik asitler	
<i>o</i> -kumarik asit	t.e.
<i>t</i> -Ferulik asit	5.08
Kafeik asit	293.16
<i>p</i> -kumarik asit	934.30
Klorojenik asit	t.e.
3-Hidroksinamik asit	673.38
Rosmarinik asit	33.87
Salisilik asit	1134.00
<i>t</i> -sinamik asit	t.e.
Flavonoidler	
Flavan-3-oller	
Kateşin hidrat	9.12
Flavanonlar	
Narinjin	1143.89
Narinjenin	t.e.
Flavonoller	
Rutin	957.29
Kuersetin	63.04
Flavonlar	
Krisin	907.30
Flavonlar	16.83
Stilbenoidler	
Resveratrol	186.40

*t.e: Tespit edilemedi. Toplam: 13.836,74 mg/kg

Çelikler Özer ve ark. (2020), *E. cicutarium*'dan izole edilen flavonoid türevlerinin rutin, hiperin, kersetin 3-O-(6'-O-galloil)- β -D-galaktopiranozit (hiperin 6'-gallat), izokersetin, kateşin, kersetin-3-glukozit ve kersetin-3-rutinozit olduğunu; izole edilen tanen türevlerinin geraniin, dehidrogeraniin ve korilagin olduğunu; izole edilen fenolik asit türevlerinin ise erodiol, (-) 3-O-galloilşikimik asit, metil gallat 3-O- β -D-glukopiranozit, gallik asit, elajik asit, protokateşik asit, metil gallat ve brevifolin olduğunu belirtmişlerdir.

E. cicutarium ekstraktlarında tanen, kateşinler, gallik ve elajik asitler, şekerler (glukoz, galaktoz, fruktoz) amino asitler (glisin, alanin, prolin, histidin, triptofan, tirozin, glutamik asit), K ve C vitaminleri tanımlanmıştır (Sroka ve ark., 1994).

Fecka ve ark. (1997) kuru hammadedeki polifenolik bileşiklerin toplam içeriğini %3.41, kuersetin olarak hesaplanan flavonoidleri %0.45 ve tanenleri %0.78 olarak bildirmişlerdir. Bitkinin metanol özütü, kuersetin, kemferol, mirisetin, bunların mono- ve di-glikosidik türevlerinin yanı sıra çeşitli serbest polifenolik asitler içermektedir.

Literatür ile benzer şekilde rutin, kuersetin ve kateşin hidratlar bakımından bitki ekstraktının zengin olduğunu söylemek mümkündür. Bilic ve ark. (2020), Hırvatistan'daki dört bölgeden (Podvinje, Plitvice, Trešnjevka, Buzin) *E. cicutarium*'un su ve metanolik ekstraktlarında rutin içeriklerini 0.116–0.667 mg/g; kuersetin içeriklerini ise 0.014-0.066 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda rutin miktarı (957.29 mg/kg), Bilic ve ark. (2020)'ye göre yüksek bulunurken; kuersetin miktarı ise (63.04 mg/kg) benzer bulunmuştur. Fenolik bileşen içeriği bakımından farklılıkların kullanılan ekstraksiyon yönteminin farklılığı, çözücü farklılığı, cihaz ve yöntem farklılığı, laboratuvarında bulunan standartların farklılığı, iklimsel ve mevsimsel farklılıklar vb. gibi birçok faktörden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

3.3. *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktlarının aroma bileşikleri

Çalışma kapsamında Head-space ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen aroma bileşiklerinden 30 adetinin tanımlaması yapılmış ve aroma bileşimindeki % oranları Tablo 4.'de verilmiştir. Çalışmada en yüksek oranda tespit edilen iki aroma bileşiği %18.88 ile fitol ve %13.61 ile 2-bütoksi etanol olurken bunları sırası ile p-ksilen, undekan, neofitadien ve fitalik asit, bütül tetradesil ester takip etmiştir. *E. cicutarium*'da 19 hidrokarbon, 5 ester, 3 alkol, 2 terpen ve 1 keton olmak üzere 5 farklı aroma sınıfına ait uçucu bileşenler tespit edilmiştir. Aroma bileşiklerinin %58.14'ünü hidrokarbonlar, %23.65'ini terpenler, %16.23'ünü alkoller ve %1.98'ini ise keton meydana getirmiştir.

E. cicutarium'un yaprak heksan ekstraktını araştıran Lis-Balchin (1993) tarafından esansiyel yağ bileşimi incelendi ve ana bileşenler olarak geraniol, sitronellol, izomenton ve 4-alil-1,2-dimetoksibenzen (metilöjenol) bulunduğu tespit edildi. Hidro-damıtılmış esansiyel yağın bileşimi Radulovic ve ark. tarafından araştırılmıştır (2009). Araştırmacılara göre, ana bileşenlerin heksadekanoik asit ve 6,10,14-trimetilpentadekan-2-one (heksahidrofarnesil aseton) olduğu tespit edilmiştir.

Stojanovic-Radic ve ark. (2010), bütün araştırılan *Erodium* türlerinde uçucu yağ miktarının çok düşük miktarlarda (% 0.014-0.061) bulduklarını tespit etmekle birlikte, *E. cicutarium*' da ise uçucu yağ miktarını %0.014 olarak bulmuşlardır. *E. cicutarium*' un ana bileşenlerinin ise heksadekanoik asit (%38.8), 6,10,14-trimetilpentadekan-2-one (heksahidrofarnesil aseton) (%15.5) ve pentakosan (%4.5) olduğunu tespit etmişlerdir.

Tablo 4. *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktlarının aroma bileşikleri

AZ*	Aroma Bileşikleri	Oran(%)
3.618	İzopropil alkol	0.85
3.684	Etanol	1.77
4.122	Benzen	0.81
4.591	Dekan	2.19
4.663	4-metil dekan	1.25
5.185	5-metil dekan	0.69
5.267	Toluen	3.09
5.408	3-metil dekan	0.93
5.856	Undekan	5.35
6.051	3,7-dimetil dekan	0.75
6.453	1,3-dimetil benzen	4.50
6.563	<i>p</i> -ksilen	12.84
7.202	Dodekan	1.32
7.285	<i>o</i> -ksilen	3.44
8.717	1,2,3-trimetil benzen	0.83
10.834	2-bütoksi etanol	13.61
21.349	Oktadekan	1.11
24.329	Neofitadien	4.77
25.953	Eikosan	1.50
28.029	Heneikosan	2.52
28.676	6,10,14-trimetil 2-pentadekanon	1.98
29.996	Heptadekan	1.38
30.432	Hekzadekanoik asit metil ester	0.93
34.543	9-oktadekenoik asit metil ester	0.79
35.354	Pentakosan	1.94
36.296	Fitalik asit, bütül tetradecil ester	4.26
36.912	1-tetradekasen	1.04
37.549	Fitol	18.88
39.644	Dibütül ftalat	2.20
43.189	Hekzanoik asit, bis (2-etil hekzil) ester	2.48

*Alıkönme zamanı (dk)

3.4. *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktının antibakteriyel aktiviteleri

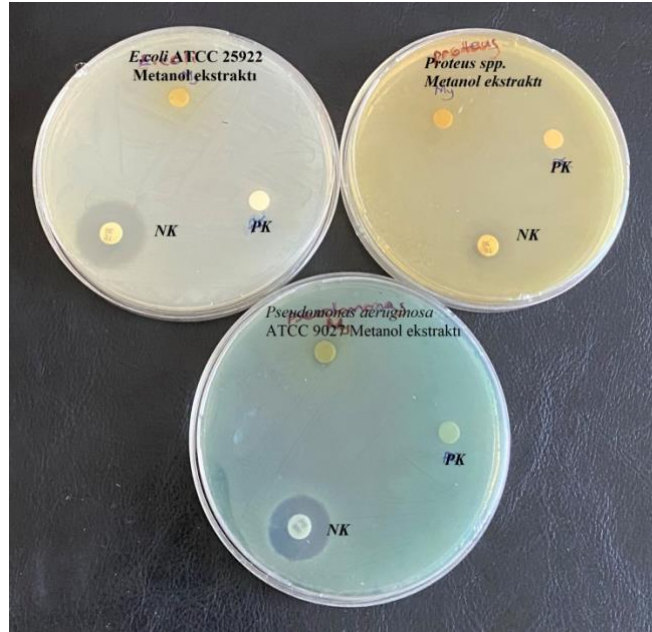
100 mg/mL konsantrasyonda ekstraktın antibakteriyel aktiviteleri *E. coli* ATCC 25922, *Proteus* spp. ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027'ye karşı test edilmiştir (Tablo 5). 100 mg/mL konsantrasyonda *E. coli* ATCC 25922 ve *Proteus* spp.'ye karşı ekstraktta herhangi bir inhibitör etkiye rastlanmazken; *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027'ye karşı inhibitör etki gözlenmiş ve zon çapı 6 mm olarak ölçülmüştür. (Şekil 2). Negatif kontrol olarak konsantre metanol kullanılmış ve metanolün izolatlar üzerinde antibakteriyel aktivitesine rastlanmamıştır. *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 için pozitif kontrol olarak kullanılan standart antibiyotik Polimiksin B'nin inhibisyon zonu 17 mm'dir. Referans antibiyotik Polimiksin B ile karşılaştırıldığında, ölçülen zon çapının daha düşük olduğu; daha düşük antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir. *E. coli* ATCC 25922 için

pozitif kontrol olarak tetrasiklin antibiyotiği kullanılmış ve inhibisyon zonu ise 19 mm olarak ölçülmüştür. *Proteus spp.* için de yine tetrasiklin kullanılmış ve zon çapı 9 mm olarak ölçülmüştür.

Tablo 5. *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı *E. cicutarium*'un metanol ekstraktının (100 mg/mL concentration, 20 µL) inhibisyon zon çapları (mm)

Test edilen mikroorganizmalar	Metanol ekstraktı	Metanol (NK)	Tetrasiklin (PK)	Polimiksin B (PK)
<i>E. coli</i> ATCC 25922	-	-	19	
<i>Proteus spp.</i>	-	-	9	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	6	-		17

(-): Test edilen mikroorganizmalara karşı inhibisyon zonu gözlenmemiştir. PK: Pozitif kontrol, NK: Negatif kontrol



Şekil 2. Test edilen mikroorganizmalara karşı *E. cicutarium*'un metanol ekstraktının antibakteriyel aktiviteleri

İnhibitör etki; çözücü, test edilen mikroorganizma ve kullanılan ekstraksiyon metoduna göre değişiklik göstermektedir.

Literatür çalışmalarına bakıldığında; Munekata ve ark. (2019) göre, *Erodium* cinsi, özellikle *E. absinthoides*, *E. cicutarium* ve *E. glaucophyllum* türleri, doğal antimikrobiyal bileşiklerin potansiyel kaynakları olarak düşünülmelidir. Stojanović-Radić ve ark. (2010), *Erodium cicutarium*'un antioksidan, antiviral ve interferonojenik aktivite sergilediğini bildirmişlerdir. Nikitina ve ark. (2007), *E. cicutarium* da dahil olmak üzere Geraniaceae ve Rosaceae familyalarından bitki ekstraktlarının antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. *E. cicutarium* ekstraktlarının %90-92 oranında fenolik bileşikler içerdiğini ve bu bitki ekstraktlarının antibakteriyel aktivitesi araştırdıklarında ise bakteriyostatik aktivite *E. cicutarium*'un su ekstraktlarında etanol olanlara göre daha yüksek

bulunmuştur. Bu aktiviteyi de ekstrakttaki polifenollerin varlığı ile açıklamışlardır. Yine aynı çalışmada, en aktif olan su ekstraktı, test edilen 11 *B. subtilis* suşunun 4'üne ve test edilen 7 *Pseudomonas* sp. suşunun tamamına karşı aktivite göstermiştir. Çalışmamızı da destekler nitelikte; *E. cicutarium*'un metanol ekstraktının *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı göstermiş olduğu inhibitör etkinin, ekstrakttaki polifenollerin varlığı ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Son yıllarda, gıdalara sentetik kimyasalların ilavesinden kaçınma ve doğal bileşenlere yönelim nedeniyle, bitki ekstraktlarının antioksidan, fenolik bileşen, aroma ve antimikrobiyal özelliklerinin araştırılması üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu artan eğilim dolayısı ile Kilis'te yemeği yapılan, böreklere ve pilavlara eklenip sebze olarak tüketilen, *E. cicutarium* (*L.*) *L'Hér.* metanol ekstraktının antioksidan aktivitelerinin araştırılarak, bitkinin fenolik bileşimi ile aroma bileşiklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda bitkinin antioksidan aktivitesinin yüksek olduğu belirlenmiş, ayrıca bitkinin fenolik ve aroma bileşikleri profili çıkarılmıştır. Bu bulgulara ilişkin sonuçlarımız, *E. cicutarium*'un değerli bir gıda ürünü olduğunu ve geleneksel tıbbi olarak kullanımının önemini göstermektedir. Bu nedenle bitkinin gıda, sağlık ve farmakoloji için yararlı olabileceği sonucuna varılabilir. Bir sonraki çalışmada bitkinin *in vivo* araştırılması hedeflenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeler Birimi tarafından desteklendiği için, birime desteklerinden dolayı teşekkür ederiz (Proje No: BAP 21-13292).

Yazarların Katkısı

FUT; konunun seçimi, belirlenmesi, ekstraksiyon, tüm analizlerin oturtularak yapılması, makalenin yazımı ve yorumlanması. GK; analizlerin yapılması, makalenin kontrolü. FESÖ; ekstraksiyon ve antioksidan analizleri. ÜHE: Fenolik bileşen analizi.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Al-Snafi, A.E. (2017a). Therapeutic potential of *Erodium cicutarium*-A review. *Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 4(2), 407-413.
- Al-Snafi, A. E. (2017b). Medicinal plants possessed antioxidant and free radical scavenging effects (part 3)-A review. *IOSR Journal of Pharmacy*, 7(4), 48-62.
- Apaydın, E. (2008). Nar Suyu Konsantresi Üretim ve Depolama Sürecinde Antioksidan Aktivitedeki Değişimler. Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- Aydin, S., Yilmaz, O., and Gokce, Z. (2015). Protective effect of *Morus nigra* L.(mulberry) fruit extract on the liver fatty acid profile of Wistar rats. *Pakistan Journal Zoology*, 47(1), 255-261.
- Baltacı, N., Aydogdu, N., Sarikurkcu, C., and Tepe, B. (2021). *Onosma gracilis* (Trautv.) and *O. oreodoxa* (Boiss. & Heldr.): Phytochemistry, in silico docking, antioxidant and enzyme inhibitory activities. *South African Journal of Botany*, 143, 410-417.
- Bauer A.W., Kirby W.M.M., Sherris J.C. and Turck M. (1966). Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *American Journal of Clinical Pathology*, 1966; 45: 493-6.
- Baytop, T. (1999). *Therapy with medicinal plants in Turkey past and present*, 2nd ed. Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul.
- Çelikler, Ö. (2017). *Bitkisel kaynaklı yeni tirozinaz inhibitörlerinin belirlenmesi üzerinde farmakognozik araştırmalar*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çelikler Özer, Ö., Kekilli, E. B., Kahraman, A. ve Orhan, İ.E. (2020). *Erodium L'her.* (Dönbaba/İğnelik). *Türk Farmakope Dergisi*, 5(1): 58-80.
- Dinis, T.C.P., Madeira, V.I.M.C. and Almeida, L.M. (1994). Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) assay inhibitors of membrane lipid peroxidation and assay peroxyl radical scavengers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol.315. no.1. pp.161-169.
- Doğan, H. (2022). *Erodium cicutarium* (İğnelik)-Kocaeli Bitkileri. Erişim adresi: <https://kocaelibitkileri.com/erodium-cicutarium/> (Erişim tarihi: 18 April 2023).
- Fecka, K. Gasiorowska and B. Brokos. (1997). 'Analiza fitochemiczna i ocena immunotropowej aktywności frakcji polifenolowej z ziela iglicy pospolitej (*Erodium cicutarium* (L.) L'Herit.)', *Herba Polonica Journal*, 43, 214-221.
- Hısıl, Y. (2004). Enstrümental Gıda Analizleri-Laboratuvar Deneyleri. Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları, Bornova, İzmir, Yayın No. 45, 39 pp.
- Ljolić Bilić, V., Stabentheiner, E., Kremer, D., Dunkić, V., Grubešić, R. J., and Rodríguez, J. V. (2019). Phytochemical and micromorphological characterization of croatian populations of *Erodium cicutarium*. *Natural Product Communications*, 14(6), 1-8. DOI: 1934578X19856257.
- Ljolić Bilić, V., Gašić, U.M., Milojković-Opsenica, D., Rimac, H., Vuković Rodríguez, J., Vlainić, J., Brlek-Gorski, D. and Kosalec, I. (2022). Antibacterial fractions from *Erodium cicutarium* exposed—clinical strains of *Staphylococcus aureus* in focus. *Antibiotics*, 11(4), 492.
- Lis-Balchin, M. (1993). The essential oils of *Pelargonium grossularioides* and *Erodium cicutarium* (Geraniaceae). *Journal of Essential Oil Research*, 5, 317-318.
- Mohiseni, M. (2017). Medicinal herbs, strong source of antioxidant in aquaculture: A mini review. *Modern Applications in Pharmacy & Pharmacology*, 1(1)), pp. 1-5, 10.31031/mapp.2017.01.000504.
- Mizzi, L., Chatzitzika, C., Gatt, R., and Valdramidis, V. (2020). HPLC analysis of phenolic compounds and flavonoids with overlapping peaks. *Food technology and biotechnology*, 58(1), 12-19.
- Mradu, G., Saumyakanti, S., Sohini, M., and Arup, M. (2012). HPLC profiles of standard phenolic compounds present in medicinal plants. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, 4(3), 162-167.
- Munekata, P. E., Alcántara, C., Collado, M. C., Garcia-Perez, J. V., Saraiva, J. A., Lopes, R. P., and Lorenzo, J. M. (2019). Ethnopharmacology, phytochemistry and biological activity of *Erodium* species: A review. *Food research international*, 126, 108659.

- Nikitina, V. S., Kuz'mina, L. Yu., Melent'ev, A. I., and Shendel', G. V. (2007). Antibacterial activity of polyphenolic compounds isolated from plants of *Geraniaceae* and *Rosaceae* families. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 43, 629–634. DOI: 10.1134/S0003683807060117.
- Radulović, N., Dekić, M., Stojanović-Radić, Z. and Palić, R. (2009). Volatile constituents of *Erodium cicutarium* (L.) L' Hérit. (Geraniaceae). *Central European Journal of Biology*, 4, 404–410. DOI: 10.2478/s11535-009-0026-0.
- Sabatini, N., Mucciarella, M.R. and Marsilio, V. (2008). Volatile compounds in uninoculated and inoculated table olives with *Lactobacillus plantarum* (*Olea Europaea* L., cv. Moresca and Kalamata). *Food Science Technology*, 41, 2017-2022.
- Sarikurkcu, C., Targan, S., Ozer, M. S., and Tepe, B. (2017). Fatty acid composition, enzyme inhibitory, and antioxidant activities of the ethanol extracts of selected wild edible plants consumed as vegetables in the Aegean region of Turkey. *International Journal of Food Properties*, 20(3), 560-572.
- Sharm S, Vig P.A. (2013). Evaluation of In vitro Antioxidant Properties of Methanol and Aqueous Extracts of *Parkinsona aculeata* L. Leaves. *The Scientific World Journal*, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2013/604865>
- Sroka, Z., Bodalska, H. R., and Mažol, I. (1994). Antioxidative effect of extracts from *Erodium cicutarium* L. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 49(11-12), 881-884.
- Stanković M.S. (2011). Total Phenolic Content, Flavonoid Concentration and antioxidant Activity of *Marrubium Peregrinum* L. Extracts. *Kragujevac Journal of Science*. 33, 63-72.
- Stojanović-Radić, Z., Čomić, L., Radulović, N., Dekić, M., Randelović, V., and Stefanović, O. (2010). Chemical composition and antimicrobial activity of *Erodium* species: *E. ciconium* L., *E. cicutarium* L., and *E. absinthoides* Willd.(Geraniaceae). *Chemical Papers*, 64(3), 368-377.
- Tetik, F. (2011). *Malatya ilinin etnobotanik değeri olan bitkileri üzerine bir araştırma*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Ucan Turkmen, F. and Mercimek Takci, H.A. (2018). Ultraviolet-C and ultraviolet-B lights effect on black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus*) juice. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12, 1038-1046.
- Ucan Turkmen, F., Mercimek Takci, H.A. and Sarigullu Önalın, F.E. (2020). Evaluation of antioxidant activity of sour cherry stalk extracts by in vitro methods. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 10(2), 290-301.
- Ucan Turkmen, F., Sarigullu Onalan, F.E. and Mercimek Takci, H.A. (2021). Antioxidant activities of pomegranate peel methanolic and water extracts by in vitro methods. *Natural Science and Discovery*, 4(1), 1-6.
- Zengin, G., Sarikurkcu, C., Aktumsek, A., Ceylan, R. and Ceylan, O. (2014). A comprehensive study on phytochemical characterization of *Haplophyllum myrtifolium* Boiss. endemic to Turkey and its inhibitory potential against key enzymes involved in Alzheimer, skin diseases and type II diabetes. *Industrial Crops and Products*, 53, 244-251.

Investigating the Relationship Between Creep Rate, Thermal Conductivity and Enthalpy of Mixing in Some Magnesium Alloys

Yiğit TÜRE^{1*} 

Abstract

Magnesium (Mg) and its alloys are known for their high specific strength, but they have limitations that need to be addressed to expand their range of industrial use. One major limitation is their high temperature performance, which requires improvement for them to be used in industries such as aviation where creep resistance is important. In this study, we investigated the creep behavior of several Mg alloys, including the commercially used AZ series (AZ31, AZ61, and AZ91), as well as the AM50, AX52, and AE42 alloys. We studied the relationship between the creep rate of these alloys and two material properties: thermal conductivity and enthalpy of mixing. By analyzing these properties, we can compare and evaluate newly developed or existing alloys in terms of their creep behavior. When the obtained results are interpreted in general, a linear relationship is found between the creep rate, thermal conductivity and enthalpy of mixing as a general trend.

Keywords: Mg alloys, Creep, Thermal conductivity, Enthalpy of mixing

Bazı Magnezyum Alaşımlarında Sürünme Hızı, Termal İletkenlik ve Karışım Entalpisi Arasındaki İlişkinin İncelenmesi

Öz

Magnezyum (Mg) ve alaşımları, yüksek özgül güçleri ile bilinirler, ancak endüstriyel kullanım alanlarını genişletmek için ele alınması gereken sınırlamaları vardır. En büyük sınırlamalardan biri, yüksek sıcaklık performanslarıdır ve bu, havacılık gibi sürünme direncinin önemli olduğu endüstrilerde kullanılmaları için iyileştirme gerektirir. Bu çalışmada, ticari olarak kullanılan AZ serisi (AZ31, AZ61 ve AZ91) ve AM50, AX52 ve AE42 alaşımları dahil olmak üzere birçok Mg alaşımının sürünme davranışını inceledik. Bu alaşımların sürünme oranı ile iki malzeme özelliği arasındaki ilişkiyi inceledik: termal iletkenlik ve karıştırma entalpisi. Bu özellikleri analiz ederek, yeni geliştirilen veya mevcut alaşımları sürünme davranışları açısından karşılaştırabilir ve değerlendirebiliriz. Elde edilen sonuçlar genel olarak yorumlandığında, sürünme hızı, ısıl iletkenlik ve karışım entalpisi arasında genel bir eğilim olarak doğrusal bir ilişki bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Mg alaşımları, Sürünme, Termal İletkenlik, Karışım entalpisi

¹Eskisehir Technical University, Porsuk Vocational School, Electronics and Automation Department, Program of Mechatronics, Eskisehir, Turkey, yture@eskisehir.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-5238-2624>

1. Introduction

Creep is a phenomenon that occurs in materials subjected to continuous loads at elevated temperatures over time. This refers to the gradual deformation and eventual damage of the material under these conditions, even if the applied stress is below the yield strength of the material. This is a major concern for materials used in high-temperature applications such as the aerospace, power generation, and automotive industries (Kutty et al., 1996; Maruyama et al., 2002; M. Pekguleryuz & Celikin, 2010; M. O. Pekguleryuz & Kaya, 2003).

Mg alloys stand out for their light weight and excellent strength-to-weight ratios. This makes them an attractive structural metal for use in a range of applications (Jayasathyakawin et al., 2020; Luo et al., 2020; J. F. Nie et al., 2020; Ramalingam et al., 2020; Y. Yang et al., 2021; Z. Zhang et al., 2021). However, they are susceptible to creep under high-temperature and high-stress conditions, which can limit their usefulness in certain situations. Therefore, creep resistance in Mg alloys is important because it determines their ability to withstand high temperatures and loads for a long time without deformation or deterioration. Creep-resistant Mg alloys have the potential to offer enhanced performance in high-temperature applications including engine components, heat exchangers, and other high-stress environments. The creep resistance of Mg alloys is affected by several factors including their composition, microstructure, and machining methods. For instance, the addition of certain alloying elements, such as aluminum, zinc, and rare earth metals, can increase the creep resistance of Mg alloys by forming reinforcing precipitates or stabilizing the microstructure (Gavras et al., 2019; Majhi & Mondal, 2019; D. Zhang et al., 2022).

Precipitates in alloys are primarily known for their strength-enhancing properties (Gladman, 1999; Jian Feng Nie, 2012). In AZ series alloy systems, a type of Mg alloy containing aluminum (Al), Al atoms can form a solid solution with Mg atoms, making it difficult for dislocations to move through the material (Cáceres & Rovera, 2001; F. Liu et al., 2019; Prameela et al., 2020). As the material is subjected to more stress over time, Al atoms can precipitate out of the solid solution and form clumps or precipitates. These precipitates then act as barriers to dislocation motion, leading to strain hardening. This is because dislocations have to move around the precipitates, which requires more energy and makes the material harder. However, as the material continues to experience stress, the precipitates can become coarser and lose their ability to block dislocations effectively (Boyd & Nicholson, 1971; Rometsch et al., 2014; D. K. Xu et al., 2006). This can result in faster creep, as the dislocations can no longer be blocked by the precipitates. The formation of these precipitates during creep is known as dynamic precipitation. Depending on the special conditions of the alloy (regional composition, stress, temperature, etc.), changes in the morphology of these precipitates can be observed.

Thermal conductivity and creep behavior are two prominent properties of alloys that are often associated. Thermal conductivity refers to the ability of a material to conduct heat. Since a change in one of the creep or thermal conductivity properties may affect the other, the thermal conductivity and creep behavior in alloys can be evaluated together in close relation (Li et al., 2000; Y. F. Liu et al., 2019; Rudajevová et al., 1999; Webb et al., 2019). The relationship between the thermal conductivity and creep behavior can be explained by the microstructure of the alloy. The alloy composition also plays a critical role in the thermal conductivity and creep behavior. Alloys with high concentrations of alloying elements tend to have lower thermal conductivity and higher creep because these elements can form secondary phases that inhibit heat transfer and affect deformation. On the other hand, alloys with low alloying element concentrations tend to have higher thermal conductivity and lower creep, as the microstructure is more homogeneous and there are fewer barriers to heat transfer and deformation. In addition to the microstructure and composition, temperature is a parameter that affects the thermal conductivity of alloys as well as the creep behavior. At high temperatures, the thermal conductivity of alloys typically decreases, whereas the creep behavior increases. This is due to thermal expansion and breaks in atomic bonds, which can promote deformation and inhibit heat transfer (Y. Wang et al., 2022; Zheng et al., 2019).

The properties of alloys are highly dependent on the atomic arrangement and interactions between constituent elements. Enthalpy of mixing, which is the energy required to mix the atoms of different elements in a solid solution, plays a significant role in determining the stability, phase transformation, and mechanical properties of alloys (Sluiter & Kawazoe, 2002; T. Xu et al., 2022). In the case of Ni-Co alloys, the combination of Ni with other alloying elements such as Ti, Cr, and Fe causes an increase in enthalpy of mixing, leading to a decrease in elongation and an increase in strength and brittleness. This is attributed to the formation of stronger Ni-metal bonds as Ni replaces Co in the alloy (Anand Sekhar et al., 2019; Yeh, 2015; M. Zhang et al., 2019). Similarly, in MnAlCo alloys, the negative enthalpy of mixing between Co and other atoms, combined with the difference in atomic radii, leads to the preferential occupation of Al crystallographic positions by Co atoms. This results in the shrinkage of the t-phase unit cells and contributes to the improvement in the thermal stability of the t-phase in the alloy system (Xiang et al., 2019). Furthermore, the enthalpy of mixing can be used to predict and introduce second phases in alloys through liquid-phase separation. For instance, in CoCrFeMnNi alloys doped with Nd, the positive mixing enthalpies of Nd with Cr and Fe lead to the separation of Nd from the matrix and precipitation with the miscible elements with nonpositive mixing enthalpies, including Ni, Co, and Mn. Among the possible precipitates, Nd-Ni-Mn has the minimum mixing enthalpy and is, therefore, the most favorable precipitate. These precipitates, with hardness three times that of the matrix, effectively strengthened the alloy (C. Wang et al., 2019). Briefly, the enthalpy of mixing is a critical parameter for evaluating the properties and

behavior of alloys, including their stability, phase transformation, and mechanical properties. Understanding the enthalpy of mixing can aid in the design of alloys with desirable properties and the prediction and introduction of second phases through liquid-phase separation.

In this study, thermal conductivity and calculated enthalpy of mixture data, which directly affect the basic properties of the alloys, were used to obtain information about the creep strength of Mg alloys using a different approach. In this study, in addition to AZ alloy series with a wide range of industrial applications, different Mg alloys were included in the evaluation. The main aim of this study is to determine the appropriateness of using thermal and thermodynamic (“*two-T approximation*”) data for a comparative analysis of creep behaviors.

2. Materials and Methods

In this study, creep rate data (specifically, steady-state creep) for Mg alloys were acquired by analyzing the results of creep tests conducted in previous research. The creep rates at 453 K (180 °C) for three AZ series alloys (AZ31, AZ61, and AZ91) were obtained from T. Chen et al.'s work (Chen et al., 2022). Data for the other three Mg alloys (AM50, AX52, and AE42) were obtained from studies in the literature (Ishimatsu et al., 2006; Terada & Sato, 2007; Zhu et al., 2012). Although creep tests for alloys other than the AZ series were conducted at 448 K (175 °C), the temperature difference is small, and since the study aims to take a qualitative approach, this difference is not expected to be a problem. The thermal conductivity values for the alloys were gathered from pertinent articles in the literature and obtained by interpolation based on the temperature values utilized in the creep tests (Lee et al., 2013; Y. F. Liu et al., 2019; M. Pekguleryuz & Vermette, 2009; Trojanová et al., 2020). On the other hand, the enthalpy of mixing (ΔH_{mix}) of the alloys was determined by the following equation (Eq 1.) according to the normal solution model using the appropriate values (Takeuchi & Inoue, 2010; X. Yang & Zhang, 2012):

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{AB}^{mix} C_i C_j \quad (1)$$

where, ΔH_{AB}^{mix} is the enthalpy of mixing of constituent binary alloys, C_i and C_j is the atomic percentage of the i^{th} and j^{th} component.

3. Findings and Discussion

Graphs showing the relationship between the creep rate (steady state creep) values at 453 K determined from the creep test data in the literature (Chen et al., 2022) of commercially used AZ series Mg alloys and the thermal conductivity and calculated enthalpy of mixing data of these alloys are given in Fig. 1 and Fig. 2, respectively.

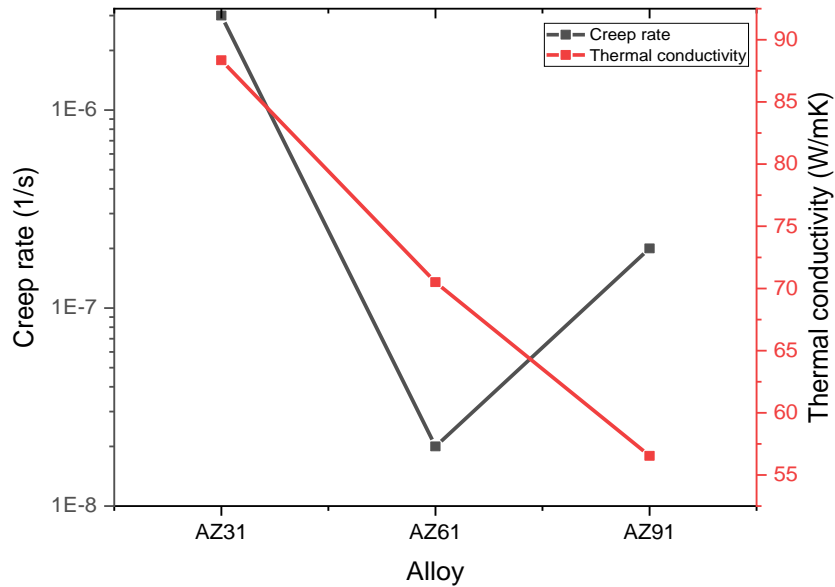


Figure 1. Relationship of creep rate with thermal conductivity in AZ series alloys

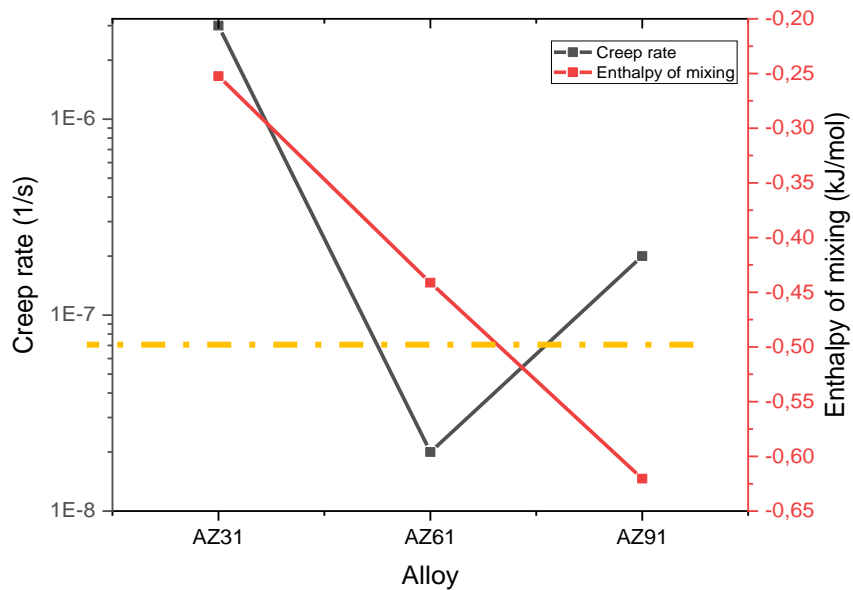


Figure 2. Relationship of creep rate with enthalpy of mixing in AZ series alloys

The higher the creep rate of any metallic material, the lower the creep resistance. From this perspective, when the three AZ series alloys were examined, the order in terms of creep resistance was AZ61, AZ91, and AZ31, from largest to smallest. It is expected that AZ91 will have a higher creep strength than AZ61. However, T. Chen et al. (Chen et al., 2022) showed the opposite in their study. It is obvious that the major factor here is the $Mg_{17}Al_{12}$ intermetallic. The intermetallic compound enhances creep resistance up to a specific threshold owing to its physical and mechanical properties. However, the increase in Al concentration within the system results in grain coarsening of the $Mg_{17}Al_{12}$ intermetallics as can be observed in Fig. 1 ($> \sim 0.35 \mu m$), which in turn has an adverse impact on creep behavior (Zha et al., 2017). The $Mg_{17}Al_{12}$ intermetallic observed in the AZ alloy series is unstable at high temperatures owing to its low melting point and diffusivity. It has also been reported in the literature that with increasing temperature, the formation of dynamic discontinuous grain boundary precipitation of $Mg_{17}Al_{12}$ and subsequent migration to neighboring grains during grain growth facilitates grain boundary sliding (Hort et al., 2006; Srinivasan et al., 2010).

Literature also suggests that in the AZ91 alloy, the dominant types of precipitates are dynamic discontinuous and coarse continuous particles. Although the pre-creep strengthening mechanism has a significant effect on the strength of the AZ91 alloy, the increasing fraction of dynamic precipitates during creep indicates that the effect of precipitate strengthening is lost as the dissolved alloying elements rapidly decrease. Moreover, with the increasing Al content, larger $Mg_{17}Al_{12}$ particles form. In tandem with the growth of these particles, there is a greater accumulation of dislocations on them, resulting in an increased overall strength of the alloy. However, this phenomenon leads to stress concentration in adjacent phases, creating a favorable environment for crack initiation. In conclusion, it becomes evident why AZ91 exhibits lower creep strength compared to AZ61 (Chen et al., 2022).

Considering the thermal conductivity and the mixing enthalpy data, it can be seen that it is useful for evaluating the creep behavior of alloys. The thermal conductivity can affect the creep rate in two ways. First, a higher thermal conductivity can lead to better heat dissipation and lower temperatures, thereby reducing the creep rate. Second, thermal conductivity can affect the stress distribution within the material, which in turn affects the creep rate (Dong et al., 2022; Terada et al., 1997). For example, AZ31 has a high thermal conductivity, which means it can dissipate heat quickly and prevent local heating, which can cause creep deformation. Similarly, AZ91 has a low thermal conductivity, which can cause local warming and contribute to its high creep rate; however, as stated above, as in the study of T. Chen et al. (Chen et al., 2022), the data they obtained do not match the expected situation. In other words, the reason for this discrepancy is directly related to the amount of secondary phases formed in the structure. The reason for this discrepancy is actually seen when the mixture enthalpy graph (Fig. 2) is examined. The limit, which is indicated by the yellow dashed line on the graph and roughly coincides with the mixture enthalpy of -0.5, actually allows us to evaluate

this situation more clearly. Thus, besides the thermal conductivity capability of the alloy, it is understood that thermodynamic examination of the formation of stable secondary phases in the structure is also appropriate. The concept of enthalpy of mixing is a thermodynamic property that describes the energy required to mix different elements or compounds. Since this concept relates to the chemical interactions between components, it undoubtedly has an impact on the microstructure and mechanical properties of alloys. Since the concept of creep is directly related to the specified properties, the determination of the enthalpy of the mixture will allow us to create a comparison system from a different perspective on the creep behavior of the relevant alloys.

In addition, Mg alloys containing different elements with similar compositions were also included in the discussion for better analysis and understanding of the situation. Therefore, an evaluation was performed by adding AM50, AX52 Mg and AE42 alloys, which have been studied within the scope of creep, together with the AZ alloy series (see Fig. 3). Additionally, the compositions of all alloys are shared in Table 1.

Table 1. Chemical compositions of alloys

	Alloying element composition (wt%)					
	Al	Zn	Mn	Ca	RE	Mg
AZ31	3,12	0,75	0,3	x	x	Bal.
AZ61	5,96	0,86	0,22	x	x	Bal.
AZ91	8,92	0,9	0,18	x	x	Bal.
AM50	5,42	x	0,28	x	x	Bal.
AX52	4,98	x	0,29	1,72	x	Bal.
AE42	3,9	x	0,3	x	2,2	Bal.

Table 2. Creep rate, thermal conductivity and enthalpy of mixing values of alloys

Alloy name	Creep rate (1/s)	Thermal conductivity (W/mK)	Enthalpy of mixing (kJ/mol)
AZ31	3,00E-06	88,35	-0,2524
AZ61	2,00E-08	70,5	-0,4412
AZ91	2,00E-07	56,54	-0,6204
AM50	3,00E-02	65	-0,2784
AX52	6,00E-06	69,76	-0,6312
AE42	5,00E-10	88,6	-0,4003

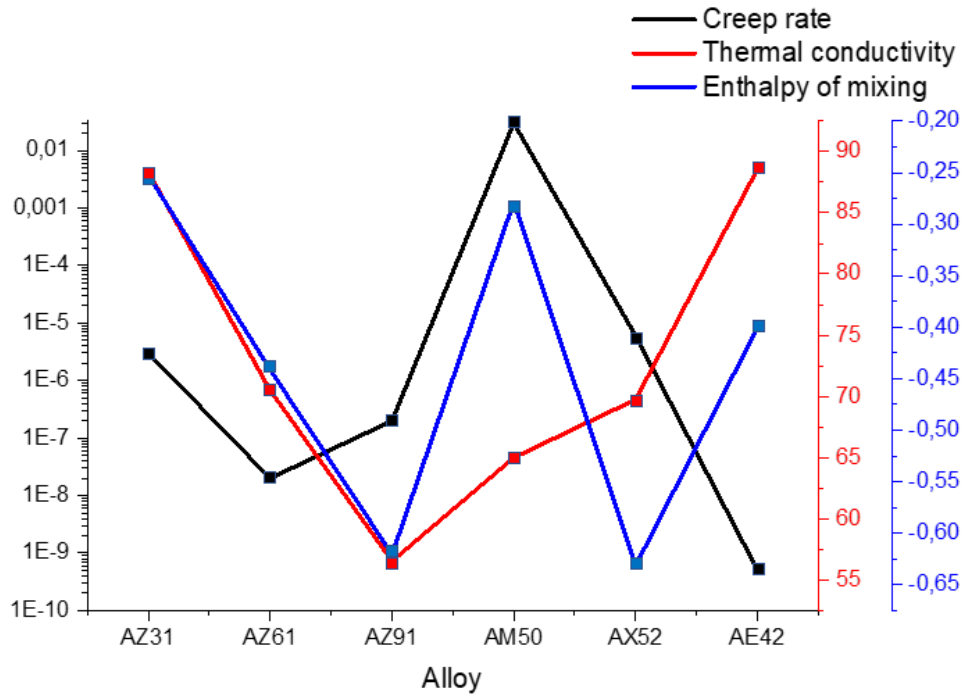


Figure 3. The relationship between thermal conductivity and enthalpy of mixing versus creep rate of all alloys

According to Table 2 and Fig. 3, the AM50 alloy exhibits the lowest creep performance. This is supported by its low thermal conductivity value. Although the mixing enthalpy value of AM50 alloy is as high as that of AZ31 alloy, the relevant phase diagram (see Fig. 4) shows that there is no Mg-Mn based intermetallic formation in the alloy system. The lower level of creep strength of AM50 compared to AZ31 is attributed to an increase in the fraction of $Mg_{17}Al_{12}$ intermetallic in the microstructure due to the higher Al content. The presence of the Mn element, which can be found at a low level in both alloy structures in the literature (Hamu et al., 2009), causes the formation of Al_8Mn_5 intermetallic in the microstructure. However, an evaluation based on the solid solution concept shows that approximately 1% Mn solubility is observed in α -Mg according to the relevant phase diagram (see Fig. 4) (Nayeb-Hashemi & Clark, 1985). It is evident from the creep rate data that the solid solution does not have a striking effect due to the low Mn content. In fact, the tendency of some alloying elements to form a short range order (SRO) structure can contribute significantly to creep resistance by remarkably limiting dislocation movement (Abaspour & Cáceres, 2015). Indeed, there is no Mn element in the order Miedema suggested in terms of forming SRO with Mg (Kaya, 2020). Moreover, no data on this subject has been reported in the literature.

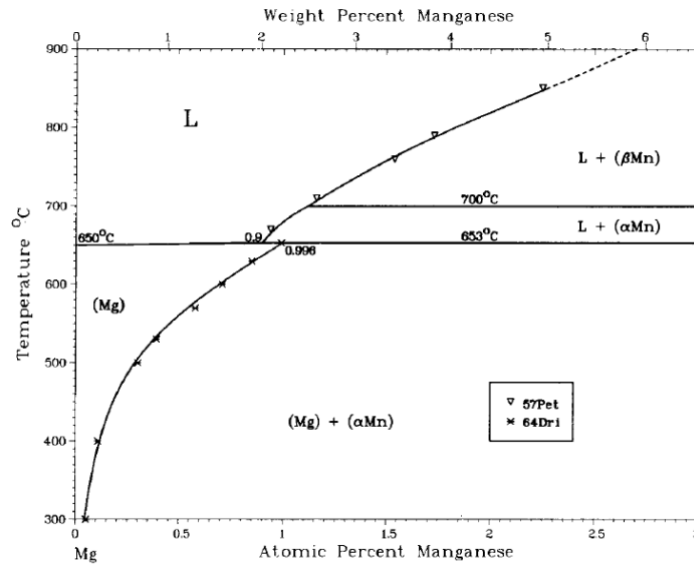


Figure 4. Mg-Mn phase diagram (Nayeb-Hashemi & Clark, 1985)

When the AX52 alloy is examined, it is seen that the thermal conductivity value is higher than AM50. This alloy has approximately the same thermal conductivity as that of AZ61. However, since the enthalpy of mixing value of AX52 is much smaller than that of AZ61, the amount of intermetallic compounds in the structure will be higher. Therefore, there is a significant increase in the creep rate of AX52 compared to that of AZ61. Grain boundary sliding serves as the predominant creep mechanism at temperatures below 190°C. At such temperatures, MgAlCa alloys exhibit notable creep resistance. This can be attributed to the inhibitory effect of Al₂Ca and (Mg,Al)₂Ca eutectic phases (see Fig. 5), which effectively counter grain boundary sliding (Sakai et al., 2020).

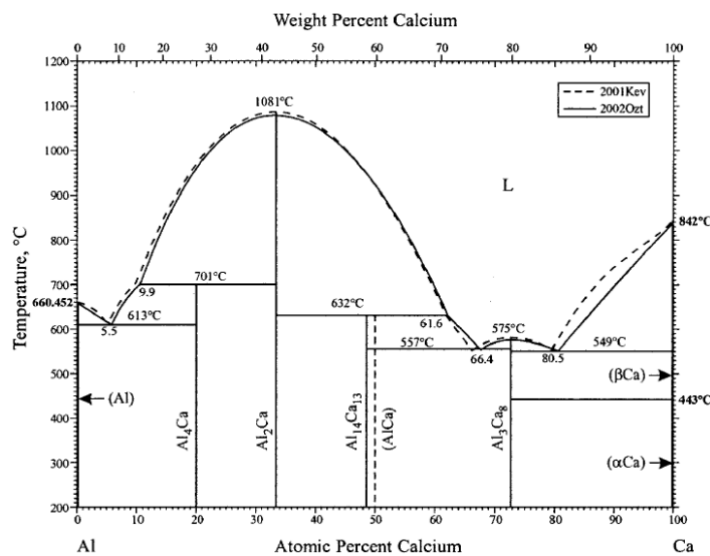


Figure 5. Al-Ca phase diagram (Okamoto, 2003)

From Fig. 3, AE42 alloy has the lowest creep rate. High thermal conductivity and slightly higher mixing enthalpy values directly support this situation. The performance demonstrated by AE42 is actually a good indication that thermal conductivity and enthalpy of mixing values can be effectively used when evaluating creep resistance. The thermally stable dendritic intermetallic phases $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ and Al_2RE are responsible for the excellent creep behavior of the AE42 alloy. The phase diagrams of the Al-Re system, with a focus on cerium (Ce) and lanthanum (La) in terms of concentration, are presented in Fig. 6. Moreover, the rare earth (RE) elements have a positive effect on the creep strength by reducing the aluminum concentration to be used in the formation of the $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{17}$ intermetallic in Mg-Al alloy systems, thereby decreasing the formation of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, which has a negative impact on creep resistance (Zhu et al., 2008).

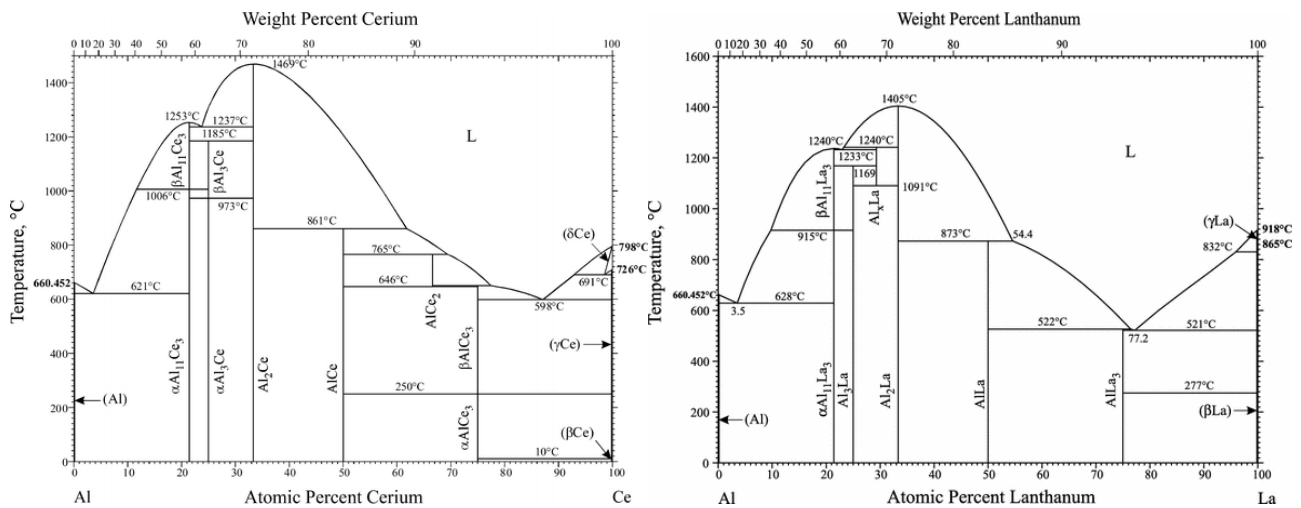


Figure 6. Al-Ce and Al-La phase diagrams (Okamoto, 2007, 2011)

4. Conclusions and Recommendations

In this study, the creep rates of AM50, AX52 and AE42 alloys and the commonly used AZ series alloys were evaluated using the concepts of thermal conductivity and enthalpy of mixing. These two included parameters were found to be appropriate for the qualitative evaluation of alloys in terms of creep. With this approach, the reasons for the differentiation in AZ series alloys have been revealed more clearly. Considering the future, data on different alloys will be obtained based on the approach presented here. As the number of these data increases, it will be possible to obtain information about the creep behavior by processing the mixing enthalpy and thermal conductivity data of the alloy with machine learning-based software.

Acknowledgement

This research has received no external funding.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Abaspour, S., & Cáceres, C. H. (2015). Thermodynamics-Based Selection and Design of Creep-Resistant Cast Mg Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 46(12), 5972–5988. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3128-5>
- Anand Sekhar, R., Samal, S., Nayan, N., & Bakshi, S. R. (2019). Microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Ni-Co-Fe based high entropy alloys prepared by powder metallurgy route. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.083>
- Boyd, J. D., & Nicholson, R. B. (1971). The coarsening behaviour of θ'' and θ' precipitates in two Al-Cu alloys. *Acta Metallurgica*, 19(12), 1379–1391. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90076-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90076-9)
- Cáceres, C. H., & Rovera, D. M. (2001). Solid solution strengthening in concentrated Mg-Al alloys. *Journal of Light Metals*, 1(3), 151–156. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(01\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(01)00008-6)
- Chen, T., Hu, S., Li, S., & Huo, Q. (2022). Uncovering the unexpected changes of creep properties in AZ-series Mg alloys. *Materials Science and Engineering A*, 857(September), 144056. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144056>
- Dong, X., Feng, L., Wang, S., Wang, F., Ghasemi, R., Ji, G., Nyberg, E. A., & Ji, S. (2022). A quantitative strategy for achieving the high thermal conductivity of die-cast Mg-Al-based alloys. *Materialia*, 22(March), 101426. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101426>
- Gavras, S., Zhu, S., Easton, M. A., Gibson, M. A., & Dieringa, H. (2019). Compressive Creep Behavior of High-Pressure Die-Cast Aluminum-Containing Magnesium Alloys Developed for Elevated Temperature Applications. *Frontiers in Materials*, 6(October), 1–9. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00262>
- Gladman, T. (1999). Precipitation hardening in metals. *Materials Science and Technology*, 15(1), 30–36. <https://doi.org/10.1179/026708399773002782>
- Hamu, G. Ben, Eliezer, D., & Wagner, L. (2009). The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(1–2), 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.084>
- Hort, N., Huang, Y., & Kainer, K. U. (2006). Intermetallics in magnesium alloys. *Advanced Engineering Materials*, 8(4), 235–240. <https://doi.org/10.1002/adem.200500202>
- Ishimatsu, N., Terada, Y., Sato, T., & Otori, K. (2006). Creep characteristics of a diecast AM50 magnesium alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 37(1), 243–248. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0169-9>
- Jayasathyakawin, S., Ravichandran, M., Baskar, N., Chairman, C. A., & Balasundaram, R. (2020). Mechanical properties and applications of Magnesium alloy – Review. *Materials Today: Proceedings*, 27, 909–913. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.255>

- Kaya, A. A. (2020). A Review on Developments in Magnesium Alloys. *Frontiers in Materials*, 7(August), 1–26. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00198>
- Kutty, T. R. G., Ganguly, C., & Sastry, D. H. (1996). Development of creep curves from hot indentation hardness data. *Scripta Materialia*, 34(12), 1833–1838. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(95\)00686-9](https://doi.org/10.1016/1359-6462(95)00686-9)
- Lee, S., Ham, H. J., Kwon, S. Y., Kim, S. W., & Suh, C. M. (2013). Thermal conductivity of magnesium alloys in the temperature range from -125 C to 400 C. *International Journal of Thermophysics*, 34(12), 2343–2350. <https://doi.org/10.1007/s10765-011-1145-1>
- Li, G., Thomas, B. G., & Stubbins, J. F. (2000). Modeling creep and fatigue of copper alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 31(10), 2491–2502. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0194-z>
- Liu, F., Xin, R., Wang, C., Song, B., & Liu, Q. (2019). Regulating precipitate orientation in Mg-Al alloys by coupling twinning, aging and detwinning processes. *Scripta Materialia*, 158, 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.049>
- Liu, Y. F., Jia, X. J., Qiao, X. G., Xu, S. W., & Zheng, M. Y. (2019). Effect of La content on microstructure, thermal conductivity and mechanical properties of Mg–4Al magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 806, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.267>
- Luo, Q., Guo, Y., Liu, B., Feng, Y., Zhang, J., Li, Q., & Chou, K. (2020). Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth–magnesium alloys: A critical review. *Journal of Materials Science and Technology*, 44, 171–190. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.022>
- Majhi, J., & Mondal, A. K. (2019). Microstructure and impression creep characteristics of squeeze-cast AZ91 magnesium alloy containing Ca and/or Bi. *Materials Science and Engineering A*, 744(August 2018), 691–703. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.067>
- Maruyama, K., Suzuki, M., & Sato, H. (2002). Creep strength of magnesium-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 33(3), 875–882. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0157-7>
- Nayeb-Hashemi, A. A., & Clark, J. B. (1985). The Mg-Mn (Magnesium-Manganese) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(2), 160–164. <https://doi.org/10.1007/BF02869234>
- Nie, J. F., Shin, K. S., & Zeng, Z. R. (2020). Microstructure, Deformation, and Property of Wrought Magnesium Alloys. In *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* (Vol. 51, Issue 12). Springer US. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05974-z>
- Nie, Jian Feng. (2012). Precipitation and hardening in magnesium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 43(11), 3891–3939. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1217-2>
- Okamoto, H. (2003). Al-Ca (Aluminum-Calcium). *Journal of Phase Equilibria*, 24(1), 91–91. <https://doi.org/10.1361/105497103770331135>
- Okamoto, H. (2007). Al-La (aluminum-lanthanum). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(6), 581. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9178-7>
- Okamoto, H. (2011). Al-Ce (Aluminum-Cerium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32(4), 392–393. <https://doi.org/10.1007/s11669-011-9914-x>
- Pekguleryuz, M., & Celikin, M. (2010). Creep resistance in magnesium alloys. *International Materials Reviews*, 55(4), 197–217. <https://doi.org/10.1179/095066010X12646898728327>
- Pekguleryuz, M. O., & Kaya, A. A. (2003). Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications. *Advanced Engineering Materials*, 5(12), 866–878. <https://doi.org/10.1002/adem.200300403>
- Pekguleryuz, M., & Vermette, P. (2009). Developing castability index for magnesium diecasting alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, 22(5), 357–366. <https://doi.org/10.1179/174313309X380396>
- Prameela, S. E., Yi, P., Medeiros, B., Liu, V., Kecskes, L. J., Falk, M. L., & Weihs, T. P. (2020). Deformation assisted nucleation of continuous nanoprecipitates in Mg–Al alloys. *Materialia*, 9(October 2019), 100583. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100583>
- Ramalingam, V. V., Ramasamy, P., Kovukkal, M. Das, & Myilsamy, G. (2020). Research and Development in Magnesium Alloys for Industrial and Biomedical Applications: A Review. *Metals and Materials International*, 26(4), 409–430. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00346-8>
- Rometsch, P. A., Zhang, Y., & Knight, S. (2014). Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys - Some recent developments. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 24(7), 2003–2017. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63306-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63306-9)
- Rudajevová, A., Von Buch, F., & Mordike, B. L. (1999). Thermal diffusivity and thermal conductivity of

- MgSc alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 292(1–2), 27–30. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00444-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00444-2)
- Sakai, T., Nakata, T., Miyamoto, T., Kamado, S., & Liao, J. (2020). Tensile creep behavior of a die-cast Mg–6Al–0.2Mn–2Ca–0.3Si (wt.%) alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 774(December 2019), 138841. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138841>
- Sluiter, M. H. F., & Kawazoe, Y. (2002). Prediction of the mixing enthalpy of alloys. *Europhysics Letters*, 57(4), 526–532. <https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00493-3>
- Srinivasan, A., Swaminathan, J., Gunjan, M. K., Pillai, U. T. S., & Pai, B. C. (2010). Effect of intermetallic phases on the creep behavior of AZ91 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 527(6), 1395–1403. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.008>
- Takeuchi, A., & Inoue, A. (2010). Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys. *Intermetallics*, 18(9), 1779–1789. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.06.003>
- Terada, Y., Ohkubo, K., Mohri, T., & Suzuki, T. (1997). Thermal conductivity in nickel solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 81(5), 2263–2268. <https://doi.org/10.1063/1.364254>
- Terada, Y., & Sato, T. (2007). Long Term Creep Properties of a Die-Cast Mg–Al–Ca Alloy. *Materials Science Forum*, 561–565, 163–166. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.561-565.163>
- Trojanová, Z., Halmešová, K., Džugan, J., Drozd, Z., Minárik, P., & Lukáč, P. (2020). Effect of equal channel angular extrusion on the thermal conductivity of an ax52 magnesium alloy. *Crystals*, 10(6), 1–14. <https://doi.org/10.3390/cryst10060497>
- Wang, C., Li, T. H., Liao, Y. C., Li, C. L., Jang, J. S. C., & Hsueh, C. H. (2019). Hardness and strength enhancements of CoCrFeMnNi high-entropy alloy with Nd doping. *Materials Science and Engineering A*, 764(July), 138192. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138192>
- Wang, Y., Kang, H. jun, Guo, Y., Chen, H. tao, Hu, M. liang, & Ji, Z. sheng. (2022). Design and preparation of aluminum alloy with high thermal conductivity based on CALPHAD and first-principles calculation. *China Foundry*, 19(3), 225–237. <https://doi.org/10.1007/s41230-022-1122-2>
- Webb, J., Gollapudi, S., & Charit, I. (2019). An overview of creep in tungsten and its alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 82(March), 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.03.022>
- Xiang, Z., Song, Y., Deng, B., Cui, E., Yu, L., & Lu, W. (2019). Enhanced formation and improved thermal stability of ferromagnetic τ phase in nanocrystalline Mn55Al45 alloys by Co addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.350>
- Xu, D. K., Liu, L., Xu, Y. B., & Han, E. H. (2006). The effect of precipitates on the mechanical properties of ZK60-Y alloy. *Materials Science and Engineering A*, 420(1–2), 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.092>
- Xu, T., Li, J., Xiao, R., Qin, J., Ruan, Y., & Li, H. (2022). The Mixing Enthalpy and Liquid Structural Properties of Ti–Al Alloys by ab initio Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(5), 585–593. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01015-x>
- Yang, X., & Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2–3), 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>
- Yang, Y., Xiong, X., Chen, J., Peng, X., Chen, D., & Pan, F. (2021). Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(3), 705–747. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.04.001>
- Yeh, J. W. (2015). Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys. *Jom*, 67(10), 2254–2261. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1583-5>
- Zha, M., Zhang, H. M., Wang, C., Wang, H. Y., Zhang, E. B., & Jiang, Q. C. (2017). Prominent role of a high volume fraction of Mg17Al12 particles on tensile behaviors of rolled Mg–Al–Zn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 682–693. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.289>
- Zhang, D., Zhang, J., Xu, T., Zhang, Y., Che, C., Zhang, D., & Meng, J. (2022). Significant improvement in creep property of a Mg–Yb based alloy via introducing nano-spaced stacking faults. *Materials Science and Engineering A*, 845(April), 143238. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143238>
- Zhang, M., Hector, L. G., Guo, Y., Liu, M., & Qi, L. (2019). First-principles search for alloying elements that increase corrosion resistance of Mg with second-phase particles of transition metal impurities. *Computational Materials Science*, 165(12), 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.04.018>
- Zhang, Z., Zhang, J. huai, Wang, J., Li, Z. hua, Xie, J. shu, Liu, S. juan, Guan, K., & Wu, R. zhi. (2021).

- Toward the development of Mg alloys with simultaneously improved strength and ductility by refining grain size via the deformation process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28(1), 30–45. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2190-1>
- Zheng, Q., Zhu, G., Diao, Z., Banerjee, D., & Cahill, D. G. (2019). High Contrast Thermal Conductivity Change in Ni–Mn–In Heusler Alloys near Room Temperature. *Advanced Engineering Materials*, 21(5), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adem.201801342>
- Zhu, S. M., Gibson, M. A., Nie, J. F., Easton, M. A., & Abbott, T. B. (2008). Microstructural analysis of the creep resistance of die-cast Mg-4Al-2RE alloy. *Scripta Materialia*, 58(6), 477–480. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.041>
- Zhu, S. M., Nie, J. F., Gibson, M. A., Easton, M. A., & Bakke, P. (2012). Microstructure and creep behavior of high-pressure die-cast magnesium alloy AE44. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 43(11), 4137–4144. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1247-9>

Tekstil Deney Laboratuvarlarında Metot Doğrulama (Verifikasyon) Çalışmalarının Analizi

Mehmet TİRİTOĞLU^{1*} 

Öz

Dünya genelinde her gün binlerce laboratuvarda milyonlarca test, ölçüm ve inceleme yapılmaktadır. Özellikle tekstil ürünlerinin kalite-kontrol işlemleri ve nihai ürün özelliklerinin tespiti, yapılan analizler içerisinde büyük paya sahiptir. Laboratuvar analizlerinin maddi ve hukuki yaptırımını bulduğundan, sonuçların güvenilirliği büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle laboratuvarlarda elde edilen sonuçların her ölçümde doğruluğu sağlanmalıdır. Farklı aralıklarla elde edilen ölçüm sonuçlarının doğruluğunun kontrol edildiği yöntemlerden biri de metot doğrulama (verifikasyon) çalışmalarıdır. Yapılan incelemeler sonucunda, çeşitli tekstil laboratuvarlarında yapılan verifikasyon çalışmalarının farklı kabul ve algoritmalar içerdiği, analitik ölçüm çalışmalarının (geri kazanım, paralel çalışma vb.) analizlere uygulanabilirliğinde sorunlar olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın amacı; tekstil deney laboratuvarlarında kullanılabilecek, sistematik ve amacına uygun bir verifikasyon çalışmasının aktarılmasıdır. Çalışma kapsamında, oluşturulan algoritma ile kopma mukavemeti tayini için çeşitli istatistiksel yöntemler kullanılarak bir ölçüm sonucu üzerinden örnekleme yapılmıştır. Ayrıca, analizlerde sıklıkla karşılaşılan ölçüm esnasında elde edilen verilerin diğerlerinden farklı olması durumunda (aykırı değer) izlenebilecek yöntem de aktarılmıştır. Çalışmanın özgünlüğü, literatürde metot validasyonu ve verifikasyonu ile ilgili birçok kaynak olmasına rağmen, tekstil deney laboratuvarlarının çalışmalarına ait yöntem belirlemede sorun yaşaması nedeniyle tüm sürecin bir arada olduğu bir kaynak olma niteliği taşımasıdır. Sonuç olarak tekstil laboratuvarlarında yapılan verifikasyon çalışmalarına alternatif bir metot geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Verifikasyon, Akreditasyon, Tekstil deney laboratuvarı, Tekrarlanabilirlik, Tekrar üretilebilirlik, Aykırı değer analizi.

Analysis of Method Verification Studies in Textile testing Laboratory

Abstract

Millions of tests, measurements and examinations are performed in thousands of laboratories around the world everyday. In particular, the quality-control processes of textile products and the determination of the final product properties have a great share in the analysis. Due to the financial and legal sanctions of the laboratory analysis, the reliability of the results have great importance. Therefore, it is crucial to ensure the accuracy of the results obtained in an experimental laboratory for each measurement. One of the methods in which the accuracy of the measurement results obtained at different intervals is the method verification studies. It has been determined that the verification studies carried out in various textile testing laboratories contain different assumptions and algorithms. Moreover, there are problems in the applicability of analytical measurement studies (recovery, parallel operation, etc.) to the analysis. The aim of this study is to establish a systematic and useful verification method that can be used in the textile testing laboratories. In the study, sampling was made on a measurement result with the developed algorithm. Furthermore, a new method has also been demonstrated to detect the outliers. The originality of the study is that although there are many sources in the literature regarding method validation and verification, it is a source where the whole process comes together since textile testing laboratories have problems determining the method of their work. Consequently, an alternative method has been presented to the verification studies carried out in textile laboratories.

Keywords: Verification, Accreditation, Textile testing laboratory, Repeatability - Reproducibility, Outlier.

¹Bursa Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye, mtiritoglu@uludag.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-2316-0782>

1. Giriş

Dünya genelinde her gün binlerce laboratuvarında milyonlarca test, ölçüm ve inceleme yapılmaktadır. Ticari amaçla ürünlere değer biçilmesi, ürünün istenilen kalite değerlerinde olduğunun kontrol edilmesi, sağlığın korunması için yasal sınırların değerlendirilmesi vb. amaçla analizler gerçekleştirilmektedir (Eurachem, 2018). Laboratuvar analizlerinin maddi, hukuki karşılığı bulunduğundan sonuçların güvenilirliği büyük önem arz etmektedir. Bununla beraber, ürünlerin farklı laboratuvarlarda farklı ölçüm değerleri göstermesi firmaların ihtilafli duruma gelmelerine neden olmakta ve çözümü oldukça zorlaşan anlaşmazlıklara yol açmaktadır. Olası farklılıkların önlenmesi, ölçümün bir kere yapılıp her yerde geçerli olması için akreditasyon büyük önem arz etmektedir.

Akreditasyon, uygunluk değerlendirme kuruluşları (deney laboratuvarlarının) yeterliliklerinin uluslararası kabul edilmiş kriterlere göre denetlenmesi ve onaylanmasıdır (Türkak, 2021). Bu amaçla deney laboratuvarları TS EN ISO/IEC 17025 “Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yetkinliği için genel gereklilikler” standardına göre yetkili kuruluşlar tarafından denetlenmekte ve akredite olabilmektedir. Standardın; “Metotların seçilmesi, doğrulanması ve geçerli kılınması” maddesi kapsamında, kullanılan metotların uygun bir yolla geçerli kılınması veya doğrulanması laboratuvarlar tarafından sağlanması gereken bir akreditasyon şartıdır (Türkak, 2019). Metotların geçerli kılınması (validasyon), “belirlenen gerekliliklerin amaçlanan kullanım için yeterli olduğu durumda yapılan doğrulama” olarak, doğrulama (verifikasyon) ise “belirli bir ögenin belirlenmiş gereklilikleri karşıladığına dair nesnel kanıt sağlanması” olarak tanımlanmaktadır (TS EN ISO/IEC 17025, 2017).

Laboratuvar personelinin kalite yönetim sistemi ve kendi çalışma alanları ile ilgili olarak gerekli eğitimi almış olması tek başına yeterli değildir. Alınan eğitim sonunda personelin (operatör) istenilen özellikleri kazanıp kazanmadığını belirlenmeli ve eksikliklerin tespit edilmesi durumunda; personelin tekrar eğitimi, görev değişikliği ya da uzman yardımı gibi tedbirler alınmalıdır. Sonrasında, alınan tedbirlerin de etkinliği ölçülmeli ve istenilen yeterlilik sağlanıncaya kadar bu işlem devam ettirilmelidir (Bayram, 2012).

Laboratuvarın her seferinde standart şekilde ölçümün yapılabilmesi, sonuçların kişiden bağımsız olarak her seferinde doğru ölçülmesi büyük bir öneme sahiptir. Oluşturulan yeni deney metodunun ihtiyaç duyulan gereksinimi karşılayacak yeteneğe sahip olduğunun incelenmesi gerekmektedir. Metot performansının değerlendirilerek uygunluğuna karar verilmesi süreci, validasyon çalışmaları olarak gerçekleştirilmektedir (Eurachem, 2018). Standart test metotlarının laboratuvarında uygulanabilirliğinin incelenmesi için verifikasyon çalışması yapılmaktadır.

Metot verifikasyon sürecinde; doğruluk, hassasiyet, ölçüm aralığı, tekrarlanabilirlik, ölçüm belirsizliği gibi performans parametreleri değerlendirilmektedir. Bu parametreler, metodun doğru şekilde uygulanması ve sonuçların güvenilirliğinin sağlanması için önemlidir. Verifikasyon sürecinde

validasyon süreci aynen tekrar edilmez; ancak validasyon sürecinde elde edilen bulgular referans olarak kullanılabilir (Türkak, 2019). Verifikasyon daha temel bir doğrulama sürecini temsil ederken, validasyon daha kapsamlı bir değerlendirme gerektirir ve daha yüksek bir güvenilirlik düzeyini hedefler. Her iki süreç de test yöntemlerinin doğruluğunu ve güvenilirliğini sağlamak için önemlidir.

Test laboratuvarı; ortam koşullarında, mevcut cihazları ve personeli ile üretilen sonuçların uygunluğunu kanıtlamalıdır. Verifikasyon, yöntemin uygun olduğuna dair objektif kanıtlar sağlamakta ve gereksinimlerin karşılandığı anlamına gelmektedir (NATA 2012). Böylece metodun doğruluğu teyit edilerek farklı zamanlarda, farklı kişilerce uygulanabilir olduğu kanıtlanmaktadır. Standart analiz metotlarında validasyon işlemi uygulanmamakta fakat verifikasyon yapılmaktadır (Mursaloğlu, 2020). Verifikasyon çalışmaları;

- deney metodunu etkileyebilecek bir değişiklik olması veya yeni matriks eklenmesi
- cihazın yenilenmesi
- yeni personel katılımı durumlarında yenilenmelidir (Eurachem, 2018).

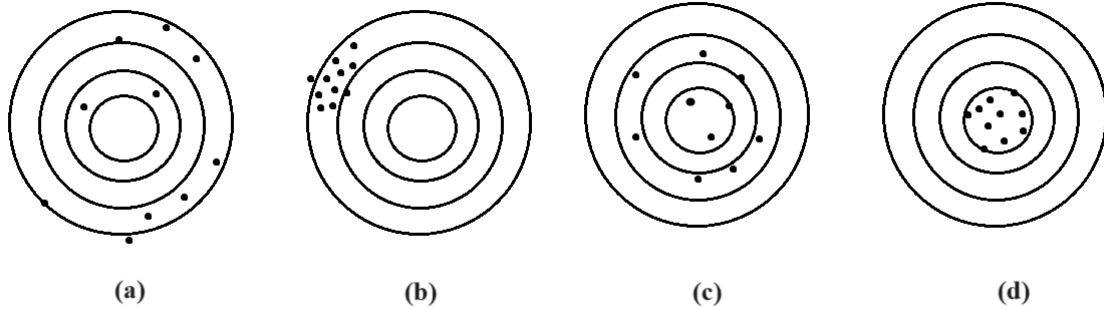
Tekstil analizlerinde ölçüm sonucu; önceden belirlenmiş sertifikalı/referans ürünün olmayışı veya çok sınırlı alanlarda bulunması nedeniyle gerçeklik, geri kazanım gibi çalışmaların yapılması mümkün değildir. Metodun gerçekliği “Laboratuvarlar arası karşılaştırma yeterlilik testleri”ne (LAK-YT) katılarak da belirlenebilmektedir (Anonim, 2018). Fakat uygulamada LAK-YT katılımlarında ölçüm için gönderilen numunelerin sonraki validasyon çalışmalarında kullanılması için yeterli olmaması nedeniyle tercih edilmemektedir.

Verifikasyon çalışmaları operatörün farklı zamanlarda elde ettiği verilerin birbirine yakınlığının incelendiği “Tekrarlanabilirlik”, operatörler arası verilerin yakınlığının incelendiği “tekrar üretilebilirlik” çalışmalarından oluşmaktadır. Tekstil laboratuvarların tekrarlanabilirlik çalışmaları çoğunlukla; değerler arasındaki en büyük farkın, standart sapma değeri ile çalışma sayısına karşılık gelen kritik aralık faktörü (TS 5822-6 ISO 5725-6, Çizelge 1) çarpımından küçük olması yöntemine göre yapılmaktadır. Tekrar üretilebilirlik, her operatörün sonuçlarının ölçüm sırası bazında kişiler arası maksimum-minimum değerleri farkının kareleri toplamının, yapılan alt örnek ölçümlerin toplamına bölümdükten sonra karekökünün alınması ile hesaplanan değerden küçük olmasına göre karşılaştırılmaktadır. Fakat tekstil ürünlerinin homojen olmayan yapısı nedeniyle genel kabul görmüş bu yöntem tam olarak uygun değildir. Örneğin A operatörünün 2. ölçümü sonrası ölçülen minimum değer ile B operatörünün 5. ölçümündeki maksimum değer kıyaslanması gerekirken her ölçüm grubu kendi içinde kıyaslanmaktadır. Bu nedenle kişiler arası kıyaslama gerçek durumu yansıtmamakta ve validasyon çalışmasının yanlış olmasına neden olabilmektedir.

Deney laboratuvarının verifikasyon çalışmalarında; tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, aykırı değerlerin incelenerek (varsa) elemine edilmesi ve verilerin karşılaştırılması gereklidir.

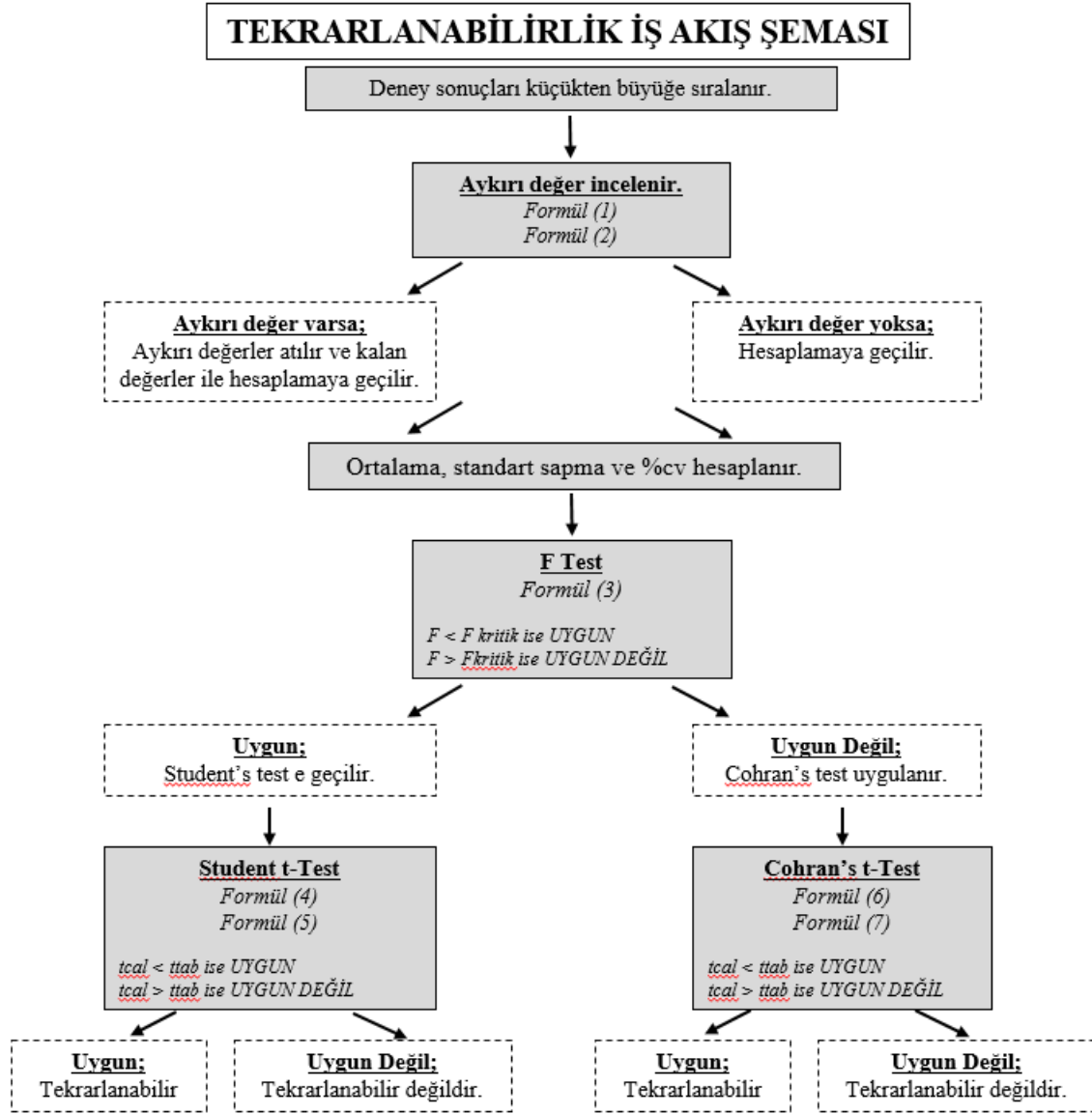
1.1. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, bağımsız deney sonuçlarının kısa zaman aralıkları içinde aynı donanım kullanılarak, aynı kişi tarafından, aynı laboratuvarında, eş değer deney maddeleri üzerinde aynı sonuçların elde edilmesidir (TS 5822-1 ISO 5725-1, 2011). Tekrarlanabilirlik, aynı zamanda kesinliğin bir ifadesidir. Farklı zamanlarda aynı deneyi aynı koşullar altında ölçülmesi sonucunda elde edilen değerlerin yakınlığını göstermektedir. Şekil 1’de yer alan gösterimlerde A ve C ölçümlerini gerçekleştiren operatörün sonuçlarının farklı dağılıma sahip olduğu, B ve D grafiklerinde ise sonuçların birbirine yakın aralıklarda elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle B ve D grafiklerindeki sonuçların tekrarlanabilir olduklarından bahsedilebilir.



Şekil 1. Doğruluk ve kesinlik ifadelerinin gösterimi: a) Düşük doğruluk, düşük kesinlik, b) Düşük doğruluk, yüksek kesinlik, c) Yüksek doğruluk, düşük kesinlik, d) Yüksek doğruluk, yüksek kesinlik.

Ölçülen değerlerin yakınlık derecelerini hesaplamak için Student’s test, Grubb’s test, t-test gibi istatistikî metotlar kullanılmaktadır. Belirli bir algoritma izlenerek analiz esnasındaki olası aksaklıklar/farklılıklar tespit edilir. Verilerin istenilen aralıkta olmasıyla sağlanarak metot doğrulanma tamamlanmaktadır. Tekrarlanabilirlik çalışmasında öncelikle veriler arasında diğer sonuçlardan farklı olan (aykırı) değer analizi yapılarak ölçümler arasında aykırı değer varsa atılarak ihmal edilmelidir. Kalan verilere F-test, sonrasında Student t-test veya Cochran’s t-test uygulanarak elde edilen değerler tablo değerleriyle (F-tablosu, Student-t dağılımı, t-test) karşılaştırılmaktadır. Hesaplanan değer tablo değerinden küçükse, analizi yapan kişinin tekrarlı ölçümleri arasında istatistikî olarak fark bulunmamakta ve ölçümlerin tutarlı ve kesin olduğu ortaya çıkmaktadır (Çoruh, 2005).



Şekil 2. Tekrarlanabilirlik örnek iş akış şeması

1.2. Tekrar üretilebilirlik

Tekrar üretilebilirlik; farklı personellerin, farklı zaman aralıklarında aldıkları ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığını olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2018). Bu nedenle tekrar üretilebilirlik, doğruluğa yakınlaşmanın bir ifadesidir. Şekil 1'de verilen gösterimler incelendiğinde, A ve B değerlerinin olması gereken değerlerden uzak, C ve D verilerinin ortalaması sonuçların doğruluğunu göstermektedir. Verifikasyon çalışmalarında amaç, hem tekrarlanabilir hem de tekrar üretilebilir yani hem doğru hem de kesin verilerin elde edilmesidir. Bu nedenle D grafiğinde elde edilen veriler sonuçların kesin ve doğru olduğunu ifade ettiğinden ulaşılmak istenilen grafiği temsil etmektedir.

Sonuçların birbirleri arasında karşılaştırılıp tekrar üretilebilirlik analizi yapılarak operatör verilerinin doğruluğu ölçülmektedir. Sonrasında operatörler arasında ikili karşılaştırmalar yapılarak

hesaplanan değer ile tablo değerleri kıyaslanmaktadır. Hesaplanan değer, tablo değerinden küçükse kişiler arasındaki ölçüm değerlerinin istatistiki olarak aynı olduğu ve metodun personel tarafından laboratuvarında uygulanabildiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Metod doğrulamayla ilgili örnek iş akış şemaları Şekil 2 ve Şekil 3’de sunulmuştur.



Şekil 3. Tekrar üretilebilirlik örnek iş akış şeması

Tekrar üretilebilirlik çalışmalarında her operatörün diğerleriyle karşılaştırılması nedeniyle, operatör sayısının fazla olduğu laboratuvarlarda (kişilerin ikili kombinasyonları nedeniyle) kontrol sayısı artmaktadır. Örneğin 5 operatör için 10 karşılaştırma ($C(5,2) = 10$) yapılırken, 6 operatör için 15 ($C(6,2) = 15$) karşılaştırma gerekmektedir. Bu durum büyük bir iş yükü oluşturabileceği için personel sayısı fazla olan laboratuvarlarda ANOVA metodu (varyans analizi) ile grup içi ve gruplar arası karşılaştırma yapılarak doğrulama çalışmaları tamamlanabilir.

1.3. Aykırı Değer

Diğer değerlerle karşılaştırıldığında veri setine uygun olmadığı tespit edilen değerlere aykırı değer denilmektedir. Aykırı değerler hatalı veri olabileceği gibi ölçüm cihazının hatalı olmasından veya numunedeki farklılıktan kaynaklanabilir (Ovla, 2012). Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde aykırı değerler, ölçüm sonuçlarının yanlış hesaplanmasına neden olacaktır. Bir metodun kesinlik ve doğruluğu değerlendirilirken, yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler arasında dışlanan bir değer olup olmadığı test edilmelidir (Olpak, 2012). Bu nedenle aykırı değerlerin tespit edilmesi, hesaplanması sonuçların güvenilirliği açısından önemlidir.

Dağılımının normal olması beklenen veri setlerinin normal dağılım göstermemesi durumunda öncelikle incelenmesi gereken husus aykırı değerlerin varlığıdır. Aykırı değerler, veri setinin ortalamasının çok uzağına düşen gözlemler olarak ifade edilir. Veri seti içinde bir tane olabileceği

gibi birden fazla da aykırı değer olabilir. Bu değerler, verilerin standart sapmasını artırmanın dışında, dağılımın şeklini de değiştirebilir ve istatistik karar süreci sonucunda hatalı kararlar verilmesine neden olabilirler. Ortalamadan uzak bir noktada bulunan bu gözlemlerin aykırı olup olmadığını belirleyebilmek amacıyla geliştirilmiş birçok istatistik test mevcuttur. Bu testlerden bazıları sadece bir, bazıları da aynı anda birden fazla gözlemin istatistiksel olarak aykırı gözlem olup olmadığını belirleyebilirler (Üçkardeş vd., 2010).

Analiz esnasında elde edilen sonuçlar diğer veri setinden farklıysa bu değerlerin ortalamaya dâhil edilmesi durumunun incelenmesi gereklidir. Uygulamada, aykırı değerlerin belirli bir %cv değerinden (örneğin %10) fazla olması durumunda atılması durumunun yanı sıra bazı istatistiksel yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca, Dixon's Q test, Grubb's single test, double test, t test, Z skor değeri (Chakravarty vd., 2014); Dixon, Gauss, Grubb's (Tabatabaee vd., 2016); Dixon, Rosner, Discordance, Grubbs, Walsh (Coucke vd., 2012) metotlarının aykırı değer analizi çalışmaları da kullanılmaktadır. Dixon testi en az duyarlı ancak en hızlı sonuç veren test olarak belirlenmiştir (Ovla, 2012). Aykırı değer analizinde; Dixon ve Grubbs'ın test metotlarının daha uygun olduğunu aktarılmaktadır (Coucke vd., 2012; Tabatabaee vd., 2016).

Eğer numuneye ait ölçüm değerinin aykırı olduğuna karar verilirse bu değer(ler) tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik hesaplamalarının dışında tutulur (TS 5822-5 ISO 5725-5, 2003). Aykırı olduğundan şüphelenilen değer, Dixon veya Grubb's testleri sonucunda aralık dışında kalıyorsa, bu değer atılır ve ortalamaya dâhil edilmez. Aykırı değer yönetiminde en çok kullanılan Dixon ve Grubb's test metotları şöyle tanımlanmaktadır:

1.3.1. Dixon (Q) test

Dixon testi bir veri setinde ortalamadan uzakta yer alan bir gözlemin aykırı olup olmadığını tespit etmek için kullanılan bir testtir. Bu test örnek büyüklüğünün $3 \leq n \leq 25$ arasında olduğu ve bir tek aykırı gözlem olduğunun düşünüldüğü durumlarda kullanılır. Aykırı olarak düşünülen gözlemin dışındaki değerlerinin normal dağılım gösterdiği varsayılmaktadır (Üçkardeş vd., 2010).

Ölçüm sonuçları en küçükten en büyüğe doğru sıralanır. Atılması düşünülen değer ile ona en yakın değer arasındaki fark alınır ve en büyük değer ile en küçük değer arasındaki farka bölünür. Çıkan sonuçlar tablolarda verilen değerlerle karşılaştırılır (Çoruh, 2005). Bulunan sonuçlar tablo değerinden büyük olması durumunda bu değer aykırı kabul edilmekte ve ölçüm sonuçlarına dâhil edilmemektedir (TS 5822-2 ISO 5725-2, 2000).

$$\text{Dixon's Test (Q)} = \frac{|\text{Atılması düşünülen değer} - \text{En yakın değer}|}{\text{En büyük değer} - \text{En küçük değer}} \quad (1)$$

Dixon test tablosundan (Tablo 1) istenilen güven aralığındaki tablo değeri belirlenir. Ölçüm sayısının fazla olduğu durumlarda farklı yaklaşımlarla hesaplama yapılmaktadır (Rorabacher, 1991).

Tablo 1. Dixon test tablo değerleri (Çift yönlü)

Ölçüm (n)	Tablo değeri (Güven aralığı: 95%)
3	0,970
4	0,829
5	0,710
6	0,625
7	0,568
8	0,526
9	0,493
10	0,466

1.3.2. Grubb's (G) test

Grubb's testi, verilerin normal dağılımdan geldiğini varsaymaktadır. Bu yüzden, bu testin uygulanabilmesi için aykırı olarak düşünülen gözlemin dışındaki değerlerin normal dağılımdan göstermesi gerekir (Üçkardeş vd., 2010). Ölçüm sonuçları, küçükten büyüğe doğru sıralandıktan sonra atılması düşünülen ölçüm değeri, 2 numaralı formüle göre hesaplanmakta ve sonuçlar F tablosundaki değerlerle karşılaştırılmaktadır. Sonucun tablo değerinden büyük olması durumunda bu değer aykırı kabul edilmekte ve ölçüm sonuçlarına dâhil edilmemektedir.

$$\text{Grubb's Test (G)} = \frac{|\text{Atılması düşünülen değer} - \text{Ortalama}|}{\text{Standart sapma}} \quad (2)$$

Tablo değeri, Grubb's test tablosundan istenilen güven aralığında belirlenerek okunur (Tablo 2). Ölçüm sayısının fazla olduğu durumlarda farklı yaklaşımlarla hesaplama yapılmaktadır.

Tablo 2. Grubb's testi için kritik değerler tablosu (Çift yönlü)

Ölçüm (n)	Tablo değeri (Güven aralığı: 95%)
3	1,154
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020
8	2,127
9	2,215
10	2,290

1.4. Verilerin Karşılaştırılması

İki farklı metot, operatörlerin farklı zamanlardaki performansı, operatörlerin veya laboratuvarların karşılaştırılması, referans ve kontrol numunelerinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması gibi nedenlerden dolayı veriler kıyaslanmaktadır. Bu tip durumlarda en kullanışlı istatistik araçları “F” test, “t” test ve regresyon analizidir. Bu testler normal dağılım gösteren iki veri dizisinin standart sapmalarını ve ortalamalarını karşılaştırarak bunların benzer olup olmadığını belirler (Çoruh, 2005). Ölçüm ortalamasını karşılaştırmadan önce “F” test yapılarak standart sapmalar (kesinlikler) karşılaştırılır. Standart sapmalar arasındaki farkın önemli olup olmadığı durumuna göre ortalamalar ya “Student t-test” ya da “Cochran t-test” uygulanır.

1.4.1. Kesinliklerin karşılaştırılması (F-Test)

Her operatörün farklı ölçüm grubu değerlerinin birbirine uygunluğunun değerlendirilmesi için F testi uygulanır. Deney sayısı 30’ dan küçükse iki serini ortalamasını karşılaştırmadan önce “F test” yapılarak standart sapmalar (kesinlikler) karşılaştırılır (Anonim, 2019). Bunun için; ölçümler arasındaki büyük varyans değeri (standart sapmaların karesi) küçük varyansa bölünerek (Formül 3) F_{tablo} değeri ile kontrol edilir. $F < F_{\text{tablo}}$ ise Student’s test, $F > F_{\text{tablo}}$ ise Cochran test uygulanır (Şekil 2: Tekrarlanabilirlik örnek iş akış şeması).

$$F = \frac{\text{Büyük varyans } (S_1^2)}{\text{Küçük varyans } (S_2^2)} \quad (3)$$

Hesaplanan F değeri, F tablosundaki değer ile karşılaştırılır. F_{tablo} değeri, veri dizilerinde yer alan numune sayısı değil, serbestlik derecesine (numune sayısı - 1) göre tablodan (Tablo 3) okunmalıdır. $F < F_{\text{tablo}}$ ise karşılaştırılan dizinler arasında istatistiksel açıdan önemli fark yoktur. Bu durumda Student t-test uygulanır. $F > F_{\text{tablo}}$ olması durumunda standart sapmalar arasındaki fark önemlidir ve Cochran t-test uygulanır (Sibbesen, 2011).

Çizelge dışında yer alan serbestlik derecelerindeki tablo değerleri için Microsoft Excel kullanılabilir. “F.TERS” fonksiyonundan yararlanarak; FTERS (olasılık, serb_derecesi1, serb_derecesi2) verileri tanımlanmaktadır. Olasılık (0,95), birinci ve ikinci serilerin serbestlik dereceleri girilerek F_{tablo} değeri elde edilebilmektedir.

Tablo 3. %95 güven aralığında F-test tablosu

		2. veri setinin serbestlik derecesi							
		3	4	5	6	7	8	9	10
1. veri setinin serbestlik derecesi	3	9,277	9,117	9,013	8,941	8,887	8,845	8,816	8,786
	4	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	6,003	5,964
	5	5,409	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,777	4,735
	6	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,104	4,060
	7	4,347	4,120	3,972	3,833	3,787	3,726	3,682	3,637
	8	4,066	3,838	3,687	3,581	3,500	3,438	3,393	3,347
	9	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,184	3,137
	10	3,708	3,478	3,326	3,217	3,135	3,072	3,025	2,978

1.4.2. Student t-test

İki veri dizisinin ortalamalarının karşılaştırılması için kullanılmaktadır. F testinde hesaplanan değerler tablo değerinden küçük olması, bir başka ifade ile iki veri grubunun aynı dağılıma sahip olması durumunda uygulanır. Student t-testi için 4 ve 5 numaralı formüller kullanılmaktadır.

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{S_{pool}} \times \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (4)$$

$$S_{pool} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \quad (5)$$

X_1 =1. veri dizisinin aritmetik ortalaması

X_2 =2. veri dizisinin aritmetik ortalaması

S_1 =1. veri dizisinin standart sapması

S_2 =2. veri dizisinin standart sapması

n_1 =1. veri dizisinin ölçüm sayısı

n_2 =2. veri dizisinin ölçüm sayısı

Hesaplanan t değeri, Student t - tablosunda okunan değer ile karşılaştırılır. Tablo değeri (Tablo 4) okunurken numune sayısı yerine serbestlik derecesindeki değer (iki seri karşılaştırıldığında toplam numune sayısı – 2 olmalıdır) okunması gerektiği unutulmamalıdır (Sibbesen, 2011).

Tablo 4. %95 güven aralığında Student t-test tablosu

Serbestlik derecesi	t-test tablo değeri
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
10	2,228

Çizelge dışında yer alan serbestlik derecelerindeki tablo değerleri için Microsoft Excel kullanılabilir. “T.TERS.2K” fonksiyonundan yararlanarak; T.TERS.2K(olasılık, serb_derecesi) verileri tanımlanmaktadır. Olasılık (0,05), toplam numune sayısının 2 eksiği olacak şekilde serbestlik derecesi girilerek t_{tablo} değeri elde edilebilmektedir.

1.4.3. Cochran t-test

İki veri dizisinin standart sapmalarının karşılaştırılması için kullanılmaktadır. F testinde hesaplanan değer tablo değerinden büyük olması, bir başka ifade ile iki veri grubunun farklı dağılıma sahip olması durumunda uygulanır. Hesaplanan t değeri (6 numaralı formül) ile t_{cal} değeri (7 numaralı formül) karşılaştırılır. t değeri < t_{cal} ise ölçüm sonuçları tekrarlanabilir (Sibbesen, 2011).

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (6)$$

$$t_{\text{cal}} = \frac{t_1 \frac{S_1^2}{n_1} + t_2 \frac{S_2^2}{n_2}}{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} \quad (7)$$

$X_1=1$. veri dizisinin aritmetik ortalaması

$S_1=1$. veri dizisinin standart sapması

$n_1=1$. veri dizisinin ölçüm sayısı

t_1 = tablo değeri (serbestlik derecesine göre)

$X_2=2$. veri dizisinin aritmetik ortalaması

$S_2=2$. veri dizisinin standart sapması

$n_2=2$. veri dizisinin ölçüm sayısı

t_2 = tablo değeri (serbestlik derecesine göre)

7 numaralı formüldeki t_1 ve t_2 değerleri “Cochran Deneyi İçin Kritik Değerler” tablosundan (Tablo 5) serbestlik derecesine göre değerler okunur. Cochran testi için diğer tablo verilerine TS 5822-2 ISO 5725-2 standardından ulaşılabilmektedir.

Tablo 5. %95 güven aralığında Cochran deneyi için kritik değerler

Serbestlik derecesi	n=2	n=3	n=4	n=5
2	-	0,975	0,939	0,906
3	0,967	0,871	0,798	0,746
4	0,906	0,768	0,684	0,629
5	0,841	0,684	0,598	0,544
6	0,781	0,616	0,532	0,48
7	0,727	0,561	0,48	0,431
8	0,680	0,516	0,438	0,391
9	0,638	0,478	0,403	0,358
10	0,602	0,445	0,373	0,331

1.4.4. t-test

Farklı kişilerin farklı zamanlarda yaptığı ölçümlerin karşılaştırması (tekrar üretilebilirlik) amacıyla kullanılmaktadır. Operatörlerin elde ettikleri sonuçlar birbirleriyle ikili karşılaştırdıkları bölümde hesaplama Cochran's t-testindeki 6 numaralı formül ile yapılır. Tablodaki serbestlik derecesinin toplam ölçüm sayısının 2 eksiği olduğuna dikkat edilmelidir. $t < t_{\text{tablo}}$ ise, ikili karşılaştırma sonucunda elde edilen veriler tekrar üretilebilirdir (Şekil 3: Tekrar üretilebilirlik örnek iş akış şeması).

$$df = n_1 + n_2 - 2 \quad (8)$$

Laboratuvarlar çeşitli algoritmalar oluşturarak metot doğrulama çalışmaları yapmaktadır. Fakat tekstil analiz laboratuvarlarındaki çalışmaların analitik kimyaya ait metodolojilerle (geri kazanım, paralel çalışma vb.) yapılmaya çalışılması, tekstil analizlerinde sertifikalı referans malzemenin çok sınırlı olması veya yanlış algoritma kullanımı gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu çalışmanın amacı; tekstil deney laboratuvarlarında kullanılacak, sistematik ve amacına uygun bir verifikasyon çalışmasının aktarılmasıdır. Oluşturulan algoritmalarla örnek bir ölçüm sonucu üzerinden standart metot doğrulaması açıklanmıştır. Verifikasyon çalışması uygulamalı olarak (EN ISO 13934-1 kopma mukavemeti deneyi için) yapılarak elde edilen sonuçların örnek iş akış planına göre uygunluğu incelenmiştir. Ayrıca ölçüm esnasında elde edilen verilerin diğerlerinden farklı olması durumunda (aykırı değer) izlenecek yöntemle ilgili bilgilendirme yapılmıştır. Çalışmanın özgünlüğü, literatürde metot validasyonu ve verifikasyonu ile ilgili birçok kaynak olmasına rağmen, deney laboratuvarlarının çalışmalarına ait yöntem belirlemede sorun yaşaması nedeniyle tüm sürecin bir arada olduğu bir kaynak olma niteliği taşımasıdır. Sonuç olarak deney laboratuvarlarında yapılan verifikasyon çalışmalarına referans olabilecek ve uygulanabilir bir çalışmanın geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Homojenize edilemeyen katı malzemeler (metaller, kauçuklar veya tekstil ürünleri) üzerinde ölçmeler gerçekleştirileceğinde ve ölçümler aynı deney parçası üzerinde tekrarlanamadığında, numunedeki homojensizlik, ölçme kesinliğinin temel bir bileşeni olmakta ve özdeş malzeme özelliği göstermemektedir (TS 5822-1 ISO 5725-1, 2011). Bu nedenle homojen yapıda olmayan tekstil

ürünlerinin verifikasyon çalışmalarında kullanımı öncesinde analiz edilmesi gereklidir. Örneğin kumaş malzemesinin kullanımı öncesinde; başından ortasından ve sonundan, sağ ve sol uçlarından farklı numuneler alınıp sonuçların tutarlılığı incelenebilir.

Doğal lifler, yapısı gereği değişkenlik göstermektedir. Numuneden gelen varyasyonunun azaltılması ve daha homojen bir malzeme elde edilebilmesi için sentetik ipliklerden üretilen numunelerin seçilmesi faydalı olacaktır. Çalışmada %100 polyester ipliklerden üretilmiş bezayağı dokuma kumaş kullanılmıştır.

2.2. Metot

Rutin kullanıma almadan önce seçilen metodun amaca uygun olduğu ve gereken performansı gösterdiğini ispatlamak ve objektif kanıtlar sunmak için sürecin aktarılması gerekmektedir (Türkak, 2019). Çalışmada aktarılacak verifikasyon çalışması süreci şu şekildedir:

- i. Metodun seçimi ve çalışma tipinin belirlenmesi: Uluslararası metot (EN ISO) kullanılacağından verifikasyon çalışması yapılacaktır.
- ii. Metot performans parametrelerinin seçimi: Mekanik özelliklerin belirlemeye yönelik testlerde sadece kesinlik ve mümkün olduğu durumlarda gerçeklik çalışması yeterli olmaktadır. Çalışmada kesinlik parametresi çalışılacaktır.
- iii. Deney tasarımı, hedef değerlerin belirlenmesi ve uygulama: Bu çalışmada %100 polyester dokuma kumaş seçilmiştir. Numunelerin çözgü yönü kopma mukavemeti, EN ISO 13934-1 deney standardına göre Shimadzu AG-X HS marka universal mukavemet test cihazında ölçülmüştür. Çene mesafesi 200 mm, çene hızı 100 mm/dk belirlenmiştir. Numuneler en az bir gün EN ISO 139 standardına uygun şekilde kondisyonlu ortamda bekletilmiştir.

Tekrarlanabilirlik çalışmasında serbestlik derecesinin en az 6 olması gerekmektedir. Bu değere 7 setlik bir grup numune ölçümüyle ulaşılabileceği gibi her birinde 4 numunenin olduğu 2 ayrı grupta ya da her birinde 3 numunenin olduğu 3 ayrı grupta ulaşarak ölçüm gerçekleştirilebilmektedir (NATA 2012). Numune ve çevrim sayısı arttıkça elde edilen sonuçların doğruluğu arttığından belirtilen minimum serbestlik derecesinin mümkün olduğunca üzerinde numune gruplarıyla çalışılması tavsiye edilmektedir. EN ISO 13934-1 standardında belirtildiği üzere bu çalışmada her birinde beş numunenin olduğu üç ayrı çevrimli çalışma planı oluşturulmuştur. Her operatör üç adet çevrimini aynı gün içerisinde tamamlamıştır. Diğer operatörlerin çalışmaları bir sonraki gün devam ettirilerek sonuçlandırılmıştır. Tekrarlanabilirlik ölçümlerinde kısa zaman aralıkları olması gerektiğinden, her operatör aynı gün içinde farklı zamanlarda deney yapmıştır. Tekrar

üretilebilirlik kıyaslamaları açısından operatörlerin farklı günlerde ölçüm yapması sağlanmıştır.

- iv. Sonuçların hesaplanması, değerlendirilmesi ve raporlanması: Ölçüm sonucunda elde edilen veriler öncelikle aykırı değer tespiti yapıldıktan sonra makalede aktarılan istatistiki çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Varyans analizi için SPSS 28 istatistik programı kullanılmıştır. Analiz sonuçları $\alpha=0,05$ anlamlılık derecesi için değerlendirilmiştir. Analiz sonucunda $P>0,05$ olduğunda incelenen faktörün kumaş özelliklerine etkisi olmadığını, $P<0,05$ olduğunda incelenen faktörün test edilen özellik üzerine etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Etkisi bulunan faktörün, seviyeleri arasındaki farkı görmek için SNK (Student Newman Keuls) testine başvurulmuştur. Bu test sonunda elde edilen tabloda biri birinden istatistiksel açıdan farklı faktör seviyeleri aynı harfler ile aralarında fark olmayan seviyeler ise farklı harfler ile gösterilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Metot doğrulama analizi için aynı operatör tarafından kısa zaman aralıklarıyla (tekrarlanabilirlik) ve farklı operatörlerin farklı zaman aralıklarında (tekrar üretilebilirlik) yapılan ölçümlere ait veri analizleri şöyledir:

3.1. Tekrarlanabilirlik

Her operatörün bağımsız deney sonuçları arasındaki yakınlık derecesinin tespit edilmesi için yapılmaktadır. İşlem akışı:

- i. Aykırı değer tespit edilir.
- ii. Ölçümlerin birbirine göre kıyaslanarak varyans oranlarının hesaplanması ve varyans oranının F_{tablo} değerinden büyük ya da küçük olmasına göre Student's ya da Cochran t-Test metodunun hangisinin kullanılacağı belirlenir
- iii. Hesaplanan t değerinin tablolardaki t_{tablo} değerinden büyük ya da küçük olmasına göre tekrarlanabilirlik uygunluğunun değerlendirilir.

3.1.1. Aykırı değer tespiti

Veriden sapma gösteren değerlerin incelenmesi için “aykırı değer tespiti” yapılmıştır. Veri grupları içerisinde farklı olduğu düşünülen değerler için, yukarıda aktarıldığı gibi, aykırı değer analizleri gerçekleştirilmiştir. D operatörünün 1. ölçümünde elde ettiği “593 N” değerine uygulanan

Dixon ve Grubb's testleri sonucunda; Dixon test için (Formül 1) elde edilen $Q = 0,7069$ değeri $> Q_{\text{tablo}} = 0,642$ olduğundan bu değer aykırı değer kabul edilmiş ve ihmal edilerek hesaplamalarda kullanılmamıştır. Aykırı değer tespiti sonucunda elde edilen nihai değerler Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Aykırı değer analizi sonrası ölçüm sonuçları

Operatör	Değerlendirme Sonrası Ölçüm Sonuçları (N)					Ort.	Std.sap.	%CV	Genel			
	Ort.	Std.sap.	%CV	Ort.	Std.sap.				%CV			
A	1. ölçüm	514	514	522	514	507	514,2	5,3	1,0	519,6	9,5	1,8
	2. ölçüm	511	533	505	526	534	521,8	13,1	2,5			
	3. ölçüm	525	526	525	508	530	522,8	8,5	1,6			
B	1. ölçüm	509	520	518	524	511	516,4	6,3	1,2	520,5	8,5	1,6
	2. ölçüm	517	519	529	527	510	520,4	7,7	1,5			
	3. ölçüm	537	523	535	514	515	524,8	10,8	2,1			
C	1. ölçüm	518	515	520	517	526	519,2	4,2	0,8	521,7	7,4	1,4
	2. ölçüm	522	532	517	523	543	527,4	10,3	1,9			
	3. ölçüm	521	510	527	519	515	518,4	6,4	1,2			
D	1. ölçüm	505	518	*	519	522	516,0	7,5	1,5	521,4	11,7	2,2
	2. ölçüm	525	534	509	554	531	530,6	16,3	3,1			
	3. ölçüm	523	521	506	524	509	516,6	8,4	1,6			

3.1.2. F-test uygulanması (Tekrarlanabilirlik)

A operatörünün 1. ve 2. ölçümleri karşılaştırıldığında;

$$F = (13,1)^2 / (5,3)^2 = 6,1 \text{ değeri hesaplanır (büyük varyans / küçük varyans).}$$

$F_{\text{tablo}} = 9,6045$ değeri tablodan bulunur. Burada dikkat edilmesi gereken konu, tablodan okunan değerlerin numune sayısına göre değil, serbestlik derecesine göre okunması gerekliliğidir.

$F = 6,1 < F_{\text{tablo}} = 9,6045$ olduğundan Student t-Test uygulanmasına karar verilir. Ters durumda Cochran's test uygulanması gereklidir. Operatörün diğer ölçüm değerlerine de (1. ve 3. ölçüm - 2. ve 3. ölçüm) aynı yöntemle F testi uygulanır.

3.1.3. Student's veya Cochran's t-test uygulaması (Tekrarlanabilirlik)

A operatörünün 1. ve 2. ölçümleri sonucu elde edilen değerler (4 ve 5 numaralı) formülde yerine konulduğunda;

$$t = 1,19897 \text{ hesaplanır.}$$

$t_{\text{tablo}} = 2,306$ değeri tablodan bulunur. Burada, numune sayısı yerine serbestlik derecesi değerine göre okuma yapılmasına dikkat edilmelidir. Örneğin bu örnekte 1.ölçüm için 4, 2.ölçüm için 4 olmak üzere 8 serbestlik derecesi üzerinden tablo değeri okunmuştur.

$t = 1,19897 < t_{\text{tablo}} = 2,306$ olduğundan, A operatörünün 1. ve 2. ölçümleri “tekrarlanabilir” ölçümlerdir. Operatörün diğer ölçüm değerlerine de (1. ve 3. ölçüm - 2. ve 3. ölçüm) aynı yöntemle Student’s ya da Cochran test uygulanır. Hesaplamalar sonucunda “tekrarlanabilir değil” sonucu çıkan ölçüm gruplarında deney ile ilgili parametrelerin gözden geçirilerek ölçümlerin yeniden yapılması gerekmektedir.

3.2. Tekrar üretilebilirlik

Tekrar üretilebilirlik; farklı zaman ve farklı operatörler tarafından ölçülen tekrarlanabilir deney sonuçlarının birbirleriyle karşılaştırılarak doğruluklarının kontrol edilmesidir. Bu amaçla tekrarlanabilir oldukları belirlenmiş sonuçlar karşılaştırılmaktadır. A ile B operatörlerinin deney sonuçları karşılaştırmak üzere (6 numaralı) formül uygulanır. Bu bölümdeki ortalama ve standart sapma değerleri 15 adetlik tüm ölçüm değerlerini kapsamaktadır.

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (6)$$

$S_1 = 1.$ veri dizisinin standart sapması

$n_1 = 1.$ veri dizisinin ölçüm sayısı

$S_2 = 2.$ veri dizisinin standart sapması

$n_2 = 2.$ veri dizisinin ölçüm sayısı

$t = 0,6629$ hesaplanır.

$t_{\text{tablo}} = 2,048$ değeri tablodan bulunur. Burada, numune sayısı yerine serbestlik derecesi değerine göre okuma yapılmasına dikkat edilmelidir. Örneğin bu örnekte 1.ölçüm için 14, 2.ölçüm için 14 olmak üzere 28 serbestlik derecesi üzerinden tablo değeri okunmuştur. Tabloda istenilen serbestlik derecesine ait değer bulunamaması durumunda enterpolasyon ile değer tayin edilebilmektedir.

$t = 0,6629 < t_{\text{tablo}} = 2,048$ olduğundan, A operatörü ile B operatörünün ölçümleri “tekrar üretilebilir” ölçümlerdir. Operatörlerin diğer karşılaştırılmaları da (A-C, A-D, B-C, B-D, C-D) yapılır. Hesaplamalar sonucunda, diğerleri ile “tekrar üretilebilir değil” sonucu çıkan operatörün deney ile ilgili parametreleri gözden geçirerek deneyleri tekrarlaması gerekmektedir. Analiz sonuçlarına göre tüm operatörlerin tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik sonuçları Tablo 7’de sunulmuştur.

Tablo 7. Tüm operatörlerin tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik özet sonuçları

Operatör	Tekrarlanabilirlik								Tekrar üretilebilirlik			
	Ölçüm grubu 1	Ölçüm grubu 2	F test			Student t-Test			Operatör	t-Test		
			F hesaplanan	F tablo	Sonuç	t hesaplanan	t tablo	Sonuç		t hesaplanan	t tablo	Sonuç
A	1	2	6,124		Uygun	1,199		Uygun	B	0,283		Uygun
	1	3	2,578	6,388	Uygun	1,914	2,306	Uygun	A	0,663	2,048	Uygun
	2	3	2,376		Uygun	0,143		Uygun	D	0,459		Uygun
B	1	2	1,522		Uygun	0,898		Uygun	B	0,283		Uygun
	1	3	2,982	6,388	Uygun	1,501	2,306	Uygun	C	0,390	2,048	Uygun
	2	3	1,960		Uygun	0,740		Uygun	D	0,234		Uygun
C	1	2	5,949		Uygun	1,653		Uygun	C	0,663		Uygun
	1	3	2,305	6,388	Uygun	0,234	2,306	Uygun	B	0,390	2,048	Uygun
	2	3	2,581		Uygun	1,665		Uygun	D	0,065		Uygun
D	1	2	4,664		Uygun	1,644		Uygun	D	0,459		Uygun
	1	3	1,258	6,388	Uygun	0,111	2,306	Uygun	B	0,234	2,048	Uygun
	2	3	3,707		Uygun	1,709		Uygun	C	0,065		Uygun

4.3. Varyans Analizi (ANOVA)

Operatör sayısının fazla olduğu laboratuvarlarda özellikle tekrar üretilebilirlik çalışmalarındaki karşılaştırma sayılarındaki büyük artış, verifikasyon analizinin yapılmasında sorunlara neden olabilir. Bu durumlar için ANOVA varyans analizi yöntemi kullanılabilir. Ölçüm sonuçlarına ait aykırı değer incelemesi yapıldıktan sonra veriler “grup içi” ve “gruplar arası” değerlendirilerek verifikasyon işlemi tamamlanır. Varyans analizi hem tekrar edilebilirlik hem de tekrar üretilebilirlik çalışmalarında kullanılabileceği gibi, sadece karşılaştırma sayısının fazla olduğu tekrar üretilebilirlik aşamasında da kullanılabilir. Bu çalışmada her ikisinde de kullanım örneklendirilmiştir.

Tekrarlanabilirlik analizi için öncelikle operatörlerin ölçüm sonuçları arasındaki veriler incelenir. 1., 2. ve 3. ölçüm sonuçları arasında ANOVA ile varyans analizi yapılır. Veri setleri arasında anlamlılık (p) değerinin 0,05’den büyük olması durumunda verilerin istatistiki olarak farklı olmadığı, operatörün farklı ölçümlerinin tutarlı olduğu anlaşılmaktadır (Tablo 8).

Tablo 8. Tekrarlanabilirliğin ANOVA ile analizi

Operatör	Anlamlılık (p)	Ölçüm grubu	Numune sayısı	Ölçüm sonucu
A	0,331	1.	5	514,2 (a)
		2.	5	521,8 (a)
		3.	5	522,8 (a)
B	0,328	1.	5	516,4 (a)
		2.	5	520,4 (a)
		3.	5	524,8 (a)
C	0,146	3.	4	518,4 (a)
		1.	5	519,2 (a)
		2.	5	527,4 (a)
D	0,138	1.	5	516,0 (a)
		3.	5	516,6 (a)
		2.	5	530,6 (a)

Operatörlerin elde ettikleri değerin tekrarlanabilir olduğunun tespit edilmesinden sonra kişiler arasında verilerin istatistiki olarak aynı olması (tekrar üretilebilirlik) durumu analiz edilir. Karşılaştırmalar Tablo 9'daki gibi SNK tablolarıyla yapılabilmektedir. A, B, C ve D operatörlerinin verilerinden elde edilen anlamlılık değeri $p:0,940$ 'dür.

Tablo 9. Operatörler arasındaki verilerin analizi (tekrar üretilebilirlik) için oluşturulmuş SNK tablosu

Operatör	Numune sayısı	Ölçüm sonucu
A	15	519,6 (a)
B	15	520,5 (a)
D	14	521,4 (a)
C	15	521,7 (a)

Elde edilen sonuçlara göre operatörlerin elde ettikleri ölçüm sonuçları ($p: 0,94 > 0,05$ olduğundan) istatistiki olarak aynıdır. Bu durum, laboratuvarında ilgili deney için yetkilendirilecek operatörlerin aynı sonucu ettikleri anlamına gelmektedir. Böylece, ilgili deney için A-B-C-D operatörlerine yetkilendirme yapılabilmektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

TS EN ISO 17025 akreditasyonu gereği, bir deney laboratuvarında operatörün ilgili deneyde yetkilendirilmesi için metot validasyon ve verifikasyon çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Standart deney metoduyla ilgili yetkilendirme işlemlerinde validasyon yapılmamakta, sadece verifikasyon yapılmaktadır. Bu çalışmada; geliştirilen metotların uygulanabilirliğinde yaşanan problemler veya yeterli standart referans numune bulunamaması gibi sorunlar nedeniyle tekstil deney laboratuvarları için örnek bir çalışma metodu oluşturulmuş ve uygulamalı olarak örneklerle aktarılmıştır.

Operatörlerin kendi içinde gerçekleştirdiği tekrarlı ölçüm sonuçlarına önce "F-test" ve sonrasında "Student t-test" uygulanmıştır. Aktarılan algoritmaya göre sonuçlar uygun olduğundan ölçüm sonuçları tekrarlanabilirdir. Sonraki aşamada, operatörlerin elde ettiği tekrarlanabilir sonuçlar ayrı ayrı karşılaştırılmıştır. Tüm ikili karşılaştırma sonuçları uygun olduğundan sonuçlar tekrar üretilebilir. Ayrıca, operatör sayısının fazla olduğu ve ikili karşılaştırmanın zor olacağı durumlar için ANOVA çalışması aktarılmıştır. Tüm ölçümlerde elde edilen sonuçlar arasında istatistiki olarak fark olmadığı ($p>0,05$) görülmüştür.

Çalışmada deney laboratuvarlarında çok sık karşılaşılan, aykırı değer elde edildiğinde sonucun ortalamaya dâhil edilip edilmemesi durumu da incelenmiştir. Bu amaçla kullanılacak metotlar örneklendirilerek açıklanmıştır.

Metot verifikasyon çalışmalarına örnek olması açısından, literatür ve eğitimlerde aktarılan çalışmalar neticesinde akış şemaları oluşturulmuştur. Deney laboratuvarlarının her seferinde güvenilir sonuç verebilmeleri için sistematik validasyon ve verifikasyon çalışmaları yapılması gereklidir. Kesin ve doğru ölçüm sonuçlarının elde edilebilmesi için deney sonucunda elde edilen verilerin bu çalışmadaki gibi belirlenmiş bir algoritma ile kontrol edilmesi sağlanmalıdır.

Teşekkür

Değerli katkılarından dolayı; Kimya Yüksek Mühendisi Nazife REÇBER, Tekstil Yüksek Mühendisi Muhittin ÖZKAN ve Laborant Emel BATMAN'a teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Bu çalışmada diğer yazarların katkısı bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Bu çalışmada işbirliği yapılan kişi ve şirketler arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Anonim, (2018). Kimyasal ve Fiziksel Analizlerde Metot Validasyonu / Verifikasyonu Rehberi, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda Kontrol Genel Müdürlüğü
- Anonim, (2019), *İstatistik 2*, Anadolu Üniversitesi yayınları, 67–99, Eskişehir.
- Bayram, L., (2012), *Adli bilim laboratuvarlarında TS EN ISO/IEC 17025 standardı teknik gereklilikleri*, Turkish J Police Studies, 14(4):113–32.
- Chakravarty, S., Mohanty, A., Ghosh B., Tarafdar M., Aggarwal S.G., Gupta P.K., (2014), *Proficiency testing in chemical analysis of iron ore: Comparison of statistical methods for outlier rejection*, Journal of Metrology Society of India, 29(2):87–95.
- Coucke, W., China, B., Delattre, I., Lenga, Y., Van Blerk, M., Van Campenhout, C., vd. (2012), *Comparison*

- of different approaches to evaluate external quality assessment data.* Clinica Chimica Acta, 413(5-6):582-6
- Çoruh, T., (2005), *Ölçüm belirsizliği hesapları ve hesaplama yöntemleri*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Ankara Şubesi, Ankara.
- Eurachem, (2018), *Analitik metotların amaca uygunluğu - metodun geçerli kılınması ve ilgili konular için laboratuvar kılavuzu*, Eurachem Guide.
- Mursaloğlu, P. (2018). Su Laboratuvarlarının TS EN ISO/IEC 17,25 Standart Revizyonu ile Değişimleri, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, (77), s:57-64.
- NATA, (2012). Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods, National Association of Testing Authorities Technical Note.
- Olpak, H.Y. (2012). Soya Ununda Aflatoksin Tayini, Metot Validasyonu ve Ölçüm Belirsizliğinin Saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Rorabacher, D.B., (1991), *Statistical treatment for rejection of deviant values: Critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level.* Analytical Chemistry, 63(2):139-46.
- Sibbesen, L., (2011), *Strengthening quality infrastructure in Turkey Project - TR0702.12.01/001 - Training for food and textile laboratories from the Ministry of Defence on method validation for laboratories*, Ankara
- Tabatabaee, H., Ghahramani, F., Choobineh, A., Arvinfar, M. (2016), *Investigation of outliers of evaluation scores among school of health instructors using outlier - determination indices*, Journal of Advances in Medical Education and Professionalism, 4(1):21-5.
- TS 5822-1 ISO 5725-1, (2011), *Ölçme metotlarının ve sonuçlarının doğruluğu (gerçeklik ve kesinlik) - Bölüm 1: Genel Prensipler ve tarifler*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 5822-2 ISO 5725-2, (2000), *Ölçme metotlarının ve sonuçlarının doğruluğu (gerçeklik ve kesinlik) - Bölüm 2: Standart bir ölçme metodunun tekrarlanabilirliği ve uyarılığın tayini için temel metot*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 5822-5 ISO 5725-5, (2003), *Ölçme metotlarının ve sonuçlarının doğruluğu (gerçeklik ve kesinlik) - Bölüm 5: Standart bir ölçme metodunun kesinliğini belirlemek için alternatif metotlar*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS 5822-6 ISO 5725-6 (2003), *Ölçme metotlarının ve sonuçlarının doğruluğu (gerçeklik ve kesinlik)-Bölüm 6: Doğruluk değerlerinin pratikte kullanılması*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN ISO/IEC 17025, (2017), *Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yetkinliği için genel gereklilikler*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Türkak, (2021), *Uygunluk değerlendirme kuruluşlarının akreditasyonu prosedürü*, Türk Akreditasyon Kurumu, Ankara.
- Türkak, (2019), *Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için bilgilendirme kılavuzu*, Türk Akreditasyon Kurumu, Ankara.
- Ovla, H.D., Taşdelen, B., (2012), *Aykırı Değer Yönetimi*, Mersin Üniv Sağlık Bilim Dergisi, 5, 1-8.
- Üçkardeş, F., Şahinler, S., Efe, E. (2010), *Aykırı gözlemlerin belirlenmesinde kullanılan bazı istatistikler*, KSÜ Doğa Bilim Dergisi, 13(1):42-5.

The Effects of Different Malathion Concentrations on Algal Growth in Cultural Conditions

Elif Neyran SOYLU¹ , Bengü TEMİZEL^{2*} 

Abstract

Malathion is one of the insecticides commonly used to control hazelnut pests in hazelnut orchards in Giresun region. This insecticide pollutes lakes, rivers and sea waters by drifting from the soil with rain, flood and snow waters. In this study, *Scenedesmus* sp. cultures were prepared in BG-11 medium for use in laboratory experiments. It was aimed to determine the change in algal growth due to the increase in malathion concentration applied to these cultures. Growth of strains in cultures treated with malathion at doses of 0.05 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L and 10 mg/L were compared with those grown in non-malathion cultures. In addition, pH was measured and chlorophyll-*a* values were also calculated for the control group and the cultures to which malathion was added during the study. Cell number showed different changes over time according to pesticide concentrations. The highest number of cells was 3.61×10^6 cells/ml at 10 mg/L dose at the end of 24th hour and the lowest number of cells was 2.05×10^6 cells/ml at 10 mg/L dose at the end of 48th hour. pH values did not fluctuate much and generally decreased at the end of 96th hour. The lowest chlorophyll-*a* was calculated as 0.35 µg/L at 96th hour. As a result, it was determined that the doses studied negatively affected algal growth, although not too much.

Keywords: Stream, green algae, algal growth, pesticide, malathion.

Farklı Malathion Konsantrasyonlarının Kültürel Koşullarda Alg Büyümesi Üzerine Etkileri

Öz

Malathion, Giresun yöresindeki fındık bahçelerinde fındık zararlılarını yok etmek için yaygın olarak kullanılan insektisitlerden biridir. Bu insektisit yağmur, sel ve kar suları ile topraktan sürüklenerek göl, nehir ve deniz sularını kirletmektedir. Bu çalışmada, laboratuvar deneylerinde kullanılmak üzere BG-11 besiyerinde *Scenedesmus* sp. kültürleri hazırlanmıştır. Bu kültürlerle uygulanan malathion konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak alg gelişimindeki değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır. 0.05 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L dozlarında malathion uygulanan kültürlerdeki suşların büyümesi, malathion olmayan kültürde yetiştirilenlerle karşılaştırılmıştır. Ek olarak kontrol grubu ve çalışma sırasında malathion eklenmiş kültürlerin çalışma süresince pH ölçümleri yapılmış ve klorofil-*a* değerleri de ayrıca hesaplanmıştır. Hücre sayısı pestisit konsantrasyonlarına göre zamanla farklı değişimler göstermiştir. En fazla hücre 24. saat sonunda 10 mg/L dozunda $3,61 \times 10^6$ hücre/ml; en az hücre ise 48. saat sonunda yine 10 mg/L dozunda $2,05 \times 10^6$ hücre/ml olarak ölçülmüştür. pH değerlerinin çok fazla dalgalanma göstermediği, 96. saat sonunda genel olarak düştüğü belirlendi. En düşük klorofil-*a* ise 96. saatte 0,35 µg/L olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak çalışılan dozların alg gelişimini çok fazla olmasa da olumsuz etkilediği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nehir, yeşil alg, algal büyüme, pestisit, malathion.

¹ Giresun University, Department of Biology, Giresun, Turkey elif.neyran.soylu@giresun.edu.tr

² Giresun University, Giresun, Turkey, bengu.temizel@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7583-3416>

²<https://orcid.org/0000-0002-5217-3013>

1. Introduction

The increasing need for foodstuffs in parallel with the increase in the world population has made the use of fertilizers and pesticides inevitable in order to obtain maximum yield from agricultural areas (Chen et al., 2017; Storck et al., 2017; Doğan and Karpuzcu, 2019). Pesticides have been used for a long time in pest control (Solmaz et al., 2010). Intensive spraying activities seriously affect freshwater ecosystems (Öztürk and Fakioglu, 2023). Pesticides accumulate in water and sediment, damaging the ecological structure and disrupting its normal functioning. It is seen that studies on aquatic organisms are mostly focused on organisms representing the top step of the food chain (Cessna, 2009). Phytoplanktonic organisms, which form the first link of the food chain in aquatic ecosystems, are among the first groups of organisms affected by pesticides used in agricultural activities reaching surface waters. Excessive accumulation of pesticides also leads to a decrease in the diversity and numbers of phytoplanktonic organisms and the fish and other organisms that feed on them. Determining the responses of phytoplanktonic organisms to pesticides is effective in revealing pesticide effects in aquatic ecosystems (Tunca et al., 2021).

Microalgae have the capacity to bioaccumulate pesticides and bio-transform some environmental pollutants (Guanzon et al., 1996). Studies on the effects of pesticides on freshwater algae have mostly used green algae such as *Chlorella*, *Scenedesmus* and *Chlamydomonas* (Tadros et al., 1994). *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae) is another green alga frequently used in toxicology studies (Zhang et al., 2011). In this study, the effect of malathion on *Scenedesmus* sp., a member of the Chlorophyta family dominant in Turkish fresh waters, was investigated.

Pesticide use is still the most preferred method of agricultural control of pests and diseases, despite having long-lasting devastating effects on the environment, non-target organisms and humans (Karahan et al. 2018). Pesticides can be transported over long distances by atmospheric precipitation, agricultural land, sewage in various centers, hazardous waste disposal waters, and even by air (Tankiewicz et al., 2010). Pesticides cause environmental problems by drifting to other places with factors such as wind and rain in the areas where they are used. Some of them are photochemically decomposed into toxic or non-toxic substances, some of them evaporate and cause permanent accumulation of toxic substances in the atmosphere. Some of them are washed away from the soil by rain, floods and snow water and end up in rivers, lakes and sea waters. The use of pesticides in agriculture pollutes air, soil and water over time. The impact of pollutants on communities varies depending on many factors such as pollutant concentration, duration and number of exposures (Relyea and Diecks, 2008). Malathion is widely used in agriculture and may have harmful effects on aquatic organisms even at trace levels (Dash and Osborne, 2023). Malathion is a broad-spectrum organophosphorus pesticide used to control insects in fields. Recent studies have shown that

malathion has a wide range of effects. These include hepatotoxicity (Josse et al., 2014; Mesnage et al., 2014), genetic damage and disruption of normal hormone activity (Taxvig et al., 2013).

Standardized test methods for toxicity to freshwater algae were regularly applied until the early 1970s. Studies to determine the effects of pesticides on algae started to increase after 2000s. However, most of these studies have focused on investigating the effects of herbicides on algae. The continuation of such studies plays an important role in revealing the effects of pesticide pollution on aquatic ecosystems, especially on algae. Recently, studies on the inhibitory effects of insecticides on algal cultures have increased (Öterler and Albay, 2016). Although there are studies on the effects of pesticides on various algal species in our country (Ağırman and Çetin, 2012; Öterler and Albay, 2016; Yılmaz and Taş, 2021) there are not many studies on the effects of malathion on phytoplankton. There are some important studies on this subject abroad (Ghadai et al., 2010; Ibrahim and Essa, 2010; Ibrahim et al., 2014). It is aimed that this deficiency will be overcome with this project.

Malathion is a pesticide frequently used after harvest for hazelnut sprout moth disinfestation in hazelnut orchards in the Black Sea Region (Demirbaş, 2010). The aim of this study is to determine the effect of malathion, on cultures of *Scenedesmus* sp, one of the green algae species isolated from rivers and grown under culture conditions. The growth of the species grown in cultures treated with 0.05 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L and 10 mg/L malathion was compared with the species grown in cultures without malathion. It was aimed to determine how and to what extent algal growth in cultures changes depending on the increase in malathion concentration and to contribute to scientific data that can be used in future planning studies with the data obtained.

2. Material and Method

2.1. Description of the Research Area and Sampling Stations

Water samples were taken for algal culture from Batlama, Büyük Güre and Aksu Streams located within the borders of Giresun province in the Eastern Black Sea Region. Büyük Güre Stream is 3 kilometers away from Giresun province within its borders. Batlama Stream arises from Bektaş Plateau in the south of the western slope of Çaldağ and empties into the sea in the west of the central district. Its length is 40 km. Aksu Stream originates from Karagöl on the border of Giresun, Ordu and Sivas and flows into the Black Sea, passing through the villages of Kızıldağ, Sarıyakup, Pınarlar and Güdül. Aksu Stream is approximately 100 m wide and 60 km long. Its depth varies according to the seasons, but it is around 3 m in average. For pure cultures can be obtained from water samples taken from Aksu Stream, the study continued on this stream.

2.2. Algological Features

2.2.1. Sampling and Diagnosis

Surface (0-20 cm) water samples were performed from the determined streams in spring using a one-litre water sampler for algae culture. For phytoplankton analysis, after the water samples were shaken well, sub-samples were prepared with 10 and 20 ml measuring tapes and a few drops of lugol (I-KI) and a drop of 40% formol were added to them and left to stand for 24-48 hours for the phytoplankton to settle to the bottom. After the waiting period, the clear upper part of the measuring tube was emptied by siphoning and the remaining part was shaken well and transferred to Utermohl counting tubes (Utermöhl, 1958). These temporary preparations were examined with the Leica invert microscope and the algae were identified.

For phytoplankton species identification, the identification keys of Huber-Pestalozzi et al., (1982, 1983); Hustedt (1985); Geitler, (1925); Kelly (2000); Komarek and Anagnostidis (2008), John et al., (2003) were used.

2.2.2. Cultural Conditions

In our study, the *Scenedesmus* sp. species, which is a cosmopolitan species commonly found in freshwater habitats and dominant in our country's waters, was used.

Preparation of BG 11 medium used in the study is as in Table 1 (Sukatar, 2002).

Table 1. Preparation of BG11 medium.

<u>Stock solution</u>	<u>g 1000/mL H₂O</u>	<u>Trace Elements</u>	<u>g 1000/mL H₂O</u>
NaNO ₃	15.0	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.0022
K ₂ HPO ₄	4.0	H ₃ BO ₃	0.286
MgSO ₄ .7H ₂ O	7.5	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.181
CaCl ₂ .2H ₂ O	3.6	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.002
C ₆ H ₈ O ₇	0.6	CuSO ₄ .5H ₂ O	0.00004
(NH ₄) ₅ [Fe(C ₆ H ₄ O ₇) ₂]	0.6	NaMoO ₄ . 5H ₂ O	0.0039
Na ₂ EDTA	0.1		
Na ₂ CO ₃	2.0		
Trace Elements			

Optimize the above compounds by adding them to 829 mL of pure water and optimizing the pH to 7.1 with 1M NaOH and HCl. As some algae require vitamin B12, 1µg is added to the final solution. If solid media is desired, add 15 g/L agar.

Water samples for algae culture were taken from streams in spring. Spraying with malathion for the control of hazelnut sprout moth starts after harvest (Demirbaş, 2010; Uzundumlu et al., 2017).

In the preservation of the cultures, in the climate cabinet is 60% humidity \pm 10 %, 23 °C temperature \pm 2 °C, 8000 lux light intensity \pm 500 lux, 18 μ wat $\text{cm}^{-1}\text{nm}^{-1}$ light brightness, PPF (Photosynthesis Photon Light Distribution) 53 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ and 12/12 night/day lighting setting (Sabater and Carrosa, 2001; Lockert et al., 2006; Hong et al., 2008). They were maintained during the day/night lighting period until the time of the experiment (Figure 1).

Pre-cultures in 250 mL flasks containing 100 mL medium were plated at 4000-5000 cells/mL under the specified acclimatization conditions (International Standard ISO 8692, 1989).

Cultures that reached the rapid growth phase (15-25 days) were homogenized by shaking in an automatic shaker for 10 minutes and were divided into subcultures as 100 ml cultures in 250 ml flasks. Approximately 5 days after the cultures entered the exponential growth phase, experiments were started by treating them with pesticides at determined concentrations (Burkiewicz et al., 2005).

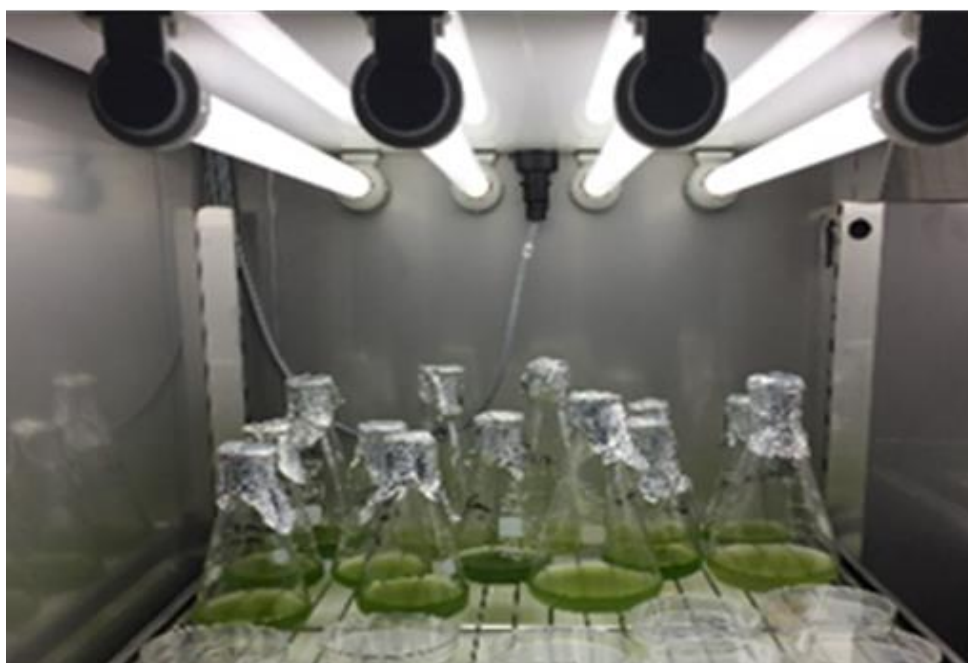


Figure 1. Algal samples grown in the culture cabinet.

2.2.3. Cell Count

Spectrophotometric methods are generally used to determine cell concentrations in microbiological studies, cell culture and similar applications. However, these methods are not very effective in determining whether cells are alive or dead.

Counting chambers are used to determine the number of cells in a given volume. Cell counts were made with a Sedgewick-Rafter counting chamber. The Sedgewick-Rafter counting chamber consists of 50 columns and 20 rows, a total of 1000 squares. The volume of each square is 1 μl . The

evaluation is performed by counting the randomly selected columns (LeGresley and McDermott, 2010).

The media for the continuity of cultures and experiments were prepared with 100 mL medium in 250 mL flasks for algal species as specified in the standards (ISO-8692, 1989). In the experiments, 5 different doses of malathion (0.05, 0.5, 1, 5 and 10 mg/L) determined according to similar studies were applied to algae cultured in 100 mL bottles (İbrahim et al., 2014; Öterler and Albay, 2016). The experiments were initiated by treating the cultures with pesticides at predetermined concentrations approximately 5 days after the cultures entered the exponential growth phase. The experiment was carried out in 2 different stages.

In the first stage, cell counts of malathion-treated samples were performed for 5 days at 0, 24, 48, 72 and 96 hours using a Sedgewick-Rafter counting chamber.

In the second stage, spectrophotometric growth rates of malathion-applied samples and absorbance values at 500, 665 and 750 nm wavelengths were measured and chlorophyll-*a* calculations were made (Nusch, 1980).

$$\text{Chl-}a \text{ (}\mu\text{g l}^{-1}\text{)} = 29.6 \times (\text{BA}_{665} - \text{BA}_{750}) - (\text{AA}_{665} - \text{AA}_{750}) \times v/V \times L \quad (1)$$

BA: Spectrophotometer Value Before Acid,
 AA: Spectrophotometer Value After Acid,
 v : Volume of ethanol (ml)
 V : Volume of sample (L)
 L : Diameter of tub (1 cm)

In addition pH of the control group and the cultures after dosing were made during the study (Figures 3).

2.2.4. Pesticide Analysis

Scenedesmus sp. culture, which was pre-cultured in large volumes and whose development was regularly monitored, was divided into 100 ml in sterile conditions in 250 ml flasks between the 15th and 21st days when they reached a sufficient number of cells and entered the rapid growth phase. 20 ml of culture sample was taken from each experimental set under sterile conditions at 0th hour. To find the spectral growth rates, absorbance values at 500, 665 and 750 nm were measured, followed by pH measurement and cell counting. Then, 10 ml of the culture was filtered with a filtration set through Whatmann GF/C filter paper with a diameter of 4.7 mm. The filtered filter paper was taken to the deep freezer for chlorophyll_a analysis and chlorophyll analysis was performed the next day. The experiments were completed in accordance with ISO 8692 standards by applying 5 different

pesticide concentrations: 0 hour, 12 hour, 24 hour, 48 hour, 72 hour and 96 hour (ISO-8692, 1989). The same procedures were repeated at the 12th hour, 24th hour, 48th hour, 72nd hour and 96th hour of the experiments.

3. Results and Discussion

In order to determine the effect of malathion on the growth of *Scenedesmus* sp., a green algae isolated from rivers, under culture conditions, cultures were treated with 0.05 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L and 10 mg/L malathion. The growth of algae grown in cultures was compared with those grown in non-malathion culture. With this research, it was aimed to determine the change of algae growth in cultures depending on the increase in malathion concentration.

In our study, an increase was observed in the number of organisms in the control group at the 96th hour according to the organism number-dose graph. At the end of the 96th hour, the number of organisms was determined as 3.025×10^6 cells/mL. It was observed that the increase in the number of organisms continued when a dose of 0.05 mg/L was applied compared to the control group. It was determined that this dose amount did not adversely affect algae growth. Likewise, it was determined that the highest dose of 10 mg/L reduced algae growth to the lowest number of organisms in 48 hours, but increased again after this period (Figure 2). Ibrahim et al. (2014) reported that at low malathion concentrations (0.02 -20 ppm) the total cell number of *A. oryzae* and *N. muscorum* cultures increased by 41% and 75%, respectively, within 24 days. At the same time, it was determined that different malathion concentrations reduced the growth of *S. platensis* culture, compared to the control group, the total cell number decreased by 19%. In another study with malathion, it was determined that malathion had an inhibitory effect on the development of *Chlorogloea fritschii*, a blue-green algae, and that growth was suppressed permanently at a dose of 200 mg/L (Lal and Lal, 1988). Yeh and Chen (2006) investigated the effects of atrazine, parathion, dichlorvos, malathion, fenthion, 2-methyl-4chlorophenoxyacetic acid and pentachlorophenol on the growth of *Pseudokirchneriella subcapitata* and revealed that these pesticides affect the growth of non-target organisms. In addition, some studies have shown that low concentrations promote algal growth in terms of cell number, while high concentrations reduce algal growth (Ghadai et al., 2010; Ibrahim and Essa, 2010). In our study, it was observed that low concentrations stimulated algal growth. In a study aiming to characterize the genetic and enzymatic components responsible for the use of malathion and other organophosphorus pesticides, they stated that the number of cells may increase due to the fact that the algae species used biodegrade malathion and use it as a phosphorus source (Ibrahim et al., 2014). This situation is in parallel with our study.

As a result of the measurements, the lowest pH value at the beginning of the experiment (0. time) was 6.4 in the 5 mg/L and 10 mg/L dose groups at the 96th hour, and the highest pH value at the 0th hour for the 1 mg/L dose, and at the 24th hour for the 10 mg/L dose. It measured 6.9. It was determined that the pH values did not fluctuate much between the days, and decreased in general at the end of the 96th hour (Figure 3).

As a result of the measurements, the highest chlorophyll-*a* was measured as 1.48 µg/L at the 0th hour and the lowest chlorophyll-*a* was measured as 0.35 µg/L at the 96th hour in the control group. During the study, the highest chlorophyll-*a* was 2.27 µg/L at the 48th hour at a dose of 0.05 mg/L, and the lowest chlorophyll-*a* was determined as 0.5 mg/L and 0.11 µg/L at 10 mg/L dose at the 24th hour (Figure 4). Growth, photosynthesis, chlorophyll values and other parameters reflect the toxic effects of pollutants on microalgae (Cid et al., 2012). Pigments are used as one of the biomarkers of exposure to pesticides in plants and generally in algae (Couderchet and Vernet, 2003). The most important photosynthetic pigments found in green algae are chlorophylls and carotenoids. Chlorophyll measurement is one of the most widely used parameters to evaluate the effects of pesticides on algae growth. As a result of our studies, it was determined that chlorophyll-*a* values increased during the first 48 hours at a dose of 0.05 mg/L in *Scenedesmus* cultures containing malathion and then decreased. As the exposure time to pesticides in algae increased, higher doses were found to reduce photosynthetic capacity.

Although cell numbers did not change much throughout all measurements, chlorophyll-*a* generally increased (except for the control group and the 5 mg/L dose). When algal cells and pesticide concentrations are at different levels, their functions have different dominance. Therefore, different effects and functions are exhibited. Similarly, it has been determined that many pesticides have no effect on growth in cyanobacteria, or even have a growth-accelerating effect, but can affect various physiological processes such as nitrogen activity, photosynthesis, carbon fixation, and assimilate nitrate reduction and ammonia assimilation enzymes in cyanobacteria.

For the survival of algal species, they must maintain a high rate of photosynthesis when exposed to pesticides (Eullaffroy and Vernet, 2003). Mayer and Jensen (1995) reported examples of triazine-induced increase in algal chlorophyll content in the *Selenastrum capricornutum* species. This can be interpreted as a tolerance mechanism (Francois and Robinson, 1990). This process may result from a homeostatic mechanism triggered by exposure to herbicides (Yılmaz and Taş, 2021).

Öterler and Albay (2016), as a result of their study on algae and pesticides, reported that Parathion-Ethyl was the pesticide that most affected the growth of this organism in low pesticide applications in *Scenedesmus quadricauda*. They reported that other pesticides, including malathion, decreased the amount of algae continuously for the first 72 hours and increased slightly between 72nd and 96th hours, probably due to the absorption of the pesticides in the culture by the algae in the

environment. In our study, it is thought that malathion may have been removed from the environment over time due to its absorption by algae.

In addition to all these, abiotic factors (temperature, light, etc.) also affect the toxicity of pesticides (Polat and Çetin, 2020). The rate of degradation of malathion varies depending on micro-environmental conditions such as humidity, pH, organic matter, temperature, salinity. Moreover, degradation of malathion under acidic conditions and oxidation with molecular oxygen is very slow (Kumar et al., 2019). In our study, pH increased by 24 hours in the culture containing 10mg/L dose and then acidity increased again (Figure 3). This decrease in pH also slowed down the degradation of malathion, so the cell number and amount of chlorophyll-*a* increased over time at the same dose (10mg/L).

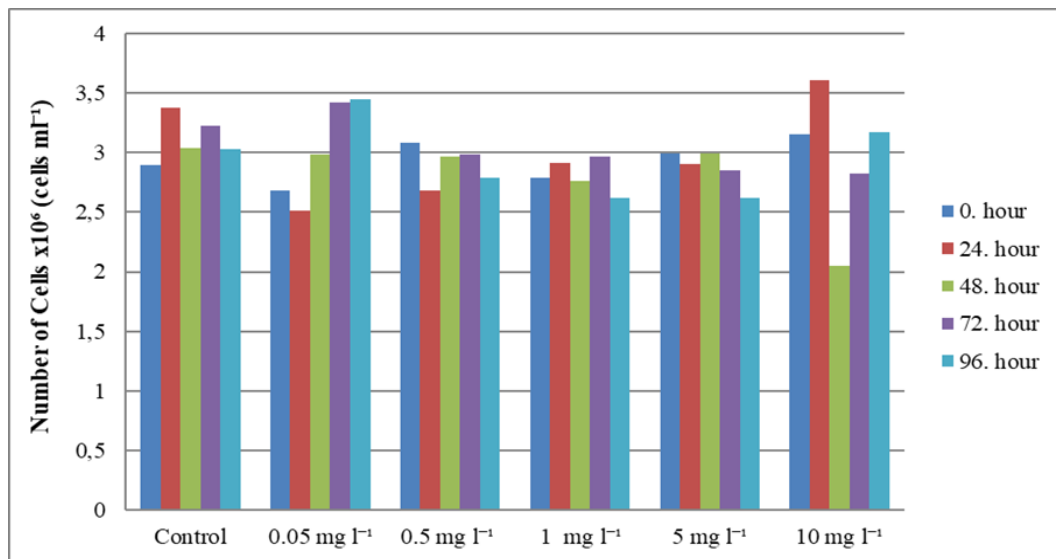


Figure 2. Time-dependent variation of the data obtained as a result of counting in the control group and different malathion doses.

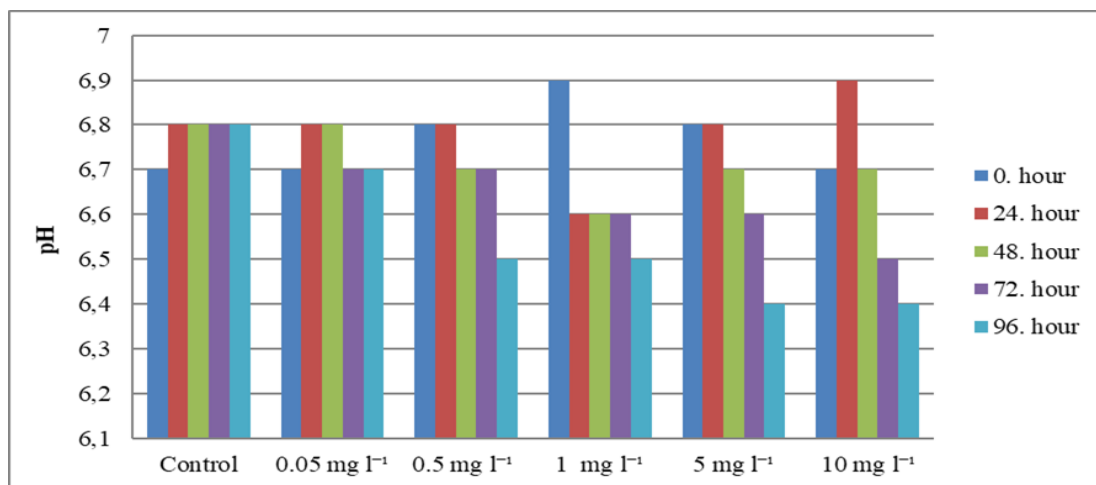


Figure 3. pH change in control group and different doses of malathion.

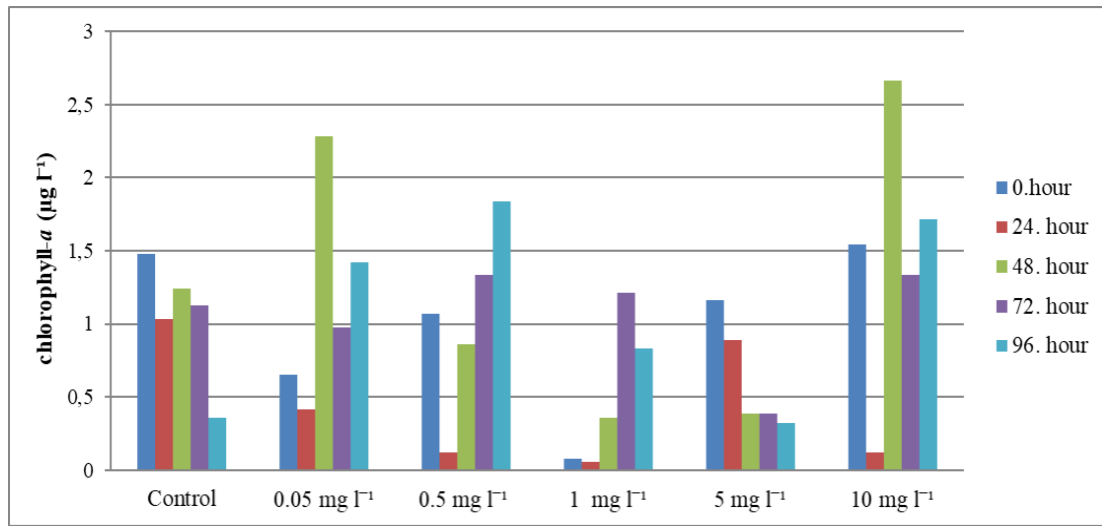


Figure 4. Change of chlorophyll-*a* in control group and different doses of malathion

4. Conclusion

As a result of the study, it was determined that the doses used in the study affected the growth of algae negatively, but there was no expected decrease in the number of organisms as a result of the counting made in the cultures. However, considering the whole study, it was determined that the low dose amount applied did not affect the algal growth too much.

The amount of pesticides used in Turkey is below the world average, but due to intensive hazelnut cultivation in the Black Sea Region, pesticide use is higher than in other regions. Although pesticides at low concentration levels do not have a significant impact on the aquatic environment, their long-term accumulation will cause pollution of the aquatic environment and adversely affect aquatic life. Studies and this research also support this situation (Ağırman ve Çetin, 2012; Yılmaz ve Taş, 2021; Koçyiğit ve Sinanoğlu, 2019).

The wide range of uses of malathion, with depending on different application periods in agriculture, causes it to be persistent in the environment and to be detected continuously (Deknock et al., 2019). Pesticide residues, even at very low levels, accumulate in living organisms and seriously affect human and animal health as well as the environment. Today, it is aimed to use pesticides effectively and without any problems. This will be possible by establishing a good control mechanism starting from the licensing stage and raising awareness of all institutions and individuals related to pesticides (Altıkat et al., 2009). Due to their effects on the environment and human health, new projects should be developed on the use of pesticides and water resources should be protected against pesticide pollution. The results of this study will be taken into consideration by the relevant local governments and organizations and will be useful in taking the necessary steps to raise public awareness.

Acknowledgements

The authors would like to thank Giresun University Scientific Research Projects (BAP) unit for their contribution to this research (Project No: FEN-BAP-A-230218-19).

Contribution Rate Statement Summary of Researchers

The authors declare that they have contributed equally to the article

Conflict of Interest

The Authors declare that there is no conflict of interest.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Ağırman, N. and Çetin, A. K. (2012). Investigation of the effects of some pesticides on the development of *Chlorella vulgaris*. 21st National Biology Congress, (ss. 924). Ege University, İzmir, Turkey.
- Altıkat, A., Turan, T., Torun, F. E., Bingül, Z. (2009). Pesticide use in Turkey and its effects on the environment. *Journal of Atatürk University Faculty of Agriculture*, 40(2), 87-92.
- Cessna, A. J. (2009). Pesticides in the environment: Real or Imagined, Agriculture and Agri-food Canada, Research Centre, Lethbridge, AB.
- Chen, Y., Wen, X., Wang, B., Nie, P. 2017. "Agricultural pollution and regulation: How to subsidize agriculture?". *Journal of cleaner production*, 164, 258-264.
- Cid, Á., Prado, R., Rioboo, C., Suarez-Bregua, P., Herrero, C. (2012). Use of Microalgae as Biological Indicators of Pollution: Looking for New Relevant Cytotoxicity Endpoints. *In: Microalgae: Biotechnology, Microbiology and Energy*. Ed.: Johnsen, M. N, Nova Science Publishers, New York, pp: 311-323.
- Couderchet, M., Vernet, G. (2003). Pigments as biomarkers of exposure to the vineyard herbicide flazasulfuron in freshwater algae. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(3): 271-277. [doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00064-7)
- Dash, D. M. and Osborne, W. J. (2023). A systematic review on the implementation of advanced and evolutionary biotechnological tools for efficient bioremediation of organophosphorus pesticides, *Chemosphere*. 313, 137506.
- Deknock, A., Troyer, N. D., Houbraken, M., Dominguez-Granda, L., Nolivos, I., Echelpoel, W. V., Forio, M. A. E., Spanoghe, P., Goethals, P. (2019). Distribution of agricultural pesticides in the freshwater environment of the Guayas river basin (Ecuador). *Science of the Total Environment*, 646, 996-1008. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.185
- Demirbaş, A. R. (2010). Fındık Tarımı. T.C. Samsun Valiliği İl Tarım Müdürlüğü. Samsun.
- Doğan, F. N. and Karpuzcu, M. E. (2019). Türkiye’de tarım kaynaklı pestisit kirliliğinin durumu ve alternatif kontrol tedbirlerinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(6), 734-747.

- Eullaffroy, P. and Vernet, G. (2003). The F684/F735 chlorophyll fluorescence ratio: a potential tool for rapid detection and determination of herbicide phytotoxicity in algae. *Water Res.* 37, 1983–1990.
- Francois, D. L. and Robinson, G. G. C. (1990). Indices of triazine toxicity in *Chlamydomonas geitleri* Ettl. *Aquatic Toxicology*, 16(3), 205-227.
- Geitler, L. (1925). Cyanophyceae. *Die Süsswasser Flora Deutschland. Osterreichs und der Schweiz*, 1-450.
- Ghadai, A. K., Kumar, S., Acharya, D. K. (2010). Bio-Molecular assay of Cyanobacteria on response to diazinon an Organophosphorus insecticide. *International Journal of Chemical Research*, vol. 2, no 1, pp. 20-24.
- Gour, R. S., Kant, A., Chauhan, R. S. (2014). Screening of micro algae for Growth and lipid accumulation properties. *J Algal Biomass Util*, 5, 38-46.
- Guanzon, N. G., Fukuda, M., Nakahara, H. (1996). Accumulation of agricultural pesticides by three freshwater microalgae. *Fisheries Science*, 62(5): 690-697. doi.org/10.2331/fishsci.62.690
- Hong, Y., Hu, H. Y., Li, F. M. (2008). Growth and physiological responses of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum* to allelochemical ethyl 2-methyl acetoacetate (EMA) under different initial algal densities. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 90: 203-212. doi.org/10.1016/j.pestbp.2007.11.009
- Huber-Pestalozzi, G. (1969). Das phytoplankton des süßwassers systematik und biologie, 4. Teil, Euglenophyceen. Stuttgart, Germany.: E. Schweizerbarth'sche Verlagsbuchhandlung.
- Huber-Pestalozzi, G. (1982). Das phytoplankton des süßwassers systematik und biologie, 8. Teil, 1. Halffe Conjugatophyceae Zygnematales und Desmidiaceae (excl. Zygnemataceae). Stuttgart, Germany: E. Schweizerbarth'sche Verlagsbuchhandlung.
- Hustedt, F. (1985). The Pennet Diatoms. Koenigstein, Germany, Koeltz Scientific Books, 905 pp.
- Ibrahim, W. M., Karam, M. A., El-Shahat, R., Adway, A. A. (2014). Biodegradation and utilization of Organophosphorus pesticide Malathion by Cyanobacteria. *Biomed Research International*, Vol 2014. doi.org/10.1155/2014/392682
- Ibrahim, W. M., Essa, A. M. (2010). Tolerance, biodegradation and utilization of malathion, an organophosphorous pesticide, by some cyanobacterial isolates. *Egypt J Bot*, 27, 225-240.
- ISO-8692: (1989). Water quality- Freshwater algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*. 95-99. (2004-09-22) www.iso.org.
- John, D. M., Whitton, B. A. and Brook, A. J. (2003). The freshwater algal flora of the British isles: An identification guide to freshwater and terrestrial algae. The Natural History Museum and The British Phycological Society. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Josse, R., Sharanek, A., Savary, C. C., Guillouzo, A. (2014). Impact of isomalathion on malathion cytotoxicity and genotoxicity in human HepaRG cells. *Chemico-Biological Interactions*, vol. 209. pp. 68-76. doi.org/10.1016/j.cbi.2013.12.002
- Karahan, A., Kutlu, M. A., Gül, A., Karaca, İ. (2018). The Effect of Pesticides on Honey Bees. 6th International Muğla Beekeeping and Pine Honey Congress; Muğla Türkiye.
- Kelly, P. M. (2000). 'Towards a Sustainable Response to Climate Change', in Huxham, M. and Sumner, D. (eds.), *Science and Environmental Decision-Making*, Pearson Education, Harlow, pp. 118–141.
- Koçyiğit, H., Sinanoğlu, F. (2019). Yüzeysel sularda pestisit kalıntısının araştırılması çalışma örneği; Alanya Alara Çayı. *Doğ Afet Çev Derg.*, 5(2): 224-236, DOI: 10.21324/dacd.488278
- Komárek, J. and Anagnostidis, K. (2008). Cyanoprokaryota, 2. Teil/Part 2: Oscillatoriales, Süßwasser Flora von Mitteleuropa (Freshwater Flora of Central Europe). Jena, Germany: GustavFischerVerlag.
- Kumar, S. S., Ghosh, P., Malyan, S. K., Sharma, J., Kumar, V. (2019). A comprehensive review on enzymatic degradation of the organophosphate pesticide malathion in the environment. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 37(4), 288-329.
- Lal, R. and Lal, S. (1988). *Pesticides and Nitrogen Cycle*, Vol 3. CRC, Boca Raton, FL, USA.
- LeGresley, M., McDermott, G. (2010). Counting chamber methods for quantitative phytoplankton analysis- haemocytometer, Palmer-Maloney cell and Sedgewick-Rafter cell. UNESCO (IOC manuals and guides), 25-30.
- Lockert, C. K., Hoagland, K. D., Siegfried, B. D. (2006). Comparative sensitivity of Freshwater Algae to Atrazine. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 76:73-79. doi.org/10.1007/s00128-005-0891-9
- Mayer, P., and Jensen, J. F. (1995). Factors affecting results of algal toxicity tests. Institute for environmental science and technology, Technical University of Denmark, Lyngby.
- Mesnage, R., Defarge, N., Vendomois, J. S., Seralini, G. E. (2014). Major pesticides are more toxic to human cells than their declared active principles. *BioMed research international*, vol. 2014, 8 p. doi.org/10.1155/2014/179691

- Nusch, E. (1980). Comparison of different methods for Chlorophyll-*a* and phaeopigments determination. *Archiv für Hydrobiologie*, 4: 14-36.
- Öztürk, B., Fakioğlu, Ö. (2023). Investigation of the Effect of Chlorpyrifos-Ethyl and Pendimethalin on *Desmodemus communis* (E. Hegewald) E. Hegewald. *The Trout Journal of Atatürk University*, 1(1), 32-37.
- Öterler, B., Albay, M. (2016). The effect of 5 organophosphate pesticides on the growth of *Chlorella vulgaris* Beyerinck [Beijerinck] 1890. *Int. J. Res. Stud. Biosci*, 4, 26-33.
- Polat, B. and Çetin, H. (2020). Pestisit kullanımının bal arısı sağlığına ve ürünlerine etkisi.
- Relyea, R. A., Diecks, N. (2008). An unforeseen chain of events: lethal effects of pesticides on frogs at sublethal concentrations. *Ecological Applications*, 18(7), 1728-1742. doi.org/10.1890/08-0454.1
- Sabater, C., Carrasco, J. M. (2001). Effects of pyridaphenthion on growth of five freshwater species of phytoplankton. A laboratory study. *Chemosphere*, 44 (8): 1775-1781. [doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00575-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00575-0)
- Solmaz, S. K., Azak, H., Üstün, G. E., Morsünbül, T. (2010). Pestisit gideriminde fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 15(1):179-194.
- Storck, V, Karpouzas, D. G, Martin-Laurent, F. (2017). “Towards a better pesticide policy for the European Union”. *Science of Total Environment*, 575, 1027-1033.
- Sukatar, A. (2002). Alg Kültür Yöntemleri. Ege Üni. Fen Fak. Kitapları Serisi No:184, syf: 101-104.
- Tadros, M. G., Philips, J., Patel, H., Pandiripally, V. (1994). “Differential response of green algal species to solvents”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology; (United States)*, 52: 332-337. doi.org/10.1007/bf00197817
- Tankiewicz, M., Fenik, J., Biziuk, M. (2010). Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. *TrAC Trend Anal Chem.* 29(9): 1050- 1063. [doi: 10.1016/j.trac.2010.05.008](https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.008)
- Taxvig, C., Hadrup, N., Boberg, J., Axelstad, M., Bossi, R., Bonefeld-Jørgensen, E. C., Vinggaard, A. M. (2013). In vitro-in vivo correlations for endocrine activity of a mixture of currently used pesticides. *Toxicology and applied pharmacology*, 272(3), 757-766. doi.org/10.1016/j.taap.2013.07.028
- Tunca, H., Hödük, K., Köçkar, F., Doğru, A., Sevindik, T. O. (2021). Effects of two synthetic pyrethroids on *Arthrospira platensis* Gomont growth and antioxidant parameters. *Acta Botanica Croatica*, 80(2), 117-124. doi.org/10.37427/botcro-2021-011
- Utermöhl, H. (1958). Zur Vervollkommung der quantitativen phytoplankton methodik. *Mitt Int Ver. Limnol.* 9: 38.
- Uzundumlu, A. S., Kılıç, B., Tozlu, G. (2017). Fındık üretiminde kimyasal ilaç kullanımını etkileyen faktörlerin analizi: Giresun İli Örneği. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(1), 1-9.
- Yeh, H. J., Chen, C. Y. (2006). Toxicity assessment of pesticides to *P. subcapitata* under air-tight test environment. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 6-12. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.009
- Yılmaz, Ö., Taş, B. (2021). Feasibility and assessment of the phytoremediation potential of green microalga and duckweed for zeta-cypermethrin removal. *Desalination and Water Treatment*, 209, 131-143.
- Zhang, S., Qiu, C. B., Zhou, Y. Jin, Z. P., Yang, H. (2011). Bioaccumulation and degradation of pesticide fluroxypyr are associated with toxic tolerance in green algae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Ecotoxicology*, 20: 337–347. doi.org/10.1007/s10646-010-0583-z

Molecular Docking and Reactive Sites Identification (Homo–Lumo, Mep) of Allisin and Diallyl Disulfide: Potential Anticancer Inhibitor

Sevtap ÇAĞLAR YAVUZ^{1*} 

Abstract

Natural products have historically made a significant contribution to pharmacotherapy, especially for cancer diseases. Garlic contains a variety of bioactive molecules with anticancer effects, including allisin and diallyl disulfide. In this study, optimization computations were performed in the Gaussian 09 W utilizing the DFT with functional B3LYP method/6-31++G(d,p) basis set for allisin and diallyl disulfide. Drug-likeness and ADME-Tox properties were examined. Molecular docking was achieved to research the biological knowledge of allisin and diallyl disulfide. The protein preferred in these computations is the crystal structure of the 5XGN, EGFR mutants T790M/C797S complex. The binding energies for the allisin and diallyl disulfide molecules-EGFR mutants T790M/C797S complex were computed as -8.3 kcal/mol and -8.2 kcal/mol respectively. Meaningful results were achieved for these two compounds.

Keywords: Allisin; Diallyl disulfide; DFT; HOMO-LUMO; Molecular docking; Garlic.

Allisin ve Diallyl Disülfidin Moleküler Yerleştirme ve Reaktif Bölgelerinin Tanımlanması (Homo–Lumo, Mep): Potansiyel Antikanser İnhibitörü

Öz

Doğal ürünler tarihsel olarak, özellikle kanser hastalıkları için farmakoterapiye önemli bir katkı sağlamıştır. Sarımsak, allisin ve diallil disülfid dahil olmak üzere antikanser etkileri olan çeşitli biyoaktif moleküller içerir. Bu çalışmada, allisin ve diallil disülfid için fonksiyonel B3LYP yöntemi/6-31++G(d,p) temel seti ile DFT kullanılarak Gaussian 09 W'da optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. İlaça benzerlik ve absorpsiyon, dağılım, metabolizma, atılım ve toksisite (ADMET) özellikleri incelendi. Allisin ve diallil disülfidin biyolojik bilgisini araştırmak için moleküler yerleştirme gerçekleştirildi. Bu hesaplamalarda tercih edilen protein, 5XGN, EGFR mutantları T790M/C797S kompleksinin kristal yapısıdır. Allisin ve diallil disülfid molekülleri-EGFR mutantları T790M/C797S kompleksi için bağlanma enerjileri sırasıyla -8.3 kcal/mol ve -8.2 kcal/mol olarak hesaplandı. Bu iki bileşik için anlamlı sonuçlar elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Allisin; Diallyl disülfid; DFT; HOMO-LUMO; Moleküler yerleştirme; Sarımsak.

¹Erzincan Binali Yıldırım University, Department of Medical Services and Technicians, Erzincan, Turkey, sevtap.yavuz@erzincan.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-6497-2907>

1. Introduction

Cancer is clearly one of the most extensive worrisome diseases and one of the leading reasons for human death despite advancing technology and treatment methods (Chakraborty and Rahman, 2012; Bray et al., 2018). Detailed analysis of the pathways and mechanisms for the spread of cancer and the identification of several antitumor agents has led to significant advances in the protection and treatment of cancer (Zhao et al., 2021; Liu et al., 2021). Chemotherapy and irradiation are the gold standard approaches in cancer treatment worldwide, despite their toxicities (Miller et al., 2016; Pulte et al., 2010). The changes leading to cancer development are also controlled by many mediators, including protein tyrosine kinases and receptors (Kasmi et al., 2022and). Epidermal growth factor receptor (EGFR) is one of them, and is a tyrosine kinase receptor. It is overexpressed by different types of cancer, including lung, colon, pancreas, breast, and ovary (Mitsudomi and Yatabe, 2010). Tyrosine kinase inhibitors have become the mainstay in the treatment in non- small cell lung cancer (NSCLC). Drugs such as Erlotinib (EGFR and HER2 tyrosine kinase inhibitors), Gefitinib, Crizotinib, Ceritinib have become attractive drugs for the treatment of NSCLC patients (Zhang et al., 2012).

On the other hand, the use of natural products from plants and their derivatives has produced remarkable clues for cancer treatment (Rayan et al., 2017; Choudhari et al., 2020). Up to 60% of the current anti-cancer drugs currently on the market and extensively adopted in clinical use are natural product derivatives (Abdalla et al., 2022). Classic examples of chemotherapeutic agents used in cancer treatment are the vinca alkaloids (Martino et al., 2018), etoposide (Baldwin and Osheroff, 2005), teniposide (Giaccone et al., 1988), irinotecan (Bailly, 2019), and taxanes (Huizing et al., 1995). Such medicaments are extremely efficient against various types of cancer; however, side effects (eg, hair loss, immunosuppression, and hematological toxicity) and high costs lead to the search for alternative treatments derived from natural products (Dehelean et al. 2021). It is also very important that cancer cells mutate and become resistant to these drugs (Housman et al., 2014). Therefore, in recent years, phytochemicals have been recognized as appropriate nominees for anti-cancer medicine improvement owing to their multiple effects on several targets with distinct mechanisms of action (Iqbal et al., 2017). A wide diversity of natural products such as flavonoids, polyesters, terpenoids, polyphenols, alkaloids, and other secondary metabolites have shown promising anticancer properties (Mohammed et al., 2023). Plant-based natural products cause fewer undesirable side effects due to their similarity to chemical components found in the human diet, which have significant tolerance-inducing abilities (Wangchuk, 2023).

Garlic contains a diversity of bioactive compounds, including organosulfur compounds (Rouf et al., 2020), saponins (Diretto et al., 2017), flavonoids/isoflavonoids (Rekowska and Skupień, 2009),

terpenes (Kuate, 2017), and phenolic compounds (Tavares et al., 2021). Garlic (*Allium sativum* L.) is eaten as a nutrition globally and has been used as a conventional drug for centuries. It has numerous intriguing biological activities, containing antithrombotic, anticarcinogenic, antihypertensive, antiviral, antiparasitic, anti-inflammatory, antioxidant, antifungal, and antibacterial (El-Saber Batiha et al., 2020). Garlic extracts and garlic-derived compounds are receiving increasing attention due to their biological activities against different types of diseases. Some of the biologically effective compositions isolated from garlic (Martins et al., 2016; Bazaraliyeva et al., 2022) are given in Figure 1. Fresh garlic contains 0.4% alliin, allicin and essential oil, and 0.2-0.5% garlic oil. 94% of garlic oil forms from sulfur compounds (4.7-8.0% Diallyl Sulfide, 21.9-40.0% Diallyl Disulfide, 39.0-41.5% Diallyl Trisulfide) (Akan, 2014). These compositions have been noticed to have more than one pharmacological activity dedicated in Table 1.

Table 1. Bioactive properties of a few compounds isolated from *Allium sativum* L.

Compound	Activities
Ajoene	Antiprotozoal, Anticancer, Antiobesity
Allicin	Antibacterial, Antiviral, Antiprotozoal, Anticancer, Antioxidant, Antiinflammatory, Antidiabetic
Diallyl Sulfide	Antioxidant, Antiinflammatory, Anticancer
Diallyl Disulfide	Anticancer, Antifungal, Antioxidant
Diallyl Trisulfide	Antioxidant, Antifungal, Antiprotozoal, Antiviral

It has been reported that the organosulfur compounds of garlic effectively reduce serum cholesterol and triglycerides, inhibit the peroxidation of lipids, prevent cardiovascular diseases including atherosclerosis, and also play a role in tumor shrinkage (Talib, 2017). In addition, diallyl disulfide is an important organosulfur compound found in garlic. Recently, a few experimental works have shown that diallyl disulfide exhibits anti-tumor activity against many tumor cells, containing gynecological cancers, lung cancer, skin cancer, hematological cancers, and prostate (Mitra et al., 2022).

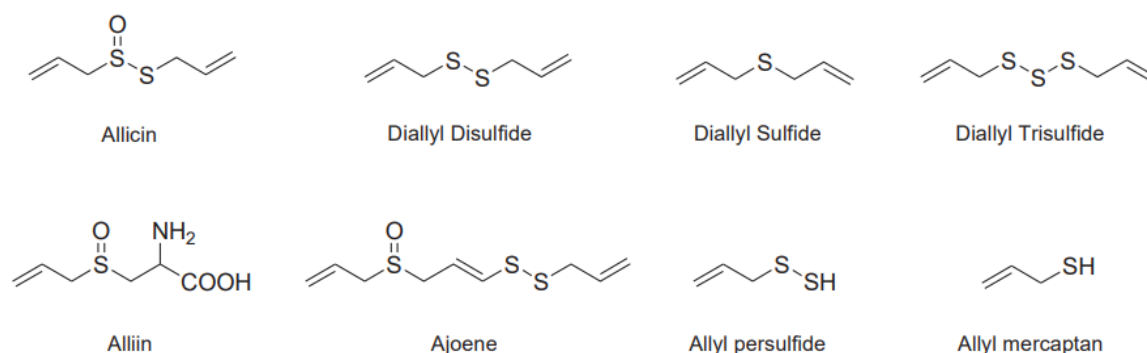


Figure 1. Structural formulas of some compounds isolated from *Allium sativum* L.

This study goals to investigate the present knowledge regarding the cancer prevention potency of allicin and diallyl disulfide compounds, as well as to sum up their mechanism of effect. Thus, it offers a computational approach to appraise the structural and biological properties of allicin and diallyl disulfide with their diverse states of function against the illnesses defined upstairs.

First, compounds were considered as optimal structures, and data were calculated on the basis set 6-31++G(d,p) using the Density Functional Theory (DFT) Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) method. HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energies were computed for the two compounds in different environments. The chemical behavior of the compounds was analyzed through electronic parameters derived from DFT. In addition, a docking study was made to examine the binding conformation of the molecules at the 5XGN active site, and in silico ADME-Tox profile studies were accomplished.

2. Materials and Methods

2.1. Computational Methods

Quantum chemical computations supported by DFT were carried out using Gaussian 09 W program package (Frisch et al., 2009) at B3LYP/6-31++G(d,p) basis set. The obtained results were visualized by the Spartan '10 package program (Wavefunction Inc., Irvine, CA). Some druggability, pharmacokinetics, and toxicity analyses were estimated owing to online web tools. The used web servers were ADMETlab (Guéniche et al., 2021), admetSAR (Desale et al., 2021), SwissADME (Daina et al., 2017), Pro Tox-II (Banerjee and Ulker, 2022), SwissTargetPrediction (Gfeller et al., 2014). The docking analyzes were accomplished using UCSF Chimera software with its AutoDock Vina tool (Butt et al., 2020). The 5XGN coded structure, which contains the three-dimensional structure coordinates of the EGFR kinase taken from the protein data bank (PDB), was used only with the Autodock Vina Program. By finding the appropriate binding coordinates of the protein, the results of the 5XGN structure with the smallest RMSD value and lowest binding energy were given. PubChem (Wang et al., 2009) was used for the 3D SDF formats of allicin and diallyl disulfide.

3. Findings and Discussion

3.1. Computational Structural Analysis

HOMO and LUMO, named as frontier molecular orbitals (FMOs), play a crucial role to predict the reactivity and stability of compounds (Yavuz, 2023). Since HOMO symbolizes the ability to

donate an electron and LUMO symbolizes the ability to accept an electron, the HOMO-LUMO energy difference elucidates the ultimate charge transference interaction within the molecule (Mary et al., 2015). The FMOs of the molecules of allicin and diallyl disulfide were computed by using DFT/B3LYP method with 6-31++G(d,p) basis set in the water, gaseous ambient, and methanol. The allicin and diallyl disulfide had the highest energy range (5.21504 eV and 5.33123 eV) for water media, respectively owing to the HOMO-LUMO areas and ΔE energy gaps shown in Table 2. Particularly, ΔE energy differences in liquid ambient were larger than in gaseous ambient. The great energy range value demonstrates that high energy was required to transfer the molecule from the stable case to the stimulated case. In gas and methanol ambience, ΔE values were determined to be 5.06837 eV and 5.21041 eV for allicin, respectively, and 5.29912 eV and 5.30810 eV for diallyl disulfide, respectively. FMOs plot, energies of HOMO-LUMO, energy gap (ΔE) for allicin and diallyl disulfide in the gas media were shown in Figure 2.

Table 2. Molecular Orbital Energy (HOMO and LUMO) of allicin and diallyl disulfide in different ambient.

Ambient	<i>Allicin</i>				<i>Diallyl disulfide</i>			
	$E_{HOMO(a.u.)}$	$E_{LUMO(a.u.)}$	$\Delta E_{(a.u.)}$	$\Delta E_{(eV)}$	$E_{HOMO(a.u.)}$	$E_{LUMO(a.u.)}$	$\Delta E_{(a.u.)}$	$\Delta E_{(eV)}$
gas	-0.25053	-0.06427	0.18626	5.06837	-0.24256	-0.04782	0.19474	5.29912
water	-0.25753	-0.06588	0.19165	5.21504	-0.24769	-0.05177	0.19592	5.33123
methanol	-0.25730	-0.06582	0.19148	5.21041	-0.24678	-0.05171	0.19507	5.30810

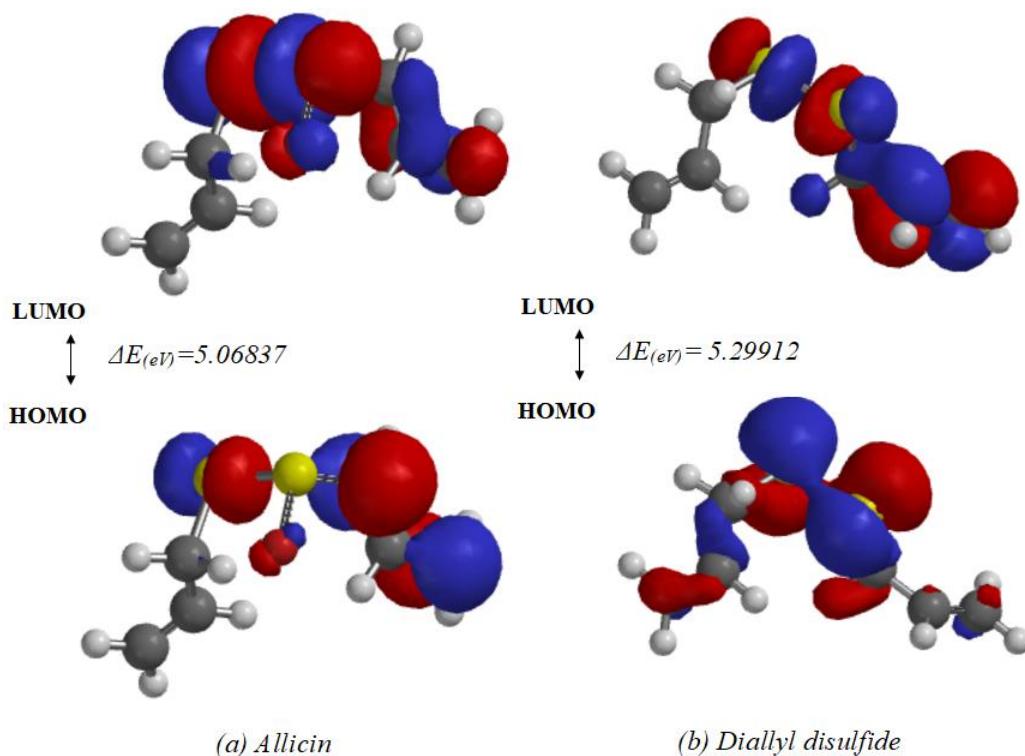


Figure 2. FMOs plot, energies of HOMO-LUMO, energy gap (ΔE) for allicin and diallyl disulfide in the gas media.

Molecular electrostatic potential (MEP) analysis is considered an efficient tool for deciding and evaluating the reactivity and chemical properties of molecular systems (Suresh et al., 2022). MEP is a precious notion in molecular modeling computations as it may offer well accurate information on the active sites of several chemical structures (Bulat et al., 2010). Also, it is crucial in evaluating the chemical addition nature through which a chemical structure is most possible to go through; either electrophilic or nucleophilic addition (Bayoumy et al., 2020). MEP is symbolized by dissimilar colors; red, blue, and green illustrate the areas of negative, positive, and zero electrostatic potential, respectively. The positive regions are related to nucleophilic reactivity and the negative regions to electrophilic reactivity. As seen in Figure 3, since the MEP map is analyzed it can be seen that negative regions are located on S atoms in the chain, these areas have excellent electrophilic attack effect. The positive areas appear to be deployed on the unsaturated carbon chains. These areas are suitable for nucleophilic attacks.

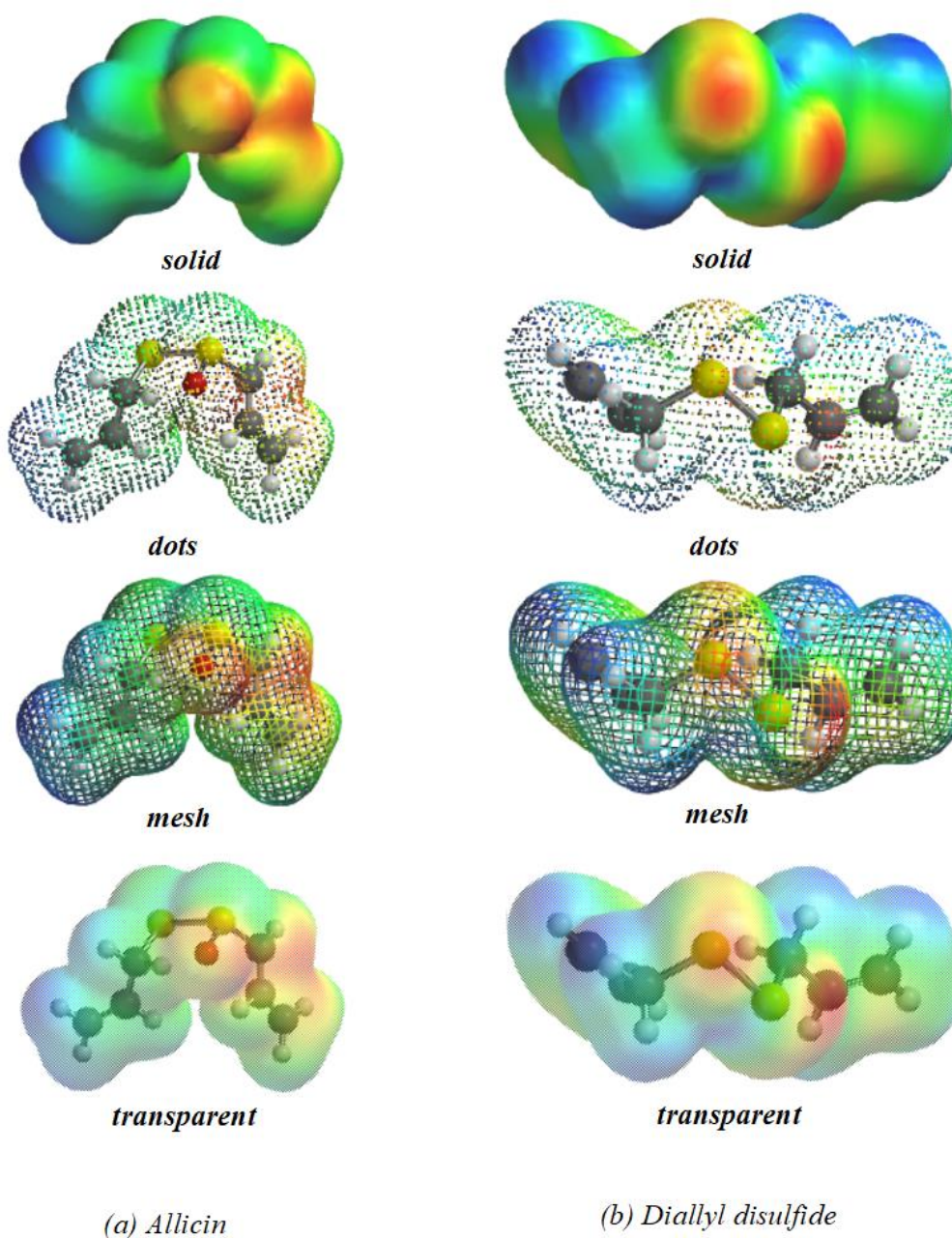


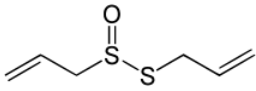
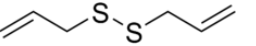
Figure 3. Molecular electrostatic potential map of the allicin and diallyl disulfide.

3.2. Molecular Docking

In this study, a show of molecular docking of allicin and diallyl disulfide molecules with the target protein complex crystal structures of EGFR mutants T790M/C797S (PDB code 5XGN) has been ensured, owing to AutoDock Vina in UCSF Chimera 1.16 (Pettersen et al., 2004). The crystal structure of 5XGN was acquired from the RSCB PDB website, with a resolution of 3.00 Å. The docking results were visualized using BIOVIA Discovery Studio Visualizer (Biovia, 2017). The outcomes of the docking studies were in the shape of 2D and 3D structures to assist visualize and examine the interaction model of the ligand-protein complex. While these positions were defined in

the docking method, the binding site (active site) of a protein was defined from the place where the inhibitor was bound, since it was a protein with a known crystal structure. Good energy values of the docking results (-8.3 kcal/mol, -8.2 kcal/mol, respectively) for both the allicin molecule and the diallyl sulfide molecule are shown in the Table 3. Allicin molecule constituted secondary interactions (van der Waals and hydrogen bonding) with the EGFR mutants T790M/C797S complex and also, the diallyl disulfide molecule constituted secondary interaction (van der Waals) with the same complex. These interactions were shown in Figure 4.

Table 3. Molecular docking results of the allicin and diallyl disulfide molecules with PDB ID: 5XGN.

Molecule Name	Molecular structure	Binding Energy (kcal/mol)	RMSD	Amino Residues	Acid
Allicin		-8.3	1.315	LYS49, GLU66, MET70, CYS79, LEU92, MET94, ASP159, PHE160	
Diallyl disulfide		-8.2	1.767	LYS49, GLU66, ALA67, MET70, CYS79, LEU81, LEU92, MET94, PHE160	

The best interaction of the allicin compound was determined as van der Waals interaction, attractive charge interaction, Sulfur-X interaction, alkyl interaction, and hydrogen bond interactions including LYS49, GLU66, MET70, CYS79, LEU92, MET94, ASP159, PHE160 residues. Also, the best interaction of the diallyl disulfide compound was determined as van der Waals interaction, Sulfur-X interaction, alkyl interaction, and π -alkyl interaction including LYS49, GLU66, ALA67, MET70, CYS79, LEU81, LEU92, MET94, PHE160 residues.

Conventional hydrogen bonds ($\text{NH}\cdots\text{O}$, $\text{OH}\cdots\text{O}$, $\text{OH}\cdots\text{N}$, and $\text{NH}\cdots\text{N}$) represent the fundamental stabilizing forces in biomolecular structure. Van der Waals forces are crucial in the formation of protein-ligand complexes, and diverse studies have shown that these interactions are very important in determining the binding affinity of the ligand to the protein. On the other hand, interaction types such as π -alkyl bonds help increase the hydrophobic interaction of the ligand in the binding pocket of the receptor. These types of bonds, also encountered in docking analyses are important for the structural integrity of many biological molecules including proteins and DNA, and are also very crucial for drug-receptor interactions.

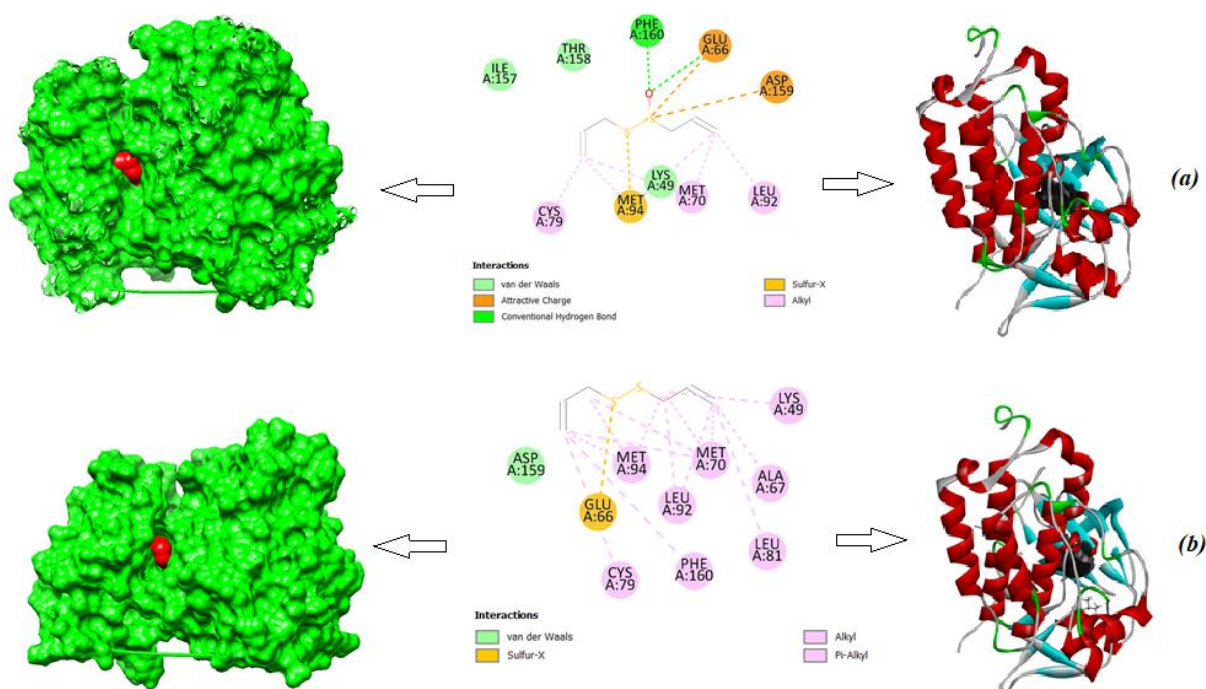


Figure 4. Graphs of the protein-ligand interaction for the most steady complexes of (a) allicin and (b) diallyl disulfide molecules.

3.3. Druggability and ADMET Properties

Druglikeness, such as permeability, metabolic stability, solubility, and transporter effects develop drug discovery and have critical point to successful drug nominees (Di et al., 2009). In silico approaches lend considerably early pharmaceutical study and are particularly major in goal and lead discovery. It also enables early discovery of drug-like properties, thanks to fundamental molecular features such as polarity, hydrogen bonding, and molecular weight which are studied in silico (Kerns and Di, 2003). In recent years, ADME-Tox studies are requisite in modern drug discovery and development stage (Pantaleão et al., 2022). Owing to in vitro and in vivo approaches being time-consuming, labor-intensive, and costly, in silico methods have been extensively utilized to estimate the ADME features of pharmacologically active chemical molecules (Shaker et al., 2021). It was used many in silico web tools such as SwissADME, ADMETlab, and admetSAR to predict ADME properties of the allicin and diallyl disulfide molecules.

Lipinski rule, Veber rule and Ghose rule are some of the rules that help evaluate lipophilicity, water solubility and drug similarity of ligands (Goktas et al., 2023). The ligands used in the study were found to satisfy most of the Lipinski, Veber, and Ghose rules. It was shown relative results of the calculated ADME/Tox values for allicin and diallyl disulfide molecules in Table 4 and Table 5, respectively.

Table 4. Admet properties predicted for the allicin compound.

	SwissADME	ADMETlab
Physicochemical Properties		
Formula	C ₆ H ₁₀ OS ₂	C ₆ H ₁₀ OS ₂
Molecular weight	162.27 g/mol	162.02 g/mol
Number heavy atoms	9	9
Number aromatic heavy atoms	0	0
Fraction Csp ³	0.33	0.333
Number rotatable bonds	5	5
Number hydrogen bond acceptors	1	1
Number hydrogen bond donors	0	0
Molar refractivity	45.88	-
TPSA	61.58 Å ²	23.06 Å ²
Lipophilicity		
LogP _{o/w}	1.61	1.325
Water Solubility		
LogS	-1.34	-1.556
Solubility	7.39e+00 mg/ml	-
Absorption		
GI absorption	High	-
Distribution		
BBB permeation	Yes	0.512
P-gp substrate	No	0.005
Metabolism		
CYP1A2 inhibitor	No	0.069
CYP2C19 inhibitor	No	0.061
CYP2C9 inhibitor	No	0.014
CYP2D6 inhibitor	No	0.098
CYP3A4 inhibitor	No	0.079
LogK _p (skin permeation)	-6.36 cm/s	-
Drug-likeness		
Lipinski	Yes (0 violation)	Yes
Ghose	No (1 violation)	-
Veber	Yes	-
Medicinal Chemistry		
PAINS	0 alert	0 alert
Brenk	2 alert: disulphide, isolated_alkene	-
Leadlikeness		
	No; 1 violation: MW<250	-
Synthetic Accessibility	3.60	5.675
Bioavailability Score	0.55	0.275

In Figure 5, the red plot in the middle of egg yolk displayed that the ligands can pass both blood-brain barrier (BBB) and the human gastrointestinal absorption (HIA). The red color of the dot demonstrated the information about the ligand is not a substrate for P-glycoprotein (PGP-) which is a significant criteria for pharmacokinetics (Gundogdu, 2023). According to this study, allicin and diallyl disulfide ligands both red dots situated in the within part of yolk disclosing that they have the high absorptive states for HIA and BBB.

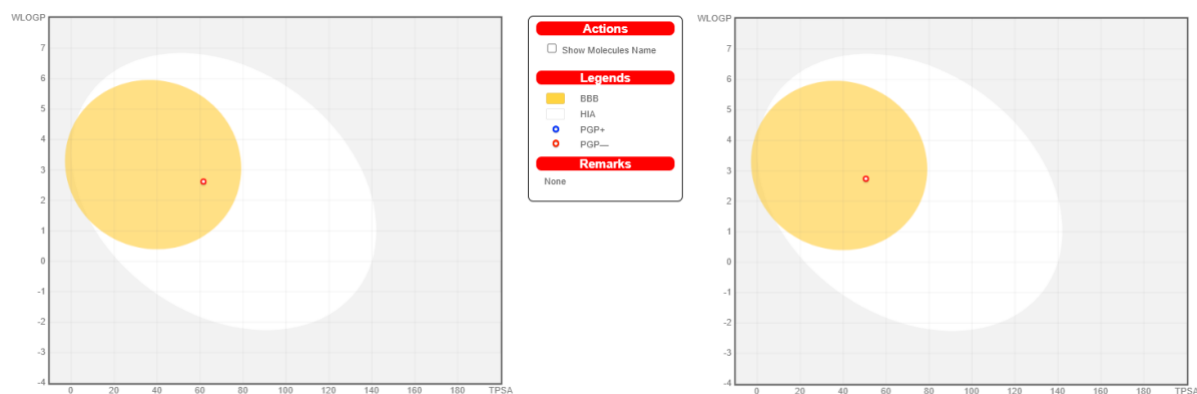


Figure 5. BOILED-Egg model for alliin (left) and diallyl disulfide (right) ligands.

Table 5. Admet properties predicted for the diallyl disulfide compound.

	SwissADME	ADMETlab
	Physicochemical Properties	
Formula	C ₆ H ₁₀ S ₂	C ₆ H ₁₀ S ₂
Molecular weight	146.27 g/mol	146.02 g/mol
Number heavy atoms	8	8
Number aromatic heavy atoms	0	0
Fraction Csp ³	0.33	0.333
Number rotatable bonds	5	5
Number hydrogen bond acceptors	0	0
Number hydrogen bond donors	0	0
Molar refractivity	45.19	-
TPSA	50.60 Å ²	0.0
Lipophilicity		
LogP _{o/w}	2.39	2.452
Water Solubility		
LogS	-1.80	-3.508
Solubility	2.30e+00 mg/ml	-
Absorption		
GI absorption	High	-
Distribution		
BBB permeation	Yes	0.799
P-gp substrate	No	0.031
Metabolism		
CYP1A2 inhibitor	No	0.848
CYP2C19 inhibitor	No	0.78
CYP2C9 inhibitor	No	0.269
CYP2D6 inhibitor	No	0.268
CYP3A4 inhibitor	No	0.712
LogK _p (skin permeation)	-5.63 cm/s	-
Drug-likeness		
Lipinski	Yes (0 violation)	Yes
Ghose	No; 2 violations: MW<160	-
Veber	Yes	-
Medicinal Chemistry		
PAINS	0 alert	0 alert
Brenk	2 alerts: disulphide, isolated_alkene	-
Leadlikeness	No; 1 violation: MW<250	-
Synthetic Accessibility	3.12	3.936
Bioavailability Score	0.55	0.919

SwissTargetPrediction is a web-based tool designed to predict the most likely protein targets of small molecules. Thanks to the program, it was tried to predict probable target proteins. The predicted results for each compound were shown in Figure 6 and Figure 7. In Figure 6, the allicin molecule could be an inhibitor of 40% possibility for the enzyme, 13.3% for family A G protein-coupled receptor, 13.3% for kinase, and 13.3% for lyase. The computed other three particular objectives were predicted as phosphatase, family C G protein-coupled receptor, and electrochemical transporter.

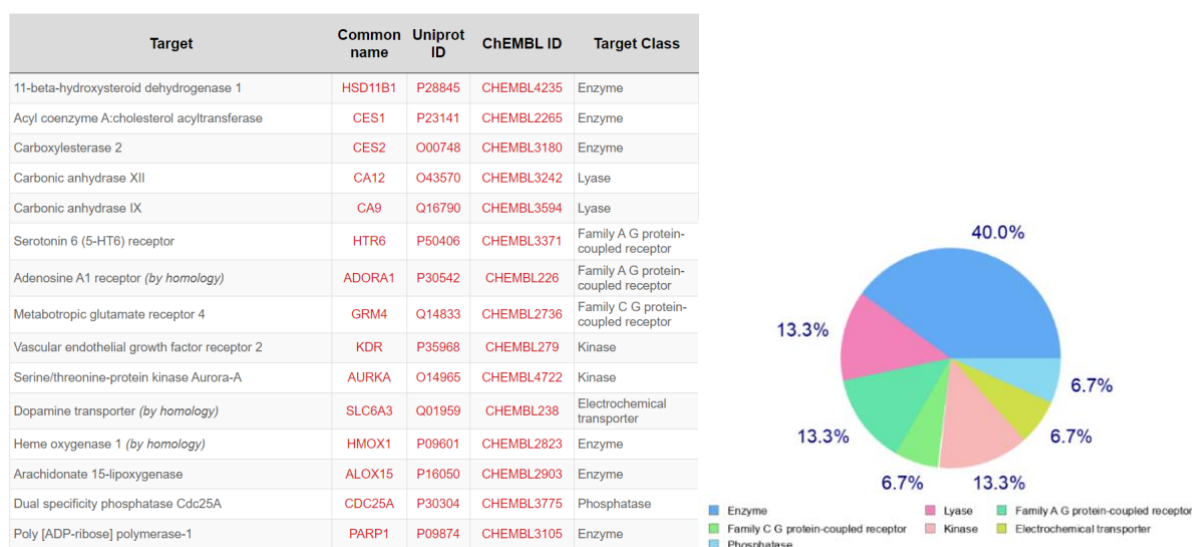


Figure 6. Distribution of the predicted biological targets for allicin molecule.

On the other hand, diallyl disulfide could be an inhibitor of 28.6% probability both for the lyase and enzyme, 14.3% for nuclear receptor, 14.3% for hydrolase, and 14.3% for voltage-gated ion channel. The calculated particular objectives were displayed in Figure 7.

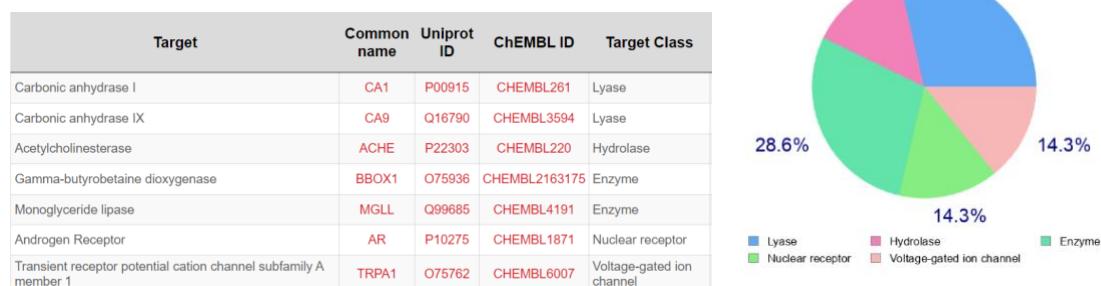


Figure 7. Distribution of the predicted biological targets for diallyl disulfide molecule.

The toxicity studies were carried out using the Pro-Tox II. The predicted results for allicin and diallyl disulfide were displayed in Figure 8 and Figure 9 respectively. According to the evaluation of the toxicity data, it could achieve some results for the allicin molecule: The allicin had no toxicity

structure. The allicin molecule had no cytotoxic, carcinogenic, immunotoxic, or mutagenic efficacies considering the toxicity tool used. Considering Pro Tox-II, the allicin was categorized as toxicity grade 4. The diallyl disulfide didn't illustrate cytotoxic, mutagenic, or immunotoxic efficacies but had carcinogenic and phosphoprotein (tumor supressor) p53 effects. The diallyl disulfide was categorized as toxicity grade 3.

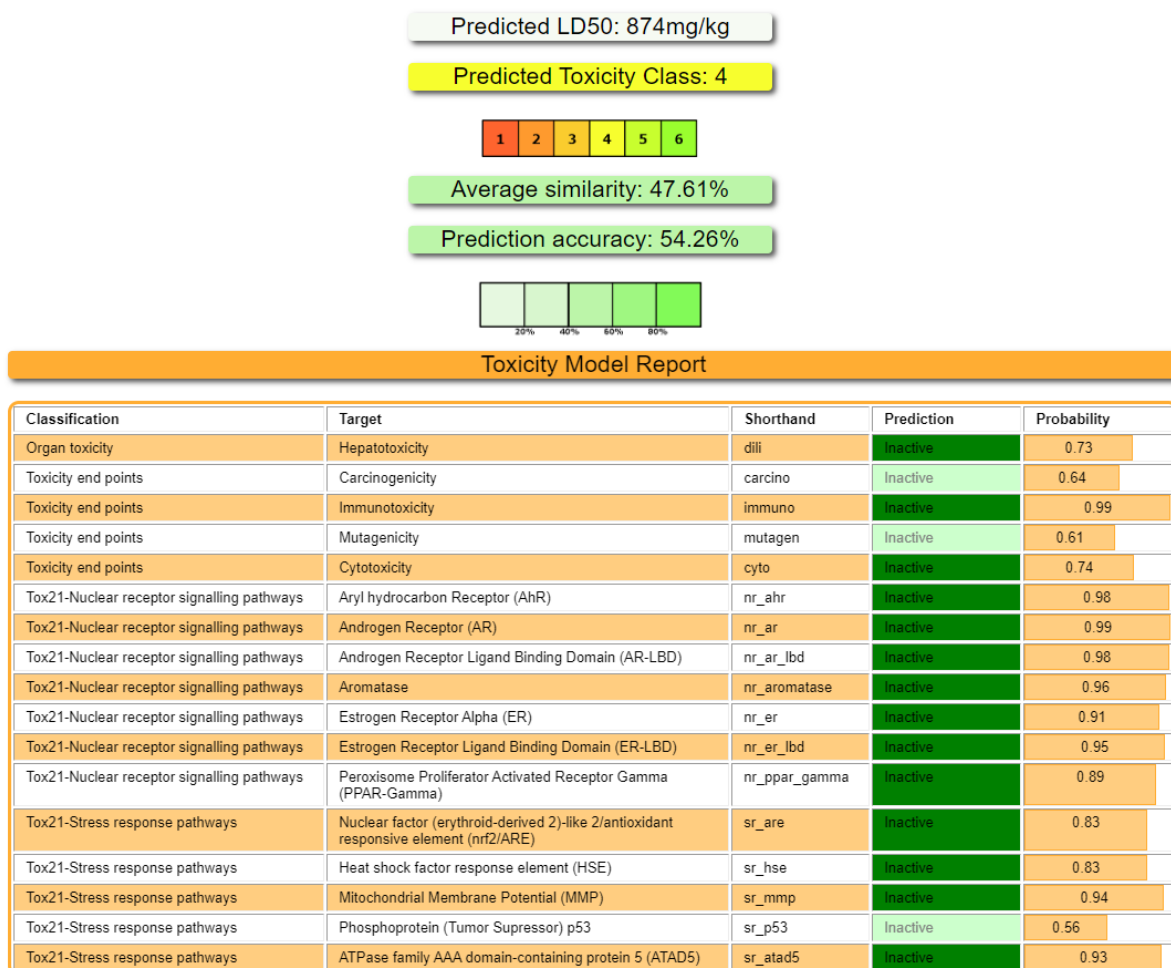


Figure 8. The toxicity estimate of allicin molecule by Pro-Tox II.

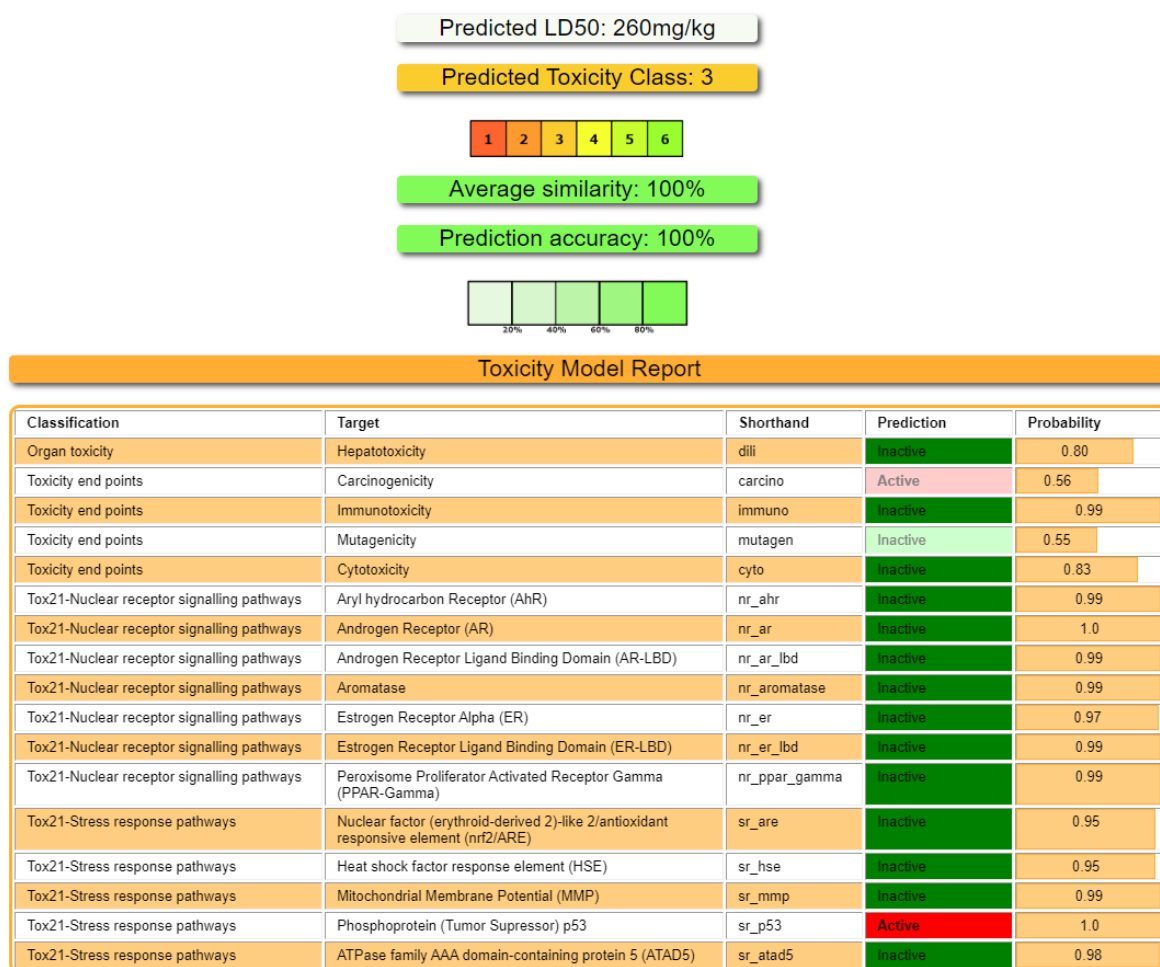


Figure 9. The toxicity estimate of diallyl disulfide molecule by Pro-Tox II.

4. Conclusions and Recommendations

The quantum chemical descriptors of the allicin and diallyl disulfide molecules were calculated by the DFT/B3LYP method with 6-31++G(d,p) basis set. The energy value gap between the HOMO and LUMO is a significantly stable index. The HOMO-LUMO energy gap of the allicin molecule was lower than that of the diallyl disulfide molecule, reaffirming theoretically that it has high chemical reactivity and low kinetic stability. Allicin is an unstable compound and readily converts over time or later to various more stable sulfide compounds, including diallyl sulfide, diallyl disulfide, and diallyl trisulfide. According to the demonstrated results of MEP calculations, the studied molecules have included both nucleophilic active sites and electrophilic attack sites. Studied molecules have low binding energies which could be regarded as encouraging inhibitors for cancer. It was seen to have the lowest binding energies of -8.3 kcal/mol and -8.2 kcal/mol of allicin and diallyl disulfide molecules, respectively. The allicin molecule displayed an admissible drug-likeness property and had no cytotoxicity, carcinogenicity, mutagenicity, or immunotoxicity. On the other hand diallyl disulfide molecule with respect to the Pro Tox-II estimates exhibited no cytotoxic,

mutagenic, or immunotoxic efficacies but had carcinogenic and phosphoprotein (tumor suppressor) p53 effects. Useful results were achieved with these two compounds.

Statement of Conflicts of Interest

The author declares no conflicts of interest with respect to the content, authorship, and/or publication of this article.



References

- Akan, S. (2014). Health Promoting Properties of Garlic (*Allium sativum* L.) Consumption. *Akademik Gıda*, 12(2), 95-100.
- Ali Abdalla, Y. O., Subramaniam, B., Nyamathulla, S., Shamsuddin, N., Arshad, N. M., Mun, K. S., Awang, K., Nagoor, N. H. (2022). Natural products for cancer therapy: a review of their mechanism of actions and toxicity in the past decade. *Journal of Tropical Medicine*, 2022.
- Bailly, C. (2019). Irinotecan: 25 years of cancer treatment. *Pharmacological research*, 148, 104398.
- Baldwin, E. L., and Osheroff, N. (2005). Etoposide, topoisomerase II and cancer. *Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents*, 5(4), 363-372.
- Banerjee, P., and Ulker, O. C. (2022). Combinative ex vivo studies and in silico models ProTox-II for investigating the toxicity of chemicals used mainly in cosmetic products. *Toxicology mechanisms and methods*, 32(7), 542-548.
- Bayoumy, A. M., Ibrahim, M., Omar, A. (2020). Mapping molecular electrostatic potential (MESP) for fulleropyrrolidine and its derivatives. *Optical and Quantum Electronics*, 52, 1-13.
- Bazaraliyeva, A., Moldashov, D., Turgumbayeva, A., Kartbayeva, E., Kalykova, A., Sarsenova, L., & Issayeva, R. (2022). Chemical and biological properties of bio-active compounds from garlic (*Allium sativum*). *Pharmacia*, 69(4), 955-964.
- Bray, F., Ferlay, J., Soerjomataram, I., Siegel, R. L., Torre, L. A., Jemal, A. (2018). Global cancer statistics 2018: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. *CA: a cancer journal for clinicians*, 68(6), 394-424.
- Bulat, F. A., Toro-Labbé, A., Brinck, T., Murray, J. S., Politzer, P. (2010). Quantitative analysis of molecular surfaces: areas, volumes, electrostatic potentials and average local ionization energies. *Journal of molecular modeling*, 16, 1679-1691.
- Butt, S. S., Badshah, Y., Shabbir, M., Rafiq, M. (2020). Molecular docking using chimera and autodock vina software for nonbioinformaticians. *JMIR Bioinformatics and Biotechnology*, 1(1), e14232.
- Chakraborty, S., Rahman, T. (2012). The difficulties in cancer treatment. *Ecancermedicalscience*, 6.
- Choudhari, A. S., Mandave, P. C., Deshpande, M., Ranjekar, P., Prakash, O. (2020). Phytochemicals in cancer treatment: From preclinical studies to clinical practice. *Frontiers in pharmacology*, 10, 1614.
- D.S.J.S.D. Biovia, CA, USA, Discovery Studio Visualizer, 2017, 936.
- Daina, A., Michielin, O., Zoete, V. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific reports*, 7(1), 42717.
- Dehelean, C. A., Marcovici, I., Soica, C., Mioc, M., Coricovac, D., Iurciuc, S., Cretu O. M., Pinzaru, I. (2021). Plant-derived anticancer compounds as new perspectives in drug discovery and alternative therapy. *Molecules*, 26(4), 1109.
- Desale, V. J., Mali, S. N., Thorat, B. R., Yamgar, R. S. (2021). Synthesis, admetSAR predictions, DPPH radical scavenging activity, and potent anti-mycobacterial studies of hydrazones of substituted 4-(anilino methyl) benzohydrazides (Part 2). *Current Computer-Aided Drug Design*, 17(4), 493-503.
- Di, L., Kerns, E. H., Carter, G. T. (2009). Drug-like property concepts in pharmaceutical design. *Current pharmaceutical design*, 15(19), 2184-2194.
- Diretto, G., Rubio-Moraga, A., Argandoña, J., Castillo, P., Gómez-Gómez, L., Ahrazem, O. (2017). Tissue-specific accumulation of sulfur compounds and saponins in different parts of garlic cloves from purple and white ecotypes. *Molecules*, 22(8), 1359.

- El-Saber Batiha, G., Magdy Beshbishy, A., G. Wasef, L., Elewa, Y. H., A. Al-Sagan, A., Abd El-Hack, M. E., Taha, A. E., Abd-Elhakim, Y. M., Prasad Devkota, H. (2020). Chemical constituents and pharmacological activities of garlic (*Allium sativum* L.): A review. *Nutrients*, 12(3), 872.
- Gaussian 09, Revision A. 1; Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009
- Gfeller, D., Grosdidier, A., Wirth, M., Daina, A., Michielin, O., Zoete, V. (2014). SwissTargetPrediction: a web server for target prediction of bioactive small molecules. *Nucleic acids research*, 42(W1), W32-W38.
- Giaccone, G., Donadio, M., Bonardi, G., Testore, F., Calciati, A. (1988). Teniposide in the treatment of small-cell lung cancer: the influence of prior chemotherapy. *Journal of Clinical Oncology*, 6(8), 1264-1270.
- Goktas, F., Karatas, M., Tuncer, S. C., Karacaer, N. T. (2023). Investigation of the Effect of Natural Bioactive Components on iNOS Activity in-Slico. *Aksaray Üniversitesi Tıp Bilimleri Dergisi*, 4(1), 12-17.
- Guéniche, N., Huguet, A., Bruyere, A., Habauzit, D., Le Hégarat, L., Fardel, O. (2021). Comparative in silico prediction of P-glycoprotein-mediated transport for 2010–2020 US FDA-approved drugs using six Web-tools. *Biopharmaceutics & Drug Disposition*, 42(8), 393-398.
- Gundogdu, Ö. (2023). Molecular docking studies and ADME predictions on synthesized chalcone compounds targeting EGFR. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 10(2), 167-175.
- Housman, G., Byler, S., Heerboth, S., Lapinska, K., Longacre, M., Snyder, N., Sarkar, S. (2014). Drug resistance in cancer: an overview. *Cancers*, 6(3), 1769-1792.
- Huizing, M. T., Misser, V. H. S., Pieters, R. C., ten Bokkel Huinink, W. W., Veenhof, C. H. N., Vermorken, J. B., Pinedo, H. M., Beijnen, J. H. (1995). Taxanes: a new class of antitumor agents. *Cancer investigation*, 13(4), 381-404
- Iqbal, J., Abbasi, B. A., Mahmood, T., Kanwal, S., Ali, B., Shah, S. A., Khalil, A. T. (2017). Plant-derived anticancer agents: A green anticancer approach. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 7(12), 1129-1150.
- Kasmi, R., El Ouardi, Y., Bouachrine, M., Ouammou, A. (2022). Modeling study, 3D-QSAR and molecular docking of 9H-purine derivatives as EGFR inhibitors. *Materials Today: Proceedings*, 62, 6312-6323.
- Kerns, E. H., Di, L. (2003). Pharmaceutical profiling in drug discovery. *Drug discovery today*, 8(7), 316-323.
- Kuete, V. (2017). *Allium sativum*. In *Medicinal Spices and Vegetables from Africa*, 363-377.
- Liu, Y. P., Zheng, C. C., Huang, Y. N., He, M. L., Xu, W. W., Li, B. (2021). Molecular mechanisms of chemo- and radiotherapy resistance and the potential implications for cancer treatment. *MedComm*, 2(3), 315-340.
- Martino, E., Casamassima, G., Castiglione, S., Cellupica, E., Pantalone, S., Papagni, F., Rui, M., Siciliano, A. M., Collina, S. (2018). Vinca alkaloids and analogues as anti-cancer agents: Looking back, peering ahead. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 28(17), 2816-2826.
- Martins, N., Petropoulos, S., Ferreira, I. C. (2016). Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre-and post-harvest conditions: A review. *Food Chemistr*, 211, 41-50.
- Mary, Y. S., Varghese, H. T., Panicker, C. Y., Thiemann, T., Al-Saadi, A. A., Popoola, S. A., Alsenoy, C.V., Al Jasem, Y. (2015). Molecular conformational analysis, vibrational spectra, NBO, NLO, HOMO–LUMO and molecular docking studies of ethyl 3-(E)-(anthracen-9-yl) prop-2-enoate based on density functional theory calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150, 533-542.
- Miller, K. D., Siegel, R. L., Lin, C. C., Mariotto, A. B., Kramer, J. L., Rowland, J. H., Stein, K. D., Alteri, R., Jemal, A. (2016). Cancer treatment and survivorship statistics, 2016. *CA: a cancer journal for clinicians*, 66(4), 271-289.
- Mitra, S., Das, R., Emran, T. B., Labib, R. K., Tabassum, N. E., Islam, F., Sharma, R., Ahmad, I., Nainu, F., Chidambaram, K., Alhumaydhi, F. A., Chandran, D., Capasso, R., Wilairatana, P. (2022). Diallyl disulfide: A bioactive garlic compound with anticancer potential. *Frontiers in Pharmacology*, 13.
- Mitsudomi, T., Yatabe, Y. (2010). Epidermal growth factor receptor in relation to tumor development: EGFR gene and cancer. *The FEBS journal*, 277(2), 301-308.
- Mohammed, H. A., Emwas, A. H., Khan, R. A. (2023). Salt-Tolerant Plants, Halophytes, as Renewable Natural Resources for Cancer Prevention and Treatment: Roles of Phenolics and Flavonoids in Immunomodulation and Suppression of Oxidative Stress towards Cancer Management. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(6), 5171.
- Pantaleão, S. Q., Fernandes, P. O., Gonçalves, J. E., Maltarollo, V. G., Honorio, K. M. (2022). Recent advances in the prediction of pharmacokinetics properties in drug design studies: a review. *ChemMedChem*, 17(1), e202100542.

- Pettersen, E. F., Goddard, T. D., Huang, C. C., Couch, G. S., Greenblatt, D. M., Meng, E. C., Ferrin, T. E. (2004). UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(13), 1605-1612.
- Pulte, D., and Brenner, H. (2010). Changes in survival in head and neck cancers in the late 20th and early 21st century: a period analysis. *The oncologist*, 15(9), 994-1001.
- Rayan, A., Raiyn, J., Falah, M. (2017). Nature is the best source of anticancer drugs: Indexing natural products for their anticancer bioactivity. *PloS one*, 12(11), e0187925.
- Rekowska, E., and Skupień, K. (2009). The influence of selected agronomic practices on the yield and chemical composition of winter garlic. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 70(1), 173-182.
- Rouf, R., Uddin, S. J., Sarker, D. K., Islam, M. T., Ali, E. S., Shilpi, J. A., Nahar, L., Tiralongo, E., Sarker, S. D. (2020). Antiviral potential of garlic (*Allium sativum*) and its organosulfur compounds: A systematic update of pre-clinical and clinical data. *Trends in food science & technology*, 104, 219-234.
- Shaker, B., Ahmad, S., Lee, J., Jung, C., Na, D. (2021). In silico methods and tools for drug discovery. *Computers in biology and medicine*, 137, 104851.
- Spartan'10, version 1.1.0. Wavefunction, Inc. Irvine, CA. 2010.
- Suresh, C. H., Remya, G. S., Anjalikrishna, P. K. (2022). Molecular electrostatic potential analysis: A powerful tool to interpret and predict chemical reactivity. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 12(5), e1601
- Talib, W. H. (2017). Consumption of garlic and lemon aqueous extracts combination reduces tumor burden by angiogenesis inhibition, apoptosis induction, and immune system modulation. *Nutrition*, 43, 89-97.
- Tavares, L., Santos, L., Noreña, C. P. Z. (2021). Bioactive compounds of garlic: A comprehensive review of encapsulation technologies, characterization of the encapsulated garlic compounds and their industrial applicability. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 232-244
- Wang, Y., Xiao, J., Suzek, T. O., Zhang, J., Wang, J., Bryant, S. H. (2009). PubChem: a public information system for analyzing bioactivities of small molecules. *Nucleic acids research*, 37(suppl_2), W623-W633.
- Wangchuk, P. (2018). Therapeutic applications of natural products in herbal medicines, biodiscovery programs, and biomedicine. *Journal of Biologically Active Products from Nature*, 8(1), 1-20.
- Yavuz, S. Ç. (2023). Molecular docking studies and structural&electronic analysis of gefarnate. *Journal of the Indian Chemical Society*, 100(4), 100971.
- Zhang, Z., Lee, J. C., Lin, L., Olivas, V., Au, V., LaFramboise, T., Abdel-Rahman, M., Wang, X., Levine, A.D., Rho, J.K., Choi, Y.J., Choi, C. M., Kim, S. W., Jang, S. J., Park, Y. S., Kim, W. S., Lee, D. H., Lee, J. S., Miller, V. A., Arcila, M., Ladanyi, M., Moonsamy, P., Sawyers, C. Boggon, T. J., Ma, P. C., Costa, C., Taron, M., Rosell, R., Halmos, B., Bivona, T. G. (2012). Activation of the AXL kinase causes resistance to EGFR-targeted therapy in lung cancer. *Nature Genetics*, 44(8), 852-860.
- Zhao, H., Wu, L., Yan, G., Chen, Y., Zhou, M., Wu, Y., Li, Y. (2021). Inflammation and tumor progression: signaling pathways and targeted intervention. *Signal transduction and targeted therapy*, 6(1), 263.

Impacts of Tapered Wingtip on Lateral-Directional Stability Coefficients of a Morphing Fixed-wing UAV

Tuğrul OKTAY¹, Yüksel ERASLAN^{2*}

Abstract

Recent developments in unmanned aerial vehicle (UAV) technologies have shown the possibility of morphing applications to provide improvement in various performance metrics in the desired manner. In rotary-wing UAVs, applications mainly focused on propeller blades and rotor arms, while efforts on fixed-wing UAVs mainly concentrated on the main wing and tail geometries. Although every morphing design has its own advantages and disadvantages, all of the applications have similar common purposes to have improved aerodynamics, flight performance, control responses, or a combination of such objectives. In that context, new morphing design attempts require a precise investigation of their pros and cons. Thus, in this study, a new morphing scenario of tapering morphing wingtip is applied to ZANKA-I fixed-wing UAV and investigated in terms of lateral-directional stability considerations. The lateral dynamic model of the aircraft is constituted and necessary aerodynamic, geometric, and inertial assessments are numerically and analytically performed. The lateral-directional stability coefficients are discussed and an improvement in lateral stability is obtained, while directional stability is found to be affected negatively by the morphing application.

Keywords: Morphing, Unmanned aerial vehicle, Lateral stability, Directional stability.

Başkalaşabilen Sabit Kanatlı bir İnsansız Hava Aracında Sivrilmiş Kanat Ucuunun Yanal ve Yön Kararlılık Katsayılarına Etkisi

Öz

Son dönemlerde insansız hava aracı (İHA) teknolojilerindeki gelişim, başkalaşım uygulamalarının çeşitli hava aracı performans parametrelerinde iyileştirme elde edebilmek adına potansiyelini ortaya koymaktadır. Döner kanatlı İHA'larda uygulamalar genellikle pervane pal geometrisi ve rotor kolları üzerine odaklanmışken, sabit kanatlı İHA'larda ise girişimler özellikle kanat ve kuyruk geometrilerinde yoğunlaşmıştır. Her başkalaşım tasarımının kendine özgü avantaj ve dezavantajları olduğu bilinse de tüm uygulamaların aerodinamik, uçuş performansı, kontrol tutumu veya bunların bir kombinasyonu olan benzer ortak amaçlar çevresinde bulunduğu görülmektedir. Bu çerçevede, yeni başkalaşım tasarımı girişimlerinin özenli şekilde avantaj ve dezavantajlarının değerlendirilmesi gerekmektedir. Buradan hareketle, bu çalışmada, yeni bir başkalaşım senaryosu olarak ZANKA-I İHA kanat ucu konikleşme kabiliyetine sahip şekilde yeniden tasarlanmış ve yanal-yön kararlılığı açısından değerlendirilmiştir. Hava aracının yanal dinamik modeli oluşturulmuş ve bu süreçte ihtiyaç duyulan aerodinamik, geometrik ve ataletsel değişkenler analitik ve sayısal yöntemlerle elde edilmiştir. Yanal-yön kararlılığı katsayıları değerlendirildiğinde ise uygulamanın yanal kararlılıkta bir gelişme sağladığı görülmüş, fakat yön kararlılığında olumsuz etkilerin baskın olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Başkalaşım, İnsansız hava aracı, Yanal kararlılık, Yön kararlılığı.

¹Erciyes University, Faculty of Aeronautics and Astronautics, Kayseri, Türkiye, oktay@erciyes.edu.tr

²İskenderun Technical University, İskenderun Vocational School of Higher Education, Hatay, Türkiye, yuksel.eraslan@iste.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-4860-2230>

²<https://orcid.org/0000-0002-5158-5171>

1. Introduction

The recent development in materials science encourages scientists for innovative attempts at aircraft design and paved the way for morphing applications which have been frequently discussed lately in the scientific literature. “Morphing” could be defined as the ability of an aircraft component or part to change in shape with the aim of an improvement in various performance parameters that offer significant potential for both fixed-wing or rotary-wing aerial vehicles (Oktay and Kose, 2019). The main purpose of these applications could be an improvement in aerodynamic performance, flight performance, trajectory tracking quality, or various combinations of these (Barbarino et al., 2019).

Morphing applications on fixed-wing aerial vehicles are especially concentrated on the main wing due to its being the main lifting surface maintaining flight. In the literature, there are several studies focused on morphing in terms of planform, out-of-plane, or airfoil geometries of the main wing. For instance, Eguea et al. designed a wingtip mechanism for a fixed-wing aerial vehicle capable of morphing in terms of dihedral and sweep angles of the main wing that provides an enhancement in range, endurance, maneuverability, and total flight performance up to 25% (Eguea et al., 2021). A morphing wingtip is applied on a conventional regional jet aircraft by Afonso et al., which provided lateral stability and range improvement (Afonso et al., 2017). A camber morphing winglet design presented by Dimino et al. (Dimino et al., 2021) provided a decrease in structural loads. Liu et al. proposed a wing design capable of morphing in terms of both airfoil and planform geometries. Their design provided an enhancement of up to 24% in aerodynamic performance for both subsonic and hypersonic flight regimes (Liu et al., 2022). Parancheerivilakkathil et al. proposed a multiple morphing application that includes an active wing span increment and passively wing pitch angle alteration and provided improvement in aerodynamic performance and bending moment (Parancheerivilakkathil et al., 2022). RQ-7a Shadow unmanned aerial vehicle is redesigned with a camber morphing airfoil by Jo and Majid and they obtained aerodynamic performance improvement of up to 60% (Jo and Majid, 2023). Such studies in the literature emphasize the importance of investigating new morphing scenarios and designs in terms of stability, control, or aerodynamic considerations and discovering their potential.

The traditional aircraft design procedure is composed of conceptual design, preliminary design, and advanced design steps respectively, and finalizes with the construction step (Raymer, 2012). The morphing aerial vehicle design procedure only involves the integration of an additional morphing scenario to this conventional methodology. It is inevitable to have aerodynamic, geometrical, and inertial alterations due to the integrated morphing application. Therefore, it is critical to assess the effects of the morphing scenario on aircraft flight dynamics and corresponding stability considerations.

In this study, the effects of a morphing scenario of tapering are investigated in terms of lateral-directional stability considerations on ZANKA-I fixed-wing unmanned aerial vehicle. For that purpose, the aircraft lateral dynamic model is presented in parametric state-space representation, and later on the aerodynamic, geometrical, and inertial effects of the tapering wingtip are numerically and analytically investigated. In last, the effects of the morphing scenario on lateral and directional stability coefficients are evaluated.

2. Materials and Method

2.1. The Morphing Scenario

In this paper, a morphing scenario is applied to a fixed-wing unmanned aerial vehicle produced at Erciyes University, named ZANKA-I. The required parameters and detailed information about the original design could be achieved from (Oktay et al., 2016). The morphing scenario in this study is applied as shown in Figure 1 by separating the main wing of the vehicle into two sections as morphing and rectangular planforms. The taper ratio of the morphing section (λ_2) is able to vary between 0.2 to 1, while rectangular planform has a constant taper ratio ($\lambda_1=1$). The chord lengths along the spanwise locations are also given with abbreviations c_1 , c_2 , and c_3 , where c_3 is able to morph and correspondingly change the wingtip taper ratio, λ_2 , while others are constant. The morphing application takes place in both the leading and trailing edges of the wing symmetrically so as not to move the aircraft's center of gravity, and the wing area is preserved constantly not to have a loss in lifting surface.

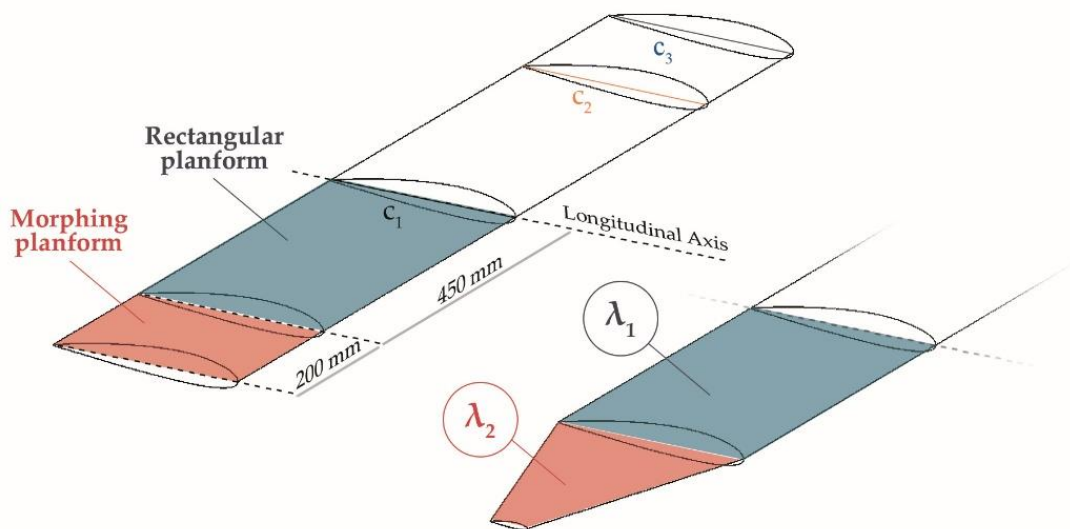


Figure 1. Morphing scenario and separated planforms

2.2. Aircraft Dynamic Modeling

Dynamic model of an aircraft could be defined as mathematical equations deciding the stability and controllability qualities of the vehicle. When a morphing scenario is conducted to the aerial vehicle design, these equations and considerations become more complicated than conventional ones. Correspondingly, constructing an accurate model plays a critical role on obtaining desired performance parameters for different disciplines.

In Equation 1, the aircraft lateral dynamic model is given in parametric state-space representation, and detailed information about equations and variables could be achieved from (Nelson, 1998).

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{v} \\ \Delta \dot{p} \\ \Delta \dot{r} \\ \Delta \dot{\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_v & Y_p & -(u_0 - Y_r) & -g \cos(\theta_0) \\ L_w^* + \frac{I_{xz}}{I_x} N_v^* & L_p^* + \frac{I_{xz}}{I_x} N_p^* & L_r^* + \frac{I_{xz}}{I_x} N_r^* & 0 \\ N_v^* + \frac{I_{xz}}{I_z} L_v^* & N_p^* + \frac{I_{xz}}{I_z} L_p^* & N_r^* + \frac{I_{xz}}{I_z} L_r^* & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta v \\ \Delta p \\ \Delta r \\ \Delta \phi \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & Y_{\delta_r} \\ L_{\delta_a}^* + \frac{I_{xz}}{I_x} N_{\delta_a}^* & L_{\delta_r}^* + \frac{I_{xz}}{I_x} N_{\delta_r}^* \\ N_{\delta_a}^* + \frac{I_{xz}}{I_z} L_{\delta_a}^* & N_{\delta_r}^* + \frac{I_{xz}}{I_z} L_{\delta_r}^* \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \delta_a \\ \Delta \delta_r \end{bmatrix} \tag{1}$$

As it is exemplified for L_p in Equation 2, in order to estimate lateral dynamic model of the aircraft, there are various variables that should be determined such as x-axis area moment of inertia (I_x), dynamic pressure (Q), wing area (S), wing span (b), lift curve slope ($C_{l\alpha}$), wing taper ratio (λ), airspeed (u_0) and some unitless stability coefficients (i.e. C_{lp}). With the aim of determining these stability coefficients, it is required to obtain related aerodynamical, geometrical and inertial terms as clearly seen in Equation 3.

$$L_p = \frac{Q S b^2 C_{lp}}{2 I_x u_0} \tag{2}$$

$$C_{lp} = -\frac{C_{l\alpha}}{12} \frac{1+3\lambda}{1+\lambda} \tag{3}$$

2.3. Aerodynamic, Geometrical and Inertial Effects of the Morphing Scenario

It is inevitable to have geometric and correspondingly aerodynamic and inertial alterations on morphing aerial vehicle. In order to preserve the lifting surface area constant, the change in taper ratio

will lead to alteration in wing span naturally. Wingtip taper ratio could be determined from c_3 and c_2 chord lengths via Equation 4, and wing aspect ratio could be estimated from wing area and wing span via Equation 5. The total taper ratio of the wing (λ) and mean aerodynamic chord length (MAC) could be obtained with Equation 6 and Equation 7, respectively.

$$\lambda_2 = \frac{c_3}{c_2} \quad (4)$$

$$AR = \frac{b^2}{S} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{0,45\lambda_1 + 0,2 * \lambda_2}{0,65} \quad (6)$$

$$MAC = \left(\left(\frac{c_1 + c_2}{2} \right) * 0.45 + \left(\frac{c_2 + c_3}{2} \right) * 0.2 \right) / 0.65 \quad (7)$$

The aerodynamic and inertial effects of morphing can be obtained by numerical methods. In an aerodynamic manner, XFLR5 is a powerful tool providing admissibly accurate results during the conceptual design of aerial vehicles (Millard et al., 2022). In this paper, the main wing of ZANKA-I is modelled on XFLR5 and investigated using 3D panel method in terms of lift coefficient (C_L), drag coefficient (C_D), lift curve slope ($C_{L\alpha}$), drag curve slope ($C_{D\alpha}$) and Oswald efficiency (e). For that purpose, firstly grid independence analysis is performed and results are given in Figure 2.

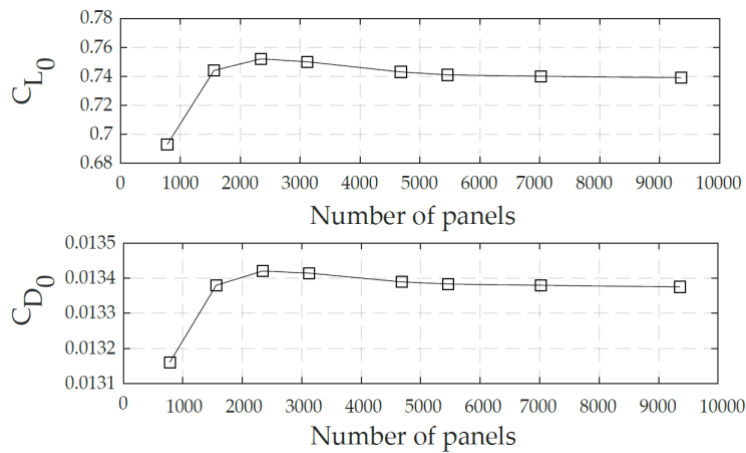


Figure 2. Grid independence results for reference lift and drag coefficients

The grid independence analyses are performed for level flight at 60 km/h airspeed and sea-level conditions, and both lift and drag coefficients are found to be converged at 5000 panels, and become constant for the higher number of panels.

On the other hand, inertial effects of morphing scenarios are investigated numerically, rather than analytical methods to have more accurate results. The wing model is constructed on XFLR5 and the numerical estimations of area moment of inertia terms (I_x , I_z and I_{xz}) various morphing scenarios are performed.

2.4. Lateral and Directional Stability Coefficients

Lateral and directional stability coefficients have critical role on aircraft flight dynamics as mentioned before. These coefficients could be categorized in three group as y-axis force derivatives ($C_{Y\beta}$, C_{Yp} , C_{Yr} , $C_{Y\delta r}$), rolling moment derivatives ($C_{l\beta}$, C_{lp} , C_{lr} , $C_{l\delta\alpha}$, $C_{l\delta r}$) and yawing moment derivatives ($C_{n\beta}$, C_{np} , C_{nr} , $C_{n\delta\alpha}$, $C_{n\delta r}$). The equations for determination of each derivative are given in Table 1 related with angular rates (p , q , r) in radian per second, rudder and aileron deflections (δr , δa) and sideslip angle (β) in radians (Nelson, 1998).

Table 1. Lateral and directional stability coefficients

Y-force derivatives	Yawing moment derivatives	Rolling moment derivatives
$C_{y\beta} = -\eta \frac{S_v}{S} C_{L\alpha_v} (1 + \frac{d\sigma}{d\beta})$	$C_{n\beta} = C_{n\beta_{wf}} + \eta_v V_v C_{L\alpha_v} (1 + \frac{d\sigma}{d\beta})$	$C_{l\beta} = (\frac{C_{l\beta}}{\Gamma}) \Gamma + \Delta C_{l\beta}$
$C_{y_p} = C_L \frac{AR + \cos \Lambda}{AR + 4 \cos \Lambda} \tan \Lambda$	$C_{n_p} = -\frac{C_L}{8}$	$C_{l_p} = -\frac{C_{L\alpha}}{12} \frac{1 + 3\lambda}{1 + \lambda}$
$C_{y_r} = -2(\frac{l_v}{b})(C_{y\beta})_{tail}$	$C_{n_r} = -2\eta_v V_v (\frac{l_v}{b}) C_{L\alpha_v}$	$C_{l_r} = \frac{C_L}{4} - 2 \frac{l_v}{b} \frac{z_v}{b} C_{y\beta_{tail}}$
$C_{y\delta r} = \frac{S_v}{S} \tau C_{L\alpha_v}$	$C_{n\delta\alpha} = 2KC_{L0} C_{l\delta\alpha}$	$C_{l\delta\alpha} = \frac{2C_{L\alpha} \tau}{Sb} \int_{y1}^{y2} cy dy$
	$C_{n\delta r} = -V_v \eta_v \tau C_{L\alpha_v}$	$C_{l\delta r} = \frac{S_v}{S} (\frac{z_v}{b}) \tau C_{L\alpha_w}$

It is clear from the equations of y-force derivatives that $C_{y\beta}$ highly depends on the term $d\sigma/d\beta$ which is the sidewash angle due to alteration in sideslip angle. On the other hand, C_{y_p} alters critically with wing aspect ratio and sweep angle, while C_{y_r} and $C_{y\delta r}$ depends on wing span and wing area alterations, respectively.

Yawing moment derivatives point of view, static directional stability term C_{n_β} strongly relates with $d\sigma/d\beta$ and cross-coupling term C_{n_p} has direct relationship with lift coefficient. Yaw damping term C_{n_r} has inverse proportion with wing span, while $C_{y_{\delta_a}}$ is directly proportional with reference lift coefficient.

Rolling moment derivative C_{l_β} refers to dihedral effect and dominantly relates with dihedral angle (ϵ) which is not changes in our morphing case. Another term roll damping C_{l_p} has a relationship with lift curve slope and wing taper ratio, which is critical for our morphing design. The coefficient C_{l_r} is the cross-coupling term both related with lift coefficient and wing span, while $C_{l_{\delta_a}}$ is the lateral control power related with lift curve slope.

3. Results and Discussion

Within the scope of the morphing scenario, the alteration in wingtip taper ratio from its original value of 1 to 0.2 resulted geometrically in an increase in wing span (b), sweep angle (Λ), and aspect ratio (AR), while a decrease in mean aerodynamic chord length as their values are given for various wingtip taper ratios in Table 2.

Table 2. Geometric parameters of main wing with wingtip taper ratio

Variable	Value		
λ_2	1	0.6	0.2
$b(m)$	1.300	1.400	1.567
$MAC(m)$	0.25	0.236	0.226
AR	5.200	6.031	7.552
$\Lambda(rad)$	0	0.03569	0.06374

The alteration of the wingtip taper ratio aerodynamically led to an increase in reference lift coefficient, lift-curve slope, and Oswald efficiency factor for the entire taper ratio interval. The reference drag coefficient is diminished from original to mid wingtip taper ratio values and tended to increase for lower values of the interval. The reason behind this fluctuating behavior could be estimated as relating to the wing aspect ratio, where excessive values are known to affect the induced drag coefficient unfavorably (Chen and Katz, 2004). Furthermore, the aerodynamic performance (C_L/C_D) is also altered similar to the drag coefficient and has a peak value along the interval, which should be discussed separately as an optimization problem that is out of the scope of this study. On the other hand, the variation in inertial parameters is given in Table 4, where variables are totally decreased between whole wingtip taper ratio intervals.

Table 3. Aerodynamic parameters of main wing with wingtip taper ratio

Variable	Value		
λ_2	1	0.6	0.2
C_{L_0}	0.64949	0.6921	0.7429
C_{D_0}	0.013229	0.0120	0.0133
C_{L_α} (1/rad)	4.8242	5.1923	5.6522
C_{D_α} (1/rad)	0.1	0.0992	0.0953
e	1.013	1.0301	1.0322

Table 4. Inertial parameters of main wing with wingtip taper ratio

Variable	Value		
λ_2	1	0.6	0.2
I_{xx} (kgm ²)	0.09878	0.09309	0.08738
I_{yy} (kgm ²)	0.14219	0.13120	0.12932
I_{zz} (kgm ²)	0.22971	0.21637	0.20326
I_{xz} (kgm ²)	0.01276	0.0105	0.0089

The lateral-directional stability coefficients are analytically estimated using the aerodynamical, geometrical, and inertial variables determined above, and the results are given in Table 5. Additionally, the extended data is given in Figure 3 to enable sensitive discussion on the tendencies of the variables along the wingtip taper ratio interval. The Y-force derivatives of lateral-directional stability coefficients are C_{y_β} , C_{y_p} , C_{y_r} , $C_{y_{\delta_r}}$, the rolling moment derivatives are C_{l_β} , C_{l_p} , C_{l_r} , $C_{l_{\delta_a}}$ and the yawing moment derivatives of lateral-directional stability coefficients are C_{n_β} , C_{n_p} , C_{n_r} , $C_{n_{\delta_a}}$ and $C_{n_{\delta_r}}$ as given in Table 1.

Y-force derivatives point of view, the increment in wing aspect ratio led to a decrease in the term $d\sigma/d\beta$, which is also dominant term for determination of the coefficient C_{y_β} that is diminished. Similarly, decrement in aspect ratio combined with increased sweep angle found to be resulted in increment in the term C_{y_p} . The higher wing span due to lower wingtip taper ratio found to be resulted in diminishment in the term C_{y_r} . The last force derivative $C_{y_{\delta_r}}$ is found to be remain constant due to the preserved area of the wing.

The yawing moment derivatives point of view, the static directional stability term C_{n_β} is found to be increased as desired with the help of the term $d\sigma/d\beta$ that refers to sidewash angle due to sideslip angle. The cross-coupling term C_{n_p} is found to be decreased in unfavorable manner which depends directly on lift coefficient that is increased with lower wingtip taper ratios. The yaw damping term

C_{n_r} is also increased unfavorably due to increased wing span at lower wingtip taper ratios. In addition, adverse yaw term $C_{n_{\delta_a}}$ also unfavorably decreased, while rudder power term $C_{n_{\delta_r}}$ decreased as desired. In summary, the directional stability of the morphing scenario is found to be negatively affected from the morphing tapering wingtip application.

Rolling moment derivatives point of view, the dihedral effect term C_{l_β} strongly depend on dihedral angle of the wing, which is constant in our case and dependently the coefficient remains constant. The roll damping term C_{l_p} is found to be decreased due to increment in lift-curve slope and decrement in wing taper ratio, as desired. Similarly, cross-coupling term C_{l_r} is found to be increased by means of increment in lift coefficient despite the increased wing span, as desired. The term $C_{l_{\delta_a}}$ is the lateral control power, which is found to be decreased in undesirable manner due to the wing span increment despite of the increased lift curve slope. In summary, the lateral stability of the morphing scenario is found to be improved in average.

Table 5. Lateral and directional stability coefficient results at various wingtip taper ratios

λ_2	1	0.6	0.2
C_{y_β}	-0.003001	-0.003021	-0.003058
C_{n_β}	-0.002154	-0.002145	-0.002127
C_{y_p}	0.000000	0.017326	0.035120
C_{n_p}	-0.081186	-0.086518	-0.092864
C_{l_p}	-0.804033	-0.837022	-0.875931
C_{y_r}	0.002546	0.002364	0.002113
C_{n_r}	-0.001226	-0.001139	-0.001018
C_{l_r}	0.162671	0.173293	0.185934
$C_{n_{\delta_a}}$	-0.252228	-0.253597	-0.253564
$C_{l_{\delta_a}}$	0.970870	0.915987	0.853279
$C_{y_{\delta_r}}$	0.001057	0.001057	0.001057
$C_{n_{\delta_r}}$	-0.000509	-0.000509	-0.000509
$C_{l_{\delta_r}}$	0.013304	0.013296	0.012934

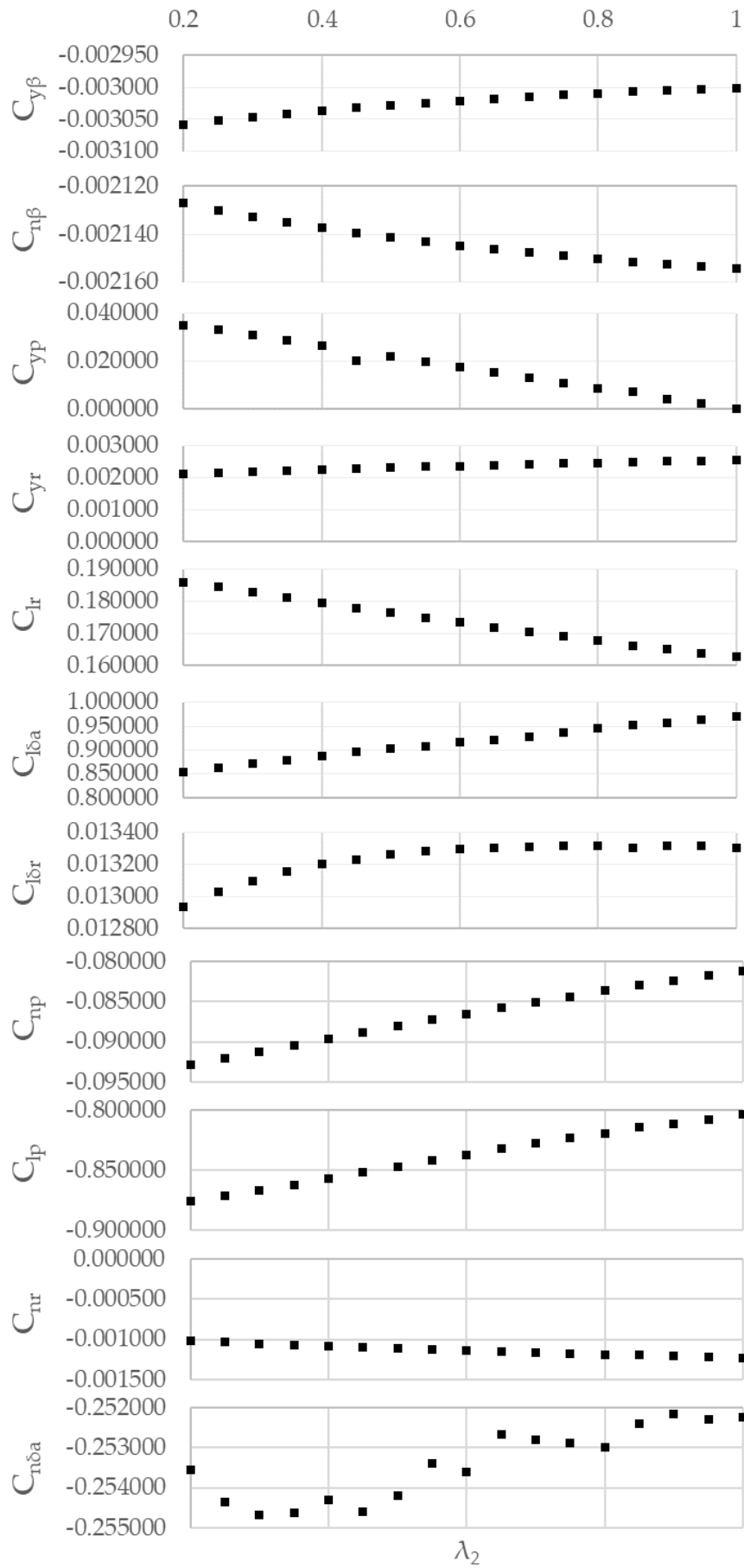


Figure 3. The alteration of lateral and directional stability coefficients with wingtip taper ratio

4. Conclusions

In this study, a morphing scenario with a tapering wingtip is applied on a fixed-wing unmanned aerial vehicle ZANKA-I, and investigated in terms of lateral-directional stability considerations. The main wing of the vehicle is separated into two planform sections and the wingtip section is designed as capable of morphing in terms of taper ratio within a determined interval. Within the context of the study, aircraft lateral dynamic model variables are first determined via numerical and analytical methods, and all of the obtained aerodynamic, geometrical, and inertial variables are used for the estimation of lateral-directional stability coefficients. The results of the coefficients shown that the tapering morphing wingtip design resulted in improved lateral stability, while a clear loss is found in directional stability. It is evident from the study that every design has pros and cons to be considered including morphing design attempts. This study could be extended to stability derivative calculation and associatively flight mode investigations as future work.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Afonso, F., Vale, J., Lau, F., and Suleman, A. (2017). Performance based multidisciplinary design optimization of morphing aircraft. *Aerospace Science and Technology*, 67, 1-12.
- Barbarino, S., Bilgen, O., Ajaj, R. M., Friswell, M. I., and Inman, D. J. (2011). A review of morphing aircraft. *Journal of intelligent material systems and structures*, 22(9), 823-877.
- Chen, T., and Katz, J. (2004). Induced drag of high-aspect ratio wings. *42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit* (p. 38).
- Dimino, I., Andreutti, G., Moens, F., Fonte, F., Pecora, R., and Concilio, A. (2021). Integrated design of a morphing winglet for active load control and alleviation of turboprop regional aircraft. *Applied Sciences*, 11(5), 2439.
- Eguea, J.P., Bravo-Mosquera, P.D., and Catalano, F.M. (2021). Camber morphing winglet influence on aircraft drag breakdown and tip vortex structure. *Aerospace Science and Technology*, 119, p. 107148.
- Jo, B.W., and Majid, T. (2023). Enhanced Range and Endurance Evaluation of a Camber Morphing Wing Aircraft. *Biomimetics*, 8(1), 34.

- Liu, B., Liang, H., Han, Z. H., and Yang, G. (2022). Surrogate-based aerodynamic shape optimization of a morphing wing considering a wide Mach-number range. *Aerospace Science and Technology*, 124, 107557.
- Millard, J., Booth, S., Rawther, C., and Hayashibara, S. (2022). XFLR5 as a Design Tool in Remotely Controlled Design-Build-Fly Applications. *AIAA SCITECH 2022 Forum*, 3.
- Nelson, R.C. Flight Stability and Automatic Control, 2nd ed.; WCB/McGraw-Hill Companies, Singapore, 1998.
- Oktay, T., Konar, M., Onay, M., Aydin, M., and Mohamed, M. A. (2016). Simultaneous small UAV and autopilot system design. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 88(6), 818-834.
- Oktay T., and Köse O. (2019). Non Simultaneous Morphing System Design for Yaw Motion in Quadrotors. *Journal of Aviation*, 3(2), 81-88.
- Parancheerivilakkathil, M. S., Haider, Z., Ajaj, R. M., and Amoozgar, M. (2022). A Polymorphing Wing Capable of Span Extension and Variable Pitch. *Aerospace*, 9, 205.
- Raymer, D. (2012). Aircraft design: a conceptual approach. *American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc.*, USA.

İki Farklı Vermikültürün Marul (*Lactuca sativa* L.) Bitkisinin Gelişimi Üzerindeki Etkisi

Tuğba ÖZBUCAK^{1*}, Selahattin ÖZBUCAK², İrem ÖZBUCAK³, Alptekin ARISOY⁴

Öz

Bu çalışmada fındık zurufu ve pirina atıklarından solucanlar yardımıyla elde edilen vermikompost ve vermiwash vermikültürlerinin farklı dozlarının marulun (*Lactuca sativa*) büyüme ve gelişimi üzerindeki etkileri belirlenerek organik gübre olarak kullanabilme potansiyelleri değerlendirilmiştir. Denemede öncelikle, seperatör (%100 ahır gübresi), seperatöre %30 ve %50 oranında ilave edilen fındık zurufu ve pirinanın karışımlarından vermikompost elde edilmiş; bu vermikompostun %2,5, 5 ve 10 oranında katı olarak uygulandığı toprakta marul bitkisi yetiştirilmiştir. Vermiwash denemesi için %50 seperatör+%50 fındık zurufu ve %50 seperatör+%50 pirinadan hazırlanan sıvıların %2,5, 5, 10 ve 100'lük dozları marul yapraklarına püskürtülmüştür. Bu ortamlarda büyütülen bitki örneklerinde yaprak sayısı, yaprak ağırlığı, kök uzunluğu ve SPAD klorofil analiz değerleri belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada elde edilen solucan vermikompostu için kuru ağırlık, organik madde, fulvik asit, humik asit, pH, tuz, azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) analizleri yapılmıştır. Vermikompostların kuru ağırlık, humik ve fulvik asit ile organik madde içerikleri bakımından en yüksek değerleri %50 pirina+%50 seperatör karışımında, en düşük ise %30 fındık zurufu+%70 seperatör karışımında tespit edilmiştir. Ayrıca %50 fındık zurufu+%50 seperatör karışımından elde edilen vermiwash sıvısının incelenen parametreler içerisinde en yüksek değerlere ulaştığı saptanmıştır. Vermikompost denemesinde en fazla kök uzunluğu ve yaprak sayısı seperatörün %5 lik dozunda, SPAD klorofil değeri ise %10'luk deneme grubunda görülmüştür. Vermiwash denemesinde ise kök uzunluğu, yaprak sayısı, yaprak ağırlığı ve SPAD klorofil değerleri bakımından ise %50 oranında karıştırılan fındık zurufu ve pirinanın %100'lük uygulamada en yüksek değerlere ulaşılmıştır. Sonuçta her iki bitkisel atıktan solucanlar yoluyla elde edilen vermikültürlerin, kimyasal girdilerin kullanılmadığı sürdürülebilir tarım uygulamaları için alternatif olabileceği yönünde umut verici veriler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fındık zurufu, Pirina, Vermikompost, Vermiwash, *Lactuca sativa*

The Effect of Two Different Vermiculture Treatments on Lettuce (*Lactuca sativa* L.) Plant Growth

Abstract

In this study, the effects of different doses of vermicompost and vermiwash vermiculture obtained with the help of worms from hazelnut husk and pomace wastes on the growth and development of lettuce were determined and their potential to be used as organic fertilizer was evaluated. In the experiment, vermicompost was obtained from the mixtures of separator (100% barnyard manure), hazelnut husk and pomace added to the separator at the rates of 30% and 50%; lettuce plants were grown in the soil where this vermicompost was applied as solid at the rates of 2,5, 5 and 10%. For the vermiwash experiment, 2,5, 5, 10 and 100 % doses of the liquids prepared from 50% separator + 50% hazelnut husk and 50% separator + 50% pomace were sprayed on lettuce leaves. The number of leaves, leaf weight, root length and SPAD chlorophyll analysis values were determined in plant samples grown in these environments. In addition, dry weight, organic matter, fulvic acid, humic acid, pH, salt, nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K) analyses were performed for the vermicompost obtained in the study. In terms of dry weight, humic and fulvic acid and organic matter contents of vermicomposts, the highest was determined in 50% pomace + 50% separator mixture and the lowest was determined in 30% hazelnut husk + 70% separator mixture. In addition, it was determined that the vermiwash liquid obtained from 50% hazelnut pulp + 50% separator mixture reached the highest values among the parameters examined. In the vermicompost experiment, the highest root length and leaf number were observed in the 5% dose of the separator, and the SPAD chlorophyll value was observed in the 10% experimental group. In the vermiwash experiment, the highest values were obtained in terms of root length, leaf number, leaf weight and SPAD chlorophyll values in the 100% application of hazelnut pulp and pyrethrum mixed at a ratio of 50%. As a result, promising data have been determined that vermicultures obtained from both plant wastes by worms can be an alternative for sustainable agricultural practices where chemical inputs are not used.

Keywords: Hazelnut husk, Pirina, Vermicompost, Vermiwash, *Lactuca sativa*

¹Ordu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fakülte, Ordu, tsiozbucak@hotmail.com,

²Dr. Hilmi Güler Bilim Sanat Merkezi, Ordu, s.ozbucak@hotmail.com

³Ankara Medipol Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Ankara, iremozubucak02@gmail.com

⁴Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Trabzon, aarisoy0109@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-4784-3537>

²<https://orcid.org/0000-0001-9365-668X>

³<https://orcid.org/0000-0003-2064-4623>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-1486-0779>

1. Giriş

Günümüzde sanayileşme ve teknolojiye çok hızlı ilerlemeler kaydedilmektedir. Bu da insanoğlunun yaşam standardının yükselmesine paralel olarak nüfusun artmasına neden olmaktadır. Artan nüfusun gıdaya olan talebi arttırması üretimin çevre üzerindeki baskısını arttırmaktadır (Yaman, 2012; Bellitürk, 2016; Yüksek ve ark., 2019). Bilhassa tarımda kimyasal özellikteki girdilerin kullanımının artışı, toprağın özelliklerini dolayısıyla verimini olumsuz olarak etkilemektedir. Bu tehlikeli kimyasal girdilerin başında gelen gübrelerin kullanımı organik gübrelerin kullanımı ile azaltılabilir (Sudhanshu ve ark., 2018).

Nüfusa ve artan tüketime bağlı olarak çevrede kirlilik yükü oluşturan çok farklı özellikte istenmeyen atıklar oluşmaktadır. Bunların içerisinde bazı atıkların bertarafı ilgili yönetmelikler ile yasal ve ciddi bir şekilde gerçekleşmektedir. Fakat bitkisel atıkların sürdürülebilir bir şekilde kullanımı ile ilgili bir eksiklik bulunmaktadır. Ancak son zamanlarda atıkların çevrede oluşturduğu kirlilik yükünün azaltılması ve bertarafı ile ilgili uygulamalarda ve bilimsel çalışmalarda artış olduğu görülmektedir (Kütük ve Çaycı 2010; Çıtak ve ark., 2011; Yılmaz ve Bender Özenç, 2012; Çerçioğlu, 2019).

Farklı tarım uygulamaların yapıldığı ülkemizde toprağa ilave edilebilecek birçok bitkisel kökenli atık bulunmaktadır. Bu atıklardan fındık zurufu ile pirina Karadeniz ve Ege Bölgesi'nin önemli bitkisel atıklarındandır. Bu iki atığın toprağın fiziksel özelliklerini iyileştirdiği yapılan bazı çalışmalar ile belirlenmiştir (Zeytin ve Baran 2003; Akın, 2005; Bender Özenç ve Özenç 2008; Aygün, 2015; Karaca ve ark., 2015; Tarakçioğlu ve Öztürk, 2022).

Son yıllarda Vermikültür denilen sürdürülebilir tarımın ön planda olduğu ekobiyoteknolojik yöntemler yaygınlaşmaya başlamıştır. Vermikültür uygulamaları içinde farklı organik kökenli atıkların solucanlar ile kompostlanmış halleri kullanılmaktadır (Atiyeh ve ark., 2000; Şimşek-Erşahin, 2007; Manyuchi ve Phiri, 2013; Tavuç, 2016; Yüksek, 2019). Bu organizmalar sahip oldukları enzim ve hormonlar ile organik atıkları çok kısa bir zaman içerisinde komposta dönüştürebilmektedirler (Nagavallemma ve ark., 2004). Vermiwash ise sitokin ve gibberellin gibi bitki hormonları açısından zengin sölomik (solucan salgısı) sıvıya sahip bir vermikültür çeşitidir. Verma ve ark. (2018) vermiwash, adı verilen sıvının içinde solucanların da bulunduğu farklı tabakalara sahip bir üniteden geçmesiyle toplanan organik materyal özütü olduğunu ifade etmiştir. Yapılan bazı bilimsel çalışmalarda vermiwash sıvısının bitkinin büyüme ve gelişmesini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir (Manyuchi ve Phiri, 2013; Khan ve ark., 2014; Sentilmurugan ve ark., 2018).

Bu çalışmanın amacı, fındığın zurufu ve pirina bitkisel atıklarından solucanlar yoluyla elde edilen vermikompost ve vermiwash vermikültürlerinin L. sativa bitkisi üzerindeki bazı morfolojik ve

fizyolojik etkilerini karşılaştırarak toprak düzenleyici olarak kullanılabilme potansiyellerini belirlemektir. Vermikompostun bitki büyüme ve gelişimi üzerindeki etkisini gösteren çalışmalar bulunmasına rağmen, fındık zurufu ve pirinadan elde edilen vermikültürlerin marul bitkisi üzerindeki etkisini belirleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullandığımız fındığın zuruf kısmı ile pirina (Şekil 1) blender ile parçalanmıştır. Vermikompost oluşumu için *Eisenia fetida* (Lumbricidae) adındaki Kırmızı Kaliforniya solucanı (Şekil 2) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan marul bitkisi (*L. sativa*) fide olarak temin edilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan fındık zurufu ve pirina bitkisel atıkları



Şekil 2. Çalışmada kullanılan *Eisenia fetida*

Yapılan çalışmada vermikompost, ve vermiwash kültürlerin elde edilmesinde bilimsel literatürden (Sharma ve Garg, 2018; Yüksek ve ark., 2019; Yüksek, 2019) yararlanılarak aşağıda belirtilen uygulamalar yapılmıştır;

Çalışmada öncelikle hazırlanan bitkisel atıklardan solucanlar yoluyla vermikompost oluşturulmuştur. Bunun için kullandığımız atıklar literatüre göre belirlediğimiz %30 ve %50 oranında alınarak seperatör adı verilen fermente olmuş ahır gübresi ile karıştırılarak solucanlar için mama adı

verilen ortamlar hazırlanmıştır (Tablo 1). Kontrol olarak separatör kullanılmıştır. Çalışma kontrol dahil 48 adet 5 litrelik su bidonları içerisinde üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür (Şekil 3).

Tablo 1. Fındık zurufu ve pirinadan belirli oranlarda hazırlanan besi ortamları

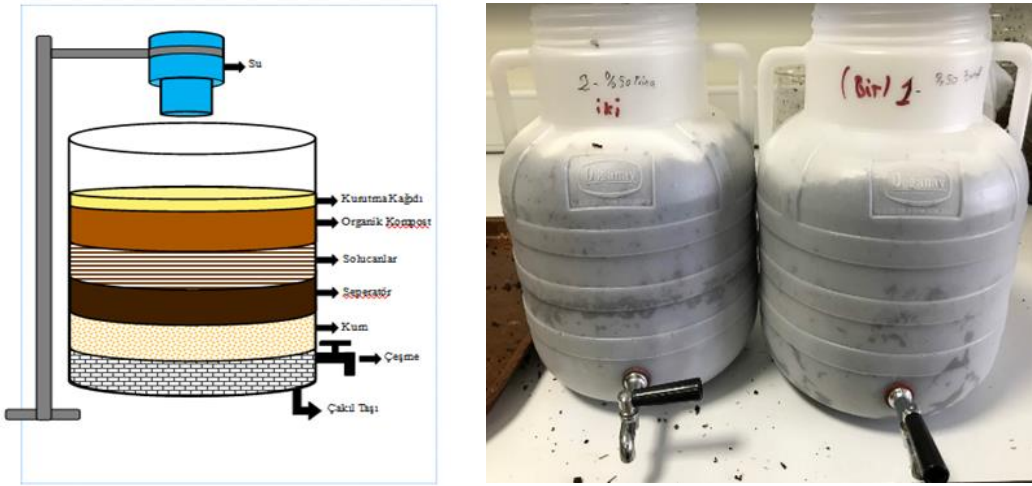
Deneme	Besi ortamları
1(K)	% 100 separatör
2 (SF)	%50 separatör +%50 fındık zurufu
3(SF)	% 70 separatör +%30 fındık zurufu
4(SP)	%50 separatör+%50 pirina
5(SP)	% 70 separatör+%30 pirina

Çalışma için hazırlanan besi ortamlarından 1000 gr alınarak içine 100 tane Kırmızı Kaliforniya solucanı konulan kaplar yaklaşık 45 gün vermikompost oluşumuna bırakılmıştır (Şekil 4) (Nagavallemma ve ark., 2004).



Şekil 3. Kompost oluşumu için hazırlanan denemeler

45 gün beklemeden sonra alınan kompost örneklerinin 500 gramı vermiwash üretiminde kullanılmıştır. Vermiwash yönteminde su, içinde solucanlar ile organik atık, kum, taş vs. materyallerin kullanıldığı bir düzenekten akararak toplanmaktadır. Yapılan çalışmada oluşan vermiwash sıvısını toplamak için aşağıda şekilde (Şekil 4a,b) görülen düzenek kurulmuştur (Şekil 4b,5). Plastik bidonların musluğa yakın olan kısmına 5 cm kalınlığında olacak şekilde sırasıyla yıkanıp steril edilmiş taş, deniz kumu, separatör, solucan ve en üst kısmına da daha önce elde ettiğimiz fındık zurufu ve pirinanın %50'lik konsantrasyonlarından hazırlanan kompostlar konulmuştur. Kompostun üzerine aşırı nemi tutması ve suyu homojen dağıtması için kurutma kâğıdı konulmuştur. Bidonların kapak kısmı içeride bulunan ortamın oksijenlenmesi için bir tülbent parçasıyla kapatılmıştır. Bu düzeneklere periyodik su akışının sağlanması için hastanelerde kullanılan ayarlı serum setlerinden yararlanılmıştır (Şekil 5). Literatürde belirtildiği şekilde hazırlanan düzenegin musluğundan İlk 15 gün içerisinde biriken sıvı atılarak daha sonraki iki günde biriktirilen vermiwash sıvısı yapraklara direk olarak uygulanmıştır (Verma ve ark., 2018; Senthilmurugan ve ark., 2018).



Şekil 4. a- Vermiwash düzeneğinin şematik görüntüsü, b- Düzeneğin ön hazırlık aşaması



Şekil 5. Vermiwash düzeneği

Vermikültürlerin hazırlanması ve deneme planı

Elde edilen vermikompost ile vermivash vermikültürlerinin marul bitkisi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla her bir vermikültür için aşağıdaki deneme ortamları oluşturulmuştur.

Vermikompost Denemesi

Bu denemde Tablo 1'de belirttiğimiz fındık zurufu ve pirininin farklı oranları ile hazırlanan besi ortamında oluşturulan vermikompostların %10, 5 ve 2.5'lük dozları ile toplamda 500 gr olacak şekilde 3 tekerrürlü olarak hazırlanan 15 saksıya (Tablo 2) marul fideleri ekilmiştir. Hazırlanan kaplar 22°C sıcaklık ve %70 nem, 16 saat gündüz, 8 saat gece ışıklandırma periyoduna ayarlanan GROTECH

GP08 marka iklim dolabına yerleştirilmiştir (Şekil 6). Deneme 45 gün süreyle gerçekleştirilmiştir. Denemede kullanılan topraklarda tekstür analizi Bouyoucus hidrometre metodu ile, toprak pH'sı pH metre ile, organik madde miktarı (%) Walkkey – Black metodu ile, N (%) miktarı mikro-Keldal metodu ile, bitkiye yararlı P miktarı Olsen ve ark. (1954) metodu ile, ekstrakte edilebilir K, Ca ve Mg amonyum asetat yöntemi ile Kacar (2016) tarafından aktarılan metotlarla yapılmıştır (Tablo 3). Toprak analiz sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Vermikompost denemesinde kullanılan ortamlar (katı)

Deneme adı	Ortam 1 %	Ortam 2 %	Ortam 3 %
1- Kontrol	Toprak	Toprak	Toprak
2- Separatör (%100)	10	5	2.5
3-Fındık zurufu (%50) + Separatör (%50)	10	5	2.5
4- Fındık zurufu (%30) + Separatör (%70)	10	5	2.5
5- Pirina (%50) + Separatör (%50)	10	5	2.5
6- Pirina (%30) + Separatör (%70)	10	5	2.5



Şekil 6. Vermikompost uygulaması yapılan marul bitkileri

Tablo 3. Toprak analiz sonuçları

Analizler	Sonuçlar
Bünye Sınıfı	Tınlı
pH	5.90
EC (dS/m)	0.52
Kireç (%)	-
Organik madde (%)	0.87
Fosfor(P) (kg/da)	3.60
Potasyum (K) (kg/da)	43.00
Kalsiyum (ppm)	3974.25
Magnezyum (ppm)	866.00
Suya doygunluk (%)	48

45 gün boyunca periyodik olarak su ihtiyaçları karşılanarak gözlenmiş ve fotoğraflanmıştır. Çalışmada kullanılan kompostlarda kuru ağırlık, fulvik asit, humik asit, pH, tuz, organik madde, azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) analizleri yapılmıştır. Fulvik ve humik asit TS 5869ISO5073 yöntemi ile belirlenmiştir (Anonim, 2004). Diğer analizler Kaçar (2016)'ya göre yapılmıştır.

Çalışma sonlandırıldığında bitkilerin klorofil analizi, yaprak sayısı, boyu, yaş ağırlığı ile kök uzunlukları ölçülerek ortalama değerleri belirlenmiştir. Klorofil analizi için portatif Spad*502 cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz bitkiye zarar vermeden, yaprağı koparmadan yapraktaki kırmızı ve yakın kızıl ötesi bölgelerdeki absorbanları ölçme esasına dayanarak klorofil içeriğini sayısal bir değer olarak ifade eden manuel klorofilmetre cihazıdır (Richardson ve ark., 2002; Demiralay, 2019).

Vermiwash Denemesi

Bu denemede kullanılan bitkisel atıkların tercihen %50'lik konsantrasyonları kullanılarak vermiwash sıvısının etkisi ön çalışma niteliğinde belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan düzenekten 15. günden sonra alınan %50'lik fındık zurufu ve pirina vermiwash sıvılarının %10, %5 ve %2.5 ve %100'lük konsantrasyonları Tablo 4'te belirlenen oranlarda temiz sprey kaplarına alınarak toprağa dikilmiş olan 9 saksıdaki marul bitkilerinin yapraklarına püskürtme yolu ile 7 gün boyunca 24 saatte bir uygulanmıştır. Daha sonraki uygulama 30 gün boyunca 3 günde bir şeklindedir.

Tablo 4. Uygulama yapılan vermiwash konsantrasyonları

Uygulama adı	Vermiwash çeşidi
1(Kontrol)	Su
2 (%10)	Fındık zurufu vermiwash
3 (% 5)	Fındık zurufu vermiwash
4 (%2.5)	Fındık zurufu vermiwash
5 (%100)	Fındık zurufu vermiwash
6 (%10)	Pirina vermiwash
7 (% 5)	Pirina vermiwash
8 (%2.5)	Pirina vermiwash
9 (%100)	Pirina vermiwash

3. Bulgular

Vermikompost Analiz Sonuçları

Çalışmamızda ahır gübresi (separatör), fındık zurufu ve pirinanın 45 gün boyunca solucanlar ile kompostlanması sonucu elde edilen koyu renkte, çiğ köfte kıvamında olan kompost bir toprak-gübre laboratuvarına gönderilerek analizleri yaptırılmıştır (Tablo 5). Tablodaki analiz sonuçlarına bakıldığında özellikle önemli vermikompost parametreleri olan humik, fulvik asit ve organik maddenin 4. kompostta (%50 pirina+%50 separatör) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu analizler

açısından en düşük değerler 3. kompostta (%30 fındık zurufu +%70 separatör) bulunmaktadır. Bununla beraber, diğer kompostlardaki değerlerin de bu değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 5. Vermikompost analiz sonuçları

Analiz	Birimi	1.kompost	2.kompost	3.kompost	4.kompost	5.kompost
Kuru ağırlık	%	15,9	23,2	18	38,7	35,5
Fulvik asit	%	39,63	38,86	38,62	41,47	39,61
Humik asit	%	26,42	25,91	25,75	27,65	26,41
pH		8,03	7,86	7,97	7,62	7,43
Tuz	mS	3,97	4,06	3,91	2,96	3,68
Organik madde	%	82,55	80,96	80,47	86,39	82,52
Azot(N)	%	0,80	0,75	0,97	0,81	0,65
Fosfor (P)	%	0,089	0,084	0,074	0,062	0,032
Potasyum (K)	%	0,43	0,41	0,44	0,41	0,33

1.kompost; (%100separatör), 2.kompost; (%50 separatör fındık zurufu +%50), 3.kompost; (%70 separatör+ %30 fındık zurufu), 4.kompost; (%50 separatör +%50 pirina), 5.kompost; (%70 separatör+ %30 pirina)

Vermiwash Analiz Sonuçları

Vermiwash denemesinde kullanılan sıvıların analiz sonuçları Tablo 6'da gösterilmiştir. Vermiwash analiz sonuçlarına bakıldığında bütün parametreler yönünden fındık zurufu vermiwash sıvısının en yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir.

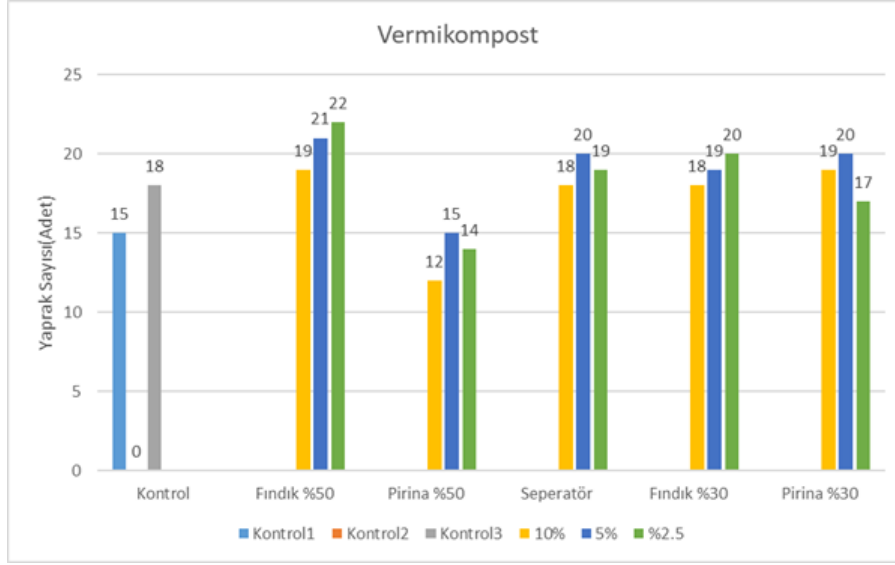
Tablo 6. Vermiwash Analiz Sonuçları

Analiz	Birimi	Fındık zurufu (%50) vermiwash	Pirina (%50) vermiwash
pH		7,19	7,11
Tuz	mS	0,12	0,10
Organik madde	%	1,37	1,28
Azot (N)	%	0,048	0,030
Fosfor (P)	%	0,008	0,004
Potasyum (K)	%	0,013	0,009

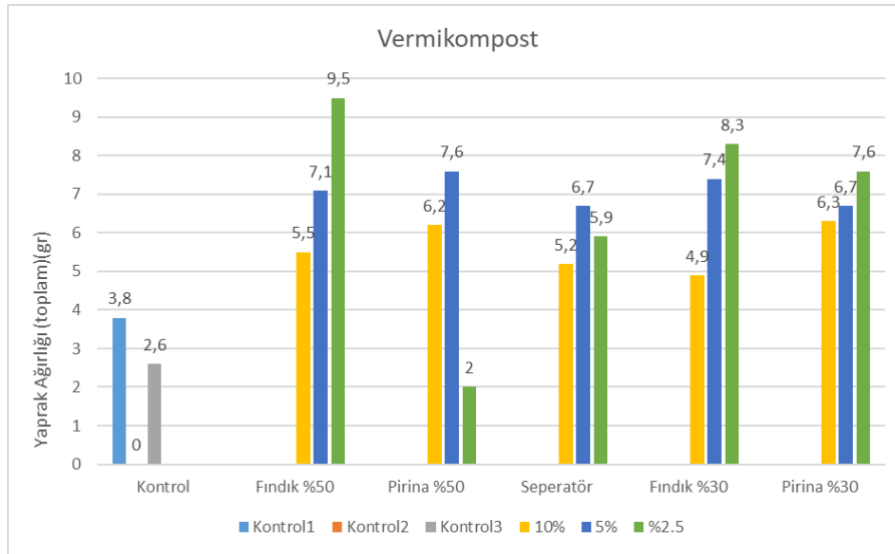
Vermikompost Denemesi Bulguları

Vermikompostların karıştırıldığı topraklara ekilen marul fidelerinde belirlenen yaprak sayısı, yaprak ağırlığı, kök uzunluğu ile Spad klorofil değerlerinin ortalamaları Şekil 7, 8, 9 ve 10'da verilmiştir. Kontrolün 1, 2 ve 3.ncü denemelerinde sarı, kahverengi lekeler ve büzüşme şeklinde

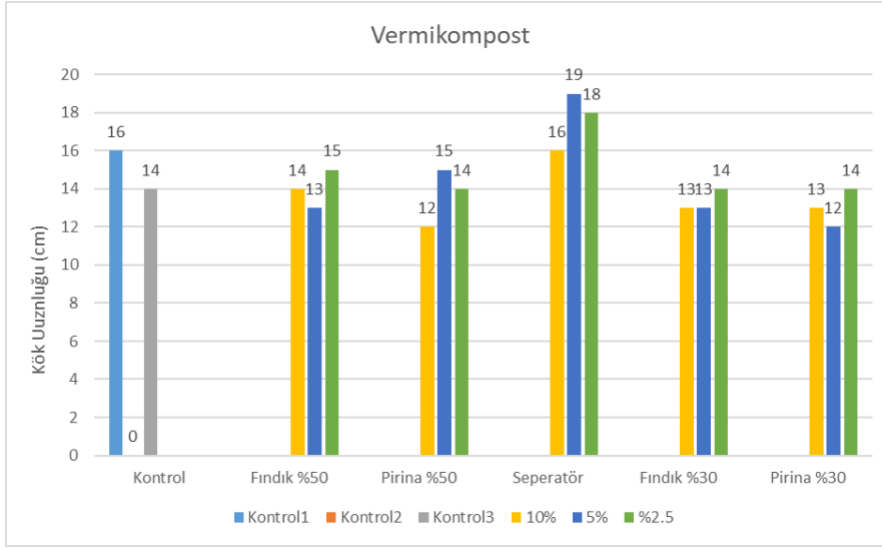
hastalık belirtileri görülmüştür. Bitkinin *Rhizoctonia solani* (kök çürüklüğü) adı verilen fungal (mantar) kökenli bir hastalığa maruz kaldığı tespit edilmiştir. Separatör denemesinde en fazla kök uzunluğu ve yaprak sayısı %5'lik, SPAD klorofil değeri ise %10'luk deneme grubunda görülmüştür. Fındık (%50), fındık (%30) ve pirina (%30) denemelerinin hepsinde de en yüksek kök uzunluğu, yaprak sayısı, yaprak ağırlığı ve SPAD değeri %2,5'lik deneme grubunda bulunmuştur. Pirina (%50) denemesinde ise en yüksek değerler %5'lik deneme grubunda tespit edilmiştir. Ayrıca pirina (%50) denemesinin %2,5'lik konsantrasyonunda hastalık belirtileri görülmüştür.



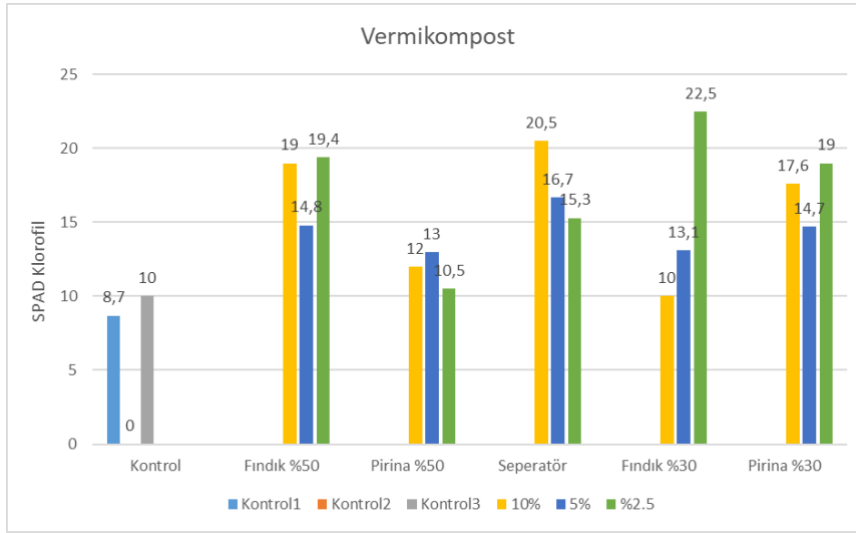
Şekil 7. Vermikompost denemesi yaprak sayısı sonuçları



Şekil 8. Vermikompost denemesi yaprak ağırlığı sonuçları



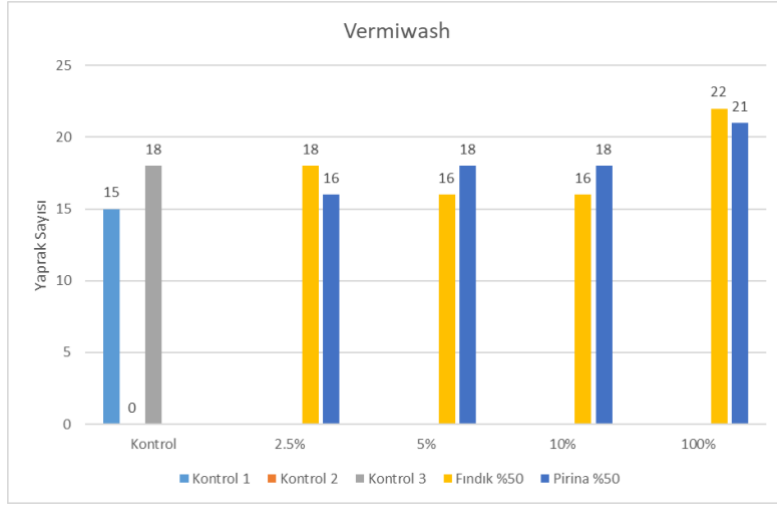
Şekil 9. Vermikompost denemesi kök uzunluğu sonuçları



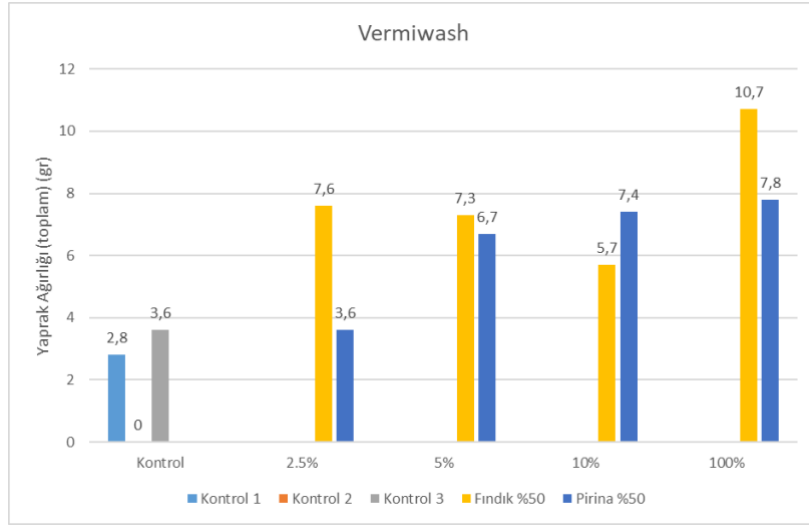
Şekil 10. Vermikompost denemesi SPAD klorofil sonuçları

Vermiwash Denemesi Sonuçları

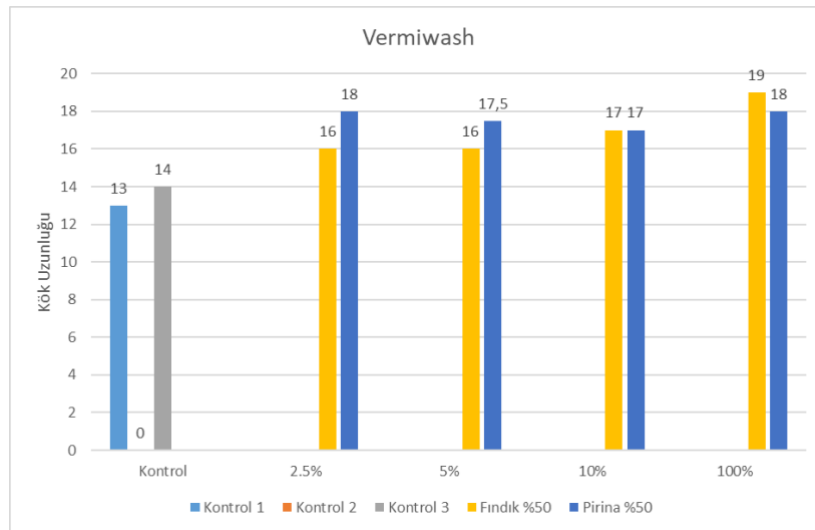
Vermiwashların karıştırıldığı topraklara ekilen marul fidelerinde belirlenen yaprak sayısı, yaprak ağırlığı, kök uzunluğu ile Spad klorofil ortalama değerleri Şekil 11, 12, 13 ve 14'te verilmiştir. Vermiwash deneme sonuçlarına bakıldığında Kontrolün üç tekerrüründe de vermikompost denemesinde görülen hastalık etmenine rastlanmıştır. Aynı belirtiler pirina (%50) denemesinin %2,5'lik grubunda da görülmüştür. Bununla beraber her iki denemede de %100'lük vermiwash uygulamasının olduğu gruplarda en yüksek kök uzunluğu, yaprak sayısı, ağırlığı ve SPAD klorofil değerlerine rastlanmıştır.



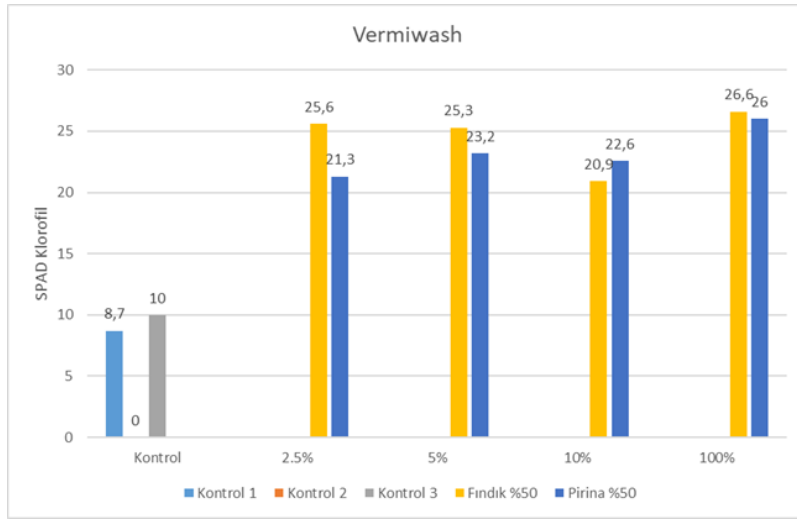
Şekil 11. Vermiwash denemesi yaprak sayısı sonuçları



Şekil 12. Vermiwash denemesi yaprak ağırlığı sonuçları



Şekil 13. Vermiwash denemesi kök uzunluğu sonuçları



Şekil 14. Vermiwash denemesi SPAD klorofil sonuçları

Çalışma yapılan her iki vermikültür ile yetiştirilen marul bitkisinin SPAD klorofil analizi, yaprak sayısı ve yaprak ağırlığı değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değerlerin vermiwash denemesinde bulunduğu görülmektedir. Yaprak ağırlıklarını karşılaştırıldığımızda sonuçların çalışılan konsantrasyonlara bağlı olarak değişim göstermekle beraber birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Benzer durumun yaprak sayısı sonuçlarında da görüldüğü belirlenmiştir.

4. Tartışma

Bu çalışmada fındık zurufu ve pirina bitkisel atıkları kullanılarak solucanlar aracılığıyla elde edilen iki farklı vermikültürün organik gübre potansiyeli ile marul bitkisi üzerindeki bazı morfolojik ve fizyolojik etkileri değerlendirilmeye çalışılmıştır. Vermikompostlar ile ilgili farklı hipotezler ile yapılan çalışmalar olmasına rağmen Yüksek ve ark. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada farklı atıkların kompostlanması ile elde edilecek vermikompostlar ile ilgili yeni araştırmalara ihtiyaç olduğu, elde edilecek verilerin ekolojik, ekonomik ve tarımsal açıdan fayda sağlayabileceği, bu alandaki çalışmaların artırılması gerektiği ifade edilmiştir.

Bu doğrultuda yaptığımız çalışma sonucunda farklı oranlardaki bitkisel atıklardan elde edilen kompost analizleri değerlendirildiğinde %50 pirina ile %50 separatörün karıştırılması ile oluşan 4. kompostun özellikle humik asit, fulvik asit ve organik madde açısından yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi bu maddeler verimli bir toprakta bulunması gereken önemli bileşenlerdir. Vermikompost çok yüksek oranda humik bileşikler içermekte olup bunlar minerallerin çözülmesini sağlayarak organik maddeyi kullanılır duruma getirmektedirler (Saday, 2013). Yapılan çalışmadaki humik ve fulvik asit miktarları ile N, P, K, pH, Tuz ve Kuru ağırlık değerleri literatür ile uyumlu olup hatta bazıları diğer çalışmalara göre daha yüksek olarak tespit edilmiştir (Sönmez ve

Çığ, 2019). Organik substratta mikrobiyal aktivitenin uyarısıyla solucanlar bitki gelişim düzenleyicilerinin üretiminde zorunlu ajanlar haline geliyorlar. Fakat bazı araştırmacılar bu duruma solucanların değil mikroorganizmaların neden olduğunu vurgulamışlardır (Bellitürk, 2011). Ancak *E. fetida*'nın dokularında indol bileşiklerinin tespit edilmesi daha sonra da endojen orjinli bu bileşiklere sahip saf solucan ekstraktında fasulye tohumlarının köklenmesi bu işten solucanların sorumlu olduğu gerçeğini ortaya koymuştur (El Harti ve ark., 2001). Bununla beraber, vermikompostların sahip olduğu yüksek humik asit seviyelerinin de bu durum ile ilişkili olabileceği belirtilmiştir. Humik asidin bitki kökünün gelişimi, kök tüylerinin sayısının artışı ve kök hücre membranının geçirgenliğinin artışı ile besin elementi alınımını arttıracığı belirtilmiştir (Aguar ve ark., 2013).

Çalışmamızdaki vermikompostların organik madde içeriklerinin %80'in üzerinde oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Farklı bitki ve organik atıklardan vermikompost oluşumu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde organik madde miktarının genellikle %22-60 arasında olduğu görülmektedir (Bellitürk, 2016; Köksal ve ark., 2017; Sönmez ve Çığ, 2019). Ülkemiz topraklarının en büyük probleminden birisi organik madde eksikliğidir. Özellikle, organik maddenin hızlı şekilde toprakta ayrışması tarım alanlarının veriminin düşmesine neden olmaktadır. Son zamanlarda küresel iklim değişikliği nedeniyle özellikle ısınmanın organik maddenin ayrışmasını hızlandırdığı bunun da toprak verimini olumsuz yönde etkilediği ifade edilmektedir. Bu nedenle, tarım topraklarımızda, genellikle atık olarak ya da artık olarak isimlendirilen organik materyallerin toprakta değerlendirilmesi noktası çok önem kazanmaya başlamıştır (Göçmez, 2013). Topraklarımızdaki organik madde miktarını arttırmada şüphesiz solucanların çok büyük rolü olacaktır. Bu noktada özel toprak solucanlarının faaliyeti ile elde edilen solucan gübresinin ayrı bir önemi bulunmaktadır. Son yıllarda dünya çapında popüler bir katı atık yönetim tekniği haline gelen vermikompost teknolojisinin katı atık yönetiminde avantajlı bir yol olduğu bildirilmiştir (Abbasi ve ark., 2009; Manhucyi ve Phiri, 2013). Vermikompostlama organik atıkların vermikomposta dönüştürülmesi için ucuz ve ekolojik olarak çevre dostu bir uygulamadır (Lim ve ark., 2016). Bu tür uygulamalar ile kimyasal girdilerin kullanımı azalmakta bu da çevre kirliliğinin azalmasına neden olmaktadır. Çünkü suni gübre kullanımı toprağın yapısını zamanla bozmakta ve toprağın önemli bir ögesi olan organik maddenin kaybına neden olmaktadır. Bu durumda toprak için organik madde kaynağı olabilecek atık maddelerin değerlendirilmesi çok önemli olmaktadır.

Vermikompostların marul bitkisinin büyümesi üzerindeki etkilerini belirlemeye çalıştığımız araştırmada ise separatör ve pirina (%50)'nin %5'lik uygulamasında, fındık zurufu (%50) ve fındık zurufu (%30)'un ise %2,5'lik uygulamalarında incelenen özelliklerin en yüksek değerleri tespit edilmiştir. Çalışmada en yüksek kök uzunluğu değeri separatörde, en yüksek yaprak sayısı ve ağırlığı değeri sındık zurufu (%50)'de, en yüksek SPAD klorofil değeri ise sındık (%30) uygulamalarında

tespit edilmiştir. Ansari (2008) tarafından vermikompost kullanımının ıspanak, soğan ve patatesten verimi arttırdığı bildirilmiştir. Mamta ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada bitki boyu, yaprak sayısı ve meyve ağırlığı vermikompost uygulanan denemelerde kontrole göre oldukça yüksek bulunmuştur. Vermikompost içeren toprakta büyütülen bamyaya ve biberde ise kök, sürgün uzunluğu ile yaprak sayısında artış olduğu bildirilmiştir (Dhanalakshmi ve ark., 2014). Köksal ve ark. (2017) tarafından pazı bitkisi üzerinde vermikompostun etkisini belirlemek için yapılan çalışmada yaprak özelliklerinin uygulamadan olumlu olarak etkilendiği bildirilmiştir. Bizim çalışmamızda vermikompost denemesinin kontrol grubunda fungal bir hastalık etmeni olan *Rhizoctonia solani*'ye rastlanmıştır. Vermikompost uygulaması bitkiye indirekt mekanizma ile de fayda sağlamaktadır. Bunlar bitkinin direncini artırarak bitkiyi çeşitli hastalık ve zararlılara karşı korumaktadır. Bu durum bizim çalışmamızın sonuçları ile uyumluluk göstermektedir. Yapılan çalışmalarda vermikompost ekstraktlarının ilave edildiği ortamlarda büyüyen bitkilerde *Rhizoctonia*, *Pythium*, *Verticillium* gibi fungal hastalıkların önemli derecede azaldığı bildirilmiştir. Bunun vermikompostta biyolojik olarak baskılayıcı ajanların bulunması ile ilgili olabileceği ifade edilmiştir (Edwards et al., 2004; Datta ve ark., 2016). Tarakçıoğlu ve Özenç (2022), fındık zurufu ve fındık zurufu+torf karışımına %40-50 oranında vermikompost ilavesinin marul bitkisinin bitkisel özellikleri ile besin maddesi içerikleri üzerine önemli etkilerde bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu durum yapılan çalışma ile benzerlik göstermektedir. Çoğu besin elementi bitki için kullanılabilir formda (inorganik) hazır olarak bulunurken, bir kısmı da organik maddenin mineralizasyonu ile yavaş ve kademeli olarak bırakılmaktadır (Chaoui et al. 2003). Gopinath ve ark. (2009) tarafından vermikompost uygulamasının toprak pH ve toplam organik madde içeriğini arttırdığı rapor edilmiştir. Bir diğer direkt etki de vermikompostun bitki gelişim düzenleyicileri etkilemesi yoluyla olmaktadır (Ordoñez-Arévalo ve ark., 2018). Zhang ve ark., (2015) tarafından solucanların öksin, sitokinin, gibberellin gibi bitki büyüme hormonlarını salgıladığı bildirilmiştir. Vermikompostlardan elde edilen sulu ekstraktlarının da benzer etkiye neden olduğu ifade edilmektedir (Datta ve ark., 2016).

Fındık zurufu ve pirinanın %50'lik uygulamalarının vermikompostlarından elde ettiğimiz vermiwash sıvılarının içerik analizlerine bakıldığında bütün parametrelerin fındık zurufu (%50) vermiwash sıvısında yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sıvıların marul bitkisi üzerindeki etkilerine baktığımız denemede en yüksek kök uzunluğu, yaprak sayısı, yaprak ağırlığı ve SPAD klorofil analiz değerleri fındık zurufu (%50) denemesinin %100'lük uygulamasında görülmüştür. Organik atık materyalin sıvı ekstraktı olarak bilinen Vermiwash'ın bitki büyüme ve gelişimini tetikleyen besin elementi ve enzim deposu olduğu bildirilmektedir (Tripathi and Bhardwaj, 2004; Verma ve ark., 2018). Tiwari ve Singh (2016) tarafından yapılan çalışmada yapraktan vermiwash uygulamasının domates bitkisinde erken çiçeklenme ve verimi arttırdığı, domates bitkisinde rapor edilmiştir. Verma ve ark. (2018), vermiwash sıvısının kimyasal gübrelere göre daha ucuz, ekolojik, farklı ürünlerde

foliar (yaprak) uygulaması için en iyi organik gübre olduğunu bildirmiştir. Özellikle ülkemizde vermiwash uygulaması ile vermiçay uygulaması birbirine karıştırılmaktadır. Vermiwash sıvısının eldesi suyun solucan kültür ünitelerinin farklı tabakalarından geçerek toplanması esasına dayalı olup ülkemizde kullanımı ile ilgili bilimsel bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Sonuç olarak yapılan bu çalışma ile fındık zurufu ve pirina bitkisel atıkları kullanılarak elde vermikompost ve vermiwash vermikültürlerinin bazı uygulamalarının marul bitkisinin gelişimi üzerinde olumlu sonuçlar verdiğini belirlemiş olduk. Bu olumlu sonuçları kısaca özetlersek;

Vermikompost denemesi için, fındık zurufunun %50 ve %30'luk ortamlarının %2,5'lik uygulamasının,

Vermiwash denemesinin ise fındık zurufunun %50, pirinanın %50'lik ortamlarının %100'lük uygulamalarının çalışılan parametreler açısından en iyi değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bununla beraber, vermikompost ve vermiwash denemelerinin kontrol grupları ile pirina (%50)'nin %2,5'lik uygulamalarında *Rhizoctonia solani* adı verilen mantar kökenli bitki hastalığına rastlanılmıştır. Bu durum pirinanın düşük konsantrasyonun hastalık etmenine karşı yeterli olmadığını göstermektedir. Fındık zurufundan elde edilen vermikompost ve vermiwash denemelerinde hastalık belirtisine rastlanmamış olması çalışmanın diğer önemli bir sonucu olarak belirtilebilir.

Yaptığımız çalışmadaki sonuçlara göre farklı atıkların farklı kombinasyonları ile oluşturulan vermikültürlerin verim parametrelerinin de farklı olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu konu ile ilgili denenecek çok fazla atık ve kombinasyon mevcuttur. Bundan sonraki süreçte en iyi verim alınan uygulamalardaki vermikompostlardan, kontrollü salınım ile saksılarda gübreleme ihtiyacını karşılayacak çevre dostu uygulamaların yapılması önerilebilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abbasi, T., Gajalakshmi, S. and Abbasi, S. A. (2009). "Towards modeling and design of vermicomposting systems: Mechanisms of composting/vermicomposting and their implications", *Indian Journal of Biotechnology*, 8, pp. 177-182.
- Aguiar NO, Olivares FL, Novotny EH, Dobbss LB, BalmoriDM, Santos- Júnior LG, Chagas JG, Façanha AR, Canellas LP (2013). Bioactivity of humic acids isolated from vermicomposts at different maturation stages. *Plant Soil* 362(1–2):161–174.
- Akın, S. (2005). *Biyokütle Olarak Pirinanın Enerji Üretiminde Kullanılması. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu. TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası.*
- Anonim (2004). Tarımda kullanılan organik, organomineral toprak düzenleyicileri ve mikrobiyal gübrelerin üretimi, ithalatı, ihracatı, piyasa arzı ve denetimine dair yönetmelik. Resmi gazete, Sayı: 25452, Tarih: 04.05.2004.
- Ansari, A. A. (2008). Effect of vermicompost on the productivity of potato (*Solanum tuberosum*), spinach (*Spinacia oleracea*) and turnip (*Brassica campestris*). *World Journal of Agricultural Sciences*, 4(3), 333-336.
- Atiyeh, R, Edwards, C, Subtler, S, Metzger, J, (2000). Effect of vermicomposts and composts on plant growth in horticultural container media and soil. *Pedo Biologia*, 44, 579-590.
- Aygün, S. (2015). Fındık zurufu kompostunun toprak kalitesi üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91s, Ordu.
- Bellitürk K (2011). Edirne İli Uzunköprü İlçesi Tarım Topraklarının Beslenme Durumlarının Belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi (JOTAF)*, Tekirdağ, 8(3): 8-15.
- Bellitürk, K. (2016). Sürdürülebilir Tarımsal Üretimde Katı Atık Yönetimi İçin Vermikompost Teknolojisi. *Çukurova Tarım Gıda Bil. Der.* 31(3): 1-5.
- Bender Özenç, D., & Özenç, N. (2008). Long-term effects of hazelnut husk compost applications on soil permeability. In VII International Congress on Hazelnut 845 (pp. 399-406).
- Chaoui HI, Zibilske LM, Ohno T (2003). Effects of earthworm casts and compost on soil microbial activity and plant nutrient availability. *Soil Biol Biochem* 35:295–302.
- Çerçioğlu, M. (2019). Sürdürülebilir atık yönetiminde sera atıklarının kompost olarak değerlendirilmesi. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 33(1), 167-178.
- Çıtak, S., Sönmez, S., Koçak, F. & Yaşın, S. (2011). Vermikompost ve ahır gübresi uygulamalarının ıspanak (*Spinacia oleracea* var. L.) bitkisinin gelişimi ve toprak verimliliği üzerine etkileri. *Derim*, 28(1), 56-69.
- Datta, S., Singh, J., Singh, S., Singh, J. (2016). Earthworms, pesticides and sustainable agriculture: a review. *Environmental Science and Pollution Research* (2016) 23:8227–8243.
- Demiralay, M., Sadıklar, M.S., Tilki, F. (2019). İki farklı tip tahribatsız portatif klorofil metre kullanarak Artvin’de yayılış gösteren sapsız meşede (*Quercus*, Fagaceae) klorofil tahmin Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi. (20):1, 28-35.
- Dhanalakshmi V, Remia KM, Shanmugapriyan R, Shanthi K (2014). Impact of addition of vermicompost on vegetable plant growth. *International Research Journal of Biological Sciences* 3(12):56–61.
- Edwards CA, Domínguez J, Arancon NQ (2004). The influence of vermicomposts on plant growth and pest incidence. In: Shakir SH, MikhailWZA (eds) *Soil zoology for sustainable development in the 21st century*, self-publisher. Cairo, Egypt, pp 397–420.
- El Harti A, Saghi M, Molina J-AE, Téller G (2001). Production d’une substance rhizogène à effet similaire à celui de l’acide indole acétique par le ver de terre *Lumbricus terrestris*. *Canadian Journal of Zoology* 79: 1911–1920.
- Gopinath, K. A., Saha, S., Mina, B. L., Kundu, S., Selvakumar, G., & Gupta, H. S. (2009). Bell pepper yield and soil properties during conversion from conventional to organic production in Indian Himalayas. *Scienceta Horticulturae*, 122(3): 339-345.
- Göçmez, S. (2013). Karasu Kekinin Vermikompost Üretiminde Kullanım Olanakları. TEMA Vakfı Ulusal Kültür Çalıştayı, Ankara, S. 39-51.
- Kacar, B. 2016. Fiziksel ve kimyasal toprak analizleri. Nobel yayın no: 1524.
- Karaca, C., Bozoğlu, B., Polat, O. (2015). Hatay İli Pirina Atık Miktarının ve Enerji Potansiyelinin Haritalanması. *Uludağ Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Dergisi*, Cilt 29, Sayı 2, 55-60.
- Khan, M.H., Meghvansi, M.K., Gupta, R., Veer, V., Singh, L., Kalita, M.C. (2014). Foliar Spray with Vermiwash Modifies the Arbuscular Mycorrhizal Dependency and Nutrient Stoichiometry of Bhut Jolokia (*Capsicum assamicum*). *Plos One*, Volume 9, Issue 3.

- Köksal, S.B., Aksu, G., Altay, H. (2017). Vermikompostun Bazı Toprak Özellikleri ve Pazı Bitkisinde Verim Üzerine Etkisi. ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi 5 (2): 123–128.
- Kütük, C. & Çaycı, G. (2010). Tavuk dışkılarının organik gübreye dönüştürülme yöntemleri. Kümes Hayvanları Kongresi, 07-09 Ekim, Kayseri.
- Lim SL, Lee LH, Wu TY (2016). Sustainability of using composting and vermicomposting technologies for organic solid waste biotransformation: recent overview, greenhouse gases emissions and economic analysis. Journal of Cleaner Production 111:262–278.
- Mamta, Wani KA, Rao RJ (2012). Effect of vermicompost on growth of brinjal plant (*Solanum melongena*) under field conditions. Journal on New Biological Reports 1(1):25–28.
- Manyuchi, M., Phiri, A. (2013). Effective Separation of Vermicasts from Earthworms Using a Cylindrical Rotary Trommel Separator. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 2, Issue 8.
- Nagavallema KP, Wani SP, Stephane L, Padmaja VV, Vineela C, Babu Rao M, Sahrawat KL. (2004). Vermikompostlama: Atıkların değerli organik gübreye dönüştürülmesi. Agreco systems Küresel Teması Rapor no.8. Patancheru 502324. Andhra Pradesh: Uluslararası Yarı Kurak Tropik Araştırma Enstitüsü; s. 20.
- Olsen, S. R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (No. 939). US Department of Agriculture.
- Ordoñez-Arévalo, B., Guillén-Navarro, K., Huerta, E., Cuevas, R. (2018). Enzymatic dynamics into the *Eisenia fetida* (Savigny, 1826) gut during vermicomposting of coffee husk and market waste in a tropical environment. Environmental Science and Pollution Research (2018) 25:1576–1586.
- Richardson AD, Duigan SP, Berlyn GP (2002). An evaluation of noninvasive methods to estimate foliar chlorophyll content. New Phytologist 153: 185–194.
- Saday, C. (2013). Vermikültür Üretimi, Yaşanılan Yasal Zorluklar ve Çözüm Yolları ile Üretim Süreçleri ve Gelişimi Konusundaki Deneyimlerinin Aktarılması. TEMA Vakfı Ulusal Kültür Çalıştayı, Ankara, S. 20-36.
- Senthilmurugan, S., Sattanathan, G., Vijayan, P., Pugazhendy, K., Tamizhazhagan, V. (2018). Evaluation of different concentration of vermiwash on seed germination and biochemical response in *Abelmoschus esculentus* (L.). International Journal of Biology Research, (3):1, 228-231.
- Sharma, K. ve Garg, V.K. (2018). Comparative analysis of vermicompost quality produced from rice straw and paper waste employing earthworm *Eisenia fetida* (Sav.). Bioresource Technology, 250:708-715.
- Sönmez, F., Çığ, F. (2019). Artan Dozdaki Biyokömür ve Solucan Gübresi Uygulamalarının Buğdayda ve Toprakta Besin Elementi İçeriği Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 22(4), 526-536.
- Sudhanshu, V., Babu, A., Patel, A., Kumar, S., Swati S. P., Verma, S.K., Singh, J.P., Singh, R.K. (2018). Significance of vermiwash on crop production: A review. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry; 7(2): 297-301.
- Şimşek Erşahin Y. (2007). Vermikompost ürünlerinin eldesi ve tarımsal üretimde kullanım alternatifleri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 24(2), 99-107.
- Tarakçıoğlu, C., Öztürk, Y. (2022). Fındık Zuruf Kompostunun Aşılı Domates Bitkisinin Gelişimi ile Bazı Besin Maddesi İçerikleri Üzerine Etkisi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 9(4):968-975. <https://doi.org/10.30910/turkjans.1145375>.
- Tarakçıoğlu, C., Özenç, D.B. (2022). Farklı Yetiştirme Ortamına Uygulanan Vermikompostun Marul Bitkisinin Gelişimi ile Bazı Bitki Besin Maddesi İçerikleri Üzerine Etkisi. Türk Tarım- Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 10(11): 2204-2212. DOI: <https://doi.org/10.24925/turjaf.v10i11.2204-2212.5492>
- Tavuç, İ. (2016). Farklı Atıklardan Hazırlanan Kompost Bileşiminin Solucan Gübresinin Nitel ve Nicel Özelliklerine Etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Anabilim Dalı.
- Tripathi, G., & Bhardwaj, P. (2004). Comparative studies on biomass production, life cycles and composting efficiency of *Eisenia fetida* (Savigny) and *Lampito mauritii* (Kinberg). Bioresource technology, 92(3), 275-283.
- Tiwari, S.K., Singh, K. (2016). Combined Effect of Liquid Biofertilizer With Biopesticide On Yield of Tomato (*Solanum Lycopersicum* L.) and Infestation of *Helicoverpa Armigera* (Hubner). Journal of Bio Innovation 5(1), pp: 144-163.
- Verma, S., Babu, A., Patel, A., Singh, S. K., Pradhan, S. S., Verma, S. K., ... & Singh, R. K. (2018). Significance of vermiwash on crop production: A review. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, 7(2), 297-301.

- Yaman, K. (2012). Bitkisel Atıkların Değerlendirilmesi ve Ekonomik Önemi. Kastamonu Üni., Orman Fakültesi Dergisi, 12 (2): 339-348.
- Yılmaz S, Bender Özenç D. (2012). Effects of hazelnut husk compost and tea waste compost on growth of Corn plant (*Zea mays* L.). 8th International Soil Science Congress on "Land Degradation and Challenges in Sustainable Soil Management", 15- 17 May, İzmir, Turkey, pp. 620-626.
- Yüksek, T. (2019). Farklı Tip Yemle Beslemenin Kırmızı Kaliforniya Solucanında Solucan Sayısı ve Ağırlığına Etkisi. Anadolu Çevre ve Hayvancılık Bilimleri Dergisi). Yıl: 4, Sayı:1, 1-6.
- Yüksek, T., Atamaov, V., Türüt, K. (2019). Demlenmiş Çay Atığı ve Evsel Yemek Atıkları ile Beslenen Kırmızı Kaliforniya Solucanından Elde Edilen Katı Solucan Gübresindeki Bazı Besin Elementlerinin Belirlenmesi. Anadolu Çevre ve Hayvancılık Bilimleri Dergisi). Yıl: 4, Sayı:2, 263-271.
- Zeytin, S. ve Baran, A. (2003). Influences of composted hazelnut husk on some physical properties of soils. Bioresource Technology 88 (2003) 241–244.
- Zhang H, Tan SN, Teo CH, Yew YR, Ge L, Chen X, Yong JWH (2015). Analysis of phytohormones in vermicompost using a novel combinative sample preparation strategy of ultrasound-assisted extraction and solid-phase extraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Talanta 139:189–197.

Mycobacterium marinum Infection in European Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) in Brackish Water Conditions

Ezgi DİNÇTÜRK^{1*}, Tevfik Tansel TANRIKUL²

Abstract

Mycobacteriosis is a well-known zoonotic disease that affects both fish and human. The pathogen, *Mycobacterium marinum*, cause systemic and lethal disease in fish and can be observed in farmed and aquarium species. In this study, *M. marinum* infection was detected in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) with common clinical and pathological findings in brackish water conditions (3.92 %). Granulomas in the enlarged spleen and liver were observed. The pathogen was isolated on Löwenstein-Jensen (L-J) media and the molecular identification verified the causative agent as *M. marinum*. Several granulomas were detected in histopathological examination. European sea bass has one of the highest production numbers in Türkiye, and this study aims to present mycobacteriosis in detail with clinical and pathological effects on European sea bass from brackish water conditions.

Keywords: mycobacteriosis, aquaculture, European sea bass, granulomas

Acı Su Koşullarında Avrupa Deniz Levreklerinde (*Dicentrarchus labrax*) *Mycobacterium marinum* Enfeksiyonu

Öz

Mikobakteriyozis, hem balıkları hem de insanları etkileyen, iyi bilinen zoonotik bir hastalıktır. Patojen *Mycobacterium marinum*, balıklarda sistemik ve ölümcül hastalıklara neden olur, çiftlik ve akvaryum türlerinde gözlenebilir. Bu çalışmada, yaygın klinik ve patolojik bulgularla Avrupa deniz levreğinde (*Dicentrarchus labrax*) *M. marinum* enfeksiyonu acı su koşullarında (3.92 %) saptanmıştır. Deride ülserler, büyümüş dalak ve karaciğerde granülomlar gözlenmiştir. Patojen, Löwenstein-Jensen (L-J) besiyerinde izole edilmiş ve moleküler tanımlama ile de *M. marinum* olduğu doğrulanmıştır. Histopatolojik incelemede çok sayıda granülom saptanmıştır. Avrupa deniz levreği, Türkiye'de en çok yetiştirilen balık türlerinden biridir ve bu çalışma, Avrupa deniz levreğinde klinik ve patolojik bulgularla acı su koşullarından mikobakteriyozu ayrıntılı olarak sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Mikobakteriyozis, su ürünleri yetiştiriciliği, Avrupa deniz levreği, granülom

¹Izmir Katip Çelebi University, Faculty of Fisheries, Department of Aquaculture, Izmir, Türkiye, ezgi.dincturk@ikcu.edu.tr

²Izmir Katip Çelebi University, Faculty of Fisheries, Department of Aquaculture, Izmir, Türkiye, ttansel.tanrikul@ikcu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-5826-2383>

²<https://orcid.org/0000-0002-1684-7965>

1. Introduction

“Piscine tuberculosis” or “fish mycobacteriosis” is a worldwide chronic progressive disease that affects several fish species and associated with multiple species of the genus *Mycobacterium* (Lansdell et al., 1993; Jacobs et al., 2009; Gauthier and Rhodes, 2009; Keller et al., 2018). Mycobacteria are acid fast, free-living, robust, non motile bacteria that are present in widely diverse environments such as in tap water and soil which affect animals and human (Das et al., 2018). The most common atypical species belonging to the genus is *Mycobacterium marinum* (*M. marinum*), which causes opportunistic infection in the human (Rallis and Koumantaki-Mathioudaki, 2007; Hashish et al., 2018). Infected fish develop skin ulcers, enlarged visceral organs, mostly spleen and kidney with multiple granulomas (Colorni, 1992; Ravid-Peretz et al., 2019).

The first description of *M. marinum* was released by Aronson (1926) from infected salt water fish (*Abudefduf mauritii*, *Micropogon undulatus*, *Centropristes striatus*) exhibiting similar symptoms with human tuberculosis (Das et al., 2018). Subsequently, the pathogen was reported from several fish species such as Atlantic salmon (*Salmo salar*) (Brocklebank et al., 2003), turbot (*Scophthalmus maximus*) (Dos Santos et al., 2002), striped bass (*Morone saxatilis*) (Hedrick et al., 1987), rabbitfish (*Siganus rivulatus*) (Diamant et al., 2000), gilthead sea bream (*Sparus auratus*) (Avsever et al., 2016), meagre (*Argyrosomus regius*) (Avsever et al., 2014, Timur et al., 2015) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) (Colorni, 1992, Korun et al., 2005, Avsever et al., 2016). Likewise, the disease agent is widespread in ornamental fish species that Slany et al. (2014) reported a percentage of 41.7 % abundance in aquarium fishes (*Ancistrus* sp., *Corydoras caudimaculatus*, *Helostoma temminckii*, *Paracheirodon axelrodi*, *Paracheirodon innesi*, *Poecilia reticulata*, *Poecilia sphenops*, *Pterophyllum scalare*, *Trichogaster trichopterus* and *Xiphoporus maculatus*) when environmental samples showed only 19.3% presence of bacteria. The reason of the high incidence of the pathogen was attributed to aquarium conditions for bacteria grow, high fish density, and frequent fish transfer between aquariums which provide suitable conditions for the spread of mycobacteriosis between fish species (Slany et al., 2014, Hashish et al., 2018).

M. marinum is reported as the most common “non-tuberculous mycobacteria” (NTM), which is piscine-related and results in granulomatous inflammation, especially on hands and fingers in the human (Jacobs et al., 2009). The infection in humans is usually known as “fish tank or swimming pool granuloma” based on the presence in still water sources like swimming pools or fish ponds that not treated with chlorine (Peña Merino et al., 2020) as well as transmission via direct contact with fish such as preparations or processing of seafood (Clark et al., 1990; Lawler 1994; Hashish et al., 2018; Kent et al., 2006). The origins of *M. marinum* infection cases in humans were reported in France as 84 % (53 patients) of exposure to indoor or outdoor aquariums, 5 patients for injury / contact with

oyster or fish spine, 1 patient from swimming pool and 4 patients infected with it from unknown sources (Aubry et al., 2002).

European sea bass is one of the main cultured fish specie in Turkey and the most produced fish in the Mediterranean area (Ferreira et al., 2010, Ulusoy and Mol, 2022). The European sea bass production has received 152.469 tonnes in 2022 (TUIK, 2023) and the prevalence of the bacterial disease agents are essential problem for producers.

In this study, *M. marinum* infection in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) cultured in brackish water was observed and investigated in detail with obtaining of the pathogen, molecular identification, and determining of clinical and histopathological effects on diseased fish.

2. Materials and Methods

2.1. Fish samples

The fish were observed in brackish water conditions (3.92 ‰) of a recirculated aquaculture system (pH: 7.7, oxygen: 10.11 mg/L, temperature: 23 °C). A total of infected 30 fish (approximately 250 g), recently dead European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) were subjected to clinical, parasitological, microbiological, and histopathological investigations. Bacterial isolations from the kidney, spleen and liver of infected fish were streaked onto Löwenstein-Jensen (L-J) media and Tryptic Soy Agar (TSA) according to Austin and Austin (2007). The L-J media were incubated at 30 °C for 2 weeks while TSA plates were incubated for colony forming at 21 °C. The bacteria on L-J media was stained with Ziehl-Neelsen protocol (Arda, 2006).

2.2 Molecular identification of pathogen

16S rRNA gene amplification of isolated bacteria was accomplished for molecular identification. EurXGeneMATRIX Bacterial & Yeast DNA Isolation Kit (Poland) was used for DNA isolation according to the manufacturer's instructions. The density and quality of isolated DNA was determined using spectroscopic measurements with Thermo Scientific Nanodrop 2000 (USA). The 27F (5' AGAGTTTGATCMTGGCTCAG 3') and 1492R (5' TACGGYTACCTTGTTACGACTT3') universal primers were applied for PCR amplifications and the reactions were carried out as follows: initial denaturation at 95 °C for 5 minutes, 40 cycles at 95 °C followed by 45 seconds denaturation, 57 °C-45 seconds for annealing, 72 °C-60 seconds for extension and 72 °C-5 minutes as the final extension. The amplification results were verified with 1.5 % agarose gel prepared with 1X TAE buffer at 100 volt for 90 minutes electrophoresis. The band screening was observed by using

ethidium bromide dye under UV light. One-step PCR was performed to amplify the region of 1470 and 700 bases, approximately. The PCR reaction was performed with Solis Biodyne (Estonya) FIREPol® DNA Polymerase Taq polymerase enzyme. It was observed that the PCR process was successful in obtaining a single band on agarose gel. During the purification step of the PCR product, the obtained single band samples were purified by using MAGBIO "HighPrep™ PCR Clean-up System" (AC-60005) purification kit according to the manufacturer's instructions. For Sanger sequencing, the ABI3730XL Sanger sequencing device (Applied Biosystems, Foster City, CA) and BigDye Terminator v3.1 Cycle (Applied Biosystems, Foster City, CA) were used in the Macrogen Netherlands laboratory. In BioEdit software, CAP contig assembly algorithm was used to form a consensus sequence based on the data obtained with primers 27F-1492R. The sequenced data were compared with using the BLASTN 2.6.1 from GenBank database. The Mega 7 software were used for the construction of the phylogenetic tree with neighbor-joining method (MEGA11: Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 11 (Tamura, Stecher, and Kumar 2021)).

2.3. Histopathology

The histology of sampled tissues was performed according to Culling et al. (1985). After necropsy, the liver and spleen sections were preserved in 10% buffered formalin from diseased fish. The tissue samples were processed, embedded in paraffin blocks, sectioned at 5 µm thickness and stained with haematoxylin and eosin (H&E). The sections were examined under light microscope (Olympus CX22).

3. Findings and Discussion

M. marinum is an opportunistic pathogen that commonly isolated from saltwater, freshwater and brackishwater fish species (Ucko et al., 2002; Ziklo et al., 2018) associated with the symptoms of skin ulceration, granuloma in spleen, kidney and liver in fish (Hashish et al., 2018). Recently, similar clinical and pathological symptoms were confused with "pseudopasteurellosis" (*Aeromonas veronii* infection) in European sea bass (Tanrıkul and Dinçtürk, 2021), however the present study confirms the clinical and pathological effects of the disease on European sea bass with isolation and identification of the disease agent, *M. marinum* even detected with similar clinical signs. The infection was observed as chronic progression and the cumulative mortality was calculated as 23 %.

Bacteriological examinations and molecular identification of the disease agent were reported with histopathological effects on diseased *D. labrax* samples were reported in this study. The primary symptoms on the sampled fish clinically had skin lesions and necrotic areas on the body surface in

the present study (Figure 1 A, B, C, D). In addition, no parasitic agent was found during the examination. Keller et al. (2018) described clinical signs consisting of apathy, anorexia, and skin ulcerations. Avsever et al. (2016) observed skin lesions, cachexia and paleness in diseased fish. The infected sea bass did not show any gross external signs in the study of Colorni (1992), however fistulous perforation between the pectoral fins and unilateral exophthalmia in one specimen were observed. Korun et al. (2005) reported pale gills, exophthalmia and fin hemorrhage in affected sea bass as clinical signs of the disease.

In the necropsy, tubercles were observed in the internal organs, especially diffuse granulomas were seen in the spleen and liver (Figure 1 E, F, G, H). The primary pathological sign of *M. marinum* in fish is reported as classical granulomatous inflammation (Roberts, 2001; Jacobs et al., 2009). It was reported that acute forms of *M. marinum* infection were characterized by high mortality, however, granuloma in different organs formed between 4-8 weeks (Van Der Sar et al., 2004; Hashish et al., 2018). Unlikely, Jacobs et al. (2009) assumed that granulomas were found during early stages, but than spread to internal organs in more advanced cases. Tubercule formation and enlargement of the spleen (Avsever et al., 2016), nodular lesions in liver, kidney, and spleen (Hedrick et al., 1987) were reported as the most common pathological findings in Mycobacteriosis cases.

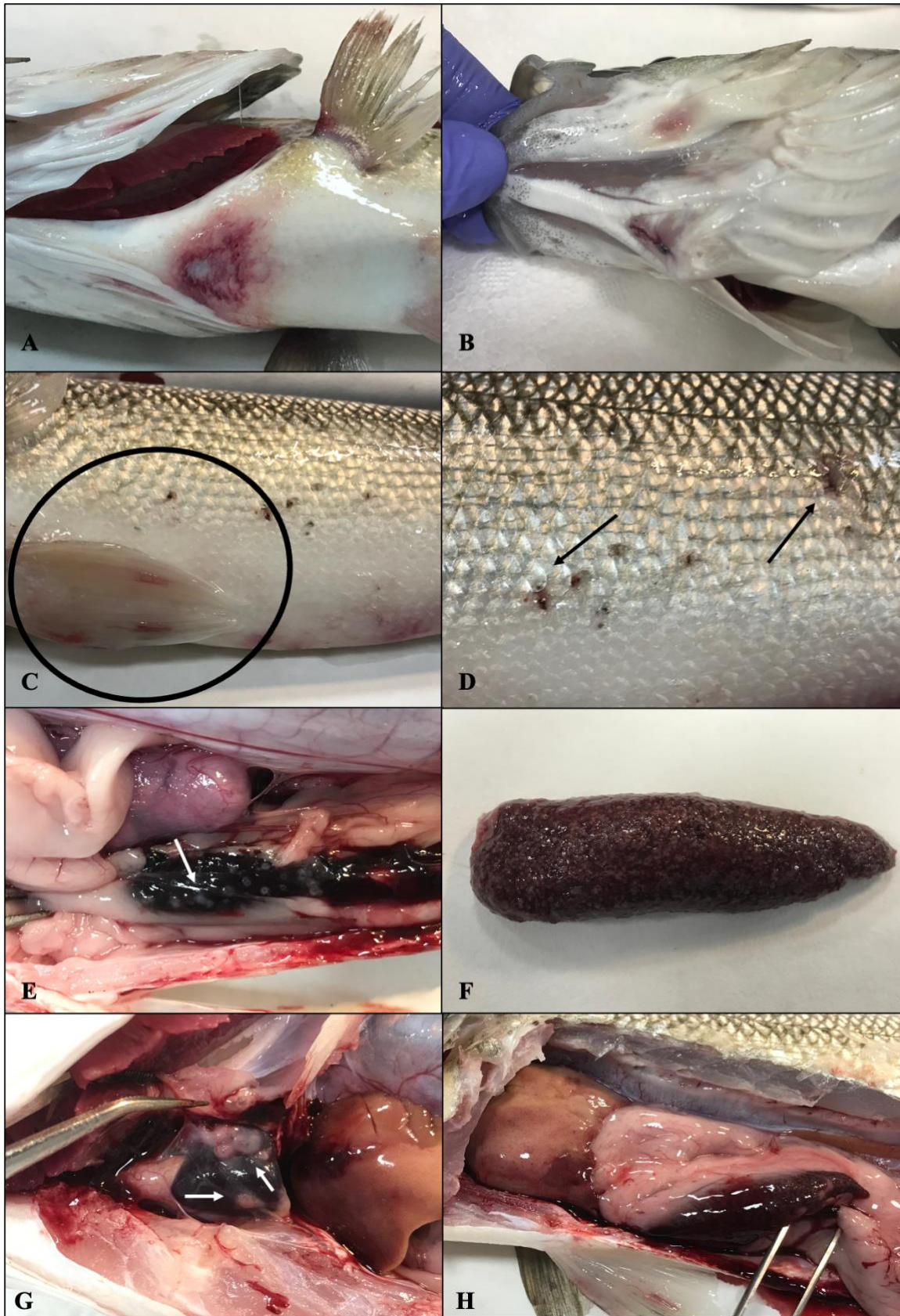


Figure 1. A-B: Necrotic areas on the ventral region, C: hemorrhages in the ventral fins, D: different grades of skin lesions, E-F: tubercles in the spleen, G: granulomas in heart, H: enlarged spleen and liver, diffuse hemorrhage in liver

The diagnosis of mycobacteriosis in fish is mainly based on gross examination of internal organs that may show white granulomatous nodules, however, culturing the bacteria on Middlebrook 7H10 or Löwenstein-Jensen media (L-J media) is an important method for diagnosis and for further biochemical and molecular identification (Jacobs et al., 2009). There was no colonies formed on TSA in the microbiological studies, on the contrary, yellow colonies were detected after 20 days of inoculation on L-J media from the inoculations of the kidney, spleen and liver of diseased fish (Figure 2A).

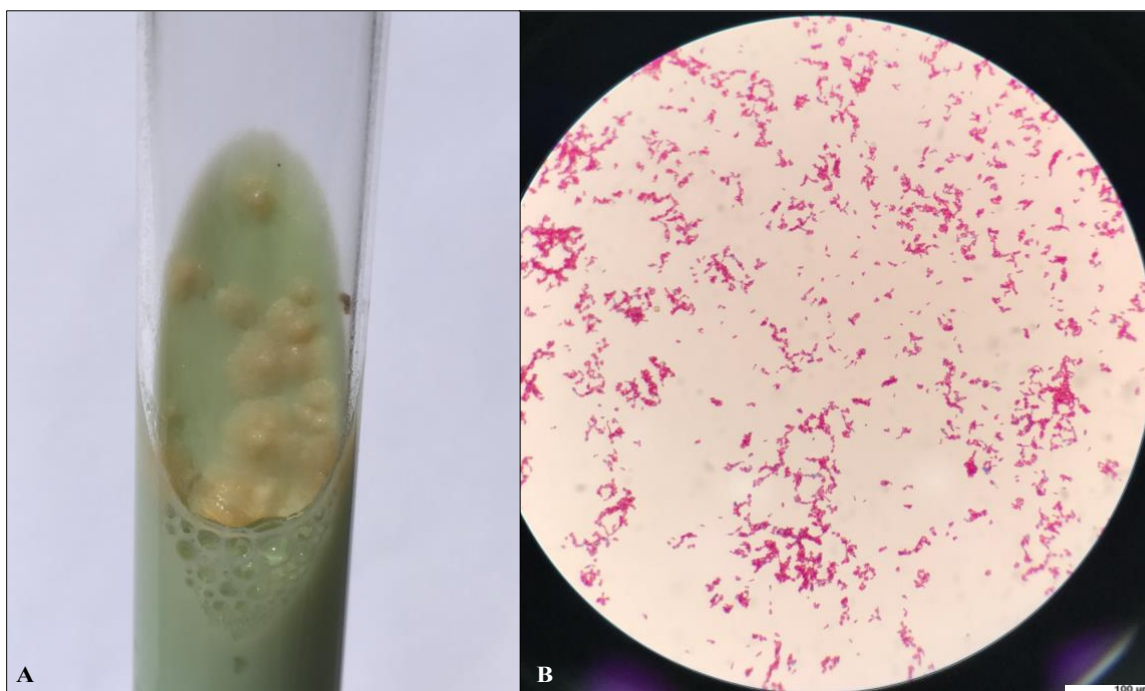


Figure 2. A: Yellow colony formed on Löwenstein-Jensen media, B: Ziehl-Nielsen stained *M. marinum* under light microscopy (immersion x1000)

The isolated strain showed 99% similarity with *M. marinum* based on 16S rRNA sequence results in the BLASTN 2.6.1 database and the sequence results were registered with the accession number OM319833 in NCBI GenBank. The phylogenetic tree belonging to the isolated *M. marinum* strain and related homologous sequences that obtained from GenBank was presented in Figure 3. Das et al (2018) reported that *M. ulcerans* and *M. marinum* are the closest neighbours in phylogenetic analyses depending 16s rRNA sequence results, and *M. marinum* is also a member of *M. ulcerans* clade which means *M. ulcerans* and *M. marinum* are together constituting the *M. ulcerans-M. marinum* complex (Aronson, 1926; Qi et al., 2009; Pidot et al., 2010; Das et al., 2018; Hashish et al., 2018). Ucko et al. (2002) determined that *M. marinum* isolates from geographically different sources showed divergence based on restriction enzyme maps depending on the nucleotide sequences. Comparative sequence analyses were recommended to determine the epidemiology and evolution of the strains to be beneficial both for fish and human cases (Kurokawa et al., 2013; Hashish et al., 2018).

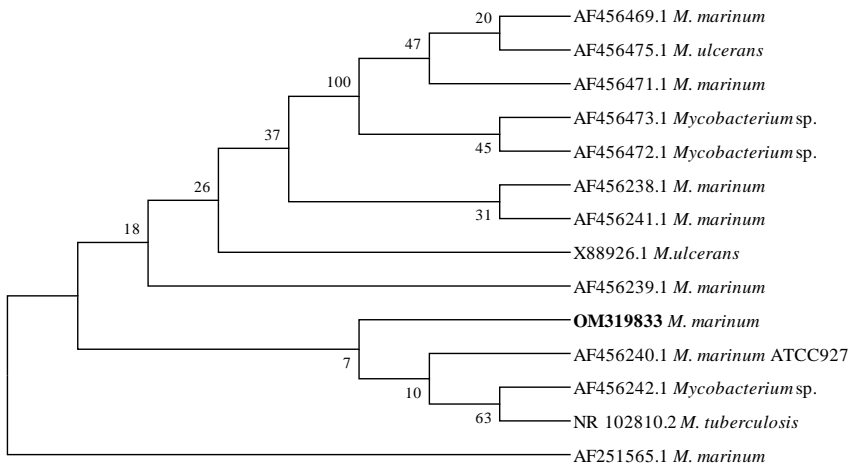


Figure 3. Phylogenetic tree of *Mycobacterium marinum* OM319833 (in bold) and related matches in GenBank (NCBI).

In the histopathologic examination of the infected spleen and liver, several granulomas were present caused by mycobactertosis. Numerous epithelioid cell granulomas were detected on spleen tissue (Figure 4A). The mycobacteria clumps appeared inside the nodules as the cause of bacterial inflammation (Figure 4B). Similarly, nodule appearance was clearly discerned on the surface of the liver surrounded by inflammatory cells (Figure 4C). There are similarities between the present results and previous observations of mycobacterium infection in fish. Avsever et al. (2014) observed granulomas surrounded by inflammatory cells in the kidney, liver, and spleen tissues of infected meagre (*Argyrosomus regius*). Ostland et al. (2008) reported that spleen and head kidney were more severely affected than liver and chronic inflammation was stated as the predominant histopathological change. These results are likely to be related to Diamant et al. (2000). The various stages of scattered granulomata appeared multifocal necrotic debris in the splenic pathology of infected rabbitfish (*Siganus rivulatus*). Colorni et al. (1998) indicated histopathological examination of experimentally infected sea bass with *M. marinum* and the results displayed similar disease patterns in liver and spleen tissues.

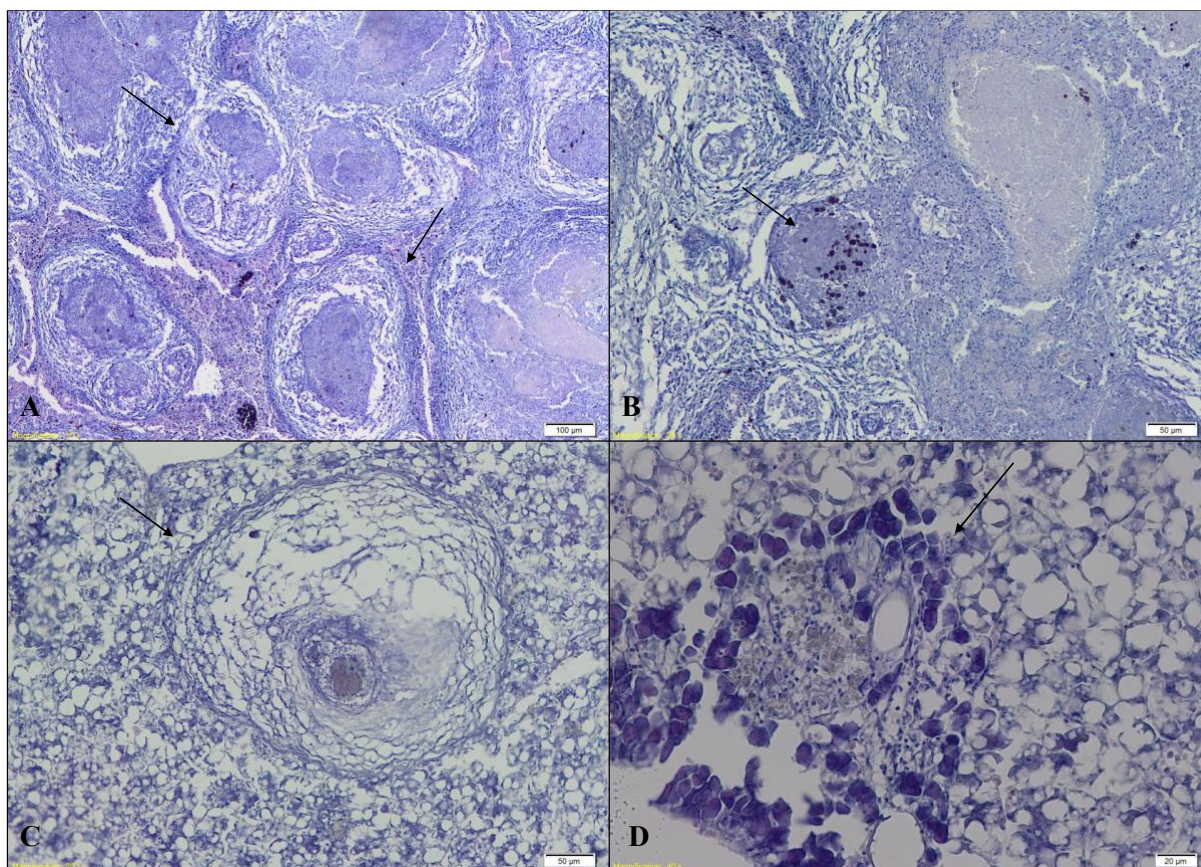


Figure 4. A: Multiple granulomas in spleen (x10), B: Bacteria clumps in splenic lesion (x20), C: Nodule development on the surface of liver (x20), D: Inflammatory cells caused by mycobacteria in liver tissue (x40) (H&E)

4. Conclusions and Recommendations

This study reveals a detailed investigation of *M. marinum* infection in European sea bass from brackish water conditions. Due to its zoonotic potential, it is important to isolate and identify the pathogen and present the clinic and pathogenic results of one of the most cultured fish species, European sea bass.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Arda, M. (2006). *Temel mikrobiyoloji*. Medisan Yayınevi, Ankara.
- Aronson, J. D. (1926). Spontaneous tuberculosis in salt water fish. *The journal of infectious diseases*, 315-320.
- Aubry, A., Chosidow, O., Caumes, E., Robert, J., and Cambau, E. (2002). Sixty-three cases of *Mycobacterium marinum* infection: clinical features, treatment, and antibiotic susceptibility of causative isolates. *Archives of Internal Medicine*, 162(15), 1746-1752.
- Austin, B., and Austin, D. A. (2007). *Bacterial Fish Pathogens* (p. 652). Heidelberg: Springer.
- Avsever, M. L., Çavuşoğlu, C., Günen, M. Z., Yazıcıoğlu, Ö., Eskiizmirli, S., Didinen, B. I., Tunalıgil, S., Erdal, G., and Özden, M. (2014). The first report of *Mycobacterium marinum* isolated from cultured meagre, *Argyrosomus regius*. *Bulletin of the European Association of Fish Pathologists*, 34(4).
- Avsever, M. L., Çavuşoğlu, C., Eskiizmirli, S., Türe, M., Korun, J., and Çamkerten, I. (2016). First isolation of *Mycobacterium marinum* from sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and gilthead sea bream (*Sparus auratus*) cultured in Turkey. *Bulletin of the European Association of Fish Pathologists*, 36(5), 193
- Brocklebank, J., Raverty, S., and Robinson, J. (2003). Mycobacteriosis in Atlantic salmon farmed in British Columbia. *The Canadian Veterinary Journal*, 44(6), 486.
- Clark, R. B., Spector, H., Friedman, D. M., Oldrati, K. J., Young, C. L., and Nelson, S. C. (1990). Osteomyelitis and synovitis produced by *Mycobacterium marinum* in a fisherman. *Journal of Clinical Microbiology*, 28(11), 2570-2572.
- Colorni, A. (1992). A systemic mycobacteriosis in the European sea bass *Dicentrarchus labrax* cultured in Eilat (Red Sea). *Israeli Journal of Aquaculture - Bamidgeh*, 44(3), 75-81.
- Colorni, A., Avtalion, R., Knibb, W., Berger, E., Colorni, B., and Timan, B. (1998). Histopathology of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) experimentally infected with *Mycobacterium marinum* and treated with streptomycin and garlic (*Allium sativum*) extract. *Aquaculture*, 160(1-2), 1-17.
- Culling, A. F., Allison, T. R., and Barr, T. W. (1985). *Cellular Pathology Technique*, 4th Edition, London: ButterworthandCo.(Publ.)
- Das, S., Pettersson, B. M., Behra, P. R. K., Mallick, A., Cheramie, M., Ramesh, M., Shirreff, L., DuCote, T., Dasgupta, S., Ennis, D. G., and Kirsebom, L. (2018). Extensive genomic diversity among *Mycobacterium marinum* strains revealed by whole genome sequencing. *Scientific Reports*, 8(1), 1-15.
- Diamant, A., Banet, A., Ucko, M., Colorni, A., Knibb, W., and Kvitt, H. (2000). Mycobacteriosis in wild rabbitfish *Siganus rivulatus* associated with cage farming in the Gulf of Eilat, Red Sea. *Diseases of Aquatic Organisms*, 39(3), 211-219.
- Dos Santos, N. M. S., Do Vale, A., Sousa, M. J., and Silva, M. T. (2002). Mycobacterial infection in farmed turbot *Scophthalmus maximus*. *Diseases of Aquatic Organisms*, 52(1), 87-91.
- Ferreira, M., Caetano, M., Antunes, P., Costa, J., Gil, O., Bandarra, N., Pousão-Ferreira, P., Vale, C., Reis Henriquesa, M. A. (2010). Assessment of contaminants and biomarkers of exposure in wild and farmed sea bass. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 579-588. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.01.019>
- Gauthier, D. T., and Rhodes, M. W. (2009). Mycobacteriosis in fishes: a review. *The Veterinary Journal*, 180(1), 33-47.
- Hashish, E., Merwad, A., Elgaml, S., Amer, A., Kamal, H., Elsadek, A., Marei, A., and Sitohy, M. (2018). *Mycobacterium marinum* infection in fish and man: epidemiology, pathophysiology and management; a review. *Veterinary Quarterly*, 38(1), 35-46.
- Hedrick, R. P., McDowell, T., and Groff, J. (1987). Mycobacteriosis in cultured striped bass from California. *Journal of Wildlife Diseases*, 23(3), 391-395.
- Jacobs, J. M., Stine, C. B., Baya, A. M., and Kent, M. L. (2009). A review of mycobacteriosis in marine fish. *Journal of Fish Diseases*, 32(2), 119-130.

- Keller, C., Wenker, C., Jermann, T., Hirschi, R., Schildger, B., Meier, R., and Schmidt-Posthaus, H. (2018). Piscine mycobacteriosis—Involvement of bacterial species and reflection in pathology. *Schweizer Archiv für Tierheilkunde*, 160(6), 385-393.
- Kent, M. L., Watral, V., Wu, M., and Bermudez, L. E. (2006). In vivo and in vitro growth of *Mycobacterium marinum* at homoeothermic temperatures. *FEMS Microbiology Letters*, 257(1), 69-75.
- Korun, J., Olgac, V., Akgun-Dar, K., Colorni, A., and Diamant, A. (2005). Mycobacteriosis in European sea bass, l., cultured in Turkey. *The Israeli Journal of Aquaculture – Bamidgeh* 57(4), 215-222.
- Kurokawa, S., Kabayama, J., Fukuyasu, T., Hwang, S. D., Park, C. I., Park, S. B., Castillo, C.S., Hikima, J., Jung, T. S., Kondo, H., Hirono, I., Takeyama, H., and Aoki, T. (2013). Bacterial classification of fish-pathogenic *Mycobacterium* species by multigene phylogenetic analyses and MALDI Biotyper identification system. *Marine Biotechnology*, 15, 340-348.
- Lansdell, W., Dixon, B., Smith, N., and Benjamin, L. (1993). Communications: Isolation of several mycobacterium species from fish. *Journal of Aquatic Animal Health*, 5(1), 73-76.
- Lawler, A. R. (1994). Human *Mycobacterium marinum* Aronson infections. *Journal of Aquaculture and Aquatic Sciences*, 6(4), 93-95.
- Ostland, V. E., Watral, V., Whipps, C. M., Austin, F. W., St-Hilaire, S., Westerman, M. E., and Kent, M. L. (2008). Biochemical, molecular, and virulence characteristics of select *Mycobacterium marinum* isolates in hybrid striped bass *Morone chrysops* × *M. saxatilis* and zebrafish *Danio rerio*. *Diseases of Aquatic Organisms*, 79(2), 107-118.
- Peña Merino, L., Mendieta-Eckert, M., Méndez Maestro, I., and Gardezabal García, J. (2020). Infección por *Mycobacterium marinum* en una paciente en tratamiento con adalimumab. *Actas dermo-sifiliogr.(Ed. impr.)*, 525-526.
- Pidot, S. J., Asiedu, K., Käser, M., Fyfe, J. A., and Stinear, T. P. (2010). *Mycobacterium ulcerans* and other mycolactone-producing mycobacteria should be considered a single species. *PLoS Neglected Tropical Diseases*, 4(7), e663.
- Qi, W., Käser, M., Röltgen, K., Yeboah-Manu, D., & Pluschke, G. (2009). Genomic diversity and evolution of *Mycobacterium ulcerans* revealed by next-generation sequencing. *PLoS pathogens*, 5(9), e1000580.
- Rallis, E., and Koumantaki-Mathioudaki, E. (2007). Treatment of *Mycobacterium marinum* cutaneous infections. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, 8(17), 2965-2978.
- Ravid-Peretz, S., Colorni, A., Sharon, G., and Ucko, M. (2019). Vaccination of European sea bass *Dicentrarchus labrax* with avirulent *Mycobacterium marinum* (iipA:: kan mutant). *Fish & Shellfish Immunology*, 90, 317-327.
- Roberts, R. J. (2001). The bacteriology of teleosts. *Fish pathology*, (Ed. 3).
- Slany, M., Makovcova, J., Jezek, P., Bodnarova, M., and Pavlik, I. (2014). Relative prevalence of *Mycobacterium marinum* in fish collected from aquaria and natural freshwaters in central Europe. *Journal of Fish Diseases*, 37(6), 527-533.
- Tamura, K., Stecher, G., Kumar, S. (2021) MEGA11: Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 11. *Molecular Biology and Evolution* 38:3022-3027
- Tanrikul, T., T and Dinçtürk, E. (2021). A New Outbreak in Sea Bass Farming in Turkey: *Aeromonas veronii*. *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society*, 72(3), 3051-3058.
- Timur, G., Ürkü, Ç., Çanak, Ö. G., Genç, E., Erturan, Z. (2015). Systemic mycobacteriosis caused by *Mycobacterium marinum* in farmed meagre (*Argyrosomus regius*), in Turkey. *Israeli Journal of Aquaculture - Bamidgeh*, 67, 1–8.
- TUIK (2023). Fishery Statistics (<https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1>) (September / 2023).
- Ucko, M., Colorni, A., Kvitt, H., Diamant, A., Zlotkin, A., and Knibb, W. R. (2002). Strain variation in *Mycobacterium marinum* fish isolates. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(11), 5281-5287.
- Ulusoy, Ş., & Mol, S. (2022). Trace elements in seabass, farmed by Turkey, and health risks to the main consumers: Turkish and Dutch populations. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(3), 224.
- Van Der Sar, A. M., Abdallah, A. M., Sparrius, M., Reinders, E., Vandenbroucke-Grauls, C. M., and Bitter, W. (2004). *Mycobacterium marinum* strains can be divided into two distinct types based on genetic diversity and virulence. *Infection and Immunity*, 72(11), 6306-6312.
- Ziklo, N., Colorni, A., Gao, L. Y., Du, S. J., and Ucko, M. (2018). Humoral and Cellular Immune Response of European Seabass *Dicentrarchus labrax* Vaccinated with Heat-Killed *Mycobacterium marinum* (iipA:: kan Mutant). *Journal of Aquatic Animal Health*, 30(4), 312-324.

Exploring Microstructure and Bending Strength of Al₂O₃ Ceramics Doped with Sm₂O₃ Rare-Earth Oxide: Impact of Volume Ratios and Sintering Temperatures

Seda TAŞDEMİR¹, Betül KAFKASLIOĞLU YILDIZ^{2*}, Elif IŞIK³, Yahya Kemal TÜR⁴

Abstract

The effects of low amounts (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2 vol%) of Sm₂O₃ on the densification, microstructure, and bending strength of Al₂O₃ were studied for different sintering temperatures. Sm₂O₃ and Al₂O₃ powders were mixed by ball milling, and Al₂O₃-Sm₂O₃ ceramics were prepared by dry and cold isostatic pressing in disc form before pressureless sintering at 1550°C and 1600°C/2 h in the air, separately. Sm₂O₃ reacted with Al₂O₃ by forming SmAlO₃. The rod-like morphology of the SmAlO₃ was generally achieved for 0.8 and 1 vol% Sm₂O₃ for sintering at 1600°C, whereas the rod-like form was more obvious for the samples sintered at 1550°C. Similar relative densities were attained for all Sm₂O₃ ratios at both sintering temperatures, but the Al₂O₃ sintered at 1550°C exhibited higher densification than the Al₂O₃ sintered at 1600°C. The strength values were close, while a strength increase of about 5% was obtained for 0.5 vol% Sm₂O₃ containing ceramics sintered at 1600°C caused by the higher densification compared to the Al₂O₃. The strength showed a prominent drop above the ratio of 0.1 vol% Sm₂O₃ for sintering at 1550°C. The addition of present amounts of Sm₂O₃ did not have a significant effect on the mechanical properties of Al₂O₃ but it changed the microstructure.

Keywords: Al₂O₃, Sm₂O₃, microstructure, mechanical properties.

Sm₂O₃ Nadir Toprak Oksit Katkılı Al₂O₃ Seramiklerinin Mikro Yapısının ve Eğilme Dayanımının İncelenmesi: Hacim Oranlarının ve Sinterleme Sıcaklıklarının Etkisi

Öz

Düşük miktarlarda (0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8, 1, 2 hac.%) Sm₂O₃'ün Al₂O₃'ün yoğunlaşma, mikroyapı ve eğilme dayanımı üzerindeki etkileri farklı sinterleme sıcaklıkları için incelenmiştir. Sm₂O₃ ve Al₂O₃ tozları bilyeli öğütme ile karıştırılmış ve Al₂O₃-Sm₂O₃ seramikleri, ayrı ayrı 1550°C'de ve 1600°C/2 saat havada basınçsız sinterlemeden önce disk formunda kuru ve soğuk izostatik presleme ile hazırlanmıştır. Sm₂O₃, Al₂O₃ ile reaksiyona girerek SmAlO₃ oluşturmuştur. SmAlO₃'ün çubuk benzeri morfolojisi, 1600°C'de sinterleme için genel olarak hacimce %0,8 ve 1 Sm₂O₃ için elde edilirken, 1550°C'de sinterlenen numunelerde çubuk benzeri form daha belirgin olmuştur. Her iki sinterleme sıcaklığında da tüm Sm₂O₃ oranları için benzer relatif yoğunluklar elde edilmiştir ancak 1550°C'de sinterlenen Al₂O₃, 1600°C'de sinterlenen Al₂O₃'e göre daha yüksek yoğunlaşma sergilemiştir. 1600°C'de sinterlenen hac.%0,5 Sm₂O₃ içeren seramiklerde, Al₂O₃'e göre daha yüksek yoğunlaşma sebebiyle yaklaşık %5'lik bir mukavemet artışı elde edilirken, mukavemet değerleri genelde birbirine yakın olmuştur. Mukavemet, 1550°C'de sinterleme için hac.%0,1 Sm₂O₃ oranının üzerinde belirgin bir düşüş göstermiştir. Mevcut miktarlarda Sm₂O₃ ilavesinin Al₂O₃'ün mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır, ancak mikroyapıyı değiştirmiştir.

Anahtar Kelimeler: Al₂O₃, Sm₂O₃, mikroyapı, mekanik özellikler.

¹Sivas University of Science and Technology, Institute of Graduate Studies, Defense Technology Programme, Sivas, Turkey, sbzkrt7016@gmail.com

^{2,3}Sivas University of Science and Technology, Metallurgical and Materials Engineering Department, Sivas, Turkey, bkyildiz@sivas.edu.tr elif.isik@sivas.edu.tr

⁴Gebze Technical University, Materials Science and Engineering Department, Kocaeli, Turkey, yktur@gtu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-8910-1486>

²<https://orcid.org/0000-0002-6527-2918>

³<https://orcid.org/0000-0001-8289-9512>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-9521-8875>

1. Introduction

Al_2O_3 ceramics can be counted as a classic representative of advanced ceramics. The physical properties of these ceramics are mostly desirable for structural applications such as in defense industries, aerospace, and biomedical, mainly while the environmental conditions are specifically severe (Shuai et al., 2020; Dresch et al., 2021; Ma et al., 2019). Nevertheless, the fracture toughness and flexural strength of Al_2O_3 ceramics are low among the most commonly used technical ceramics like Si_3N_4 and SiC (Hazell, 2016; Dresch et al., 2021; Flinders et al., 2005). This can be seen as a disadvantage when it comes to the use of these materials in critical applications (Huang and Chen, 2016; Kafkaslıoğlu Yıldız and Tür, 2021). The additives are greatly significant for the achievement of the sintering and, hence, for the enhancement of the mechanical properties (Lartigue-Korinek et al., 2002; Shi et al., 2020; Harun et al., 2012; Aktas et al., 2016). Latterly, various rare earth element oxides have been commonly used as sintering additives for Al_2O_3 ceramics to enhance the densification process and improve mechanical properties (Rani et al., 2004). By using rare earth oxides, it is probable to decrease the sintering temperature of ceramics and enhance their microstructures. Rare earth oxides including Sm_2O_3 , La_2O_3 , Dy_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , Er_2O_3 , and Eu_2O_3 are commonly employed (Shi et al., 2020; Yijun et al., 2010; Ge et al., 2019; Aktas, Tekeli, Kucuktuvek, 2014; Aktas, Tekeli, Salman, 2014). Samarium (III) oxide (Sm_2O_3) is a light rare earth element oxide with a melting temperature of over 2000°C , making it a suitable additive for the production of ceramics with enhanced sintering properties (Shi et al., 2020). Sm_2O_3 rare earth oxides react with Al_2O_3 by forming the SmAlO_3 phase at high sintering temperatures, consistent with their phase diagram (Mizuno et al., 1977). In Al_2O_3 - Sm_2O_3 ceramic systems, the formed SmAlO_3 phase elongates along the growth direction, and corresponding Al_2O_3 - SmAlO_3 ceramic composites have high mechanical properties (toughness, flexural strength) since this phase formed can act as short fiber reinforcement (Shi et al., 2020).

Shi et al. studied 20 vol.% Ti and (0-2.0 at%) SmAlO_3 containing Al_2O_3 ceramics in their study and obtained high toughness and bending strength values as a result of strengthening and toughening effects with the support of SmAlO_3 phase (Shi et al., 2020). Also, Yijun et al. studied the effect of different rare earth oxides (Y_2O_3 , La_2O_3 , and Sm_2O_3) on the mechanical properties of Al_2O_3 ceramics. The addition of rare-earth oxides enhanced the mechanical properties of Al_2O_3 especially for 0.5 wt% Sm_2O_3 content by way of grain size refinement and grain boundary strengthening mechanisms (Yijun et al., 2010). There are only a few studies in the literature examining the mechanical properties of Sm_2O_3 doped Al_2O_3 ceramics and the studies are mainly related to the creep and mechanical behavior of the eutectic composition (26 % Sm_2O_3 + 74% Al_2O_3) (Londaitzbehere et al., 2017; Ma et al., 2019). Therefore, in this work, the effects of different low amounts (0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2vol%) of Sm_2O_3

rare-earth oxide additive on the densification, microstructure, and bending strength of Al_2O_3 ceramics were investigated to reveal the efficiency of the SmAlO_3 secondary phase on these properties. The morphology of the formed phase and the mechanical properties (elastic modulus and strength) were investigated depending on the additive ratio and the sintering temperature.

2. Materials and Methods

To produce Al_2O_3 - Sm_2O_3 ceramics, a high purity α - Al_2O_3 powder (Alfa Aesar, 99.95% purity, 0.25-0.45 μm), Sm_2O_3 powder (99.95%, 50 nm, Nanografi, Turkey), polyacrylic acid (MSE Tech Co. Ltd., Turkey) as a dispersant, polyvinyl alcohol (Sigma Aldrich) as polymer binder, and glycerol as plasticizer (Sigma Aldrich) were used as starting powders and chemicals. High-purity powders were used to examine the effect of the Sm_2O_3 additive on densification. Different amounts of Sm_2O_3 powder (equivalent to 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2 vol%) and Al_2O_3 powder were mixed in an HDPE bottle with distilled water and dispersant (0.5wt%) by ball milling, separately. After 1.5wt% binder + 0.5wt% plasticizer aqueous solution addition to the ball milled powder mixture, the slurry was dried on a hot plate and in a drying oven at 70°C. The dried powder mixture was crushed and sieved through a 170 mesh screen. Then, the powder mixtures were pressed under a uniaxial applied pressure of 40 MPa in a 35 mm diameter cylinder mold. Subsequently, the green bodies taken into the vacuum in a latex material were exposed to cold isostatic pressing under 200 MPa pressure. The prepared specimens were pressureless sintered at 1550°C and 1600°C in air separately with a heating rate of 5°/min, while the binder burn-out process was carried out at 600°C with a heating rate of 2°/min in an air atmosphere. The specimens were also grinded using a single-sided lapping machine with SiC abrasive powder to make equal thicknesses of the pellets with ± 0.05 mm tolerance for compatibility with the mechanical tests.

The phases present in the sintered specimens were characterized by the X-ray diffraction method (Bruker® D8 Advance) for 2θ between 10° and 90°. The bulk densities were measured by direct measurement of weight and macroscopic dimensions precisely with a micrometer and a caliper. The theoretical densities of the ceramics were determined by the rule of mixtures (Hossen et al., 2014). After grinding and polishing, the specimens were thermally etched at 100°C below the sintering temperatures for 90 min for microstructural exploration. The grain morphology and average Al_2O_3 grain size were characterized by using scanning electron microscopy (TESCAN Mira3 XMU, Czechia) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to investigate the chemistry of the phases. The grain size measurements were performed with the linear intercept method where more than 100 intercepts were counted for each Al_2O_3 - Sm_2O_3 ceramic with different Sm_2O_3 content.

The elastic modulus of the polished specimens was measured via an impulse excitation technique (GrindoSonic® Mk5) appropriate for ASTM E 1876 standard to disc-formed samples. The bending strength test of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics was carried out using the equibiaxial flexural strength test procedure consistent with ASTM C 1499 at a loading rate of 0.3 mm/min with 23.9 mm support ring and 9.8 mm load ring test configuration for fifteen specimens at ambient temperature using a universal test machine (Instron-5569, USA).

3. Findings and Discussion

XRD diffraction patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics prepared with different Sm_2O_3 volume ratios are given in Figure 1. A single graph is given as the XRD diffraction patterns are almost the same for the samples sintered at 1550°C and 1600°C. In the graph, “A” indicates Al_2O_3 peaks while “SA” refers to SmAlO_3 peaks. The presence of Al_2O_3 (α -type, hexagonal corundum) and SmAlO_3 phase (orthorhombic) formed with the reaction of Al_2O_3 and Sm_2O_3 were detected. No other extra phase was observed, and SmAlO_3 peaks became evident, especially after 0.5vol% Sm_2O_3 ratio. When the amount of Sm_2O_3 increased, the peaks of the SmAlO_3 phase gradually became apparent.

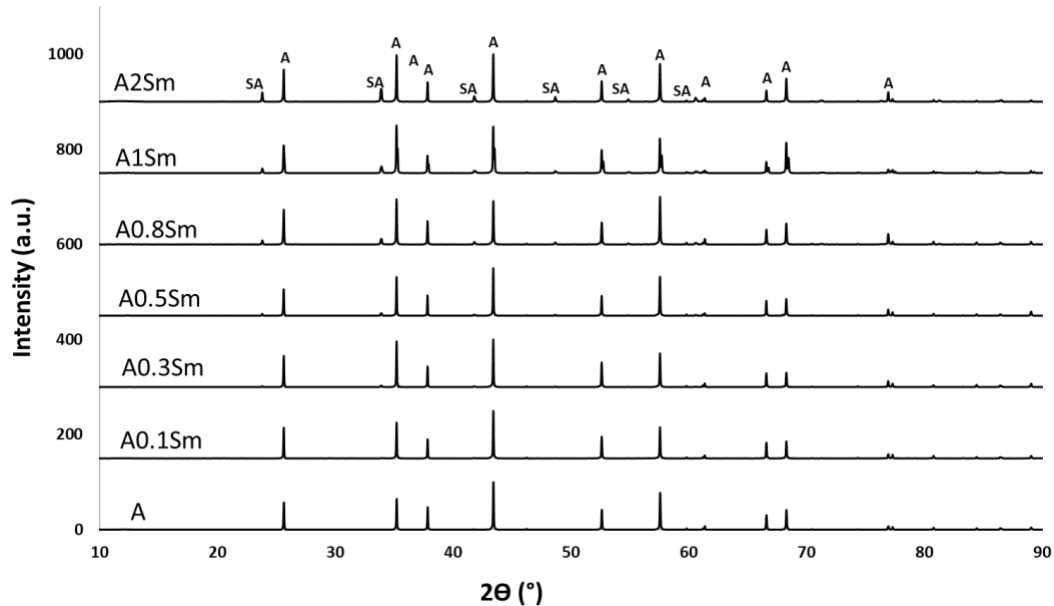


Figure 1. The XRD diffraction patterns of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics prepared with different Sm_2O_3 volume ratios.

The relative density, Al_2O_3 grain size values, and mechanical properties are shown depending on the Sm_2O_3 amount and the sintering temperature in Table 1. The theoretical density values were estimated by the rule of mixtures, and the relative densities were calculated from the ratio of the bulk densities to the theoretical densities. Almost similar relative density values were obtained in the

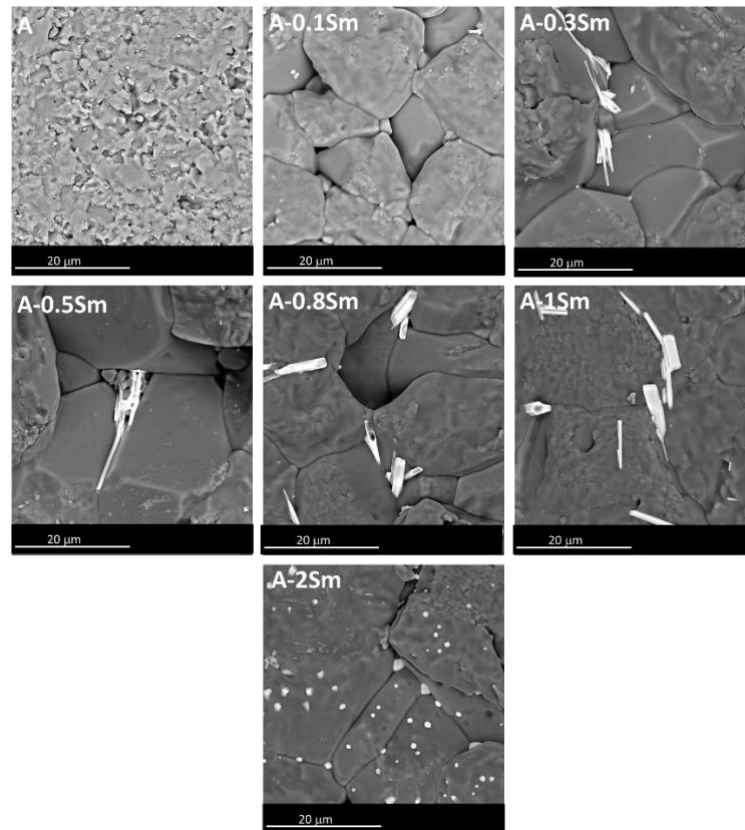
Al_2O_3 - Sm_2O_3 ceramics for all the Sm_2O_3 ratios at both sintering temperatures. However, the pure Al_2O_3 samples sintered at 1550°C exhibited higher densification than the samples sintered at 1600°C . In general, it was observed that the addition of Sm_2O_3 for sintering at 1550°C did not affect the densification of Al_2O_3 considerably. For 1600°C , it can be thought that there is a slight increase in the relative density values after the addition of the Sm_2O_3 additive. Shi et al. stated in their study that after Sm_2O_3 is added, it dissolves into Al_2O_3 by taking up the site originally occupied by Al^{3+} cations with Sm^{3+} cations, increasing the concentration of aluminum vacancies. A higher concentration of aluminum vacancies encourages mass transformation and pores to be eliminated, resulting in significant densification (Shi et al., 2020). This was not determined for this study. It would be useful to view the SEM images of the thermally etched samples in both Figure 2 and Figure 3 to understand the discrepancy. In these figures, “A” denotes the pure alumina, and “Sm” states the samples containing Sm_2O_3 , while the number in front of the letter Sm denotes the amount of Sm_2O_3 added. Dark gray areas belong to Al_2O_3 grains in the SEM figures.

The Al_2O_3 powder used in this study is a very high-purity powder and does not contain any grain growth inhibitors and sintering aids such as MgO. In various studies using rare earth oxides such as Sm_2O_3 , it has been found that the densification effect of these rare earth additives is more effective in the presence of sintering aids up to the sintering temperatures (Rani et al., 2004). When the sintering temperature rises from 1550°C to 1600°C , inhomogeneous particle sizes can be seen for the pure Al_2O_3 in Figure 3 with both fine grains and too large grains. Abnormal grain growth was seen in the pure Al_2O_3 samples sintered at 1600°C . In addition to abnormal grain growth, the presence of large porosities in these samples was also detected in the SEM images. Based on these results, it was decided that 1600°C is not a suitable sintering temperature for the powder used and the present production conditions. For sintering at 1550°C , the pure Al_2O_3 grains were more homogeneous, and an average grain size of $1.8 \mu\text{m}$ was obtained as given in Table 1. With the addition of Sm_2O_3 , the grains grew more homogeneously but reached quite large sizes about $25\text{-}30 \mu\text{m}$ at both sintering temperatures. No correlation could be specified between the sintering temperature, the Sm_2O_3 ratios and the grain size. It is thought that this disorder is related to the formation of the secondary SmAlO_3 phase and its distribution differs from region to region in the specimens.

The presence of the SmAlO_3 phase in rod-like form can be easily seen in white color in SEM images for 0.3, 0.5, 0.8, and 1 vol% Sm_2O_3 content in Figure 2. However, it is seen that this rod-like form becomes spherical in samples containing 2 vol% Sm_2O_3 for both sintering temperatures. In the samples sintered at 1600°C , the rod-like form was obtained mostly for 0.8 and 1 vol% Sm_2O_3 ratios. On the contrary, the rod-like form was more pronounced for the samples sintered at 1550°C . These results showed that the morphology of the SmAlO_3 phase was related to the Sm_2O_3 amount and the sintering temperature.

Table 1: Densification, matrix grain size, and mechanical properties of the prepared Al₂O₃-Sm₂O₃ ceramics for different sintering temperatures.

Sm ₂ O ₃ content (vol%)	Sintering Temperature (°C)	Relative Density (%)	Elastic Modulus (GPa)	Bending Strength (MPa)	Average Al ₂ O ₃ grain size (mm)
0	1550	98.4 ± 0.3	390 ± 3	279 ± 27	1.8
0.1	1550	98.5 ± 0.2	388 ± 2	205 ± 15	29.5
0.3	1550	98.4 ± 0.4	389 ± 3	198 ± 19	25.7
0.5	1550	98.6 ± 0.3	389 ± 5	193 ± 17	30.2
0.8	1550	98.6 ± 0.3	390 ± 2	189 ± 14	36.5
1	1550	98.4 ± 0.4	385 ± 6	191 ± 12	26.9
2	1550	98.2 ± 0.2	383 ± 7	177 ± 13	27.4
0	1600	97.8 ± 0.5	381 ± 5	188 ± 15	8.3
0.1	1600	98.1 ± 0.5	386 ± 5	195 ± 12	21.1
0.3	1600	98.3 ± 0.4	385 ± 5	192 ± 8	26.6
0.5	1600	98.3 ± 0.4	386 ± 3	197 ± 14	30.2
0.8	1600	98.4 ± 0.3	388 ± 3	190 ± 11	29.4
1	1600	98.2 ± 0.3	384 ± 3	185 ± 13	33.4
2	1600	98.2 ± 0.4	383 ± 5	175 ± 15	32.5

**Figure 2.** SEM images of the thermally etched Al₂O₃-Sm₂O₃ ceramics sintered at 1550°C.

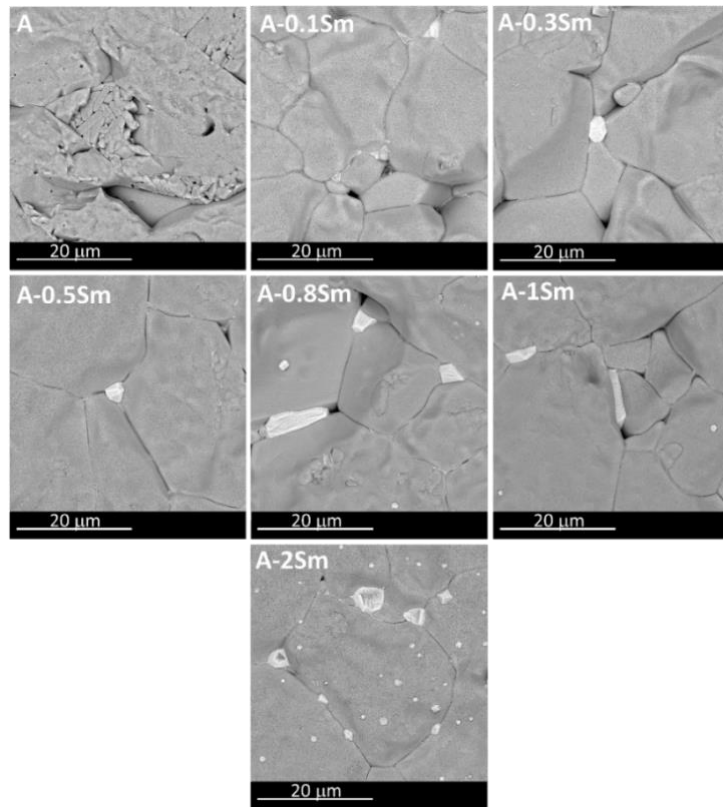


Figure 3. SEM images of the thermally etched $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics sintered at 1600°C .

The SEM-EDX mapping results of the thermally etched $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1vol\%Sm}_2\text{O}_3$ containing ceramic are presented in Figure 4. The turquoise areas belong to O elements, while the yellow and purple regions indicate Al and Sm elements, respectively. From the SEM-EDX results, it was more clearly determined that the phase in rod-like form belongs to SmAlO_3 particles that were mostly positioned at the triple junctions and grain boundaries.

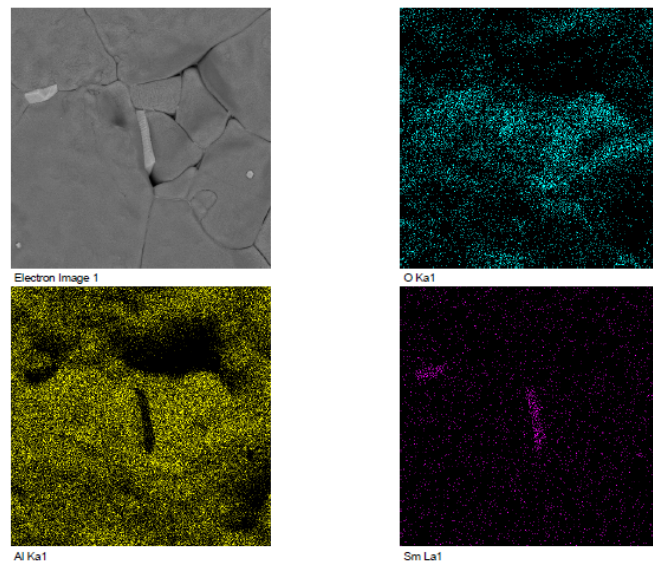


Figure 4. SEM-EDX mapping images of the thermally etched $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1vol\%Sm}_2\text{O}_3$ containing ceramic.

When the produced ceramics are examined in terms of mechanical properties, it is seen that the elastic modulus results were nearly the same for all the produced ceramics. Since the relative density results were similar, it can be thought that the elastic modulus values were also similar as the densification ratio affects the elastic modulus of a ceramic material. It is stated in the literature that the elastic modulus of a material is greatly affected by porosity (Feng et al., 2019). Therefore, the lowest elastic modulus was obtained for the pure Al_2O_3 sintered at 1600°C with a value of 381 GPa.

The bending strength values of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics as a function of Sm_2O_3 volume content are given in Figure 5 and Table 1 for both sintering temperatures. Although the strength values are generally close to each other, a strength increase of about 5% was obtained for 0.5 vol% Sm_2O_3 containing ceramics sintered at 1600°C due to the higher densification compared to the pure Al_2O_3 sintered at 1600°C . For the 2vol% Sm_2O_3 ratio, a decrease of ~7% was observed in the strength for 1600°C . Although the strength showed further decline above the ratio of 0.1 vol% Sm_2O_3 , the strength values were nearly similar up to 2vol% Sm_2O_3 content for the other ratios (0.3, 0.5, 0.8, 1 vol%) for sintering at 1550°C . It is thought that the more significant decrease in strength for the 2vol% Sm_2O_3 ratio at both sintering temperatures is related to the morphology of the SmAlO_3 phase becoming completely spherical from the rod-like form at this ratio by including the SmAlO_3 phase embedded in the Al_2O_3 grains. Besides, the reason for the decrease in bending strength with the addition of Sm_2O_3 is the presence of quite large Al_2O_3 grains for sintering at 1550°C . It is stated that the bending strength of a ceramic material relates strongly to its grain size and flaw size. Larger grains introduce greater flaws, which results in lower strength. (Tuan et al., 2008). Therefore, larger Al_2O_3 grain sizes resulted in lower strength values compared to the pure Al_2O_3 for Sm_2O_3 containing samples with similar densification for sintering at 1550°C . Since the pure Al_2O_3 sintered at 1600°C has abnormally grown grains, there was no significant difference in strength between the samples containing Sm_2O_3 sintered at this temperature. On the other hand, a direct relationship between the grain size and the bending strength change could not be determined for all the samples containing the Sm_2O_3 additive since the grain size values varied. For example, for the samples sintered at 1600°C , 197 MPa strength was measured in the sample containing 0.5vol% Sm_2O_3 with a grain size of approximately 30 μm , while almost the same 195 MPa strength was obtained in the sample containing 0.1 vol% Sm_2O_3 with a grain size of 21 μm .

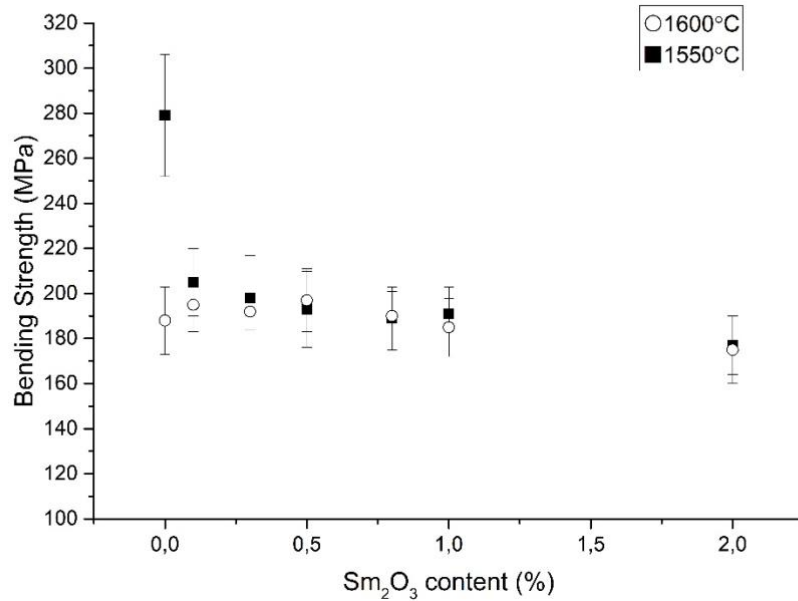


Figure 5. The bending strength of Al₂O₃-Sm₂O₃ ceramics as a function of Sm₂O₃ volume content for the sintering temperature.

In order to interpret the fracture strength behavior depending on the microstructure, it is also necessary to examine the fracture surface SEM images. Figure 6 shows the fracture surface of the pure Al₂O₃ sintered at 1550°C. Although the fracture mode was mostly intergranular for the small grains, it is seen that the coarser grains were fractured by cleavage. It is stated that when the grain size of a ceramic material is enhanced, the fracture mode alters from intergranular to cleavage (transgranular). As ceramics often have fine grain sizes, their grain boundaries have a larger surface area and more energy than the grains themselves, which causes intergranular fracture most of the time. However, with an increase in grain size, grain boundary area decreases thus changing the fracture mode to cleavage (Kambale et al., 2019).

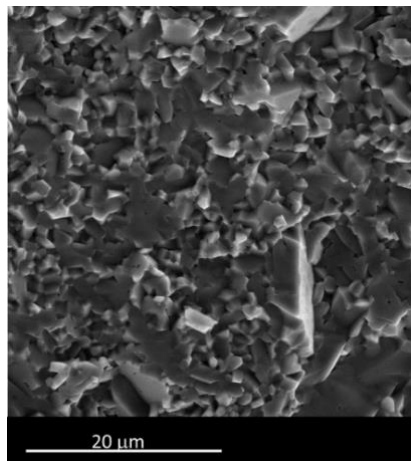


Figure 6. SEM image of the fracture surface of the Al₂O₃ sintered at 1550°C.

SEM images of the fracture surfaces of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics for both sintering temperatures are also given in Figure 7 and Figure 8, separately. For sintering at 1550°C , the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics for all the Sm_2O_3 additive ratios showed almost completely transgranular fracture mode differently from the pure Al_2O_3 sintered at the same temperature. This can clearly be attributed to the much larger size of the Al_2O_3 grains in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics compared to the pure Al_2O_3 . The possible effect of the formed SmAlO_3 phase on the fracture behavior could not be identified due to the effect of large grains. A similar fracture behavior as transgranular was also valid for the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics sintered at 1600°C . In addition, the difference in the fracture mode for the pure Al_2O_3 with abnormal growth grains for sintering at 1600°C is seen compared to Figure 6 for sintering at 1550°C .

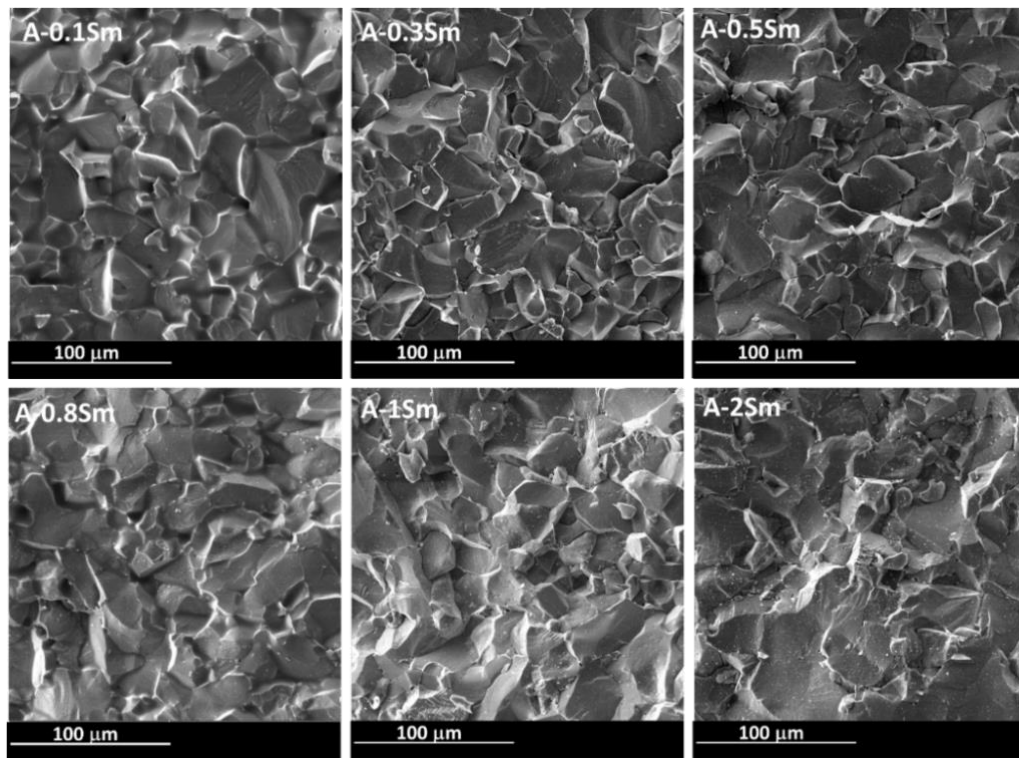


Figure 7. SEM images of the fracture surfaces of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics sintered at 1550°C .

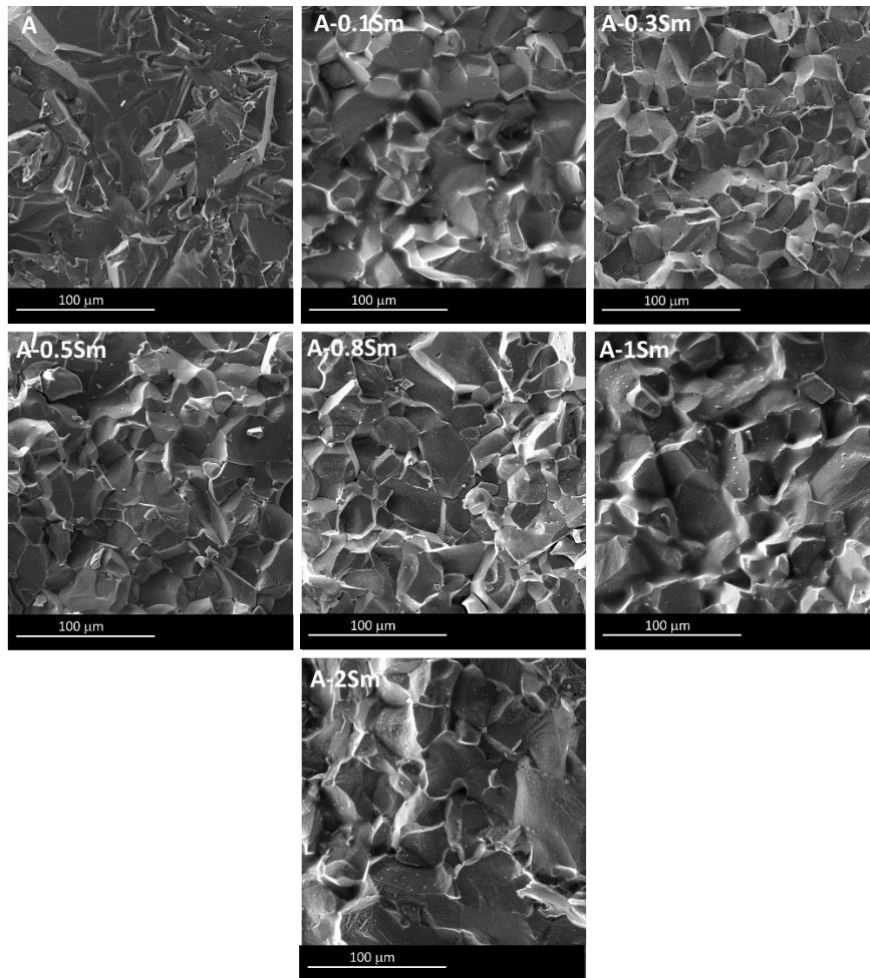


Figure 8. SEM images of the fracture surfaces of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics sintered at 1600°C .

4. Conclusions

In the present investigation, the effects of different amounts (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2vol%) of Sm_2O_3 additive on the densification, microstructure, and mechanical properties (elastic modulus and bending strength) of Al_2O_3 ceramics were studied for different sintering temperatures. The fabrication procedure involved ball milling of nano-sized Sm_2O_3 powder with the Al_2O_3 powder in proper volume ratios and followed by pressureless sintering at 1550°C and 1600°C for two hours in the air separately after uniaxially dry and cold isostatic pressing. Sm_2O_3 reacted with the Al_2O_3 by forming the SmAlO_3 phase at the sintering temperatures and the existence of the SmAlO_3 phase was confirmed by the XRD analysis. In the samples sintered at 1600°C , the rod-like form of the SmAlO_3 phase was obtained mostly for 0.8 and 1vol% Sm_2O_3 ratios while the rod-like form of the phase was more evident for the samples sintered at 1550°C . Similar densification behavior was obtained in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ceramics for all Sm_2O_3 ratios at both sintering temperatures. Nevertheless, the pure Al_2O_3 sintered at 1550°C exhibited higher densification than the samples sintered at 1600°C . Since the relative density results were similar, the elastic modulus values were also parallel. Though the

bending strength values were in general close to each other, a strength increase of about 5% was obtained for 0.5 vol% Sm₂O₃ containing ceramics sintered at 1600°C caused by the higher densification compared to the pure Al₂O₃. The strength values showed a further drop above the ratio of 0.1 vol% Sm₂O₃, but they were nearly similar up to 2vol% Sm₂O₃ content for the other ratios (0.3, 0.5, 0.8, 1vol%) for sintering at 1550°C. For both sintering temperatures, the Al₂O₃-Sm₂O₃ ceramics in all Sm₂O₃ additive ratios showed transgranular fracture mode. Based on the results obtained, it was observed that the addition of Sm₂O₃ to the relevant ratios did not cause a remarkable increase in the mechanical properties of the Al₂O₃ ceramic but changed the microstructure.

Acknowledgements

This work was supported by the Scientific and Technical Research Council of Turkey-TUBITAK through the project no 122M179. This article was also prepared from the studies of Seda Taşdemir for her master's degree at Sivas University of Science and Technology, Defense Technology Programme. The authors thank Dr. Halil İbrahim Çetintaş and Adem Şen for their assistance in the SEM and XRD analysis of this study, respectively.

Authors' Contributions

ST: Experimental, Investigation, Visualization. BKY: Conceptualization, Investigation, Experimental, Writing - review and editing. EI: Experimental, Investigation. YKT: Conceptualization, Writing - review and editing.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Aktas, B., Tekeli, S., and Kucuktuvek, M. (2014). Grain growth and sinterability in Er_2O_3 -doped cubic zirconia ($c\text{-ZrO}_2$). *International Journal of Materials Research*, 105,2,208-214. <https://doi.org/10.3139/146.110999>.
- Aktas, B., Tekeli, S., and Salman, S. (2014). Synthesis and Properties of La_2O_3 -Doped 8 mol% Yttria-Stabilized Cubic Zirconia. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23,294–301. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0736-3>.
- Aktas, B., Tekeli, S., and Salman, S. (2016). Improvements in microstructural and mechanical properties of ZrO_2 ceramics after addition of BaO. *Ceramics International*, 42, 3849–3854. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.049>.
- Dresch, A. B., Venturini, J., and Bergmann, C. P. (2021). Improving the flexural-strength-to-density ratio in alumina ceramics with the addition of silicon nitride. *Ceramics International*, 47,3964–3971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.260>
- Feng, L., Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Watts, J., and Zhou, Y. (2019). Densification, microstructure, and mechanical properties of ZrC-SiC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 102, 5786–5795. <https://doi.org/10.1111/jace.16505>
- Flinders, M., Ray, D., Anderson, A., and Cutler, R. A. (2005). High-toughness silicon carbide as armor. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 2217–2226. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00415.x>
- Ge, X. Z, Ge, Q., Ge, X. S., Ji, D. H., Huang, Y., Zhang, Z. L., and Zhang, H. B. (2019). Influence of La_2O_3 Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 Ceramics. *Materials Science Forum Volume*, 956, 69-77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.956.69>
- Harun, Z., Ismail, N., and Badarulzaman, N. (2012). Effect of MgO additive on microstructure of Al_2O_3 , *Advanced Materials Research*, 335-339. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.335>
- Hazell, P. J., (2016). *Armour: materials, Theory, and Design* (1st ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Huang, C. Y., and Chen, Y. L. (2016). Effect of mechanical properties on the ballistic resistance capability of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ functionally graded materials. *Ceramics International*, 42,12946–12955. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.067>
- Kafkashoğlu Yıldız, B., and Tür, Y. K. (2021). Effect of ZrO_2 content on the microstructure and flexural strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites with the stored failure energy-fragmentation relations. *Ceramics International*, 47, 34199–34206. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.329>
- Kambale, K. R. Mahajan, A., and Butee, S. P. (2019). Effect of grain size on the properties of ceramics, *Metal Powder Report*, Volume 74, 3. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.04.060>
- Lartigue-Korinek, S., Carry, C., and Priester, L. (2002). Multiscale aspects of the influence of yttrium on microstructure, sintering and creep of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1525-1541. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00471-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00471-X)
- Londaitzbehere, L., Lartigue-Korinek, S., and Mazerolles, L. (2017). Microstructure, interfaces and creep behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (ZrO_2) eutectic ceramic composites. *Journal of Materials Science*, 52, 5489-5502. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0726-6>
- Ma, Y. H., Ouyang, J. H., Wang, Z. G., Hennich, A., Wang, Y. H., Wang, Y. J., and Liu, Z. G. (2019). Insights into intragranular precipitation and strengthening effect in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SmAlO}_3$ ceramic with eutectic composition. *Materials Science & Engineering A*, 754, 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.091>
- Mizuno, M., Yamada, T., and Noguchi, T. (1977). Phase diagram of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ at high Temperatures. *Journal of the Ceramic Association Japan*, 85, 374-379.
- Moazzam Hossen, M., Chowdhury, F. U. Z., Gafur, M. A., Abdul Hakim, A. K. M., and Nasrin, S. (2014). Investigation of mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20wt}\%\text{ZrO}_2$ composites as a function of sintering temperature. *European Scientific Journal*, 10(9), 399-411. <https://doi.org/10.19044/esj.2014.v10n9p%25p>
- Rani, D. A., Yoshizawa, Y., Hirao, K., and Yamauchi, Y. (2004). Effect of Rare-Earth Dopants on Mechanical Properties of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(2)289–92. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00289.x>
- Shi, S., Cho, S., Goto, T., and Sekino, T. (2020). Ti and SmAlO_3 co-affected Al_2O_3 ceramics: Microstructure, electrical and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155427. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155427>

- Shuai, X., Zeng, Y., Li, P., and Chen, J. (2020). Fabrication of fine and complex lattice structure Al_2O_3 ceramic by digital light processing 3D printing technology. *Journal of Materials Science*, 55, 6771–6782. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04503-y>
- Tuan, W. H., Chen, J. R., and Ho, C. J. (2008). Critical zirconia amount to enhance the strength of alumina, *Ceramics International*, 34, 2129–2135. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.08.013>
- Yijun, Y., Chuncheng, L., Ling, W., Xiaolong, J., and Tai, Q. (2010). Mechanical behaviors of alumina ceramics doped with rare-earth oxides. *Rare Metals*, 29, 456. <https://doi.org/10.1007/s12598-010-0149-5>

Yeni Geliştirilmiş Tam Tahıl Çerezinin Kahvaltıya Alternatif Olma Potansiyelinin Araştırılması

Seher SERİN^{1*}, Betül BAY YILMAZ²

Öz

Bu çalışmada en az işlem uygulanarak doğala en yakın şekilde üretilen tam tahıl çerezinin, pratik kahvaltıya bir alternatif olma potansiyeli araştırılmıştır. Bu kapsamda üretilen tam tahıl çerezi ile piyasadan temin edilen tam tahıllı kahvaltılık gevreğinin besinsel ve duyuşal özellikleri karşılaştırılmıştır. Yulaf, çavdar ve karabuğdaydan oluşan tam tahıl çerezi; yulaf ve çavdar 180 °C’de 17 dakika ve karabuğday taneleri ise 180 °C’de 10 dakika kavrularak elde edilmiştir. Her iki örnekte besinsel özellikleri belirlemek için genel bileşim analizleri yapılmıştır. Duyusal özelliklerini belirlemek için tam tahıllı kahvaltılık gevrek ile tam tahıl çerezinde duyuşal analiz yapılmıştır. Besinsel analiz sonuçlarına göre tam tahıl çerezinin, tam tahıllı kahvaltılık gevreğe göre besinsel açıdan daha zengin bir alternatif olduğu görülmüştür. Özellikle tam tahıl çerezinin, klasik tam tahıllı kahvaltılık gevreğe göre daha yüksek toplam diyet lifi içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Duyusal açıdan ise dış görünüş, renk, çıtırlık ve tat parametrelerinden gevreğe göre daha düşük puan almış olsa da, doyuruculuk ve genel beğeni parametrelerinden istatistiksel açıdan kahvaltılık gevrekle aynı puanı almıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre kahvaltıya bir alternatif olabileceği gibi, yeni geliştirilmiş tam tahıl çerezinin diyetetik bir ara öğün olarak rahatlıkla kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Tahıl, diyet lifi, sağlıklı beslenme, kahvaltı alışkanlıkları.

Investigation of the Potential of a New Developed Whole Grain Cereal Product as an Alternative to Breakfast

Abstract

In this study, the potential of the least processed whole grain cereal to be an alternative to practical breakfast was investigated. In this context, the nutritional and sensory properties of whole grain cereal and commercially purchased whole grain breakfast cereals were compared. Whole grain cereal consisting of oat, rye and buckwheat was obtained by roasting oat and rye at 180 °C for 17 minutes and buckwheat grains at 180 °C for 10 minutes. General composition analyzes were performed to determine the nutritional properties of both samples. A scoring test was performed on whole-grain breakfast cereal and whole-grain cereal to determine sensory analysis properties. According to the results of the nutritional analysis, it was seen that the whole grain cereal is a more nutritional alternative to the whole grain breakfast cereal. Especially, it was determined that the whole grain cereal product has a higher total dietary fiber content than the classic whole grain breakfast cereal. In terms of sensory aspects, although it received lower scores than whole grain breakfast cereal in appearance, color, crispness and taste parameters, it statistically received the same score as whole grain breakfast cereal in satiety and general taste parameters. According to these results, it can be an alternative to breakfast and the newly developed whole grain cereal can be easily used as a dietetic product.

Keywords: Cereal, dietary fiber, healthy diet, breakfast habits.

¹Mersin Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye, seherserin@yahoo.com

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, betul.bayyilmaz@yildiz.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-7115-2376>

²<https://orcid.org/0000-0002-3817-7886>

1. Giriş

Dünya çapında bilinen birçok otorite tarafından sağlıklı olmanın standartları arasında önceliğin sağlıklı beslenme olduğu vurgulanmıştır. Günümüzde doğru beslenmemenin getirdiği zararlı etkilerin bir sonucu olarak obezite, diyabet, kalp ve damar hastalıkları ve kolon kanseri gibi hastalıkların yaygınlığı gittikçe artmaktadır (Ergun, 2014). Aynı zamanda, merkezi yağlanma, zayıflatılmış glukoz toleransı, insüline direnç, kanda anormal şekilde yükselmiş kolesterol gibi geniş çapta halk sağlığı sorunları olarak kabul edilen metabolik sendroma da yol açmaktadır. Bu tip hastalıkların önlenmesinde ve etkilerinin azaltılmasında günlük beslenmede diyet lifi tüketiminin artırılmasının etkili olduğu bilinmektedir (Srikaeo ve ark., 2011). Diyet alışkanlıklarının bu hastalık koşullarının önlenmesinde belirleyici bir rol oynaması beklenmektedir. Kahvaltılık gevreklerin dengeli beslenmedeki rolü uzun yıllardır bilinmektedir. Diyet yönergeleri, kahvaltılık gevreklerin (özellikle tam tahıllı veya tahıl lifi bakımından yüksek olanların) yüksek besin yoğunluğunun onları önemli bir temel besin kaynağı haline getirdiğine dikkat çekmektedir (Williams, 2014). Ayrıca üreticilerden gelen veriler, kahvaltılık gevrek formülasyonlarında değişiklikler olduğunu göstermektedir. Bu değişiklikler, halk sağlığı endişelerine yanıt olarak ve daha sağlıklı tahıllara yönelik tüketici talebi dâhil olmak üzere çeşitli nedenlerden kaynaklanmaktadır. Dünya çapında yaygın görülen kronik hastalıklar sebebiyle Amerika Birleşik Devletleri ilk basımı 2010 yılında olan diyet yönergeleri yayınlamıştır. Bu yönergelerdeki kilit mesajlar ise tam tahıllı ürün tüketimini artırıp, tuz ve şeker içeriği yüksek gıdaları azaltmak olmuştur. Tahıllardan oluştuğu ve sıklıkla şeker ve tuz içerdiği için bu yönergelerin kahvaltılık gevreklerin formülasyonları üzerinde etkisi olmuştur. Bununla birlikte daha sağlıklı tahıllara yönelik tüketici talebi, kahvaltılık gevrek formülasyonlarını etkileyen başka bir faktör olmuştur (Thomas ve ark., 2013). Diyet lifi ve çok sayıda biyoaktif bileşik, esas olarak tanelerin dış kısımlarında dağılmış halde bulunduğu için, kahvaltılık gevreklerde tam tahıl kullanımı artmıştır (Makowska ve ark., 2015). Ancak yine de piyasada bulunan tam tahıllı gevreklerin diyet lifi içeriği % 10' un altındadır. Bu bilgiler kapsamında kahvaltılık gevreğe alternatif olarak diyet lifi içeriği daha yüksek tüketime hazır bir ürün gereksinimi olduğu düşünülmektedir.

Karabuğday, biyolojik değeri yüksek ve dengeli amino asit bileşimine sahip proteinler, nispeten yüksek lif, yüksek oranda mevcut Zn, Cu, Mn ve diyet Se içerdiğinden önemli bir besindir. Ayrıca beslenme açısından karabuğday, flavonoidler, örneğin rutin ve tokoferoller, kaempferol, kuersetin ve fenolik asitler gibi birçok antioksidan bileşik sunan değerli bir kaynaktır (Kowalski ve ark., 2022). Bununla birlikte karabuğday lifinin, yaygın olarak buğdayda önemli bir anti-beslenme faktörü olan fitik asit içermemesi onu daha önemli hale getirmektedir (Ahmed ve ark., 2014). Karabuğdayın nutrasötik potansiyeli ve gıda ürünlerinde kullanımı, birçok çalışmada araştırılmıştır. Ve bu çalışmalarda belirlenen karabuğdayın sahip olduğu biyoaktif bileşiklerin kullanımının günlük diyetle

daha fazla kullanılması gerektiği vurgulanmıştır (Fabjan ve ark., 2003). Karabuğdayın uygun şekilde kullanılması, yeni fonksiyonel gıdaların geliştirilmesinde gıda endüstrilerini de teşvik edecektir.

Çavdar tanesi, lif içeriği en yüksek tahıllar arasındadır (Slukova ve ark., 2021). Çavdarda belirgin şekilde diğer tahıl ürünlerine göre daha fazla miktarda, özellikle arabinoksilanlar olmak üzere, diyet lifi (%22) bulunmaktadır (Makowska ve ark., 2015). Çavdar diyet lifi ve proteinlerinin (özellikle çavdar albüminleri ve globulinler) insan beslenmesi için gerekli olduğu bilinmektedir. Ayrıca çavdar fruktanları ve fruktooligosakkaritler, kalın bağırsakta prebiyotikler gibi davranmakta ve kalın bağırsakta tamamen kısa zincirli yağ asitlerine fermente edilmektedir (Slukova ve ark., 2021).

Yulafın diğer tahıllara kıyasla üstün besin değeri, çözümlü lifler, proteinler, doymamış yağ asitleri, vitaminler, mineraller ve antioksidanlar gibi doğal olarak yüksek miktarda değerli besin maddeleri içerdiğinden uzun zamandır bilinmektedir. Özellikle yulaf proteinlerinin kalitesi, amino asit bileşimleri nedeniyle diğer tahıllarinkinden daha üstündür ve aynı zamanda yulaf kabuğundaki (kabuğu çıkarılmış tane) protein konsantrasyonu, diğer tahıllardan önemli ölçüde daha yüksektir. (Klose ve Arendt, 2012). Yulaf aynı zamanda zengin bir diyet lifi kaynağıdır. Diyet lif içeriği % 14-17 arasında değişmektedir. Ana fraksiyon β -glukanlardan oluşmaktadır. β -glukanların içeriği, kabuğu çıkarılmış yulafta %4 ile %7 ve kepekte %6 ile %9 arasında değişmektedir (Makowska ve ark., 2015).

Diyet lifi tüketimi gelişmiş ülkelerde, özellikle de sağlıklı gıda talebinin arttığı Batı toplumlarında önemli hale gelmiştir (Mathujith, 2004). Ancak lif içeriği yüksek tahıl grubu ürünlerinin tüketimi oldukça kısıtlıdır. Tam tahıl ürünleri ekmeke, bisküvi, kahvaltılık gevrek vb. ürünlerde fonksiyonel bileşen olarak kullanılmaktadır. Bu tip ürünlerde ise bu tahıl grupları, ürünlerin teknolojik olarak rahat işlenebilmesi için çok düşük miktarlarda eklenebilmektedir. Ayrıca son ürüne ulaşılan kadar çok fazla işlem görmekte ve bu yüzden besin kayıpları gerçekleşmektedir. Tüm bunlarla birlikte, bu tip ürünler toplumun her kesimine hitap etmemektedir. Kahvaltılık gevrekleri ve lif içeriği artırılmış ekmeke türlerini toplumun sadece belli bir gelir seviyesine sahip kesimi tüketebilmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda bu çalışmada tam tahıl tüketiminin yaygın bir şekilde artırılması amacıyla karabuğday, çavdar ve yulaf gibi çok faydalı olmasına karşın tüketimi kısıtlı olan tahıllardan oluşan tam tahıl çerezi geliştirilmiştir.

Kahvaltıda tüketilmesi kolay ve pratik bir ürün isteyen tüketiciler tarafından çok beğenilen kahvaltılık gevrekler özellikle süt ile tüketilmek üzere geliştirilmiştir (Dias-Faceto ve ark., 2022). Ancak kabul edilebilir kahvaltılık tahıl üretimi için teknolojik özellikler sağlamada sıklıkla nişastalı malzemeler kullanılmaktadır. Bu nedenle ürün, neredeyse %90 oranında karbonhidrat içermekte ve bu da besin çeşitliliğinin zayıf olmasına neden olmaktadır (Hirunyophat ve ark., 2022). Ayrıca klasik tam tahıllı gevrek tüketimi ülkemizde Avrupa ve Dünyadaki kadar yaygın değildir. Dolayısıyla bu çalışmada yeni geliştirilmiş tam tahıl çerezinin kahvaltıda tüketilebilir bir alternatif olabileceği

araştırılmıştır. Bu amaçla tam tahıl çerezi ile klasik tam tahıllı kahvaltılık gevrek arasında besinsel ve duyuşsal özellikleri karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Tam tahıllı kahvaltılık gevrek yerel bir marketten satın alınmıştır. % 27,9'u tam buğday olmak üzere, pirinç ve mısır irmiği tam tahıl bileşenlerini oluşturmaktadır. Toplam tahıl içeriği % 50,4'tür. Ayrıca şeker, palm ve ayçiçek yağı, maltodekstrin, yağsız süttozu glukoz şurubu, kakao tozu, kalsiyum karbonat ve ayçiçeği lesitini içermektedir. Doğal karışım tam tahıllı çerez ise, kavrulmuş yulaf, çavdar ve karabuğday içermektedir. Yulaf, çavdar ve karabuğday yerel satıcılardan temin edilmiştir. Yulaf ve çavdar taneleri etüvde (NUVE, EV018) 180 °C'de 17 dakika ve karabuğday taneleri ise 180 °C'de 10 dakika kavurulmuştur. Kavurulmuş 3 tahıl türü de eşit miktarda karıştırılmıştır. Örneklerin besinsel analizinde kullanılan diyet lifi analiz kiti Megazyme International Ireland Ltd'den (Wicklow, İrlanda) satın alınmıştır. Sodyum asetat (S2889), Potasyum hidroksit (P5958), 2(N-morfolin) etan sülfonik asit (MES) (Merck1.06126), tris(hidroksimetil) aminometan (TRİS) (Merck1.08382) ve çalışmada kullanılan diğer kimyasal ve sarf malzemeler Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.

2.2. Besinsel Analizler

Örneklerin kül (metod 08-01), protein (metod 46-13) ve toplam lipid (metod 30-20) içeriklerinin belirlenmesinde AACC metotları kullanılmıştır (AACC, 1995). Toplam karbonhidrat içeriği aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$\text{Toplam karbonhidrat (\%)} = (100 - \% \text{protein} - \% \text{yağ} - \% \text{nem} - \% \text{kül})$$

Analizlerin sonuçları kuru madde üzerinden hesaplanmıştır. Toplam diyet lifi analizi Köten (2021) tarafından bildirilen metoda göre toplam diyet lif test kiti (Megazyme International Ireland Ltd., Bray Business Park, Bray, Co. Wicklow, IRELAND) kullanılarak yapılmıştır.

2.3. Duyusal Analiz

Örneklerin duyuşsal analizi farklı cinsiyet ve yaş gruplarından 17 yarı eğitimli panelistle gerçekleştirilmiştir. Duyusal analiz, hem tam tahıllı çerez örneğinde hem de tam tahıllı kahvaltılık gevreklerinde yapılmıştır. Panelistlere örneklerde dış görünüş, renk, çıtırılık, tat, doyuruculuk ve genel

beğeni kriterlerine göre değerlendirmelerini yapmak için puanlama testi uygulanmıştır. Puanlamada 0-5 arasındaki skala (çok kötüden (0), çok iyiye (5) doğru) kullanılmıştır.

2.4. İstatistiksel Analiz

Verilerin değerlendirilmesi amacıyla SPSS versiyon 16 (SPSS Inc., Chicago, IL) istatistik analiz paket programı kullanılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılıklar %95 güven aralığında Duncan testi ile belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Örneklerin besinsel özelliklerine ilişkin sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, tam tahıl çerezinin, klasik tam tahıllı kahvaltılık gevreğe göre daha yüksek protein içeriğine ($p \leq 0,05$) sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 1. Örneklerin besinsel bileşimine ait sonuçlar

Örnek	Protein (%)	Yağ (%)	Karbonhidrat (%)	Kül (%)	TDL* (%)	Kalori (Kcal)
Tam tahıllı kahvaltılık gevrek	9,03±0,21 ^b	2,77±0,15 ^a	74,67±1,53 ^a	0,65±0,05 ^b	7,30±0,10 ^b	359,73
Tam tahıl çerezi	12,34±0,49 ^a	3,56±0,34 ^a	70,51±1,48 ^a	1,74±0,14 ^a	13,19±0,91 ^a	363,44

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p \leq 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir. *TDL: Toplam Diyet Lifi.

Özellikle yulaf proteinlerinin kalitesi, amino asit bileşimleri nedeniyle diğer tahıllarından daha üstündür ve aynı zamanda yulaf kabuğundaki (kabuğu çıkarılmış tane) protein konsantrasyonu, diğer tahıllardan önemli ölçüde daha yüksektir (Klose ve Arendt, 2012). Ayrıca karabuğday kepek fraksiyonları diğer öğütme bileşenleri arasında en yüksek protein konsantrasyonunu içermektedir (Ahmed ve ark., 2014). Dolayısı ile tam tahıllı çerezde, tahıl ürünlerinin kabuğunu alma vb. başka bir proses olmadığı için, üründe kepek bileşenleri daha yüksektir ve bundan dolayı protein içeriği kahvaltılık gevreğe göre daha yüksek çıkmıştır.

Örneklerin toplam diyet lifi (TDL) içeriğine bakıldığında da benzer şekilde tam tahıl çerezinin diyet lifi içeriğinin kahvaltılık gevreğe göre daha yüksek olduğu ($p < 0,05$) görülmektedir. Tam tahıl çerezinin sahip olduğu daha yüksek diyet lif içeriğinin en önemli etkeni, üretim formülasyonunda yer alan tam tahıl örneklerinin olduğu gibi kabuğu alınmadan ve herhangi başka bir işleme tabi tutulmadan kullanılmasıdır. Ayrıca tam tahıl çerezini oluşturan tahıl türleri özellikle diyet lifi içeriği

en yüksek tahıl gruplarından oluşmaktadır. Örneğin çavdarda belirgin şekilde diğer tahıl türlerine göre daha fazla miktarda diyet lifi (yaklaşık %22), özellikle arabinoksilanlar bulunmaktadır (Makowska ve ark., 2015). Aynı zamanda yulaf da zengin bir diyet lifi kaynağı olup (%14 ile %17), içerdiği diyet lifinin ana fraksiyonu β -glukanlardan oluşmaktadır. β -glukan içeriği, kabuğu çıkarılmış yulafta %4 ile %7 ve kepekte %6 ile %9 arasında değişmektedir (Makowska ve ark., 2015). Karabuğday diyet lifinin önemli bir kısmının çözünür liflerden oluştuğu bilinmektedir. Çözünür diyet lifi, yüksek viskozitesi nedeniyle mide boşalmasını yavaşlatır, bazı besinlerin emilimini azaltır ve glikoz emilimini yavaşlatarak ince bağırsakta geçiş süresini artırmaktadır. Ayrıca çözünmeyen diyet lifi, mide, ince bağırsak ve kolondaki geçiş süresini azaltmakta ve dışkı kütlesini artırmaktadır (Ahmed ve ark., 2014). Karabuğdaydan suda çözünen nişasta olmayan polisakkaritler izole edilmiş ve bunların ksiloz, mannoz, galaktoz ve glukuronik asitten oluştuğu bildirilmiştir. Karabuğdayda suda çözünen nişasta olmayan polisakkaritlerin en önemli özelliklerinden biri çok yüksek molekül ağırlıklarıdır. Sonuç olarak suda çözündüklerinde çok viskoz çözeltiler oluşturabilmektedirler. Diyet lifinin su tutma kapasitesi ve katyon bağlama gibi fonksiyonel özellikleri, obezite, ateroskleroz ve kolon kanseri gibi diyete bağlı hastalıkların önlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Ahmed ve ark., 2014). Dolayısı ile tam tahıl çerezinin, diyet lifi içeriği bakımından, günlük diyetinde diyet lifi kullanımının artırılması hedeflenen diyet planlarına göre potansiyel bir alternatif olabileceği görülmektedir.

Örneklerin kül içerikleri de TDL içerikleriyle doğru orantılı olarak tam tahıl çerezinde, klasik kahvaltılık gevreğe göre daha yüksek bulunmuştur. Karşılaştırılan iki örneğin karbonhidrat ve yağ içerikleri arasında ise istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunmamıştır ($p>0,05$). Ayrıca iki ürünün benzer kalori değerine sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar göz önüne alındığında tam tahıl çerezinin, klasik tam tahıllı kahvaltılık gevreğe göre besinsel açıdan daha zengin olduğu belirlenmiştir.

Duyusal analizlerden elde edilen veriler Tablo 2’de verilmiştir. Duyusal analizde örnekler dış görünüş, renk, çıtırlık, tat, doyuruculuk ve genel beğeni parametrelerine göre değerlendirilmiştir. Bu özelliklerden ‘doyuruculuk’, gıdanın tokluk hissi vermesini ifade etmektedir. Tokluk hissi ise, kişinin beslenme sonrası iştah duygusunun kaybolması ve doluluk hissederek tokluk durumuna ulaşması anlamına gelmektedir (Hetherington, 2016). Aynı zamanda doyunluk gıda tüketiminden kaynaklanan, açlığın bastırılmasına ve belirli bir süre boyunca yemek yemenin engellenmesinin sürdürülmesine hizmet eden olaylar olarak kabul edilebilir (Blundell, 1999). Dolayısı ile özellikle bu parametre kahvaltuya alternatif bir ürün veya diyetetik olarak değerlendirilecek ürünler açısından önem arz etmektedir. Tablo incelendiğinde, doyuruculuk ve genel beğeni değerleri karşılaştırıldığında örnekler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık görülmemiştir ($p>0,05$).

Tablo 2. Örneklerin duyusal analizi

Örnek	Dış Görünüş	Renk	Çıtırılık	Tat	Doyuruculuk	Genel beğeni
Tam tahıllı kahvaltılık gevrek	3,37±0,88 ^a	3,94±0,77 ^a	4,25±0,68 ^a	3,56±0,81 ^a	3,37±0,81 ^a	3,44±0,89 ^a
Tam tahıl çerezi	2,56±1,36 ^b	3,50±0,73 ^b	3,50±0,73 ^b	3,00±0,96 ^b	3,50±0,50 ^a	3,31±0,94 ^a

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p \leq 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Ancak tam tahıl çerezinin bu karşılaştırmada, dış görünüş, renk, çıtırılık ve tat parametrelerinden kahvaltılık gevreğe göre düşük puan almış ve bu özelliklerdeki ortalamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel açıdan önemli ($p \leq 0,05$) bulunmuştur. Dış görünüş ve renk, kahvaltılık gevreklerin tercih edilmesinde önemli özelliklerdir (Hirunyophat ve ark., 2022) ve tam tahıl çerezi bu özelliklerden yeterli puan alamamıştır. Ayrıca panelistlere “kahvaltıda hangisini tercih edersiniz?” sorusu sorulmuş ve panelistlerin %19’u tam tahıl çerezini tercih ederken, %81’i klasik tam tahıllı gevreği tercih etmiştir. Bununla birlikte yine tam tahıl çerezi için “ara öğün olarak tüketir misiniz” sorusu sorulmuş ve panelistlerin %25’i “hayır” cevabını verirken, %75’i “evet” cevabını vermiştir. “Diyet yapmak için tüketir misiniz?” sorusuna ise panelistlerin %37’si “hayır”, %63’ü ise “evet” cevabını vermiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre tam tahıl çerezinin duyusal açıdan klasik tam tahıllı kahvaltılık gevreğe alternatif bir ürün olabileceği, ancak dış görünüş, renk, çıtırılık ve tat özelliklerinin geliştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Aynı zamanda genel beğeni ve doyuruculuk parametrelerinde istatistiksel olarak klasik tam tahıllı gevrekle aynı beğeni derecesine sahip olması ve “ara öğün olarak ve diyet yapmak için tüketir misiniz?” sorularına panelistlerin çoğunluğunun “evet” cevabını vermesi nedeniyle ara öğün olarak veya diyetetik herhangi bir ürün olarak tüketim potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca çalışma kapsamında üretilen tam tahıllı çerezin besinsel açıdan önemli potansiyele sahip olduğu ve bu durumun özellikle kullanılan tahıl örneklerinin dış kabuklarından ayrılmamış olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Çünkü tam tahılların koruyucu etkilerini açıklayan mekanizmalar, tam tahılların kepeğinde bulunan fenolik bileşiklerin etkilerini içermektedir (Ross ve ark., 2004) ve tahılların özellikle kabuklarındaki diyet lifi içeriği, probiyotik mikroorganizmaların büyümesi için fermente edilebilir substratlar sağlamaktadır (Charalampopoulos ve ark., 2002). Ayrıca karabuğdayın nutrasötik potansiyeli ve gıda ürünlerinde kullanımı, ilgili alanda iyi araştırılmış ve çeşitli çalışmalarla kanıtlanmış olan biyoaktif bileşiklerin ve değerli fonksiyonel bileşenlerin kullanımının daha fazla değerlendirilmesi gerektiği vurgulanmaktadır (Ahmed ve ark., 2014). Bu sadece çeşitli insan hastalıklarının önlenmesine ve tedavisine yardımcı olmakla kalmayacak, aynı zamanda çeşitli geleneksel ve yerel karabuğday gıdalarının geliştirilmesine ve karabuğday yan ürünlerinin daha iyi kullanılmasına yardımcı olacaktır. Tüm bunlarla birlikte sağlıklı beslenme ve sağlıklı gıda seçimleri yapma konusundaki endişeleri artan tüketiciler, diğerlerinin yanı sıra taze, kullanışlı, güvenli ve üstün kaliteli gıdalar talep etmektedir (Gimenez ve ark., 2012).

4. Sonuç ve Öneriler

Araştırma sonucunda diyet lifi ve protein içeriği bakımından oldukça zengin bir tahıl çerezi elde edilmiştir. Yapılan besinsel bileşim analizleri sonucunda üretilen tam tahıllı çerezin klasik tam tahıllı kahvaltılık gevreğe göre çok besinsel açıdan daha zengin olduğu görülmüştür. Duyusal olarak kahvaltıya alternatif olma özelliklerini sağlayabilen aynı zamanda da ara öğün olarak tüketilebilir ve geliştirilerek daha fonksiyonel duruma dönüştürülebilir bir ürün elde edildiği söylenebilir. Ayrıca farklı türdeki tahıl diyet liflerinin birlikte tüketilmesi kalın bağırsakta substratın distal kolona taşınmasında önemli rol oynadığından, tam tahıl çerezinin sahip olduğu sağlık potansiyeli önem arz etmektedir. Üç farklı tahıldan oluşan tam tahıl çerezinin tüketimi veya başka ürünlere dönüştürülerek tüketiminin artırılması sağlanmalıdır. Bununla birlikte duyusal özelliklerinden kahvaltılık gevreğe göre düşük puan aldığı özelliklerin geliştirilmesi için üzerine çalışılabilir. Örneğin tat ve lezzet özelliğini geliştirmek için kahvaltılık gevreklerde olduğu gibi tat algısını artıracak farklı gıdalar eklenebilir.

Teşekkür

Mersin Üniversitesi Girişim Limanına, imkanlarını kullanmamıza verdiği destek için teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit şekilde katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- American Association of Cereal Chemists (AACC). (1995). Approved methods of the AACC (9th ed.), St. Paul, MN.
- Ahmed, A., Khalid, N., Ahmad, A., Abbasi, N. A., Latif, M. S. Z., ve Randhawa, M. A., (2014). Phytochemicals and biofunctional properties of buckwheat: a review. *The Journal of Agricultural Science*, 152(3), 349-369.
- Blundell, J. E. (1999). The control of appetite: basic concepts and practical implications. *Schweizerische Medizinische Wochenschrift*, 129(5), 182-188.
- Charalampopoulos, D., Wang, R., Pandiella, S. S., ve Webb, C., (2002). Application of cereals and cereal components in functional foods: a review. *International journal of food microbiology*, 79(1-2), 131-141.
- Dias-Faceto, L. S., ve Conti-Silva, A. C., (2022). Texture of extruded breakfast cereals: Effects of adding milk on the texture properties and on the correlations between instrumental and sensory analyses. *Journal of Texture Studies*, 53(2), 220-231.
- Ergun, R., (2014). *Türkiye'ye Özgü Bazı Ekmek Türlerinin Glisemik İndeks Değerlerinin Saptanması*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fabjan, N., Rode, J., Kosir, I. J., Wang, Z. H., Zhang, Z. ve Kreft, I., (2003). Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) as a source of dietary rutin and quercitrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6452-6455.
- Giménez, A., Ares, F., ve Ares, G., (2012). Sensory shelf-life estimation: A review of current methodological approaches. *Food research international*, 49(1), 311-325.
- Hetherington, M. M., (2016). Satiety. *Encyclopedia of Food and Health*, 717-721.
- Hirunyophat, P., Chalermchaiwat, P., On-nom, N., ve Prinyawiwatkul, W., (2022). Selected physicochemical properties and sensory acceptability as affected by addition of lecithin and calcium carbonate in extruded breakfast cereals made with silkworm pupae powder and rice flour. *International Journal of Food Science & Technology*, 57(1), 631-642.
- Klose, C., ve Arendt, E. K., (2012). Proteins in oats; their synthesis and changes during germination: a review. *Critical Reviews in food science and nutrition*, 52(7), 629-639.
- Kowalski, S., Mikulec, A., Mickowska, B., ve Buksa, K., (2022). Nutritional properties and amino acid profile of buckwheat bread. *Journal of Food Science and Technology*, 59(8), 3020-3030.
- Köten, M., (2021). Influence of roasted and unroasted terebinth (*Pistacia terebinthus*) on the functional, chemical and textural properties of wire-cut cookies. *Food science and technology, Campinas*, 41(1), 245-253.
- Makowska, A., Polcyn, A., Chudy, S., ve Michniewicz, J., (2015). Application of oat, wheat and rye bran to modify nutritional properties, physical and sensory characteristics of extruded corn snacks. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 14(4), 375-386.
- Ross, A. B., Kamal-Eldin, A., ve Åman, P., (2004). Dietary alkylresorcinols: absorption, bioactivities, and possible use as biomarkers of whole-grain wheat-and rye-rich foods. *Nutrition reviews*, 62(3), 81-95.
- Sluková, M., Jurkaninová, L., Švec, I., ve Skřivan, P., (2021). Rye-the nutritional and technological evaluation in Czech cereal technology-A review: Grain and flours. *Czech Journal of Food Sciences*, 39(1), 3-8.
- Srikaeo, K., Mingyai, S., ve Sopade, P. A., (2011). Physicochemical properties, resistant starch content and enzymatic digestibility of unripe banana, edible canna, taro flours and their rice noodle products. *International journal of food science & technology*, 46, (10), 2111-2117.
- Thomas, R. G., Pehrsson, P. R., Ahuja, J. K., Smieja, E., ve Miller, K. B., (2013). Recent trends in ready-to-eat breakfast cereals in the US. *Procedia Food Science*, 2, 20-26.
- Williams, P. G., (2014). The benefits of breakfast cereal consumption: a systematic review of the evidence base. *Advances in nutrition*, 5(5), 636S-673S.

Covid-19 Pandemisinde Trabzon İli Tıbbi Atık Verilerinin Değerlendirilmesi

Seda FANDAKLI^{1*}, Büşra ATAR², Fatih Mehmet ATEŞ³

Öz

Nüfusun, şehirleşmenin ve toplumsal refah düzeyinin artışı, teknolojinin gelişmesi, satın alma gücünün artışı, tüketim alışkanlıklarının değişimi, hizmetlerde lüks ve kalite arayışı atık miktarını artırmaktadır. Bu çalışmada, ayrı atık toplama ve azaltma stratejileri ile Trabzon İl Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezleri'nin atık yönetimini ve bu kurumlardaki atık miktarı ve dağılımına Covid-19'un etkisini incelenmiştir. Covid-19 enfeksiyonunun atık miktarına ve dağılımına etkisini incelemek için ülkemizde Covid-19 enfeksiyonunun ilk görüldüğü 2020 yılı ile önceki ve sonraki yılların verileri karşılaştırılmıştır. Trabzon İli Ambulans Servisinde, ülkemizde ilk Covid-19 vakasının görüldüğü yıl olan 2020 yılında öncesi ve sonrası yıllara göre daha fazla tıbbi atık miktarı (8641 kg) ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Toplum Sağlığı Merkezinde ise 2020 yılında oldukça fazla artış gösteren tıbbi atık miktarı, en fazla 2021 yılında (5350 kg) olarak gerçekleşmiştir. Tıbbi atık yönetimi çeşitli riskleri de bünyesinde barındıran maliyetli bir süreçtir. Mevzuata uyumlu atık yönetimi ile riskler engellenebilir ve karşılaşılabilecek iş kazaları da minimize edilebilir. Atık yönetiminin bütün evrelerinde dikkat edilmesi gereken nokta; insan sağlığını, çevre sağlığını ve ekonomiyi olumsuz etkilemeyecek adımların atılmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Covid-19, Tıbbi atık, Atık yönetimi, Pandemi, Trabzon

Evaluation of Medical Waste Data in Trabzon Province during the Covid-19 Pandemic

Abstract

The increase in population, urbanization and social welfare, the development of technology, the increase in purchasing power, the change in consumption habits and the search for luxury and quality in services increase the amount of waste. In this study, the waste management of Trabzon Provincial Ambulance Service and Community Health Centers with separate waste collection and reduction strategies and the impact of Covid-19 on the amount and distribution of waste in these institutions were examined. To examine the effect of Covid-19 infection on the amount and distribution of waste, the data of 2020, when the Covid-19 infection was first seen in our country, and the previous and subsequent years were compared. It was determined that a higher amount of medical waste (8641 kg) was generated in the Trabzon Provincial Ambulance Service in 2020, the year in which the first Covid-19 case was seen in our country, compared to the years before and after. In the Community Health Center, the amount of medical waste increased significantly in 2020, reaching the maximum in 2021 (5350 kg). Medical waste management is a costly process that involves various risks. With waste management in compliance with the legislation, risks can be prevented and possible occupational accidents can be minimized. The point to be considered in all stages of waste management is that it is about taking steps that will not negatively affect human health, environmental health and the economy.

Keywords: Covid-19, Medical waste, Waste management, Pandemic, Trabzon

^{1,2}Avrasya Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İş Sağlığı ve Güvenliği Ana Bilim Dalı, Trabzon, Türkiye, seda.fandakli@avrasya.edu.tr busraatar61@gmail.com

³Bayburt Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO İş Sağlığı ve Güvenliği Programı, Bayburt, Türkiye, fmehtates@bayburt.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-8199-3336>

²<https://orcid.org/0000-0001-7760-9402>

³<https://orcid.org/0000-0002-7497-2211>

1. Giriş

Çağımızda hızla gerçekleşen kentleşme, kentsel alanlarda ve metropoliten alanlarda nüfus artışını kaçınılmaz hale getirmektedir. Hızlı nüfus artışı, dünyanın sınırlı doğal kaynakları üzerinde baskı oluşturmaktadır. Bu gelişmeler doğrultusunda hem doğal kaynaklar hem de atık yönetimi için sürdürülebilir çözümler aramak, tüm canlılar için yeni, daha yeşil bir dünya oluşumuna katkı sağlayacaktır. Bu kapsamda atılacak adımlardan birisi de kaynakların verimsiz kullanımını önlemeyi, atıkları azaltmayı, atıkları kaynağında ayırmayı ve doğal kaynakları verimli kullanmayı hedefleyen atık yönetimidir. Atıkların tekrar kullanımı, geri dönüşümü, geri kazanımı; atığın çevrim süresini uzatarak ekonomiye katkı sağlayabilecek, hammadde tasarrufu sağlayan ürünler ortaya çıkarabilecek ve bu sayede enerji tasarrufu sağlanabilmiş olacaktır. Böylece ekosisteme ve tabiata verilen zararlar, bu zararların olumsuz etkileri azaltılacaktır.

Sağlık tesislerinden kaynaklanan atıklar genellikle evsel, tıbbi, tehlikeli ve radyoaktif atık olarak sınıflandırılmaktadır. Tıbbi atıklar patojenite özellikleri sebebiyle çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Bu sebeple tıbbi atıkların kontrollü ve düzenli toplanması, taşınması ve bertaraf edilmesi hastane çalışanları, hastalar, hasta yakınları ve bu atığa maruz kalma riski taşıyan herkesin sağlığı için hayati önem taşımaktadır. Oluşturdukları etkilere binaen kurumlarda meydana gelen her türlü atığın üretiminden bertarafına kadar olan tüm süreçlerin disipline edilmesi gerekmektedir.

2016 yılında yayınlanan Ulusal Atık Yönetimi Programına göre sağlık hizmetlerinin ve nüfusun büyümesine bağlı olarak tıbbi atık miktarı hızla artmaktadır. Büyümenin neden olduğu riskleri azaltmak için hastanelerde oluşan atıkları diğer atıklardan ayıran, kaynağında ayrıştıran, transferini sağlayan ve bertaraf eden bir atık yönetim sisteminin oluşturulması gerekmektedir. En fazla tıbbi atık oluşumuna neden olan kaynaklar sağlık hizmeti veren kuruluşlardır. Bu kurumlar tarafından üretilen atık miktarının belirlenmesi, bu atıklar için kurulacak tesis tasarımında önemlidir. Ayrıca sağlık kuruluşlarındaki atığın hangi birimden geldiği bilinerek; atığı önleme, kaynağında ayırma, atığı azaltma gibi stratejilerin hangi yerlerde yoğun olarak uygulanması gerektiğini belirlemek mümkündür. Bu çalışma Trabzon'da belirlenen sağlık kurumlarında Covid-19 pandemisi öncesi ve sonrası tıbbi atık miktarı incelenmekte ve tıbbi atık yönetimi ele almaktadır.

İş sağlığı ve güvenliğine yönelik yapılan uygulamalar öncelikli olarak önlemeyi ve korumayı hedeflemektedir. Uygulamaların önceliği çalışılan alanlardaki riskler dikkate alınarak yapılacak önleme çalışmalarıdır. Çalışma ortamları sağlık ve güvenlik açısından risk oluşturmayacak şekilde dizayn edilmelidir (URL-1, 2022).

Sağlık hizmeti verilen yerlerdeki kesici-delici aletler, kan ve diğer vücut sıvıları, kimyasal maddelere maruziyet gibi sebeplerden dolayı çalışanlarda çeşitli iş kazası ve meslek hastalıkları meydana gelmektedir (Akgün, 2015).

Kurallara uygun olmayan tıbbi atık yönetimi; atık ile temas eden kişilerin iş kazaları ve meslek hastalıklarına maruz kalmasına sebebiyet vermektedir. Yaşanan maruziyetin bildiriminin yapılmaması, iş kaybı korkusu, resmi prosedürlerden kaçınma gibi sebeplerden dolayı yaşanan olumsuz sonuçların tıbbi atıklardan kaynaklandığının tespit edilmesini zorlaştırmaktadır (Akgün, 2015).

Tıbbi atık olarak nitelendirilen enfekte enjektör, bistüri, intraket gibi malzemeler kesici-delici aletlerdir. Bu malzemeler ile meydana gelen yaralanmalar kesici-delici alet yaralanmaları olarak adlandırılır. Kesici-delici atıklar delici, batıcı özellikleri ile yaralanmalara neden olurlar. Bu yaralanmalar işten kaynaklı oluşan yaralanmaların 1/3'ünü oluşturmaktadır. Enfekte kan ve kan ürünleri, idrar, dışkı gibi etkenlere maruziyet sonrası çalışanlarda bakteriyel veya viral enfeksiyonlar meydana gelmektedir. İnsanların tüm yaşantılarını olumsuz etkileyen Hepatit B, Hepatit C, HIV, AIDS gibi bulaşıcı hastalıklar meydana gelen hastalıklara örnek verilebilir. Kimyasal madde ve atık ilaçlar sebebiyle bireylerde atığın miktarı ve maruziyet oranına göre öksürük, solunum güçlüğü, kalp ritim bozuklukları gibi sağlık problemleri de ortaya çıkmaktadır (Akgün, 2015).

Tıbbi atık yönetiminin gerçekleştirildiği tüm aşamalarda riskler tespit edilmelidir. Tespit edilen risklerin oluşumu engellenmeli, bu mümkün değilse riskin sağlığı etkilemeyecek şekilde kabul edilebilir bir düzeye indirgenmesi sağlanmalıdır (Ersoy, 2016). İşin yapıldığı alanlarda pek çok risk etkeninden söz edilebilir. Bu etkenler; fiziksel risk etkenleri, kimyasal risk etkenleri ve biyolojik risk etkenleridir. Risk etkenlerinin bulunduğu alanlarda çalışan personeller risk etkeninin özelliğine göre uygun Kişisel Koruyucu Donanım (KKD) kullanmalıdır. KKD'ler çalışanların risklerden korunmasını sağlayarak ortamın daha güvenilir hale gelmesine katkıda bulunurlar. Çalışan personele; riskler ve KKD kullanımı ile ilgili eğitimlerin verilmesi ise yönetimin dikkat etmesi gereken önemli konulardandır (Özeren, 2019).

Covid-19 ile mücadelede tıbbi atıkların, evsel atıkların ve diğer tehlikeli atıkların yönetimi, sağlık ve çevre üzerindeki olası ikincil etkilerini azaltmak için acil ve gerekli bir kamu hizmetidir. Bu tür salgınlar sırasında, çeşitli tıbbi ve tehlikeli atıkların yanı sıra kontamine atıklar ve maskeler, eldivenler ve diğer koruyucu ekipman gibi kontamine olmayan malzemelerde artışlar gözlenmektedir. Bu atıkların sağlıksız yönetimi çevre sağlığı ve insan sağlığı üzerinde tahmin edilemeyecek kadar büyük zincirleme etkilere sebep olabilmektedir (URL-2, 2022). Örneğin; Çin'deki salgının merkez üssü Wuhan'da diğer bölgelerine nazaran altı kat daha fazla tıbbi atık üretildiği bildirilmiştir. Bu atıkların doğru yönetimi, etkili bir acil durum müdahalesinin hayati bir unsurudur ve bu atıkların yanlış yönetimi, insan sağlığı ve çevre için öngörülemeyen ikincil sonuçlara

yol açabilir (URL-2, 2022). Uluslararası Katı Atık Derneği, Covid-19 salgını sırasında atık yönetimi için üç genel önceliği göz önünde bulundurmaktadır (URL-3, 2022):

- Ülkeler ve şehirler; atık yönetimi, geri dönüşüm hizmetleri, arıtma ve bertaraf tesislerinin operasyonlarının aksatılmamasını ve yanlış atık yönetimi ile halk sağlığı için ek riskler oluşturulmamasını sağlar. Atık yönetiminde görevli tüm çalışanlar ile özellikle atık toplayıcıları için enfeksiyona neden olabilecek kontaminasyona karşı korunma için ek önlemler alınmalıdır.
- Çapraz kontaminasyonu önlemek için geri dönüşüm faaliyetleri yeniden düzenlenmelidir.
- Sağlık hizmetleri arttıkça, tıbbi atıklardaki artışa dikkat edilerek enfeksiyon ve kontaminasyon riskinden kaçınmak için güvenli arıtma ve imha yöntemleri kullanılmalıdır.

Sağlık ve tıbbi bakım atıklarının etkin yönetimi; uygun tanımlama, toplama, ayırma, depolama, nakliye, işleme ve bertarafın yanı sıra dekontaminasyon, koruma ve personel eğitimi gibi kritik konuları gerektirir. Ayrıca, güvenli atık yönetimi Covid-19 gibi acil durumlar sırasında daha büyük önem kazanmaktadır. Kirli maskeler, eldivenler, kullanılmış ve son kullanma tarihi geçmiş ilaçlar ve diğer maddeler gibi tıbbi atıklar, evsel atıklarla kolayca karışabilir, ancak bunların tümü tehlikeli atık olarak kabul edilir ve ayrı olarak imha edilmelidir. Bunlar diğer evsel atıklardan ayrı tutulmalı ve belediyeler veya atık yönetimi operatörlerince toplanılması gerekmektedir (URL-2, 2022).

Bir pandemi sırasında, çoğu hastane idaresi tüm atıklarını tehlikeli atık olarak yönetme eğilimindedir. Bu eğilim, tıbbi atık kapasitesini aşırı yükselterek uygun toplama, arıtma ve bertaraf etme ihtiyacının arttığı acil bir durum yaratabilir. Enfeksiyöz olmayan atığın enfeksiyöz atıklardan ayrılması hastaları, sağlık uzmanlarını ve atık sistemi çalışanlarını korur (URL-3, 2022).

CDC, Covid-19 hastalarını tedavi eden sağlık tesislerinden çıkan tıbbi atığın, Covid-19 hastası olmayan tesislerden gelen atıklardan farklı olmadığını belirtir. Tesis atıklarının ilave dekontaminasyonunun gerekli olduğuna dair bir kanıt yoktur (URL-4, 2022). WHO'ya göre, bir COVID 19 hastasının bakımı sırasında oluşan tüm tıbbi atıklar güvenli bir şekilde toplanmalı, belirlenmiş saklama kaplarına veya torbalarına yerleştirilmeli ve ardından güvenli bir şekilde imha edilmeli veya geri dönüştürülmelidir. Atık saha dışına taşınıyorsa, nerede ve nasıl işlenip bertaraf edileceğini anlamak önemlidir. Tıbbi atıklarla çalışan herkes uygun kişisel koruyucu ekipman giymeli ve iyi bir el hijyeni sağlaması gerekmektedir (URL-5, 2022).

Pandemi döneminde atık yönetimi yapılırken bu alanda görevli çalışanların ve çevrenin korunması amacıyla bazı ekstra önlemlerin alınması gerekmektedir (URL-3, 2022). Bu önlemler:

- Ekipler, çalışanlar arasında bulaşmayı önlemek için sosyal mesafeyi korumalı, ortak alanlarda (kontrol odaları, kantinler, soyunma odaları) mümkün olduğunca çalışan sayısını sınırlandırmalı ve çalışan sağlığını korumaya yönelik tüm önlemleri alınmalıdır.

- Kullanılan KKD'ler sık sık değiştirilmelidir. Ekipmanlarda kontaminasyona sebep olabilecek herhangi bir yırtılma, delinme vb. durumlarda ekipman yenisi ile değiştirilmelidir. Ekipmanlar doğru giyilme çıkarılma yöntemleri ile kullanılmalıdır. Kullanıcı sebebiyle oluşacak enfeksiyonlar engellenmelidir.
- Atık torbalarına ve kaplarına eldiven olmadan doğrudan temas edilmemelidir.
- Üniformalar günlük olarak değiştirilmeli ve temizlenmelidir. Bu duruma dikkat edilmesi enfeksiyon bulaş riskini minimuma indirecektir.
- Tüm çalışma alanlarında dezenfektan ve el antiseptiği bulunmalıdır.
- Çalışanlar ellerini sık sık yıkamalıdır.
- Sürücüler ve toplayıcılar, kurumdaki diğer çalışanlar ile temastan kaçınmalıdır.
- Atık toplamaya yönelik araç kabinleri, her çalışma döngüsünden sonra sterilize edilmelidir (URL-3, 2022).

Ülkemizde 7 Nisan 2020 tarihinde T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hijyen malzeme atıklarının yönetimi ile ilgili "Tek Kullanımlık Maske, Eldiven Gibi Kişisel Hijyen Malzeme Atıklarının Yönetiminde Covid-19 Tedbirleri" adı altında bir genelge yayınlanmıştır (URL-6, 2022). Bu genelgeye göre:

- Eldiven, maske ve diğer kişisel hijyen malzemeleri atıklarının kurum, kuruluş, işletme binaları, kampüslerin diğer atıklarından ayrı olarak toplanması amacıyla bina ve genel alanların giriş çıkışlarının bulunduğu katlara ayrı atık kutularının yerleştirilmesine,
- Atık için kullanılan ekipman diğer atıklar gibi gri renkli ve etiketli olmalı ve ekipman üzerinde yalnızca eldiven, maske ve diğer kişisel hijyen malzemesi atıklarının toplanacağını gösteren yazı veya resim bulunmasına,
- Atıkları ayrı toplayarak geçici depolama alanına taşıma işleminin özel görevliler nezaretinde yapılmasına,
- Atık toplama, taşıma ve depolama ekipmanları tercihen kapaklı, kullanım dışında kalıcı olarak kapalı, dış etkenlere maruz kalmayan ve toplanan atıklar ekipmandan kolaylıkla uzaklaştırılabilen bir yapıda olmasına,
- Çöp poşetinin dörtte üçünü doldurduktan sonra ağzını sıkıca kapatarak geçici depolama için ikinci poşete konulmasına,
- Geçici atık depolama alanlarını doğrudan güneş ışığından, binalardan, kampüs girişlerinden, otoparklardan, yaya alanlarından, yiyecek depolama alanlarından, hazırlama ve satış alanlarından uzak tutulmasına,
- Atıkları en az 72 saat geçici depolama yerinde beklettikten sonra evsel atık kapsamında düzenlenen "diğer atık" olarak belediye idaresine teslim edilmesine,

- Sağlık kurumları, öğrenci yurtları gibi yerlerdeki karantina odalarında oluşan atıkları “tıbbi atık” olarak yönetilmesine ve buralardan çıkan atıkları diğer atıklarla karıştırılmamasına,
- Ev ve iş yerlerinden tek kullanımlık eldiven, maske ve havlu gibi kişisel hijyen malzemeleri yırtılmaya karşı dayanıklı plastik çöp poşetlerinde toplanmalı ve daha sonra yırtılma riskini önlemek için ağzı kapalı ikinci bir poşete konulmasına,
- Atık üzerinde virüs kalma olasılığını azaltmak için, atık torbalarını en az 72 saat boyunca diğer insanların ve hayvanların ulaşamayacağı bir oda veya balkonda tutulmasına,
- Atıkların biriktirilmesi, toplanması, taşınması ve depolanması için kullanılan ekipmanların bertaraf sonrasında hijyenlerinin sağlanmasına,
- Atıkları toplama, taşıma, işleme ve bertaraf ile görevli çalışan faaliyetleri sırasında eldiven, maske gibi kişisel koruyucu ekipman kullanması, atıklarla temastan kaçınması, atıkların toplanması ve toplanması sırasında özel iş kıyafetlerin giymesine dikkat edilmesi gerektiği vurgulanmaktadır (URL-6, 2022).

Tüm bu bilgiler doğrultusunda, tıbbi atık yönetimin yapıldığı kurumlarda kullanılan tüm koruyucu malzemelerin (eldiven, maske vb.) tıbbi atık olarak nitelendirilmesi gerekmektedir. Herhangi bir atık yönetim sistemi olmayan ev, yurt ve sosyal ortam gibi alanlarda ise kontamine olmuş malzemeler evsel atık niteliği taşıyan atıklarla karıştırılmamalı havadar bir ortamda bekletildikten sonra ayrı toplanmasına dikkat edilmelidir.

2. Materyal ve Metot

Aralık 2019'da Çin'de ortaya çıkan Covid-19 salgınının, Türkiye'deki ilk vakası Mart 2020'de görülmüştür. Covid-19 pandemisi ulaşımdan eğitime, eğlenceden ticarete, sağlıktan üretime ve tüketime kadar her sektörde hayatı etkilemiştir. Bu süreçte kullanılan anti-viral maskeler, kişisel koruyucu ekipmanlar, temasın azaltılması ve hijyen için kullanılan tek kullanımlık aletler ve hasta atıkları tıbbi atık miktarını ciddi oranda arttırmıştır. Atık hacimlerinin en fazla değişkenlik gösterdiği kurumların başında sağlık kuruluşları gelmektedir. Bu nedenle, Covid-19 pandemisi sırasında sağlık kurumlarındaki atıkların hacmindeki ve dağılımındaki değişikliklerin ortaya çıkarılması, gelecekte karşımıza çıkacak pandemilere daha iyi hazırlanmak için önemlidir.

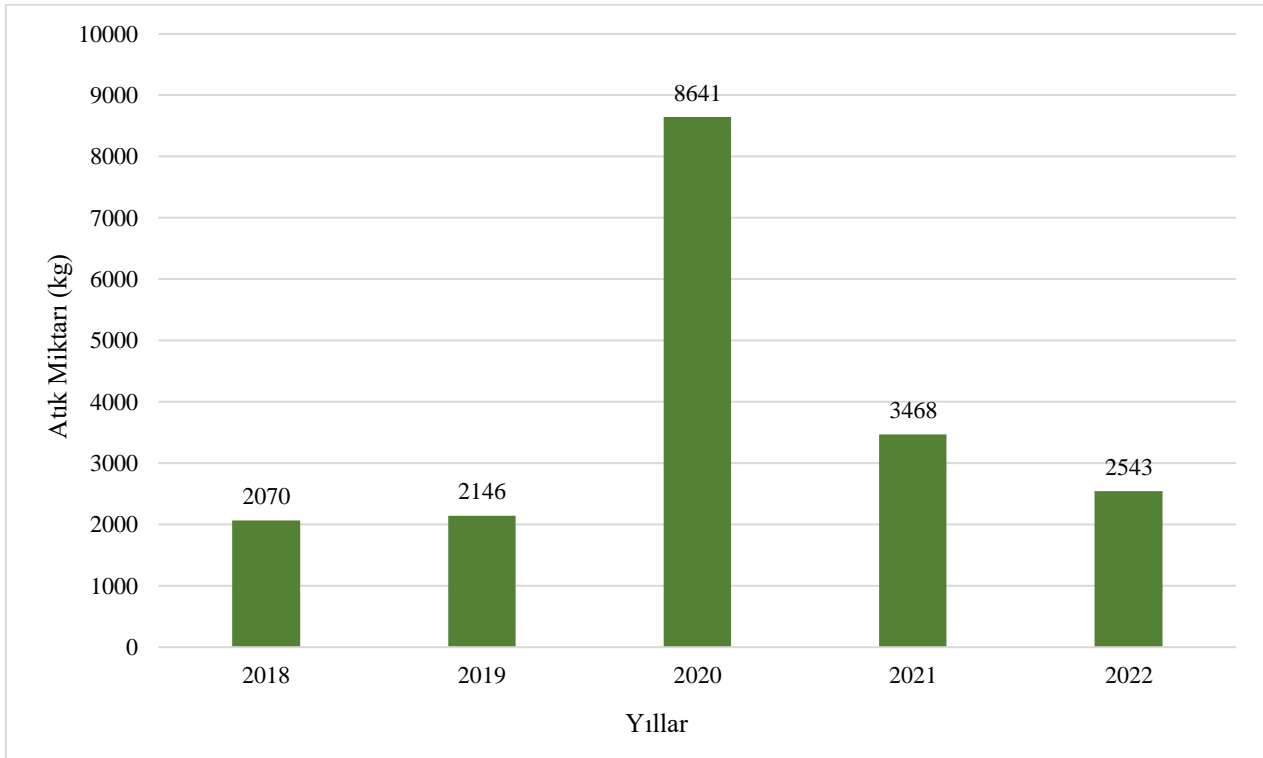
Bu çalışma, kurum ve kuruluşlarda yapılan iş sonrası meydana gelen tıbbi atıkların tüm dünyayı ve ülkemizi de etkisi altına alan Covid-19 pandemi süreci ve öncesindeki tıbbi atık yönetimini, belirlenen kriterler doğrultusunda dağılımını ve kıyaslamasını incelemek amacı ile hazırlanmıştır.

Yapmış olduğumuz çalışma retrospektif olarak planlanmış olup, Trabzon ilindeki 112 İl Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezlerine ait 2018 ile 2022 yılları arasında meydana gelen tıbbi atık miktarları dahil edilmiştir. Konu ile ilgili literatür taraması yapılmış, öğrenci tezleri ve

mevzuat incelenmiştir. Trabzon İl Sağlık Müdürlüğü konu ile ilgili birimin veri tabanından elde edilen 23.01.2018 ve 29.10.2022 tarihleri arasındaki 112 İl Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezleri tıbbi atık verileri ile ilgili kayıtlar baz alınarak inceleme yapılmıştır. Trabzon ilinde; 112 İl Ambulans Servisi Başhekimliği bünyesinde 42 adet acil sağlık hizmeti istasyonu vardır. İlde 8 adette Toplum Sağlığı Merkezi bulunmaktadır. Araştırmada belirtilen tarihler arasında toplam 830 kayıtlı veri esas alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

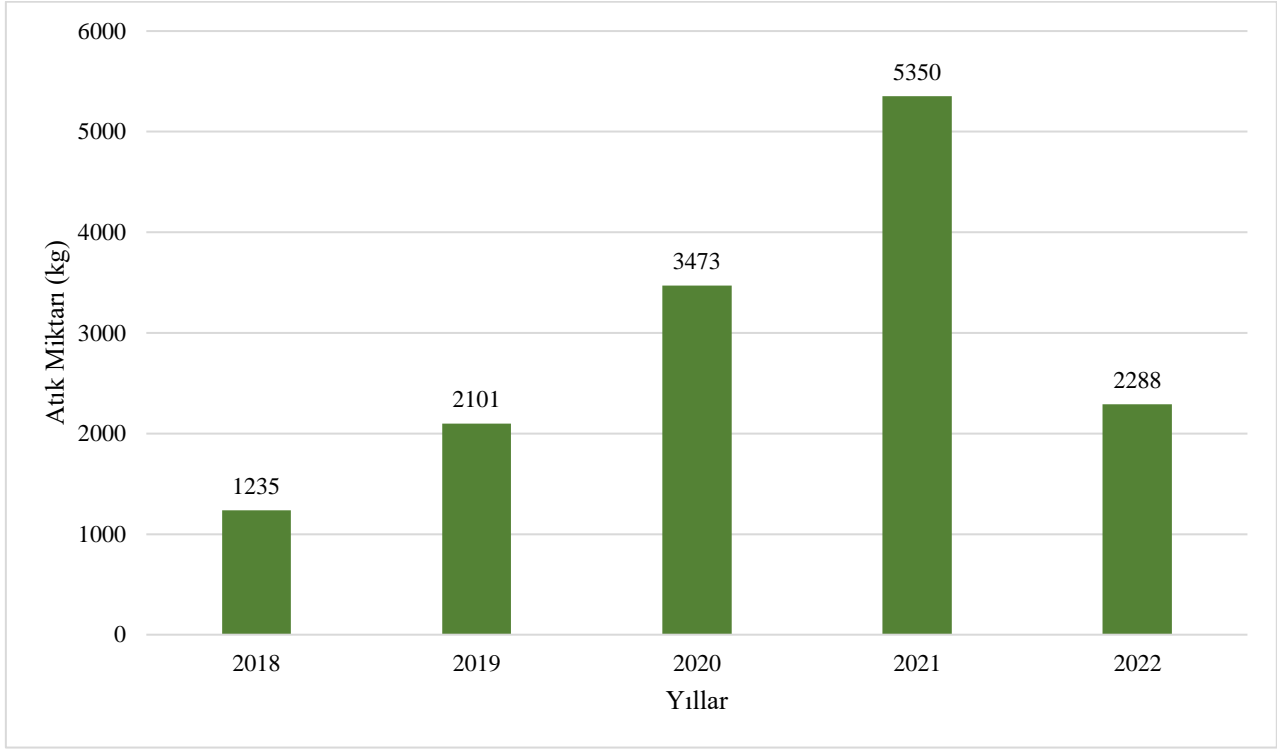
Şekil 1’de görüldüğü gibi Covid-19 sürecinin başladığı 2020 yılında tıbbi atık miktarı diğer yıllara göre oldukça fazladır. 2020 öncesi yıllarda tıbbi atık miktarı, 2020 yılı yani Covid-19 salgının yoğun olduğu döneme göre oldukça düşüktür. 2020 yılı sonrasında Covid-19’un etkisi azaldıkça tıbbi atık miktarının da giderek azaldığı görülmektedir. Buradan yola çıkarak son 5 yıl içerisinde Trabzon İl Ambulans Servisinde en fazla tıbbi atık miktarının ortaya çıktığı yıl 2020 yılı olarak görülen Covid-19 sürecinin yoğun olduğu dönemdir.



Şekil 1. Trabzon il ambulans servisi yıllara göre tıbbi atık miktarları.

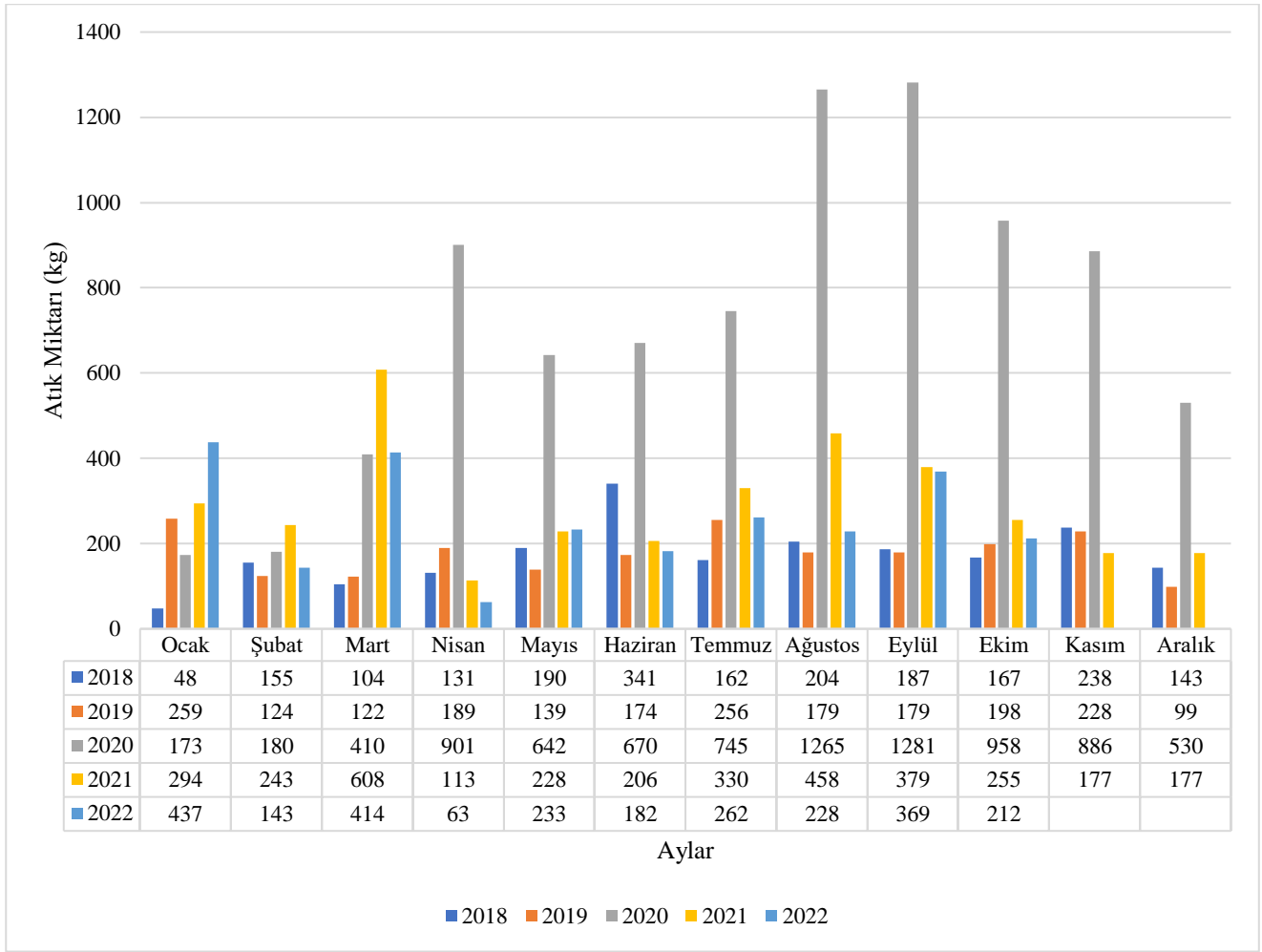
Şekil 2’de görüldüğü gibi Trabzon Toplum Sağlığı Merkezlerinde 2018 ile 2021 yılları arasında artan bir tıbbi atık miktarı grafiği görülmektedir. Türkiye’de salgının başladığı 2020 yılındaki sokağa çıkma yasağı uygulaması sebebiyle toplum sağlığı merkezlerinin aktif çalışmaması bu yıldaki tıbbi

atık oranlarını etkilemiş olabileceğine dikkat edilmelidir. Son 5 yıl incelendiğinde yasakların bir önceki yıla göre daha az olduğu aktif çalışma gün sayısının daha fazla olduğu 2021 yılında en fazla tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2022 yılında ise 2021 yılına göre tıbbi atık miktarı vaka sayılarının azalması ile birlikte oldukça düşmüştür. Buradan yola çıkarak Türkiye’de ilk vakanın tespit edildiği 2020 yılından itibaren tıbbi atık miktarında da bir artış görülmektedir. Covid-19’un etkisinin giderek azaldığı ilerleyen dönemlerde tıbbi atık miktarının da düştüğü tespit edilmiştir.



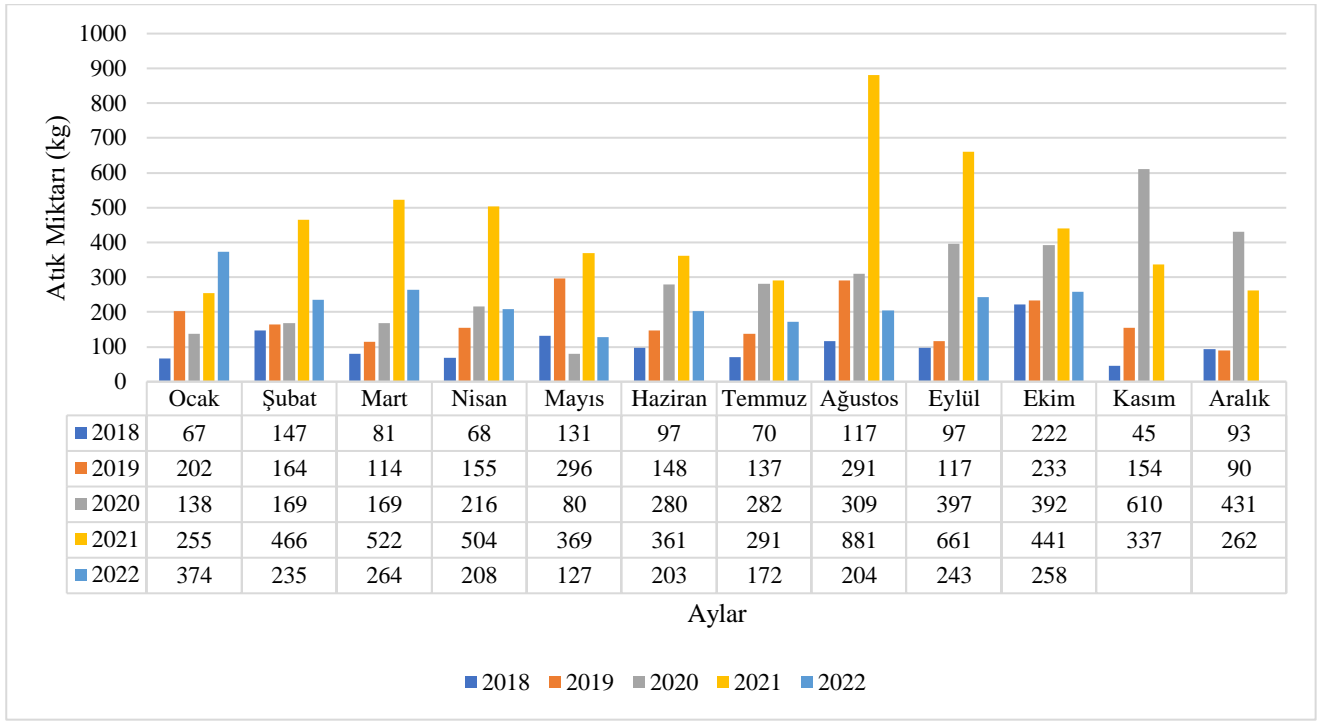
Şekil 2. Trabzon TSM yıllara göre tıbbi atık miktarları.

Şekil 3’de Trabzon İl Ambulans Servisine ait son 5 yılın aylara göre tıbbi atık miktarı aktarılmaktadır. 2018 yılı içerisinde en fazla haziran ayında 341 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2019 yılı içerisinde en fazla temmuz ayında 256 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2020 yılı içerisinde en fazla eylül ayında 1281 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2021 yılı içerisinde en fazla mart ayında 608 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2022 yılı içerisinde en fazla ocak ayında 437 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 5 yıl içerisinde bütün aylar incelendiğinde 2020 yılı eylül ayında en çok (1281 kg) tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. En düşük tıbbi atık miktarı ise 2018 yılı ocak ayında 48 kg olarak elde edilmiştir. Oranlara genel olarak bakıldığında 2020 yılında ilk Covid-19 vakasının görüldüğü ayda tıbbi atık miktarında bir artış söz konusudur ve bu artış diğer yılların aylık miktarlarına göre oldukça fazladır. Bu yükselişin sebebi, insanların salgın sebebiyle koruyucu ekipman (eldiven, maske, gözlük, galoş, tulum vb.) kullanım miktarlarının artması denilebilir.



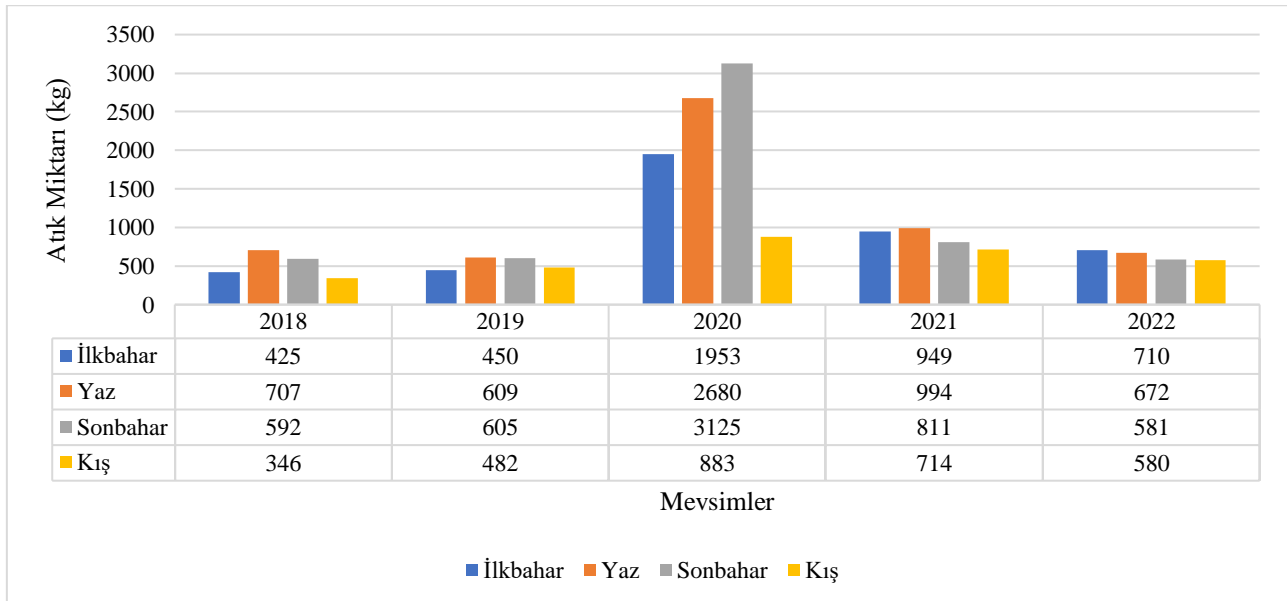
Şekil 3. Trabzon il ambulans servisi aylara göre tıbbi atık miktarları.

Şekil 4’de Trabzon Toplum Sağlığı Merkezlerine ait son 5 yılın aylara göre tıbbi atık miktarı aktarılmaktadır. 2018 yılı içerisinde en fazla ekim ayında 222 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2019 yılı içerisinde en fazla mayıs ayında 296 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2020 yılı içerisinde en fazla kasım ayında 610 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2021 yılı içerisinde en fazla ağustos ayında 881 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 2022 yılı içerisinde en fazla ocak ayında 374 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. 5 yıl içerisinde bütün aylar incelendiğinde 2021 yılı ağustos ayında 881 kg tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. En düşük tıbbi atık miktarı ise 2018 yılı kasım ayında 45 kg’dır. 2018 yılında tıbbi atık oranlarının diğer yılların ayları arasındaki oranlardan az olması tıbbi atık yönetimi konusuna yeterli bilgiye sahip olunmaması ve gerekli önemin gösterilmemesi olduğunu söyleyebiliriz. 2021 yılında ağustos ayındaki artışı ise pandemi kısıtlamalarının kademeli kaldırılması ve bölgenin yaz mevsimine bağlı olarak artan nüfusuna bağlanabilir.



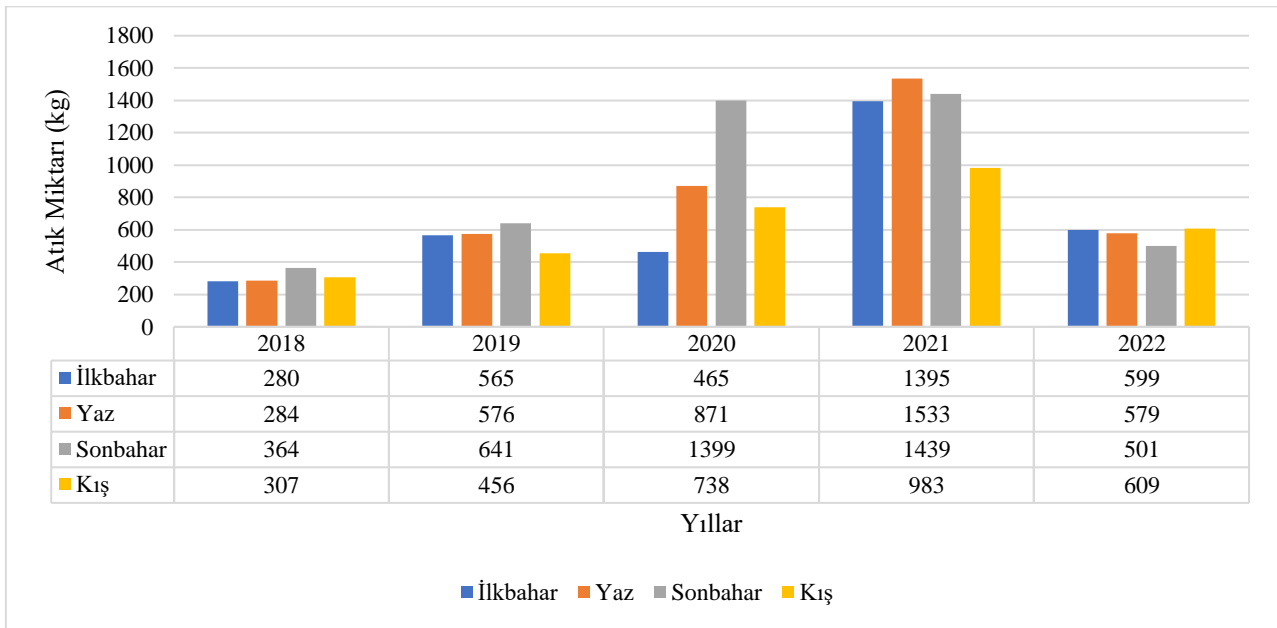
Şekil 4. Trabzon TSM aylara göre tıbbi atık miktarı.

Şekil 5’de Trabzon İl Ambulans Servisine ait son 5 yıl içerisinde bulunan mevsimlere göre tıbbi atık miktarı aktarılmaktadır. 2020 yılı içerisinde bulunan mevsimlerinde diğer yıllara ait mevsimlere göre daha fazla tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. En fazla tıbbi atık miktarı 2020 yılı sonbahar mevsiminde 3125 kg olarak görülmektedir. En az tıbbi atık miktarı ise 2018 yılı kış mevsiminde 346 kg olarak görülmektedir. Solunum yolu enfeksiyonlarının artış gösterdiği sonbahar mevsiminde Covid-19’un da etkisi ile tıbbi atık oranlarının salgının ilk görüldüğü yılda daha fazla olmasına sebep olmuştur. Covid-19’un etkin olduğu 2020 yılı içerisinde diğer mevsimlerde (ilkbahar ve yaz) de tıbbi atık miktarı oldukça fazladır, Covid-19’un etkisinin azaldığı dönemlerde tıbbi atık miktarının da azaldığı görülmektedir.



Şekil 5. Trabzon il ambulans servisi mevsimlere göre tıbbi atık miktarları.

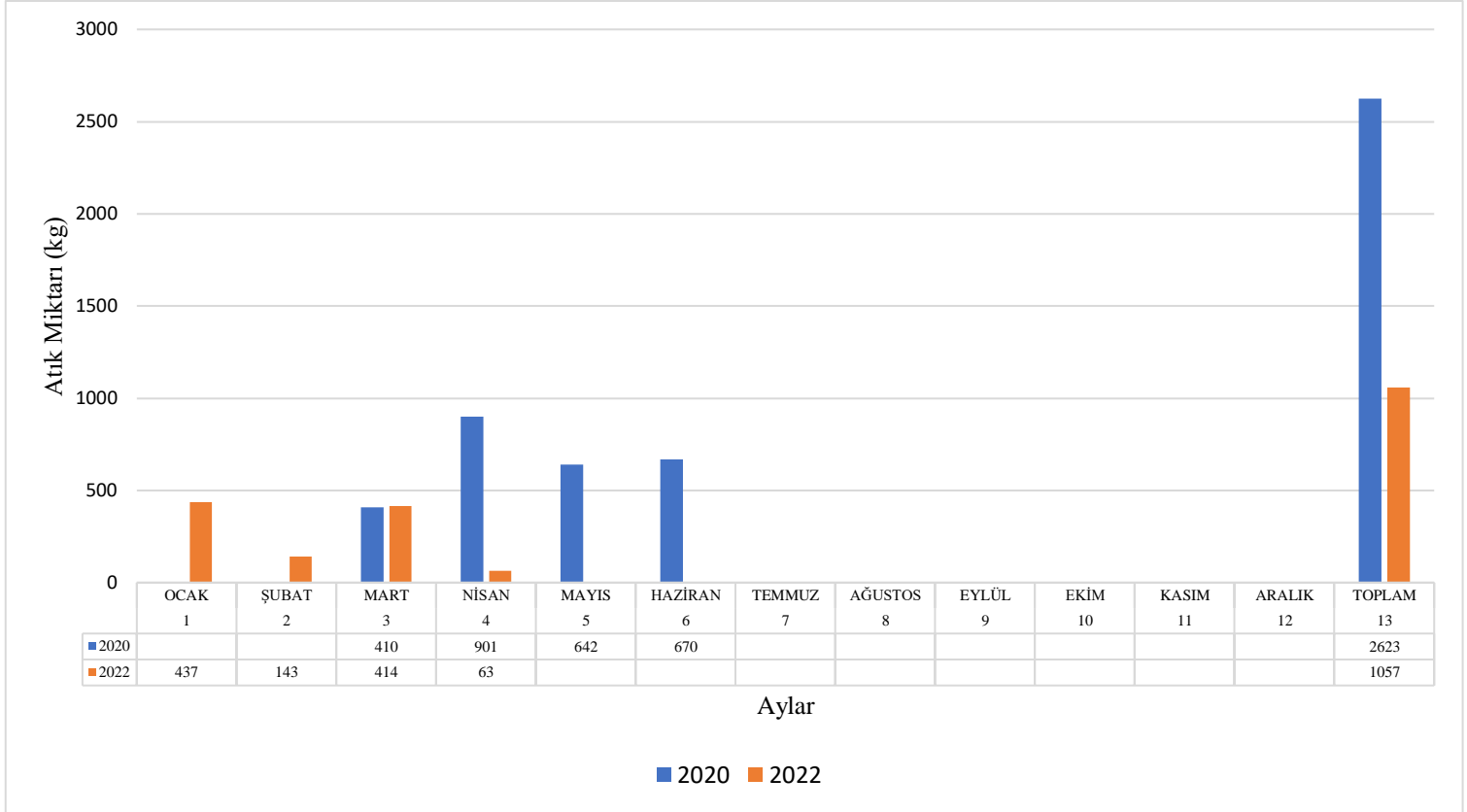
Şekil 6’da Trabzon Toplum Sağlığı Merkezine ait son 5 yıl içerisinde bulunan mevsimlere göre tıbbi atık miktarı aktarılmaktadır. 2020 yılı içerisinde bulunan mevsimlerde diğer yıllara ait mevsimlere göre daha fazla tıbbi atık miktarı ortaya çıkmıştır. En fazla tıbbi atık miktarı 2020 yılı sonbahar mevsiminde 3125 kg olarak görülmektedir. En az tıbbi atık miktarı ise 2018 yılı kış mevsiminde 346 kg olarak görülmektedir. Solunum yolu enfeksiyonlarının artış gösterdiği sonbahar mevsiminde Covid-19’un da etkisi ile tıbbi atık oranlarının salgının ilk görüldüğü yılda daha fazla olmasına sebep olmuştur. Covid-19’un etkin olduğu 2020 yılı içerisinde diğer mevsimlerde (ilkbahar ve yaz) de tıbbi atık miktarı oldukça fazladır, Covid-19’un etkisinin azaldığı dönemlerde tıbbi atık miktarının da azaldığı görülmektedir.



Şekil 6. Trabzon TSM mevsimlere göre tıbbi atık miktarları.

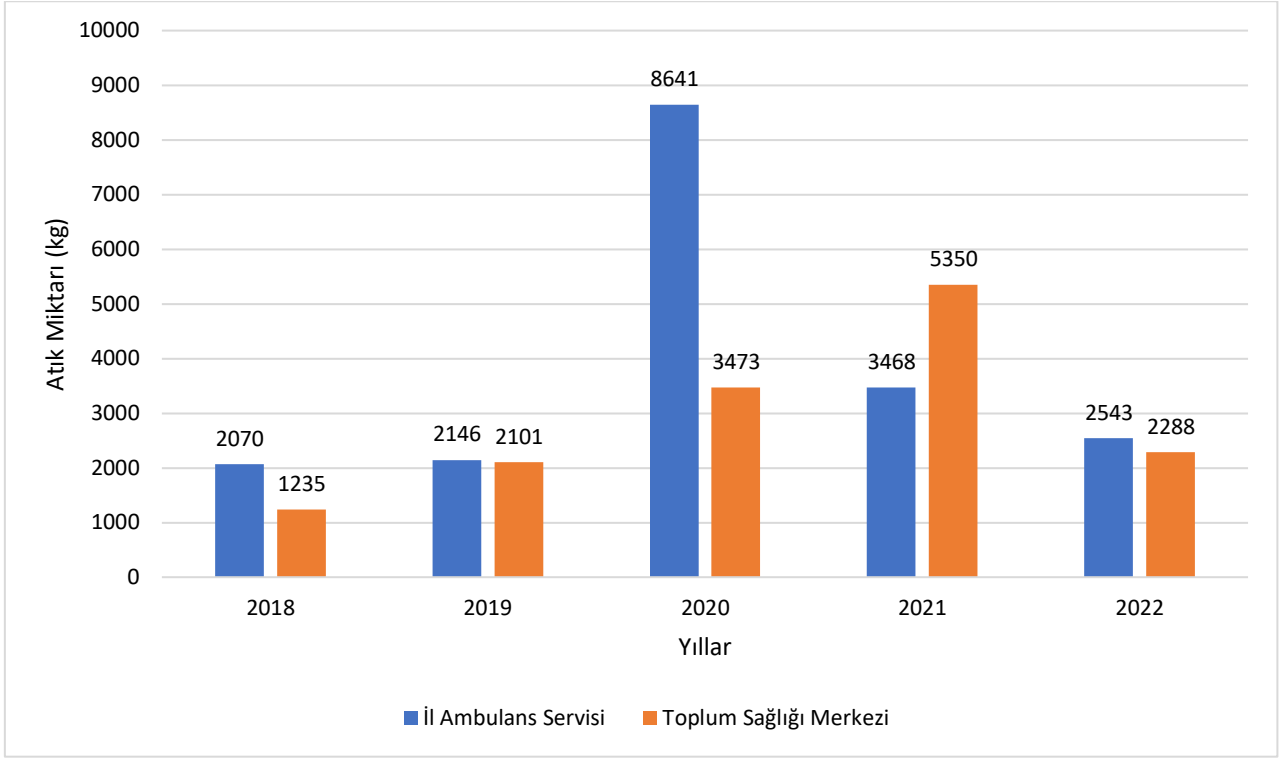
Şekil 7’de Trabzon İl Ambulans Servisine ait 2020 ve 2022 yıllarına ait tıbbi atık miktarlarını aktaran veriler bulunmaktadır. 2020 yılı mart ayı Covid-19 vakasının ilk görüldüğü aydır. Bu doğrultuda mart ayını takiben toplam dört ayın oranları baz alınmıştır. Pandemi döneminde uygulanan pek çok yasak zaman içerisinde kademeli olarak kaldırılmaya başlanmıştır. 26 Nisan 2022’de Sağlık Bakanlığı tarafından yapılan açıklama ile Covid-19 Bilimsel Danışma Kurulu önerileri doğrultusunda normal hayata geçiş için uzun bir zaman sonra açık ve kapalı alanlar dâhil olan tüm alanlarda maske zorunluluğu gibi yasaklar kaldırılmıştır. Bu doğrultuda yasakların kaldırıldığı ay ve öncesindeki aylar ile toplam dört ay baz alınmıştır. Şekil 7’deki veriler ile pandeminin ve kısıtlamaların başladığı ve pandemi kısıtlamalarının kaldırıldığı yıllar içerisindeki tıbbi atık miktarları arasında karşılaştırma yapmak amaçlanmıştır. 2020 yılına ait 4 ayın (mart, nisan, mayıs, haziran) toplam tıbbi atık miktarı 2623 kg olarak görülmektedir. 2022 yılına ait 4 ayın (ocak, şubat, mart, nisan) toplam tıbbi atık miktarı 1057 kg olarak görülmektedir 2020 yılındaki aylar içerisinde en fazla atık nisan ayında toplam

901 kg'dır. 2022 yılındaki aylar içerisinde en fazla atık ocak ayında toplam 437 kg'dır. 2020 ve 2022 yıllarındaki ortak kalan mart ve nisan aylarındaki atık miktarlarına bakıldığında mart ayındaki atık oranları (410 kg ve 414 kg) birbirine çok yakınken, nisan ayında oranlarda (901 kg ve 63 kg) ciddi bir fark dikkat çekmektedir. İlk etapta vaka sayılarındaki ciddi artış, insanların yaşamış olduğu panik, hastaneye olan başvuruların kontrolsüzce olması gibi sebeplerle 2020 yılında tıbbi atık miktarında büyük oranda artış meydana gelmiştir. Yıllar içerisinde vaka sayılarındaki azalma, insanların salgınla ilgili bilinçlenmesi ve normal hayata dönüş ile 2022 yılında oranlar azalmaya başlamıştır.



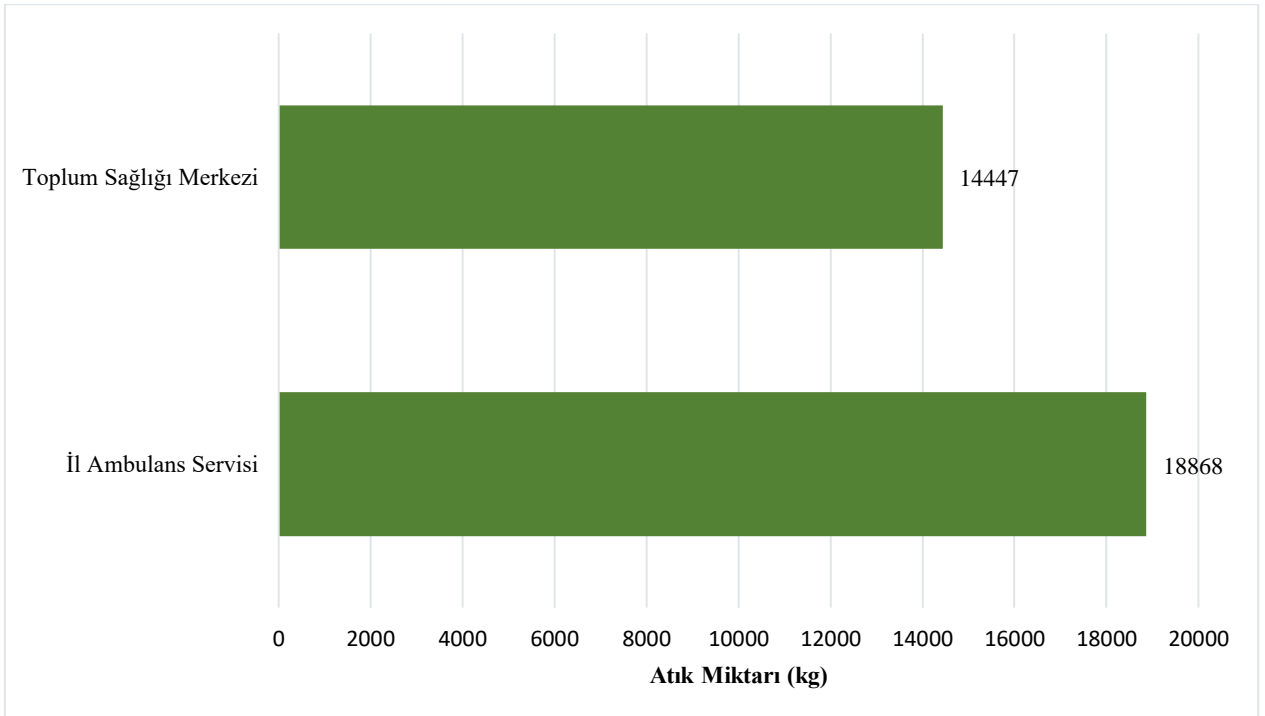
Şekil 7. Trabzon il ambulans servisi 2020 ve 2022 yılları arasında tıbbi atık miktarlarının karşılaştırması.

Şekil 8'de son 5 yılda Trabzon ilinde bulunan Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezlerinde oluşan tıbbi atık miktarı belirtilmektedir. 2021 yılında Toplum Sağlığı Merkezlerinde elde edilen tıbbi atık miktarının İl Ambulans Servisinde elde edilen tıbbi atık miktarından daha fazla olduğu görülmektedir. 2019 ve 2022 yıllarında Toplum Sağlığı Merkezinde elde edilen tıbbi atık miktarı ile İl Ambulans Servisinde elde edilen tıbbi atık miktarı birbirine oldukça yakındır. Türkiye'de Covid-19 vakasının ilk tespit edildiği dönem olan 2020 yılı içerisinde İl Ambulans Servisinde elde edilen tıbbi atık miktarı, Toplum Sağlığı Merkezinde elde edilen tıbbi atık miktarından oldukça fazladır.



Şekil 8. Trabzon il ambulans servisi ve TSM'lerin yıllara göre tıbbi atık karşılaştırması.

Şekil 9'da Trabzon ilinde bulunan Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezlerinin son 5 yılda elde edilen toplam tıbbi atık miktarı bulunmaktadır. 5 yıl içerisinde İl Ambulans Servisinde elde edilen toplam tıbbi atık miktarı (18868 kg), Toplum Sağlığı Merkezinde elde edilen toplam tıbbi atık miktarından (14447 kg) daha fazladır.



Şekil 9. Trabzon il ambulans servisi ve TSM'lerin yıllık toplam tıbbi atık miktarları.

Şekil 10’da Trabzon İl Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezlerinin yıllık tıbbi atık oranları doğrultusunda bertaraf maliyetleri gösterilmiştir. Covid-19 pandemisi öncesi 2018 ve 2019 yıllarında Trabzon İl Ambulans Servisi toplam maliyeti 10.341,00 TL, Toplum Sağlığı Merkezlerinin toplam maliyeti 8.303,00 TL’dir. Covid-19 pandemisinin başladığı yıldan itibaren İl Ambulans Servisi tıbbi atık maliyeti en fazla 2020 yılında (24.713,00 TL) olduğu görülmektedir. 2021 ve 2022 yıllarındaki maliyetler (10.404,00 TL ve 10.172,00 TL) yakındır. Toplum Sağlığı Merkezlerinde ise tıbbi atık maliyeti en fazla 2021 yılında (16.050,00 TL) olduğu görülmektedir. 2020 ve 2021 yıllarındaki maliyetler (9.933,00 TL ve 9.152,00 TL) yakındır. Her iki kurumdaki oranlar ve maliyetler pandeminin getirmiş olduğu değişiklikler ve hizmet edilen hasta potansiyeli ile orantılıdır.



Şekil 10. Trabzon il ambulans servisi ve TSM’lerin yıllara göre tıbbi atık bertaraf maliyetleri.

Çalışmamızda, 2018 ve 2022 yılları arası Trabzon 112 İl Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezlerinde meydana gelen atık kapsamındaki veriler incelenmiş olup, bu verilere göre 830 kayıtlı verinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Son 5 yıl boyunca tıbbi atık dağılımı ve Covid-19 sürecinin tıbbi atık miktarına etkisinin araştırıldığı bu çalışmada tablolardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Son 5 yıl içerisinde İl Ambulans Servisinde elde edilen toplam tıbbi atık miktarı (18868 kg), Toplum Sağlığı Merkezlerinden elde edilen toplam tıbbi atık miktarından (14447 kg) daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Türkiye’de Covid-19 vakasının ilk tespit edildiği dönem olan 2020 yılı içerisinde İl Ambulans Servisinde elde edilen tıbbi atık miktarı (8641), Toplum Sağlığı Merkezinde elde edilen tıbbi atık miktarından (3473) fazladır. 2020 öncesi yıllarda tıbbi atık miktarı, 2020 yılı yani Covid-19 salgının yoğun olduğu döneme göre oldukça düşüktür. 2020 yılı sonrasında Covid-19’un etkisi azaldıkça tıbbi atık miktarının da giderek azalmıştır. Trabzon Toplum Sağlığı Merkezinde ise Son 5 yıl incelendiğinde en fazla 2021 yılı içerisinde tıbbi atık miktarı (5350) ortaya çıkmıştır. Şanlıurfa ili atık miktarlarının değerlendirildiği çalışmaya göre, Covid-19 pandemisinin ülkemizde görüldüğü yıllardaki tıbbi atık miktarı önceki yıla göre %21- %22 artış göstermiştir. Bu artıştaki en önemli etkenin Covid-19 virüsü olduğu düşünülmektedir (Ateş, 2022). Chen vd.’nin 2021 yılında Wuhan’ın tıbbi atık yönetim performansının değerlendirilmesi amacıyla yapmış oldukları araştırmada ise; Wuhan’da 2020 yılı ocak ayından başlayarak 76 gün süren kısıtlama döneminde meydana gelen tıbbi atık miktarının (10475 kg), pandemi öncesi 2019 yılındaki toplam tıbbi miktarına (19531 kg) yakın olduğu belirtilmiştir (Chen ve ark., 2021). Çin’de yapılmış olan başka bir araştırmada ise enfeksiyona sahip bir hastanın günlük ürettiği tıbbi atık miktarının 0,68 kg olarak hesaplanmıştır. Bu oranın salgının etkisini en çok gösterdiği dönemde ise, Wuhan’da günlük 200 ton tıbbi atık meydana geldiğine yer verilmiştir (Yong ve ark., 2009). Covid-19’un dünya genelinde etkisini göstermesi ile beraber meydana gelen tıbbi atık oranlarında artış olmuştur. Kısa zaman içerisinde tıbbi atık miktarları pandemi öncesi ile kıyaslandığında ciddi farklar olduğu söylenebilir.

Trabzon İl Ambulans Servisinde 2020 yılına ait 4 ayın (mart, nisan, mayıs, haziran) toplam tıbbi atık miktarı 2623 kg’dır. 2022 yılına ait 4 ayın ise (ocak, şubat, mart, nisan) toplam tıbbi atık miktarı 1057 kg olarak görülmektedir 2020 yılındaki aylar içerisinde en fazla atık nisan ayında toplam 901 kg’dır. 2022 yılındaki aylar içerisinde en fazla atık ocak ayında toplam 437 kg’dır. 2020 ve 2022 yıllarındaki ortak kalan mart ve nisan aylarındaki atık miktarlarına bakıldığında mart ayındaki atık oranları (410 kg ve 414 kg) birbirine çok yakınken, nisan ayında oranlarda (901 kg ve 63 kg) ciddi bir fark dikkat çekmektedir. Trabzon Toplum Sağlığı Merkezinde 2020 yılına ait 4 ayın (mart, nisan, mayıs, haziran) toplam tıbbi atık miktarı 745 kg’dır. 2022 yılına ait 4 ayın (ocak, şubat, mart, nisan) toplam tıbbi atık miktarı 1081 kg olarak görülmektedir 2020 yılındaki aylar içerisinde en fazla atık nisan ayında toplam 280 kg’dır. 2022 yılındaki aylar içerisinde en fazla atık ocak ayında toplam 374 kg’dır. 2020 ve 2022 yıllarındaki ortak kalan mart ve nisan aylarındaki atık miktarlarına bakıldığında mart ayındaki atık oranları (169 kg ve 264 kg) birbirine yakındır, nisan ayındaki oranlarda (216 kg ve 208 kg) birbirine yakındır. Toplam oranlarda 2022 yılında 2020 yılına göre daha fazla tıbbi atık meydana geldiği görülmektedir. Sangkham’ın pandeminin tüm dünyayı etkisi altına aldığı 2020 yılında Asya’daki Covid-19 pandemisi kapsamında maske ve tıbbi atık kullanımı ile ilgili yapmış olduğu araştırmaya göre; araştırmanın yapıldığı dönemde Asya’da üretilen toplam tıbbi atık miktarının 16.659,48 ton/gün civarında olduğu tespit edilmiştir. Tıbbi atığın en fazla olduğu ülkeler

arasında ilk sırada Hindistan (6.491,49 ton/gün), ikinci sırada İran (1.191,17 ton/gün) olmak üzere Türkiye (908,07 ton/gün) 6. sırada yer almaktadır. Covid-19 vaka sayılarındaki hızlı artış tıbbi atık miktarını da önemli ölçüde arttırmıştır (Sangkham, 2020). Çin'deki bir araştırmada ise; Hubei Eyaletinde Covid-19 pandemisi döneminde tıbbi atık miktarının günlük 40 tondan 240 tona çıkarak %340 oranında bir artışın meydana geldiği belirtilmiştir (Klemeš ve ark., 2020). Covid-19 enfeksiyonunun hızla yayılmasına bağlı olarak artan vaka sayıları ile doğru orantılı olarak tıbbi atık miktarı da pandeminin başladığı yılda önceki yıllara göre artış göstermiştir.

Trabzon Toplum Sağlığı Merkezleri ve İl Ambulans Servisine ait verilere bakıldığında 2020 yılı içerisinde bulunan mevsimlerinde diğer yıllara ait mevsimlere göre daha fazla tıbbi atık ortaya çıkmıştır. Toplum Sağlığı Merkezleri için en fazla tıbbi atık miktarı 2020 yılı sonbahar mevsiminde 3125 kg'dır. İl Ambulans Servisi için de en fazla tıbbi atık miktarı 2020 yılı sonbahar mevsiminde 3125 kg'dır. İki kurumda da Covid-19'un etkilerinin aktif olarak yaşandığı 2020 yılı içerisinde ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde tıbbi atık miktarı oldukça fazladır, Covid-19'un etkisinin azaldığı dönemlerde tıbbi atık miktarının da azaldığı tespit edilmiştir.

Trabzon Toplum Sağlığı Merkezlerine ait son 5 yılın aylara göre tıbbi atık miktarı verileri incelendiğinde 2021 yılı ağustos ayında 881 kg tıbbi atık miktarı elde edilmiştir. En düşük tıbbi atık miktarı ise 2018 yılı kasım ayında 45 kg'dır. Trabzon İl Ambulans Servisine ait son 5 yılın aylara göre tıbbi atık miktarı verileri incelendiğinde 2020 yılı eylül ayında en çok (1281 kg) tıbbi atık miktarı elde edilmiştir. En düşük tıbbi atık miktarı ise 2018 yılı ocak ayında 48 kg'dır. Türkiye'de 2020 yılı mart ayında ortaya çıkan Covid-19 süreci tıbbi atık miktarında artış görülmesine neden olmuştur. Şanlıurfa iline ait yapılan bir çalışmada; 2019 yılı ekim, kasım, aralık aylarında tıbbi atık oranı artarken haziran ve ağustos ayında diğer aylara göre daha az tıbbi atık meydana gelmiştir. 2020 yılında ise haziran ayından itibaren artış gözlenen tıbbi atık miktarlarında eylül ayında bir miktar düşüş olmuş olsa da ekim, kasım ve aralık aylarında ciddi şekilde yükselmiştir (Ateş, 2022). Samsun Büyükşehir Belediyesi'nin tıbbi atık miktarları ile ilgili yapmış olduğu istatistiksel değerlendirmede; ilde bulunan tıbbi atık bertaraf tesisinde 2019 yılında 1812 ton tıbbi atık işlenmiş olup Covid-19'un yayılmaya başladığı mart ayında bu miktarın toplam 150 ton olduğu açıklanmıştır (URL-7, 2022). Ülkemizde olduğu gibi pek çok ülkede de Covid-19 vakalarının belirlendiği ilk aylardan itibaren tıbbi atık miktarlarında kademeli olarak yükseliş söz konusudur. Zaman içerisinde alınan tedbirlerle beraber vaka sayılarına azalma sonrası düşüşler olsa sonrasında yükseliş meydana gelmiştir.

İl Ambulans Servisi ve Toplum Sağlığı Merkezlerinin tıbbi atık miktarları arasındaki karşılaştırmaya bakınca, 2021 yılında Toplum Sağlığı Merkezlerinde elde edilen tıbbi atık miktarının İl Ambulans Servisinde elde edilen tıbbi atık miktarından daha fazla olduğu görülmektedir. 2019 ve 2022 yıllarında Toplum Sağlığı Merkezinde elde edilen tıbbi atık miktarı ile İl Ambulans Servisinde elde edilen tıbbi atık miktarı birbirine oldukça yakındır. Türkiye'de Covid-19 vakasının ilk tespit

edildiği dönem olan 2020 yılı içerisinde İl Ambulans Servisinde elde edilen tıbbi atık miktarı, Toplum Sağlığı Merkezinde elde edilen tıbbi atık miktarından oldukça fazladır.

Tıbbi atık bertaraf maliyeti son 5 yıl baz alınarak bahsi geçen iki kurum için pandemi öncesi maliyeti toplam 18.644,00 TL ve pandemi sonrası maliyeti toplam 79.824,00 TL'dir. Adana'da bir üniversite hastanesinde pandemi öncesinde yapılan bir çalışmada; hastanenin yıllık ortalama tıbbi atık oranı 667.460 kg olduğu belirtilmektedir. Bu oran doğrultusunda Adana ili 2019 yılı toplam tıbbi atık ücreti 3,42 TL/kg'dır. Hesaplama yapıldığında ise toplam maliyet 2.282,71 TL olmaktadır. Elde edilen sonuç ilimizdeki çalışma kapsamına alınan her iki kurumun pandemi öncesi tıbbi atık bertaraf maliyetinden düşük olduğu görülmektedir. Pandemi dönemi ile tıbbi atık maliyetlerinde ciddi bir artış meydana gelmiştir. Bu maliyet kurumların ekonomik olarak etkilenmesine sebep olmaktadır. İnsanların tıbbi atık konusunda bilgilendirilmesi bu oranların azalması için dikkat edilmesi gereken en önemli faktördür.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu Tıbbi atıklar sağlık hizmeti verilen kurumlarda ve evde hasta bakımı yapılan alanlarda meydana gelen atıklardır. Bu atıkların kontrolsüzce toplanması ve taşınması çevreyi ve insanları olumsuz etkileyecek sorunlara neden olmaktadır. Bundan dolayı atık yönetimine yönelik bilincin oluşması oldukça önemli bir konudur. Tıbbi atık yönetimi çeşitli riskleri içeren maliyetli bir süreçtir. Doğru atık yönetimin uygulanması, yönetmeliklerde belirlenen kurallar çerçevesinde hareket etmek risklerin engellenmesini ve oluşabilecek iş kazalarının önüne geçilmesini sağlayacaktır. Atık yönetiminin tüm aşamalarında dikkat edilmesi gereken husus; insan sağlığını, çevre sağlığını ve ekonomiyi olumsuz etkilemeyecek adımlar atılmasıdır.

Tüm dünyayı etkisi altına alan Covid-19 pandemi sürecinde enfeksiyonun atıklar sebebiyle yayılmasını engellemek, tıbbi atığın meydana gelmesine sebep olan kurumlar ve insanlar tarafından tıbbi atık yönetimini önemli bir hale getirmiştir. Hastalık sayısının yükseldiği dönemlerle orantılı olarak tıbbi atık miktarında da artış görülmektedir. Hasta bakımının aktif olarak yapıldığı kuruluşlardaki evsel atıklar dahi tedbiren tıbbi atık olarak kabul edilmiş ve bu durum oranları daha da fazla arttırmıştır.

Tıbbi atık yönetiminde uygulanan tüm yöntemler disiplin gerektirmektedir. Atık üreticileri disipline edilen bu uygulamaların tüm aşamalarına dâhil edilmeli yaşanan gelişmelerden haberdar edilmelidir. Tıbbi atıklar büyük oranda sağlık kuruluşlarında meydana geliyor olsa da evlerdeki hasta bakımı sonrasında da belli oranlarda tıbbi atık ortaya çıkmaktadır. Bu durumdan ötürü kurumsal olarak yapılan eğitim ve farkındalık süreçlerine halktan insanlar da dâhil edilmeli halkın da bilinçlenmesi sağlanmalıdır. Yıllık olarak her ilin kendi bünyesinde belirlemiş olduğu tıbbi atık

bertaraf maliyet fiyatlandırmasında sabit bir miktar oluşturulmalıdır. Bu doğrultuda farklı illerde meydana gelen ücret belirsizliği ve karışıklığının önüne geçilmiş olacaktır. İllerde atık yönetimi il ilgili herkesin bilgi alabileceği ve ulaşabileceği birimler kurulmalıdır. Kurulan ana birim atık üreten ve bertaraf işlemlerini uygulayan tesisleri denetleyerek uygunsuz yöntemlerin kullanımının önüne geçilmesini sağlamalıdır. Pandemi ve sonrasında oluşabilecek başka salgınlarla daha kolay ve doğru bir şekilde başa çıkabilmek ve ekonomik olarak yıpranmamak adına tıbbi atık yönetime ülkedeki her bireyin, her kurumun dikkat etmesi gerekmektedir.

Yapılan bu çalışma ile Trabzon iline ait tıbbi atık verileri doğrultusunda 2018-2022 yılları arasındaki oranlar değerlendirilmiş ve sağlık hizmeti sunan kuruluşlar içinde olan ambulans hizmetleri ve toplum sağlığı merkezleri açısından nitel araştırma kapsamında kıyaslama ve analizlerin yapılabilmesi için benzer literatürlere katkı sağlanması düşünülmüştür. Ayrıca ildeki diğer kurumlarda ve farklı illerde de benzer bilimsel çalışmaların yapılarak üzerinde durulması ve dikkat çekilmesi gereken bir konu olduğu vurgulanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmanın benzeri diğer iller için de gerçekleştirilerek ülke genelindeki tıbbi atık yönetimi konusunda gelecek için bir projeksiyon sağlayabilecektir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akgün, S. (2015). Sağlık sektöründe iş kazaları. *Sağlık Akademisyenleri Dergisi*, 2(2), 67-75. <https://doi.org/10.5455/sad.2015131442264595>
- Ateş, S. (2022). *Şanlıurfa İlinde Evsel Katı Atık Karakterizasyonu Ve Covid-19 Pandemisi Döneminde Tıbbi Atık Bertaraf Sürecinin Değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Chen, C., Chen, J., Fang, R., Ye, F., Yang, Z., Wang, Z., Shi, F., Tan, W. (2021). What Medical Waste Management System May Cope With Covid-19 Pandemic: Lessons From Wuhan. *Resources, Conservation and Recycling*, 170, 105600. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105600>

- Ersoy, T. (2016). *Türkiye’de Tıbbi Atık Yönetimi Ve Nevşehir İlindeki Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
- Klemeš, J. J., Fan, Y. V., Tan, R. R., Jiang, P. (2020). Minimising the Present and Future Plastic Waste, Energy and Environmental Footprints Related to Covid-19. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 127, 109883. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109883>
- Özeren, Y. (2019). *Sağlık Kuruluşlarında Atık Yönetimi ve Tıbbi Atıkların Bertarafı: Bursa Örneği*. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Bursa.
- Sangkham, S. (2020). Face Mask and Medical Waste Disposal During the Novel Covid-19 Pandemic in Asia. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100052. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100052>
- URL-1: https://www.csgb.gov.tr/media/3234/turkiyede_issagligi.pdf, (Erişim Tarihi: 21 Ekim 2022).
- URL-2: <https://www.unep.org/news-and-stories/press-release/waste-management-essential-public-service-fight-beat-covid-19>, (Erişim Tarihi: 05 Kasım 2022).
- URL-3: https://www.humanitarianlibrary.org/sites/default/files/2020/07/ISWA_Waste_Management_During_COVID-19.pdf, (Erişim Tarihi: 05 Kasım 2022).
- URL-4: <https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/hcp/faq.html#Waste-Management>, (Erişim Tarihi: 07 Kasım 2022).
- URL-5: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/advice-for-public/myth-busters>, (Erişim Tarihi: 19 Ekim 2022).
- URL-6: <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/gng2020-16-cov-d-19-20200408101457.pdf>, (Erişim Tarihi: 08 Kasım 2022).
- URL-7: <https://samsun.bel.tr/haberler/tibbi-atik-seferberligi>, (Erişim Tarihi: 29 Aralık 2022).
- Yong, Z., Gang, X., Guanxing, W., Tao, Z., Dawei, J. (2009). Medical Waste Management in China: A Case Study of Nanjing. *Waste Management*, 29 (4), 1376-1382. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.023>

Şebeke Bağlantılı Güneş Enerji Santrali'nin Modellenmesi ve Simülasyon Analizi: Ağrı/Çukurçayır Köyü 999 kW Güneş Enerjisi Santrali Örneği

Barış ÖZTÜRK¹, Ömür AKYAZI^{2*}, Mertkan ŞAHİN³, Güler YILMAZ⁴

Öz

Enerji sektöründeki teknolojik gelişmelere paralel olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretimindeki yeri gün geçtikçe artmaktadır. Bu artış son yıllarda dünyada ve ülkemizdeki güneş enerji santrallerine dikkatleri yöneltmiştir. Bu çalışma kapsamında Ağrı ilinde bulunan Palma güneş enerji santralinin (Palma GES) PVsyst ve PVGIS yazılımları üzerinde benzetim çalışması yapılmıştır. GES'in enerji üretiminin hangi parametrelere bağlı olduğu incelenmiştir. PVsyst simülasyonunda SARA-1 meteorolojik veri tabanı, PVGIS'de ise SARA-2 meteorolojik veri tabanı kullanılmıştır. Bu veri tabanlarının GEPA değerlerine olan yakınlığı analiz edilmiştir. Yapılan benzetim çalışmaları sonucunda elde edilen elektrik üretim değerleriyle santralin gerçek üretim değerleri karşılaştırılmıştır. Simülasyon programlarında kullanılan meteorolojik veri tabanlarının farklı olması ve yazılımlarının kapsamı nedeniyle elektrik üretim değerlerinde farkların olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte simülasyon programları karşılaştırıldığında PVsyst yazılımı daha detaylı ve analitik sonuç raporu çıkarmıştır. Çalışma sonucunda PVsyst değerlerinin gerçek santral üretim değerlerinden %4,3 daha fazla, PVGIS üretim sonucunun ise %2,3 daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PVsyst, PVGIS, SARA-1, SARA-2, Güneş Enerjisi

Modeling and Simulation Analysis of Grid-Connected Solar Power Plant: Case of Ağrı/Çukurçayır Village 999 kW Solar Power Plant

Abstract

The parallel advancements in technology in the energy sector, the role of renewable energy sources in energy production is increasing day by day. This growth has particularly drawn attention to solar energy power plants in both the world and our country in recent years. Within the scope of this study, a simulation study was conducted on the Palma solar energy power plant (Palma GES) located in Ağrı province using the PVsyst and PVGIS software. A simulation study was performed to investigate the parameters affecting the power plant's energy generation. The SARA-1 meteorological database was utilized in the PVsyst simulation, while the SARA-2 meteorological database was employed in PVGIS. The proximity of these databases to the GEPA values was analyzed. The obtained electricity generation values from the simulation studies were compared with the actual generation values of the power plant. Due to the variations in meteorological databases used in the simulation programs and the extent of their software, differences in electricity generation values were observed. Additionally, when comparing the simulation programs, the PVsyst software produced more detailed and analytical result reports. As a result of the study, it was observed that the PVsyst values were 4.3% higher than the actual power plant generation values, while the PVGIS generation result was 2.3% lower.

Keywords: PVsyst, PVGIS, SARA-1, SARA-2, Solar Energy

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, 397184@ogr.ktu.edu.tr oakyazi@ktu.edu.tr 385894@ogr.ktu.edu.tr 385893@ogr.ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0009-0008-1069-4428> ²<https://orcid.org/0000-0001-6266-2323> ³<https://orcid.org/0009-0006-6235-7541>

⁴<https://orcid.org/0009-0002-7077-0521>

1. Giriş

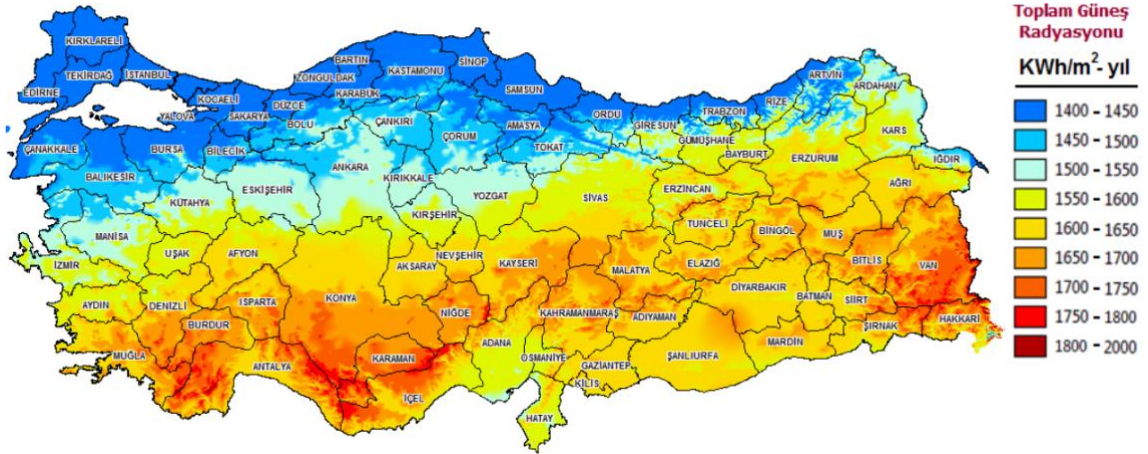
Enerji ihtiyacı, toplumların gelişebilmesi için en temel etkenlerden biridir. Sanayi, ulaşım, evsel kullanım ve ticari faaliyetler gibi çeşitli sektörler büyük ölçüde enerji tüketimine sahiptir (Aydın, 2015). 2022 yılında küresel elektrik tüketimi bir önceki yıla göre %2,61 artarak toplam 28.510 TWh'e ulaşmıştır (Global Electricity Review, 2022). 2022 yılındaki elektrik üretiminin %36'sı kömür, %22'si doğal gaz, %3'ü farklı fosil kaynaklardan, %15'i hidro enerjisi, %9'u nükleer enerji, %7.6'sı rüzgardan, %4.5'i güneşten, %2.4'ü biyoenerjiden ve %0.5'i diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşmaktadır (Global Electricity Review, 2022).

Enerji talebi küresel olarak sürekli artmaktadır, aynı zamanda bu durum, sürdürülebilirlik, enerji güvenliği ve çevresel etkiler gibi önemli sorunları beraberinde getirmektedir. 2022 yılında sera gazı emisyonlarının %72'si enerji sektöründen kaynaklanmaktadır (Bamisile ve ark, 2022). Bu iklim değişikliği tehdidi ile mücadele etmek için birçok ülke karbon emisyonlarını azaltacak politikalar geliştirmektedir (Öktem, 2008). Bu politikalara verilebilecek en büyük örnek ise Paris'te 2015 yılında gerçekleştirilen Taraflar Konferansı'nda (COP 21) imzalanan Paris İklim Antlaşmasıdır. Anlaşma gereği 2030'a kadar %50 sera gazı salınımının engellenmesi, 2050 yılına gelindiğinde ise net sıfır emisyon hedefine ulaşılması hedeflenmektedir (IPCC, 2014).

Fosil kaynaklarının azalması, çevre kirliliği ve küresel ısınma gibi nedenlerden dolayı enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır (Shazad, 2015). Günümüzde hidroelektrik, rüzgâr enerjisi ve güneş enerjisi santralleri gibi birçok yenilenebilir enerji santrallerine küresel çapta yatırımlar yapılmaktadır (IRENA, 2023). Sadece 2022 yılında dünyada elektrik üretiminin yaklaşık %12'si rüzgâr ve güneş enerji santrallerinden karşılanmıştır (IEA, 2022). Dünyaya ulaşan güneş ışınlarının sahip olduğu enerji miktarı 4×10^{16} EJ ve bu enerjinin yaklaşık 5×10^4 EJ'den yararlanılabilir (Kabir, 2018). Dünyamızın sahip olduğu güneş potansiyeline ve son yıllardaki yenilenebilir enerji teknolojilerindeki gelişmelere bakıldığında güneş enerjisi sektörünün enerji üretimindeki yeri oldukça önemlidir. 2022 verileri incelendiğinde, güneş enerjisi santrallerin 1,284 TWh'lik elektrik üretimi gerçekleştirmiştir. Dünya'da güneş enerji santralleri incelendiğinde 306 bin 973 MW kurulu güç ile ilk sırada Çin yer almaktadır. İkinci sırada 95 bin 209 MW ile ABD, üçüncü sırada ise 74 bin 191 MW ile Japonya yer almaktadır (URL-1). Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyeline bakıldığında; yıllık olarak ortalama güneşlenme süresi 2.741 saat ve ortalama toplam ışınım değeri $1.527,46 \text{ kWh/m}^2$ 'dir (Bilhan ve Emikönel, 2021). Türkiye'nin ortalama global güneş radyasyon dağılımı Şekil 1'de verilmektedir. Bu verilere bakıldığında Türkiye, coğrafi konumu sebebiyle güneş enerjisi potansiyeli bakımından birçok Avrupa ülkesinden daha iyi bir konumdadır (Gyam, 2022). Türkiye'deki güneş enerji santralleri 2022 Mayıs ayında, toplam elektrik üretiminin %9,3'ünü karşılamıştır (Hakyemez, 2022). TEİAŞ tarafından 2022 Aralık ayında

yayınlanan kurulu güç raporuna göre Türkiye’de 9.353 adet güneş enerji santrali bulunmasıyla birlikte toplam kurulu güç 9.425,4 MW olduğu belirtilmektedir (TEİAŞ, 2022).

Bu çalışmada Ağrı ilinde bulunan güneş enerji santralinin simülasyonu farklı yazılım programları kullanılarak tasarlanmış ve analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sistem simülasyonu için kullanılan programların karşılaştırılması yapılmıştır. Simülasyon değerlerinin hangi parametrelere bağlı olduğu incelenmiş ve elde edilen değerler gerçek santral değerleriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası (GEPA)

2.Literatür Araştırması

Kınalı, Karaman ilinde 1000 kW, Konya 500 kW ve 250 kW kurulu güçlere sahip GES’lerin PVGIS, PVSOL, PVSyst yazılımlarındaki santralin tasarımını yaparak gerçek enerji üretim değerleriyle karşılaştırmasını yapmıştır (Kınalı, 2019). Atılım ve arkadaşları, Aydın ilinde bulunan 40 kW kurulu güce sahip Albatur Enerji GES ve 40 kW kurulu güce sahip Dülger GES verimlerini, gerçek üretim değerlerini ve PVSyst yazılım sonuçlarını karşılaştırmıştır (Atılım ve ark., 2019). Özden ve arkadaşları, Ankara’da kurmuş oldukları fotovoltaiik sistemlerin, performanslarını üç farklı yazılım (PVSol, PVSyst, HelioScope) kullanarak farklı modül tipleri üzerinde çalışmalarda bulunmuşlardır (Özden ve ark., 2020). Alkan, İstanbul’da 169 kWp’lık doğu-batı yönelimli çatı tipi güneş enerjisi santralini PVSOL ve PvGIS yazılımlarında simüle ederek gerçek zamanlı yıllık üretim verileriyle karşılaştırmıştır (Alkan, 2019). Haydaroğlu ve arkadaşı, Dicle Üniversitesi bünyesinde 250 kWp DC kurulu güce sahip olan güneş enerji santralini PVSyst simülasyon programı ile çalışmalarda bulunarak santralin analizini yapmışlardır (Haydaroğlu ve Gümüş, 2016). Ceylan ve arkadaşı, Isparta ili içerisinde 1MW kurulu güce sahip güneş enerji santralini PVSOL, Helioscope, Polysun ve PVGIS yazılımlarında simüle ederek santralin analizini yapmışlardır (Ceylan ve Taşdelen, 2018). Literatürde yapılan benzer çalışmalar Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Literatür Araştırması

Referans	Yıl	Tasarım Bölgesi	Yazılım	Şebeke Bağlantısı	Kapasite (kW)	Tasarım Kriteri
(Shiva Kumar ve Sudhakar)	2015	Bhopal, Hindistan	PVsyst, PVGIS	On grid	10.000	Teknik
(Akcan ve ark.)	2020	Batman, Türkiye	PVsyst	On grid	30	Performans Oranı ve Sistem Kaybı
(Sarı ve ark.)	2020	Sivas	PVsyst	On grid	10.000	Ekonomik
(Mehadi)	2021	Dhaka, Bangladesh	PVSOL, PVsyst, SAM	On grid	59,1	Teknik ve Ekonomik
(Kumar ve ark.)	2021	Bikaner, Hindistan	PVsyst	On grid	0,7	Teknik
(Yalılı)	2021	Van	PVGIS	On grid	1.000	Ekonomik
(Atik ve Sekin)	2022	Balıkesir, Türkiye	PVSOL, HOMER	On grid-Of grid	7-50	Potansiyel Ekonomik ve
(Bakır ve Yıllancı)	2022	Ağrı, Antalya, Balıkesir, İstanbul, İzmir, Konya ve Samsun	PVsyst	On grid	1.215	Tekno- ekonomik Analiz
(Varlı ve ark.)	2022	Ankara, Türkiye	PVGIS	On grid	50.000	Potansiyel ve Yatırım
(Salmi ve ark.)	2022	Cezayir	PVsyst	On grid	12,6	Teknik ve Ekonomik
(Biberici)	2023	Konya, Türkiye	PVSOL	On grid	12	Teknik, Ekonomik ve Çevresel

3. Materyal ve Metot

3.1. Benzetim Yazılımları

3.1.1. PVsyst Yazılımı

PVsyst yazılımı, İsviçre Cenevre Üniversitesi tarafından geliştirilen fotovoltaik sistemler için kullanılan bir benzetim programıdır (Akcan ve ark., 2020). PVsyst yazılımında, fotovoltaik sistemlerin benzetim çalışması ile enerji üretimi, ekonomik analiz ve sistem kayıpları gibi parametreler elde edilmektedir. Bu program Metenorm, NASA ve PVGIS gibi meteorolojik veri tabanları sunmaktadır (URL-2). Tablo 2’de bu veri tabanlarının özellikleri gösterilmektedir. PVsyst genellikle mimarlar, mühendisler ve araştırmacılara yönelik olarak hazırlanmış bir simülasyon programıdır (Etcı ve Bilhan, 2021).

3.1.2.PVGIS Yazılımı

PVGIS, geniş veri tabanı bulunan meteorolojik verileri kullanarak fotovoltaik sistemlerde elde edilen enerji üretiminin analizini yapan tarayıcı tabanlı bir yazılımdır. (URL-3). PVGIS Avrupa Komisyonu bünyesindeki bilim hizmetleri merkezi olan JRC (ortak araştırma merkezi) tarafından yürütülen bir projedir. Bu proje kapsamında ücretsiz olarak web tabanlı bir simülasyon programı hazırlanmıştır. Simülasyon programında koordinat veya yer seçimi yapılarak ortalama günlük ve aylık elektrik enerjisi üretimi, metrekare başına ortalama aylık ve yıllık küresel ışınım miktarı grafik ve tablo olarak çıktılar verilebilmektedir (Haydaroğlu, 2017). Çalışma kapsamında kullanılan simülasyon programlarının karşılaştırmalar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Meteorolojik Veri Kaynaklar

	GEPa	Metonorm 8.0	PVGIS	NASA
Veri Alınan Bölge	Dünya Çapında	Dünya Çapında	Dünya Çapında	Dünya Çapında
Veri Değerleri	Saatlik	Aylık	Saatlik	Aylık
Veri Kaynağı	Meteoroloji istasyonları, radarlar, uydular, meteoroloji balonları	Meteoroloji istasyonları, radarlar	SARAH, NSRDB, COSMO CM-SAF, ERA-5	Satellites
Veri Alınan Yıl Aralığı	1971- 2023	1961-2015	2005-2016	1983-2005
Alınan Değişken Veriler	Sıcaklık, nem, rüzgâr yönü ve hızı	GHI, DHI, rüzgâr yönü ve hızı	GHI, DHI, Sıcaklık rüzgâr yönü ve hızı	GHI, Sıcaklık

DHI: Yaygın Yatay Işınım
GHI: Global Yatay Işınım

Tablo 3. Yazılım Özellikleri

	PVSyst	PVGIS
On/Off Grid Şebeke Tasarımı	√	×
Meteorolojik Veri Tabanı	√	√
Işınım Değeri Çıktıları	√	√
PV Sistem Bileşen Seçimi	√	×
Kayıp Analizi	√	√
PV Sistem Bileşen Ekleme	√	√
Fizibilite Analizi	√	×
Gölgelendirme ve 3D Tasarım Analizi	√	×
Karbon Emisyonu Analizi	√	×

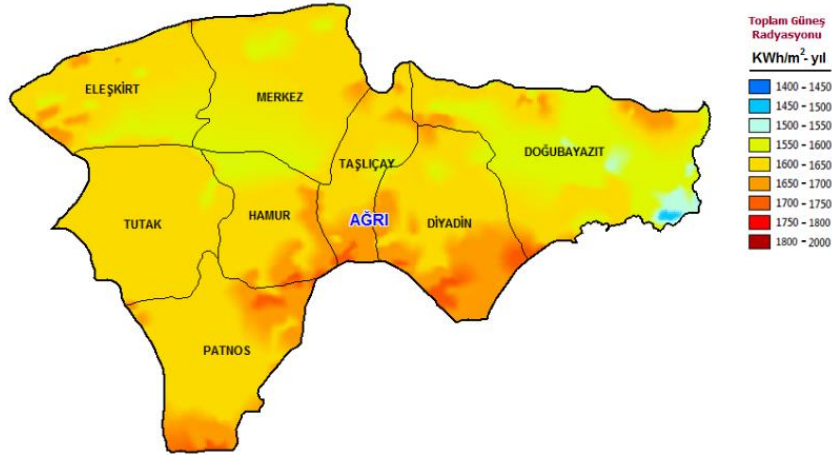
3.2.Bölgenin Konumu ve Meteorolojik Veriler

Palma güneş enerji santrali Türkiye'nin Ağrı ilinin Çukurçayır köyü mevkesine kurulmuştur. Çukurçayır köyü, Ağrı il merkezine 3,41 km uzaklıkta olup, 39.7072552 enleminde ve 42.9870141 boylamındadır. Şekil 2'de Palma GES'in uydu görüntüsü verilmiştir (URL-4).



Şekil 2. Palma GES Uydu Görüntü

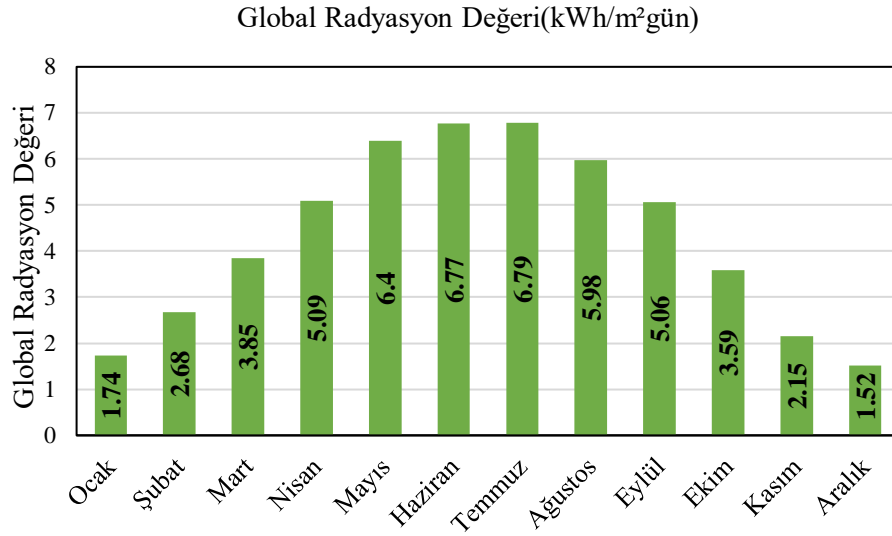
Şekilde görüldüğü gibi santral, Şeryan Çayı'nın yakın mevkesine konumlandırılmıştır. Genel olarak bakıldığında arazi tipi tarım arazisi olma özelliğindedir. Güneş Enerji Potansiyeli Atlası (GEPA) Ağrı ilinin yıllık toplam güneş radyasyon değerleri Şekil 3'te verilmiştir.



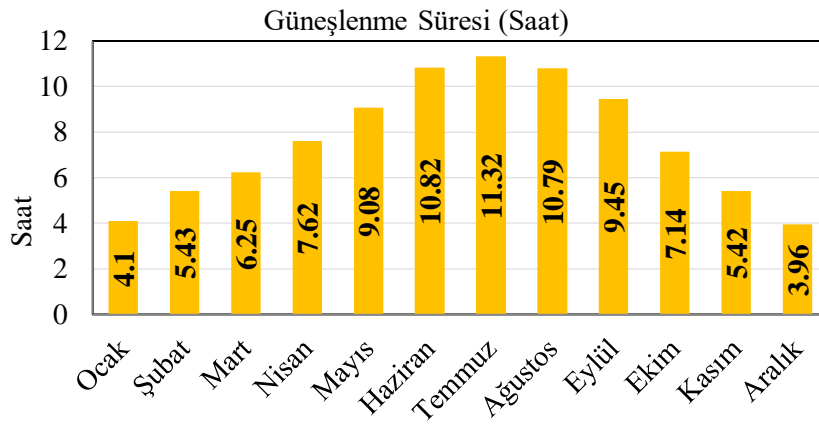
Şekil 3. Ağrı İli Toplam Güneş Radyasyonu haritası

GEPA alınan bilgilere göre bölgenin global radyasyon değerleri Şekil 4'te verilmiştir. Değerlere bakıldığında yıllık ortalama global radyasyon değeri 1569 kWh/m²/yıl olarak hesaplanmıştır. Bu veriler sonucunda Ağrı ilinin Türkiye ortalamasından daha fazla ısınım değerine sahip olduğu görülmektedir. GEPA 'dan alınan bilgiler ışığında Ağrı ili aylık güneşlenme süreleri

Şekil 5’te verilmiştir. Aylık değerler incelendiğinde Ağrı ilinin yıllık güneşlenme süreleri ortalaması 2.779 saat olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. Aylık Global Radyasyon Değerleri



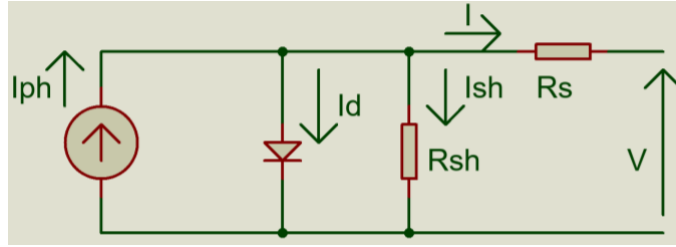
Şekil 5. Aylık Işınlanma Süreleri

3.3.Sistem Bileşenleri

3.3.1.Güneş Paneli

Çalışma kapsamında On-Grid güneş enerji santrali incelenmiştir. Yüzeyine gelen ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlere ‘fotovoltaik panel’ veya ‘güneş paneli’ denmektedir (Kılıç, 2015). Güneş panelleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmede kullanılan en temel ekipman olup, optik ve elektriksel yönleriyle güneş enerjisi-elektrik dönüşümünde doğru bir şekilde seçilen galyum arsenit, silisyum, kadmiyum tellür gibi yarı iletken malzemelerden meydana gelmiş

diyotlardır. Bu paneller birbirleri ile seri ve paralel bağlı güneş hücrelerinden meydana gelmektedir (Çolak, 2010). Bir PV panelin verimi içerisinde kullanılan hücre modeline göre değişmektedir. Güneş hücresinin tek diyotlu eşdeğer devresi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Güneş Hücresinin Eşdeğer Devresi

I_{ph} güneş ışınlarının sayesinde üretilen akımı, R_s seri direnci çıkıştaki gerilim düşümünü, R_{sh} paralel direnci hücredeki sızıntı akımlarını, I hücrenin çıkış akımını ve V ise çıkış gerilimini ifade etmektedir. Güneş hücreleri üzerine ışık düştüğünde uç terminallerinde 0,5 V civarlarında gerilim indüklenmektedir. Güneş hücreleri seri ve paralel bağlanarak gerilim akım değeri değişmektedir (Adak ve ark., 2019). Hücreler seri bağlandığında çıkış gerilim değeri, paralel bağlandığında ise akım değeri artmaktadır. Seri bağlı R_s direncinin değeri R_{sh} direnci değerinden oldukça küçüktür. Bu yüzden R_{sh} direnci açık devre kabul edildiğinde çıkış akım formülü denklem (1)'de verilmiştir.

$$I = N_p I_{ph} - N_p I_0 \left[e^{-[q((V/N_s) + (I R_s / N_p))] / nkT_c} - 1 \right] \quad (1)$$

N_s : Güneş Panelinde Kullanılan Seri Hücre Sayısı

N_p : Güneş Panelinde Kullanılan Paralel Hücre Sayısı

n : İdeallik Faktörü

k : Boltzmann Sabiti ($1,380622 \times 10^{-23}$ J/K)

q : Elektron Yükü ($1,601917 \times 10^{-19}$ C)

I_0 : Diyotun Ters Doyma Akımı

T_c : Hücre Sıcaklığı

R_{sh} direnci açık devre kabul edildiğinde çıkış gerilim formülü denklem (2) de verilmiştir.

$$V = [(nkT_c) / q] \ln [(I_{ph} + I_0 - I + N_p) / I_0] - I R_s \quad (2)$$

Denklem (1) ve (2) kullanılarak elde edilen panel çıkış gücü denklem (3) te verilmiştir.

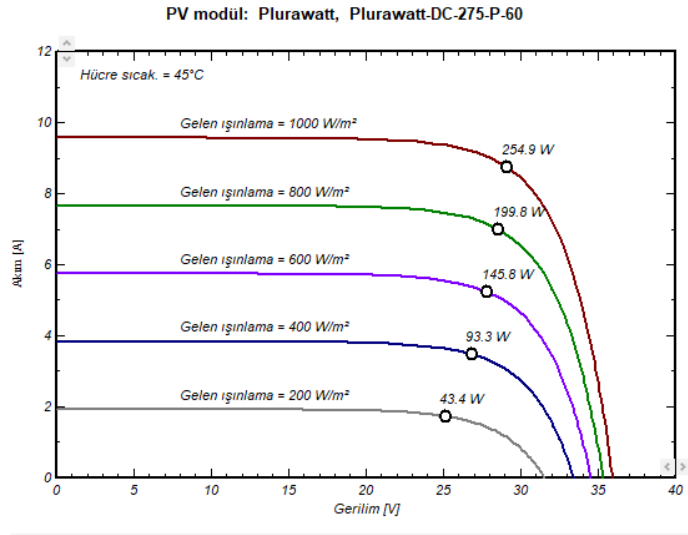
$$P = [(nkT_c) / q] \ln [(I_{ph} + I_0 - I + N_p) / I_0] - I R_s \cdot [N_p I_{ph} - N_p I_0] \cdot [e^{-[q((V/N_s) + (I R_s / N_p))] / nkT_c} - 1] \quad (3)$$

Güneş panellerinde üretilen güç değeri; üzerine gelen ışımının eğimine, yüzeyin temizlik oranına ve hava durumuna göre değişim göstermektedir. Bu çalışma kapsamında 2020 yılında Ağrı ilinde kurulumu tamamlanmış olan güneş enerji santrali incelenecektir. Aktif enerji üretimi yapan tesiste Plurawatt marka 275 W gücünde 4356 adet polikristal güneş paneli kullanılmıştır. Toplamda 60 adet hücre kullanılan panel 31,27 V maksimum gerilime ve 8,86 A maksimum çıkış akımına sahiptir. Etiket değerleri Tablo 4'te, verilmiştir. Tabloda verilen değerler 25 °C panel sıcaklığında ve 1000 W/m² ışınım altında ölçülmüştür.

Tablo 4. Etiket Değerleri

PLURAWATT DC 60-POLİKRİSTALİN PANEL ELEKTRİK DEĞERLERİ	
Panel Güç Sınıfı	275
Panel Hücre Tipi	Polikristalin Hücre
Panel Model Tipi	PW DC 275 P60
Nominal Güç Aralığı	0 ile +5 Wp
V _{mpp}	31,27
I _{mpp}	8,86
V _{oc}	38,37
I _{sc}	9,48
Maksimum güç Sıcaklık Katsayısı (T _{pmax})	-0,38%
Kısa Devre Akımı Sıcaklık Katsayısı (T _{isc})	0,05%
Açık Devre Gerilimi Sıcaklık Katsayısı (T _{voc})	-0,34%
Çalışma Gerilimi Sıcaklık Katsayısı (T _{v_{mpp}})	-0,34%
Panel Çalışma Sıcaklığı Aralığı	40°C – 85°C
Maksimum Sistem Gerilimi	UL: 600V / IEC: 1000V
Nominal Çalışan Hücre Sıcaklığı (NOCT)	45+-2 C

Güneş enerji panellerinde sıcaklık arttıkça verim düşmektedir (Kerem ve ark, 2020). Tablo 4'te görüldüğü üzere tesiste kullanılan panel 40 °C ile 85 °C derece çalışma aralığına sahiptir. 45 °C sıcaklık altında ölçülen akım-gerilim değerlerine göre oluşturulan grafik Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Akım-Gerilim Grafiği

3.3.2.İnverter

İnverter kullanım amacı gereği güneş enerji panelinin ürettiği DC voltajı AC voltaja çevirerek trafoya iletmektedir (URL-5). Bu enerji üretim santralinde Huawei marka SUN2000-60KTL-M0 modeli kullanılmıştır. Bu model dizi inverteri olup 60 kW çıkış gücüne sahiptir ve tesiste toplamda 17 adet kullanılmıştır. İnverterin elektriksel özellikleri Tablo 5'te verilmiştir.

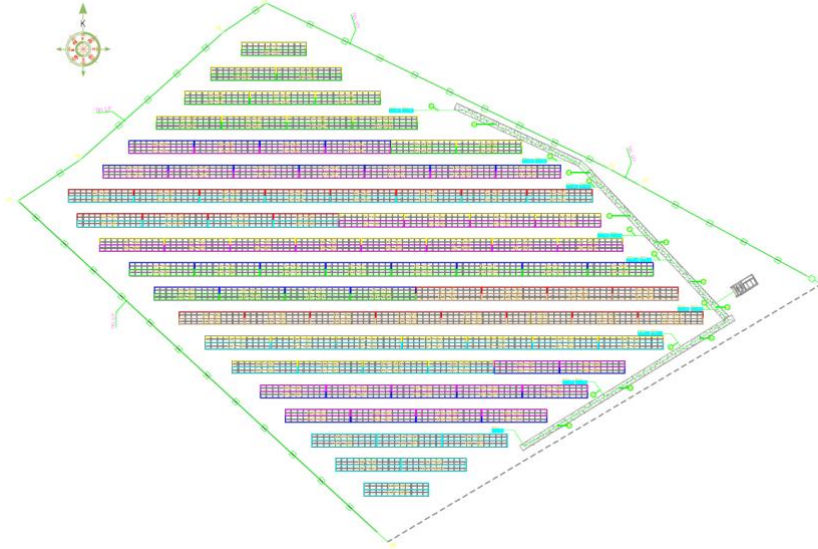
Tablo 5. SUN200-60-KTL-M0 Elektriksel Değerleri

SUN2000-60KTL-M0 Elektriksel Özellikler	
Maksimum DC Kullanılabilir Güç	67400 W
Maksimum Giriş Gerilimi	1100 V
MPPT Başına Maksimum Giriş Akımı	22 A
MPPT Başına Maksimum Kısa Devre Akımı	30 A
Başlangıç Gerilimi	200 V
MPPT Çalışma Gerilimi Aralığı	200 V - 1000 V
Giriş Anma Gerilimi	600 V @380/400 Vac; 720 V @480 Vac
Maksimum giriş Sayısı	12
MPPT Sayısı	6
Anma AC Aktif Gücü	60000 W
Çıkış Anma Gerilimi	220 V / 380 V, 230 V / 400 V varsayılan, 3W+N+PE;
Çıkış Anma Akımı	91,2A @380 Vac, 86,7 A @400 Vac, 72,2 A @480 Vac
Anma Frekansı	50 Hz / 60 Hz
Maksimum Çıkış Akımı	100A @380Vac, 95.3A @400Vac, 79.4A @480Vac

4. Benzetim Çalışması

4.1. Palma 999 kW Güneş Enerji Santrali

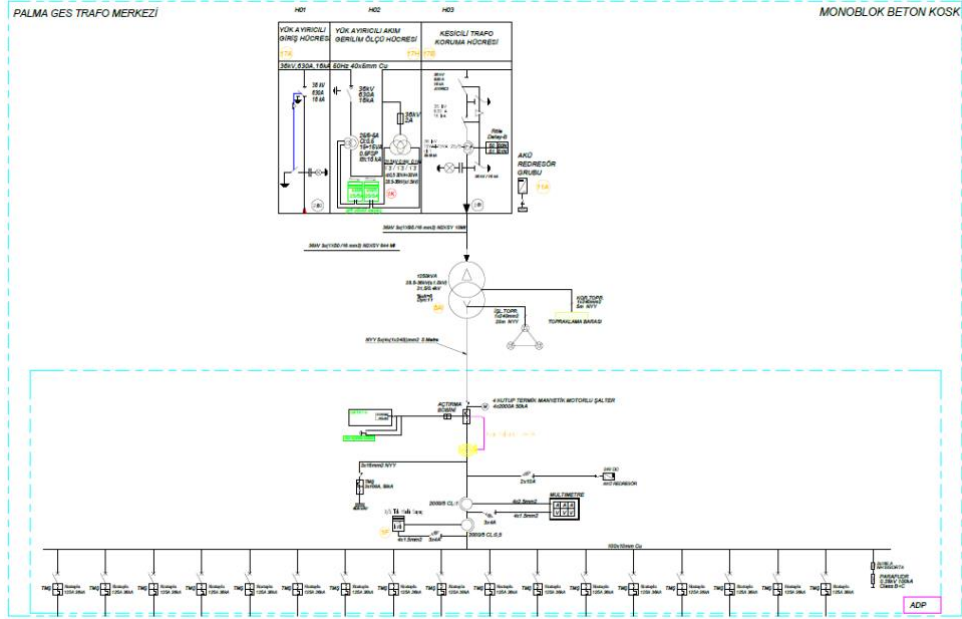
Palma GES, Ağrı ilinin Merkez ilçesine bağlı Çukurçayır Köyünde arazi üzerinde bulunmaktadır. Konum bilgileri Bölüm 3.2’de verilmiştir. 2020 yılında projelendirmesine başlanan tesis yine aynı yıl içerisinde faaliyete geçmiştir. DC kurulu gücü 1.197,9 kWp olan tesis 999 kW AC Kurulu güce sahiptir. Kurulu güç değerlerine göre nominal güç oranı 1,2’dir. Bu değere göre tesisin DC/AC oranı istenilen seviyede olmaktadır. Şekil 8’de genel yerleşim planına bakıldığında santralde kullanılan PV modüller yatay konumda sabitlenmiştir. Oluşturulan her bir dizide 22 adet PV modül mevcut olup birbirine seri olarak bağlanmıştır. Diziler arası mesafe 3,5 metre seçilmiş ve modüller 25° açı ile yerleştirilmiştir. Bu açının verilmesinin sebebi güneş ışınlarının modül yüzeyine 90° açı ile düşmesini sağlamaktır (Dal, 2021). Dizilerin azimut değeri 0° olarak belirlenmiş olup tam güneye bakacak şekilde konumlandırılmıştır.



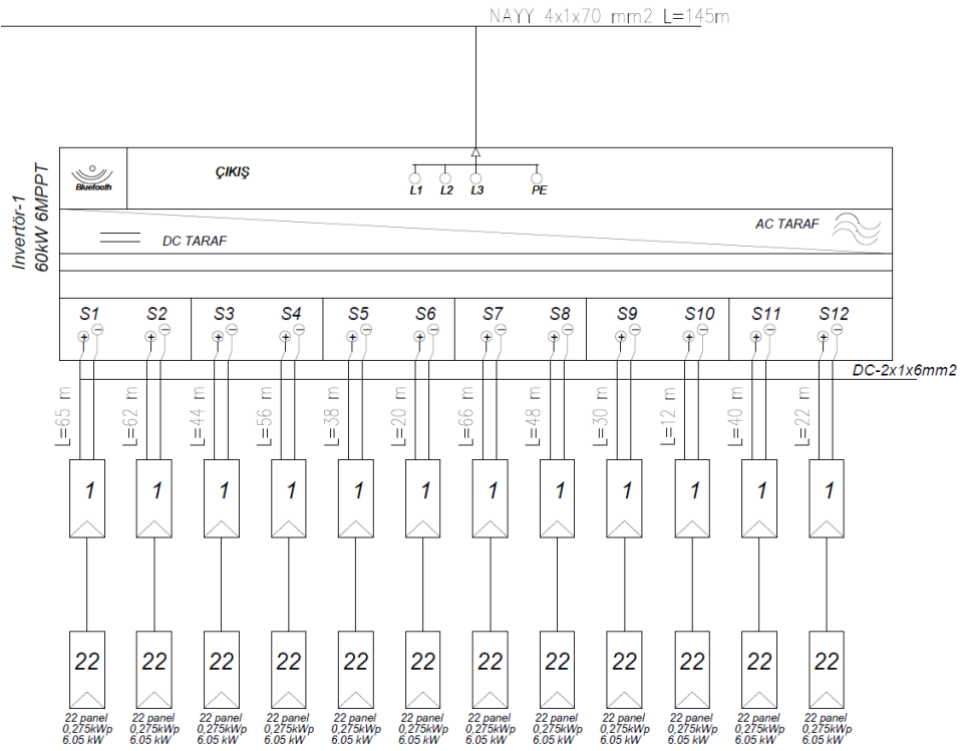
Şekil 8. Genel Yerleşim Planı

Tesiste, özellikleri Bölüm 3.3’te verilen Huawei marka 17 adet 60 kW çıkış gücüne sahip dizi inverteri kullanılmıştır. İnverter 6 adet MPPT’ye ve 12 adet girişe sahiptir. PV modüllerin bir araya gelmesiyle oluşturulan dizilerin, inverter kataloğunda belirtilen giriş değerlerine uygun olacak şekilde bağlantısı sağlanmıştır. Palma GES içerisinde bir adet trafo merkezi bulunmaktadır. Bu trafo merkezi içerisinde; yük ayırıcılı giriş hücresi, yük ayırıcılı gerilim akım ölçü hücresi, kesicili trafo koruma hücresi, ADP (Ana Dağıtım Panosu) ve primer gerilimi 31,5 kV, sekonder gerilimi 0,4 kV olan 1.250 kVA gücünde trafo vardır. Şekil 9a’da trafo merkezi ve Şekil 9b’de örnek inverter-dizi bağlantı

görseli verilmiştir. Bu trafoyla birlikte tesis, Ağrı TM-2 trafo merkezine bağlıdır. Palma GES'in genel teknik bilgileri Tablo 6'da verilmiştir.



Şekil 9(a). Palma GES Trafo Merkezi

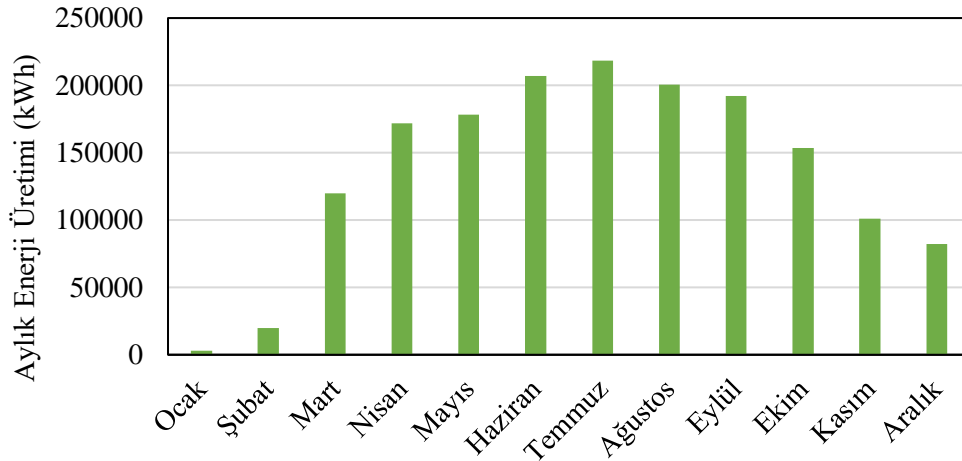


Şekil 10(b). Palma GES Trafo Merkezi

Tablo 6. Palma GES Teknik Bilgiler

Palma GES Teknik Bilgiler	
İl	Ağrı
İlçe	Merkez
Mahalle	Çukurçayır Köyü
Sistem Türü	Optimum Açıda Sabitlenmiş PV Sistem
Uygulama Yeri	Arazi
Panel Tipi	Polikristal Yapı
Panel Marka-Modeli	Plurawatt DC 60
Panel Gücü (Wp)	275
Panel Sayısı	4356
İnverter Marka-Modeli	Huawei SUN200-60KTL-M0
İnverter Gücü (kW)	60
İnverter Sayısı	17
Tesis DC Kurulu Gücü (kWp)	1197,9
Tesis AC Kurulu Gücü (kW)	999

Bu çalışma kapsamında Palma GES' te kullanılan Huawei marka inverterin arayüzünden alınan 2022 yılı aylık enerji üretim verileri kullanılmıştır. Kullanılan bu veriler Şekil 10'da verilmiştir.

**Şekil 11.** Palma GES 2022 Yılı Aylık Enerji Üretimi

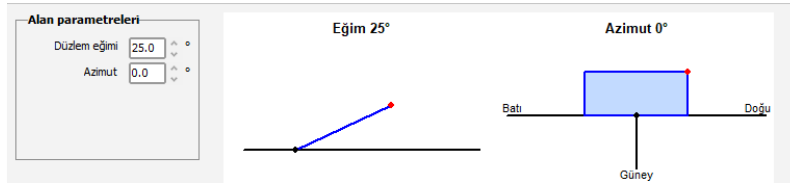
4.2. PVsyst Simülasyonu

PVsyst ile Palma GES'in benzetim çalışmasını yapmak için öncelikle on-grid (şebeke bağlantılı) seçeneği seçilmiştir. Daha sonra santralin bölge konumu seçilerek, hava durumu bilgileri ve ışınım değerleri farklı veri tabanlarından alınmıştır. Meteorolojik veri değerleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Meteorolojik Veri Tabanları Değerleri

Ay	GEPA	Metenorm 8,0	NASA	PVGIS	
				SARAH-1	SARAH-2
Ocak	53,94	77,9	69,4	60,5	66,2
Şubat	75,04	92	87,6	82	94,56
Mart	119,35	152,5	127,1	104,9	100,7
Nisan	152,7	178	145,5	157,9	145,89
Mayıs	198,4	205,3	183,5	203,1	176,56
Haziran	203,1	239,7	216,3	226,5	202,74
Temmuz	210,49	228,5	217,3	224,5	213,34
Ağustos	185,38	217,3	199,6	191,1	210,45
Eylül	151,8	177,1	158,1	145,2	194,24
Ekim	111,29	128	113,1	119,8	157,97
Kasım	64,5	84,9	69,6	56,5	119,13
Aralık	47,12	67,7	56,4	39,4	67,26
Yıllık	1573,11	1764	1643,5	1611,4	1749,04

Panel yönelim giriş ekranında panel eğimi ve azimut değeri santralde bulunan panellerin ve santralin yönelimine göre değerleri girilmiştir. Şekil 11’de panel eğimi ve azimut değeri verilmiştir.

**Şekil 12.** Panel Açısı ve Yönelim Değeri

Sistem tanımla ekranında Palma GES’te kullanılan panel ve inverter seçimi yapılmıştır. Panel olarak Plurawatt-DC-275-P-60 modeli ve inverter olarak Huawei SUN2000-60KTL-M0 modeli seçilmiştir. Tesisin DC kurulu gücüne göre 4356 adet panel ve 17 adet inverter seçimi yapılmıştır. Seri panel sayısı 22 ve dizi sayısı 198 adet olarak tesisteki gibi seçilmiştir. Sistem bileşenlerinin seçildiği ekran Şekil 12’de verilmiştir. Sistem kayıpları PVsyst yazılımının belirlediği değerlere göre alınmıştır. Detaylı kayıp kısmı Bölüm 4’te incelenecektir. Palma GES’te tüketim ve depolama olmadığı için bu bölümlerde seçim yapılmamıştır.

PV modül seçimi

Mevcut Filtre: Tüm PV modüller Gereken tahmini modül sayısı: **4356**

Plurawatt 275 Wp 26V Si-poly Plurawatt-DC-275-P-60 Manufacturer

Optimizer kullan

Gerilim boyutlama : Vmpp (60°C) **27.2 V**
Voc (-10°C) **42.6 V**

İnvertör seçimi

Mevcut Çıkış gerilimi 400 V Tri 50Hz 50 Hz 60 Hz

Huawei Technologies 60 kW 200 - 1000 V TL 50/60Hz SUN2000-60KTL-M0 400Vac 2018 yılından beri

İnvertör sayısı: Çalışma gerilimi: **200-1000 V** İnvertör global gücü: **1020 kWac**

Multi-MPPT kullanımı Maksimum giriş gerilimi: **1100 V** **6 MPPT ile inverter**

Dizi boyutlandırması

Modül ve zincir sayısı

Seri mod. sayısı: 8 ile 23 arasında

Zincir sayısı: 169 ile 198 arasında

Aşırı yük kaybı: **0.0 %**

Nom. güç oranı: **1.17**

Modül sayısı: 4356 **Yüzey: 7180 m²**

İşletme koşulları

Vmpp (60°C) 599 V
Vmpp (20°C) 709 V
Voc (-10°C) 936 V

Yüzey ışınım: **1000 W/m²**

İmpp (STC) 1732 A
Isc (STC) 1877 A
Isc (STC'de) 1877 A

Veri maks STC

Maksimum işletme gücü: **1086 kW**
(1000 W/m² için ve 50°C)

Alan nominal gücü (STC) 1198 kWp

Şekil 13. Sistem Bileşenleri

4.3. PVGIS Simülasyonu

Şebeke bağlantılı güneş enerji santralinin PVGIS ile benzetim çalışmasını yapmak için santralin konum bilgileri seçildi. Meteorolojik veri tabanı SARA-2 seçilerek panel teknolojisi santralde kullanılmış olan panele göre polikristal olarak seçildi. Palma GES'in DC kurulu güç değeri girilerek sistem kaybı %14 olarak belirlendi. Paneller arazi üzerinde sabit konumda bulunmasından dolayı montaj konumu müstakil seçilerek panelin eğim değeri ve santralin azimut değeri girildi. Maliyet analizi yapılmayacağı için bu kısımda değer girilmedi. Palma GES'in simülasyon girdileri Tablo 8'de verilmiştir.

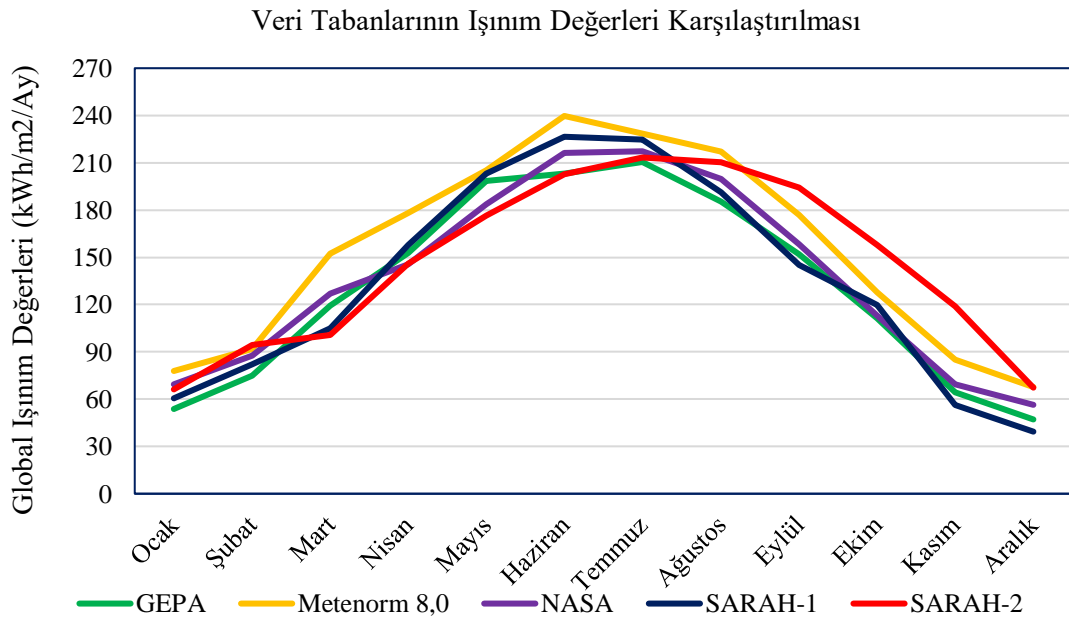
Tablo 8. Simülasyon Girdileri

Simülasyon Girdileri	Değerler
Lokasyon	39.709 Enlem, 43.001 Boylam
Kullanılan veri Tabanı	PVGIS-SARA-2
Eğim Açısı	25°
Azimut Açısı	0°
Kullanılan PV Türü	Polikristal
Kurulu PV (kWp)	1197,9
Sistem Kaybı	% 14

5.Bulgular ve Tartışma

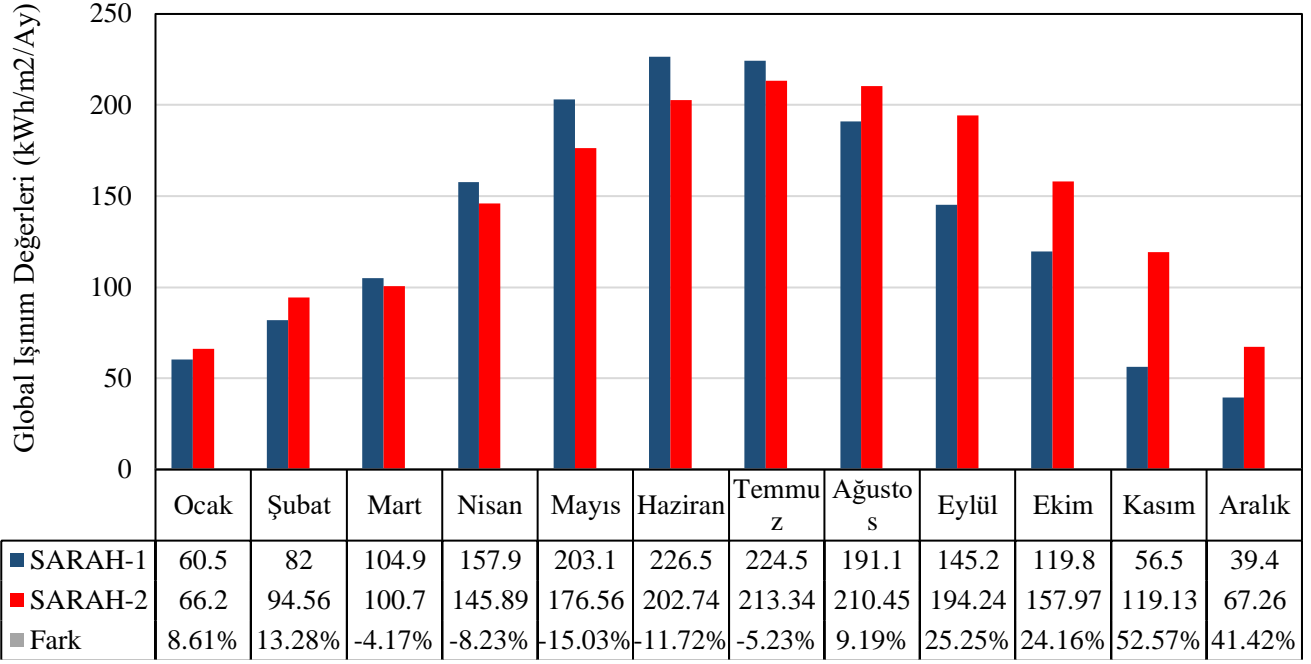
5.1. Meteorolojik Veri Analizi

Simülasyon programlarına bilgileri girilen Palma GES'in benzetim çalışması yapılmıştır. Elde edilen simülasyon sonuçları Şekil 8'de verilen gerçek aylık üretim değerleri ile karşılaştırılmıştır. Simülasyon programlarında kullanılmış olunan meteorolojik veri tabanlarının global ışınım değerleri Şekil 13'te karşılaştırılmıştır.



Şekil 14. Meteorolojik Veri Tabanlarının Karşılaştırılması

Şekil 13'te görüldüğü üzere referans alınan GEPA verilerine en yakın meteorolojik veri tabanı NASA ve SARA H-1 olduğu görülmektedir. PVsyst yazılımı için SARA H-1, PVGIS yazılımı için de SARA H-2 meteorolojik veri tabanı seçilmiştir. Şekil 14'te bu meteorolojik veri tabanlarının karşılaştırılması verilmiştir. SARA H-1 ile SARA H-2 arasında yıllık ışınım değerleri karşılaştırıldığında SARA H-2 verilerinin %7,87 daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 15. SARAH-1 ve SARAH-2 Meteorolojik Veri Tabanı Karşılaştırılması

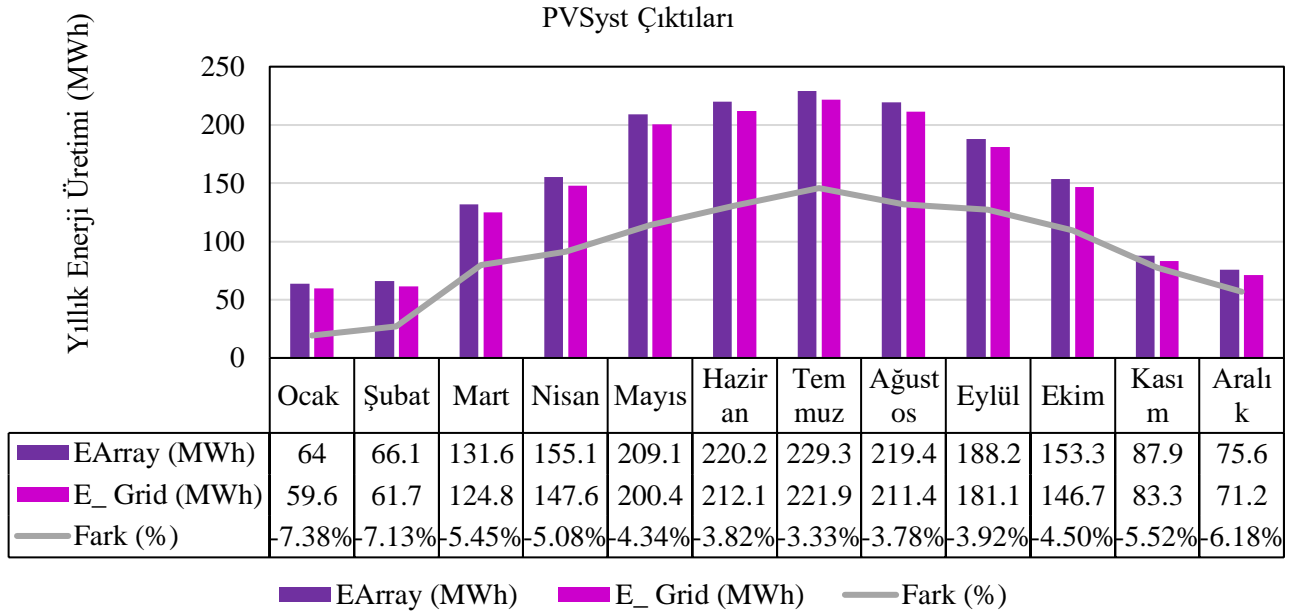
5.2. Simülasyon Analizi

5.2.1. PVsyst Simülasyon Analizi

Palma GES'in Bölüm 4.2'de belirtilen sistem parametrelerine göre PVsyst üzerinde benzetim çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen çevresel ve elektriksel değerler Tablo 9'da verilmiştir. Tablo 9'a bakıldığında dizilerin çıkışındaki tahmini yıllık elektrik üretim değeri 1799,8 MWh'tır. Ortalama simülasyon kayıpları dahil edildiğinde tahmini olarak şebekeye aktarılan yıllık enerji miktarının 1721,7 MWh olduğu görülmektedir. Sistemin yıllık ortalama performans oranı %79,4 olarak hesaplanmıştır. Şekil 15'te dizilerin çıkışındaki enerji miktarı ile şebekeye aktarılan yıllık enerji miktarı fark grafiği verilmiştir.

Tablo 9. PVsyst Simülasyon Sonuçları

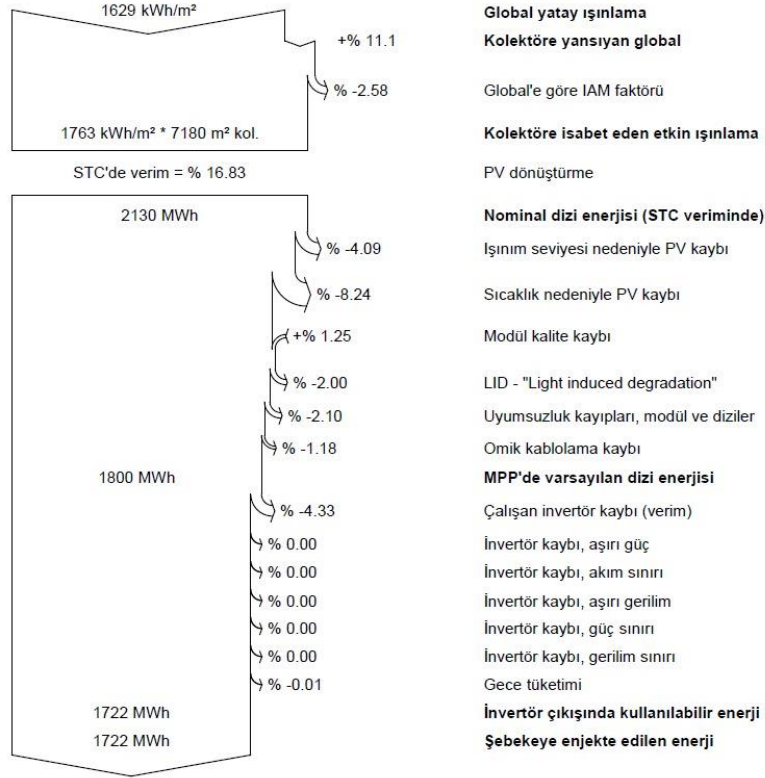
	GlobHor ³ (kWh/m ²)	DiffHor ⁴ (kWh/m ²)	T_Amb ⁵ (°C)	GlobInc ⁶ (kWh/m ²)	GlobEff ⁷ (kWh/m ²)	EArray ⁸ (MWh)	EGrid ⁹ (MWh)	pR ¹⁰ (Oran)
Ocak	44,3	28,89	-4,56	59,5	57,5	64,0	59,6	0,837
Şubat	51,7	37,33	-6,11	61,5	59,4	66,1	61,7	0,837
Mart	108,0	51,55	3,01	126,4	123,0	131,6	124,8	0,824
Nisan	141,1	65,46	7,19	152,0	148,2	155,1	147,6	0,811
Mayıs	207,2	75,23	12,28	209,7	204,4	209,1	200,4	0,798
Haziran	233,6	68,37	19,18	228,7	222,9	220,2	212,1	0,774
Temmuz	244,5	67,25	23,85	243,9	238,1	229,3	221,9	0,759
Ağustos	212,4	62,18	19,56	228,0	222,7	219,4	211,4	0,774
Eylül	162,5	53,90	16,44	192,4	187,8	188,2	181,1	0,786
Ekim	115,0	42,54	12,62	153,5	149,8	153,3	146,7	0,798
Kasım	59,7	29,45	3,34	84,2	81,8	87,9	83,3	0,826
Aralık	49,5	29,77	-5,23	70,0	68,0	75,6	71,2	0,848
Yıl	1629,5	611,92	8,55	1810,1	1763,4	1799,8	1721,7	0,794



Şekil 16. Üretilen Yıllık Enerji Miktarı Fark Grafiği

³ GlobHor: Global Yatay Işınlanma⁴ DiffHor: Yatay Difüz Işınlanma⁵ T_Amb:Çevre Sıcaklığı⁶ GlobInc: Kollektöre Yansıyan Global⁷ GlobEff: IAM ve Gölgeleme İçin Düzeltilmiş Etkin Global⁸ EArray: Dizinin Çıkışındaki etkin enerji⁹ E_Grid: Şebekeye Enjekte Edilen Enerji¹⁰ pR: Performans Oranı

PVsyst benzetim çalışmasında sonucunda elde edilen kayıp diyagramı Şekil 16'da verilmiştir. Bu diyagrama göre standart test koşulları altında panel veriminin %16,83 olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda standart test koşulları altında dizi çıkışındaki tahmini elektrik üretimi 2130 MWh olması beklenmektedir, pratikte bu gücü elde etmek mümkün değildir. Bunun sebebi PV, inverter, kablo ve uyumsuzluk kayıplarıdır. Yıllık tahmini %19,15 değerinde genel santral kaybı hesaplanmıştır.



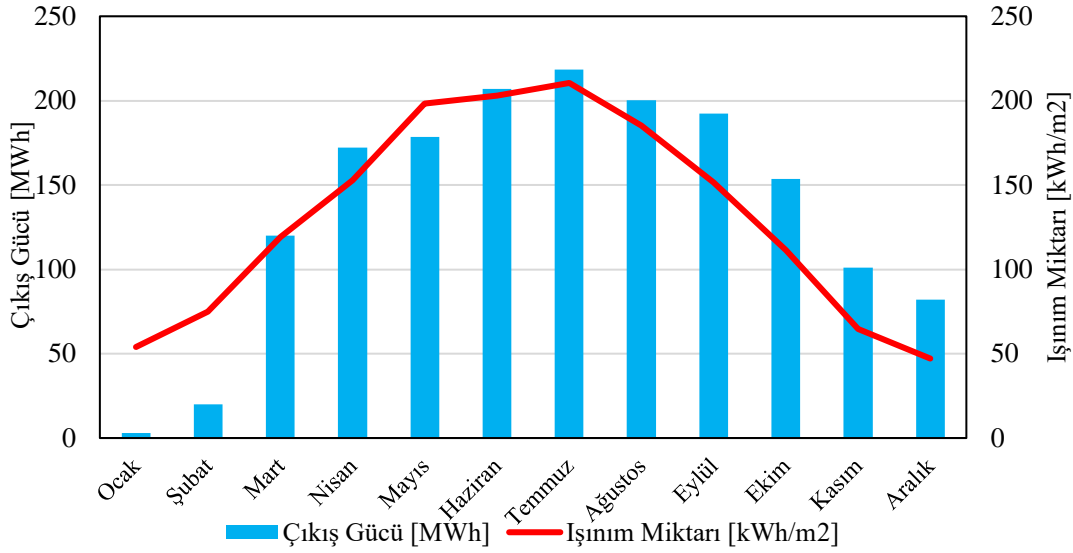
Şekil 17. PVsyst Kayıplar Diyagramı

5.2.2.PVGIS Simülasyon Analizi

PVGIS yazılımına, Bölüm 4.3'te verilen parametreler girilerek Palma GES'in simülasyonu gerçekleştirilmiştir. PVGIS simülasyonu sonucunda ortalama global ışınım miktarına göre aylık enerji üretimi hesaplanıp çıkış değerleri Tablo 9'da verilmiştir. Yıllık enerji üretiminin ışınım değerlerine göre değişimi Şekil 17'de gösterilmiştir. Simülasyon gerçekleştirilirken %14 sistem kaybına ek olarak %2,83 ışınım geliş açısı, %0,36 spektral etkiler, %8,11 sıcaklık ve düşük ışınımına bağlı kayıplarda sonuç raporunda yer almaktadır. Sistemin tahmini toplam genel kaybı %25,3 olarak sonuç raporunda hesaplanmıştır.

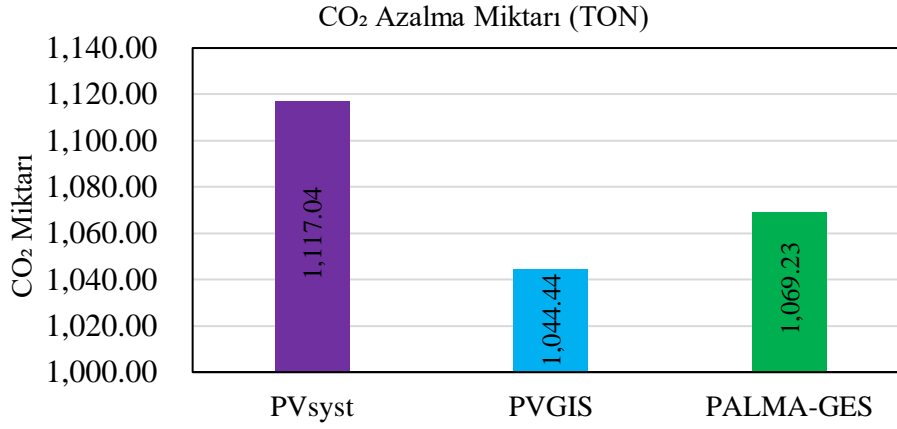
Tablo 8. PVGIS Simülasyon Sonuçları

Aylar	Işınım Miktarı (kWh/m ²)	Çıkış Gücü (MWh)
Ocak	61,17	62,61
Şubat	90,61	92,15
Mart	100,09	98,22
Nisan	147,14	137,54
Mayıs	183,74	167,57
Haziran	213,89	187,52
Temmuz	222,62	193,34
Ağustos	215,8	189,88
Eylül	191,56	172,49
Ekim	150,77	141,36
Kasım	108,69	107,60
Aralık	61,36	61,80
Yıllık	1747,44	1612,09

**Şekil 18.** PVGIS Üretim Sonuçları

5.2.3. Çevresel Analiz

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji Verimliliği ve Çevre Dairesi Başkanlığı tarafından yayınlanan bildiriye göre güneş veya rüzgârdan üretilen her 1 MWh'lik elektrik için 0,6488 ton CO₂ emisyonu katsayısı kullanılması gerekmektedir (URL-6). Yazılım programları ve Palma GES 2022 yılı üretimlerine bağlı olarak karbon emisyon miktarı Şekil 18'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi engellenen karbon emisyonu miktarı en fazla PVsyst yazılımı programında, en az engellenen emisyon değeri ise PVGIS yazılım programında hesaplanmıştır.



Şekil 19. Simülasyon Programları ve Gerçek Üretim Karbon Emisyon Değerleri

6. Sonuçlar ve Öneriler

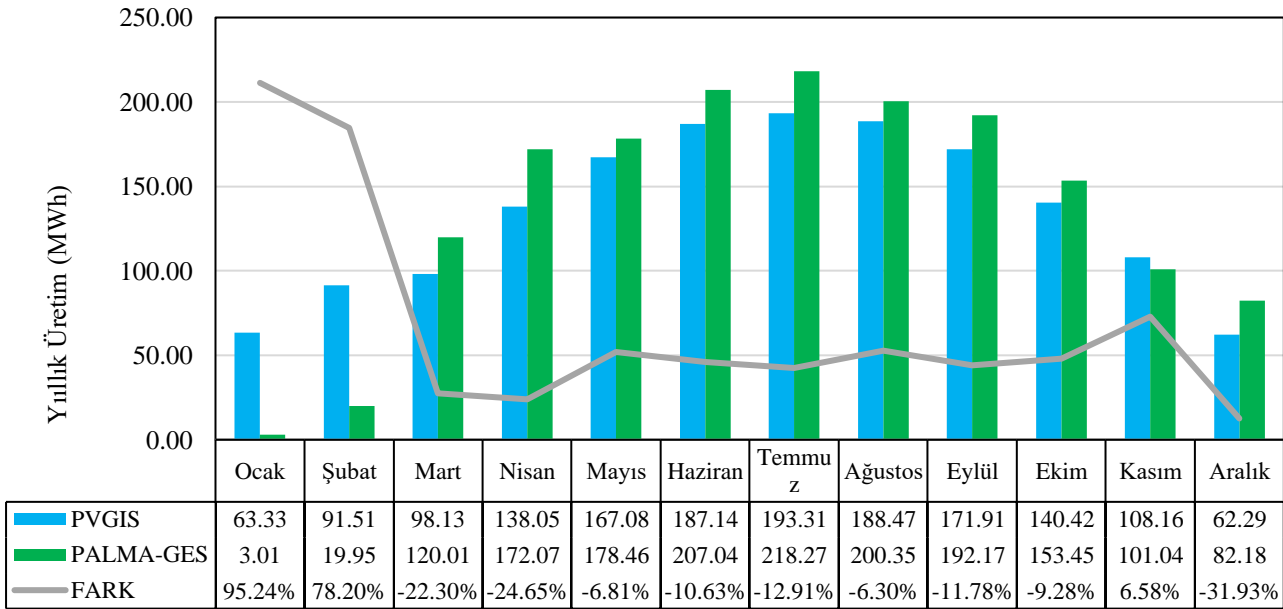
Bir bölgeye kurulacak güneş enerji sistemlerinin performans tahminini ve analizini yapabilmek için çeşitli simülasyon programları kullanılmaktadır. Simülasyon programları güneş enerji sistemlerinin performansının optimize edilmesi, enerji verimliliğinin artırılması ve yapılacak yatırımların daha iyi değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu çalışma kapsamında Ağrı ilinde bulunan 999 kW AC kurulu gücündeki Palma GES'in 2022 yılı gerçek üretim sonuçları PVsyst ve PVGIS yazılımları kullanılarak simüle edilmiştir. İki farklı simülasyon programına santralin parametreleri girilerek benzetim çalışması yapılmıştır. Tasarımı yapılan santralin simülasyondaki üretim sonuçları ve gerçek üretim verileri Tablo 9'da verilmektedir.

Tablo 9. Simülasyon ve Gerçek Üretim Sonuçları

Ay	PVsyst	PVGIS	PALMA-GES
Ocak	59,6	63,33	3,01 MWh
Şubat	61,7	91,51	19,95 MWh
Mart	124,8	98,13	120,01 MWh
Nisan	147,6	138,05	172,07 MWh
Mayıs	200,4	167,08	178,46 MWh
Haziran	212,1	187,14	207,04 MWh
Temmuz	221,9	193,31	218,27 MWh
Ağustos	211,4	188,47	200,35 MWh
Eylül	181,1	171,91	192,17 MWh
Ekim	146,7	140,42	153,45 MWh
Kasım	83,3	108,16	101,04 MWh
Aralık	71,2	62,29	82,18 MWh
Yıllık	1721,7	1609,80	1648,01 MWh

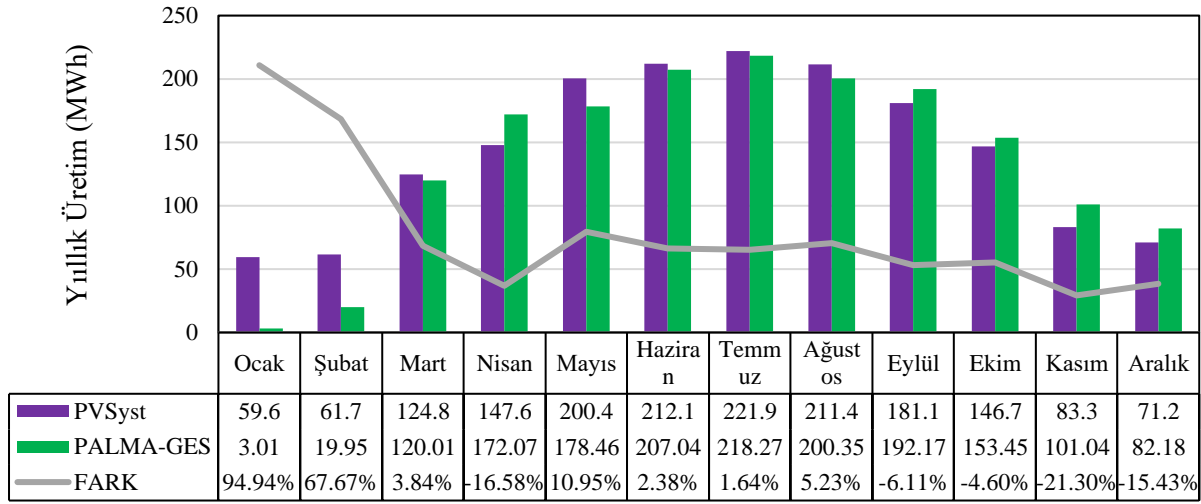
PVGIS ve enerji santralinin gerçek yıllık üretim değerlerinin karşılaştırılması Şekil 19'da gösterilmektedir. PVGIS'te yapılan benzetim çalışması sonucunda elde edilen üretim verileri

özellikle ilk aylara göre gerçek üretim değerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebi 2022 yılında Ağrı ilinde yoğun kar yağışı olması sebebiyle panel yüzeylerinde temizlik yapılamamasıdır. Bu yüzden kış aylarındaki elektrik üretim değerleri Şekil 19’da görüldüğü üzere Ocak ve Şubat aylarında sırasıyla %95,24’lük ve %78,20’lik bir elektrik üretim farkı meydana gelmiştir. Yaz aylarındaki elektrik üretim değerleri karşılaştırıldığında simülasyon sonuçlarının gerçek üretim sonuçlarına daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. Gerçek yıllık elektrik üretim değerleri PVGIS elektrik üretim değerleriyle karşılaştırıldığında %2,3’lük bir fark olduğu görülmektedir. Bunun sebebi PVGIS’in SARA-2 veri tabanını kullanarak üretim hesaplamalarını yapmasından ve gerçekte kurulu olan enerji santralinin tüm bilgilerinin benzetim çalışmasında kullanılamamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 20. PVGIS ve Gerçek Üretim Karşılaştırması

PVsyst ile yapılan benzetim çalışmasında Palma GES’in yıllık elektrik üretim değerlerinin karşılaştırılması Şekil 20’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde bahar aylarından itibaren benzetim çalışması ile gerçek elektrik üretim değerleri arasındaki farkın azaldığı görülmektedir.



Şekil 21. PVsyst ve Gerçek Üretim Karşılaştırması

Bölüm 5.1’de SARA-1 veri tabanını kullanan PVsyst programında elde edilen meteorolojik verilerin, GEPA verilerine yakın olduğu belirtilmişti. Buna bağlı olarak benzetim çalışması ile gerçek elektrik üretim değerleri arasında %4,3 fark görülmektedir. Benzetim çalışması sonuçlarının daha fazla olmasının sebebi PVsyst içerisinde kullanılan parametrelerin (hava durumu, elektriksel kayıplar, bakım-onarım, çevresel etkiler vb.) ortalama değerleriyle analiz yapılmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak PVsyst yazılımının PVGIS yazılımına göre gerçek santral verilerine daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışmaya katkılarından dolayı GESEL MÜHENDİSLİK ELEKTRİK ENERJİ İTH. İHR. SAN. VE TİC. LTD. ŞTİ. ye teşekkürlerimizi sunuyoruz.

Yazarların Katkısı

Bu çalışmada tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayım etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Adak, S., Cangı, H., & Yılmaz, A. S. (2019). Mathematical Modeling and Simulation of the Photovoltaic System's Output Power depends on Temperature and Irradiance. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 316-327. <https://doi.org/10.29137/umagd.456988>
- Akcan ve ark., (2020). "PVsyst Yazılımı ile 30 kW Şebekeye Bağlı Fotovoltaik Sistemin Modellenmesi ve Simülasyonu" *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Sayı 18, S. 248-261.
- Alkan, S. (2019). Çatı Üzeri Doğu-Batı Yönelimli Optimizerli Güneş Enerji Santralının Pilot Uygulaması ve Güney Yönelimli Güneş Enerji Santraline Göre Üretim Değerlendirmesi Ve Ekonomik Analizi. İstanbul Arel Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Elektrik-Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Atlım, F., Esen, B., Demirtaş, M., (2019). Balıkesir İlinde Farklı İki GES Tesisinin Panel Yerleşimi Açısından Verimliliklerinin Karşılaştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 679-696.
- Aydin, F. (2015). Enerji Tüketimi ve Ekonomik Büyüme. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 35, Article 35.
- Bamisile, O., Wang, X., Adun, H., Joseph Ejayi, C., Obiora, S., Huang, Q., & Hu, W. (2022). A 2030 and 2050 feasible/sustainable decarbonization perusal for China's Sichuan Province: A deep carbon neutrality analysis and EnergyPLAN. *Energy Conversion and Management*, 261, 115605. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115605>
- Biberci, M. A. (2023). Techno-economic analysis of a solar-powered agricultural irrigation system using PV*Sol software: A case study in Konya. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, 7(1), 156-162. <https://doi.org/10.31015/jaefs.2023.1.19>
- Bilhan, A., & Emikönel, S. (2021). Nevşehir İli Güneş Enerji Potansiyelinin Analizi ve Kurulu Güneş Enerji Santralleri. *European Journal of Science and Technology*. <https://doi.org/10.31590/ejosat.900024>
- Ceylan, O., & Taşdelen, K. (2018). Investigation of TheAccuracy of Photovoltaic Programs Simulation Resultsfor Isparta City. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 18(3), 895-903. <https://doi.org/10.5578/fmbd.67547>
- Çınaroğlu, M.S. ve Nalbantoğlu, M. (2021). "Şebekeye Bağlı Üç Adet Fotovoltaik Enerji Santralının PVsyst Programı ile Analizi; Kilis Örneği", *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 8, No: 2, 2021 (675-687).
- Çolak, Ş. Ç. (2010). Fotovoltaik paneller yardımı ile güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretiminin maliyet analizi ve gelecekteki projeksiyonu. <http://dSPACE.yildiz.edu.tr/xmlui/handle/1/10563>
- Dal, A. R. (2021). Güneş Enerji Panellerindeki Optimum Eğim Açısının Verime Etkisinin İncelenmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 241-250. <https://doi.org/10.35193/bseufbd.878795>
- Etcı A., Bilhan A. K., (2021), PVsyst ile Konya İlinde Sabit ve Çift Eksenli Güneş Takip Sisteminin Modellenmesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (32), 142-147.
- Global Electricity Review. (2022). EMBER. <https://ember-climate.org/insights/research/global-electricity-review-2022/>
- Gyam, M. (2022). Güneş Enerjisi Santrallerinin Türkiye ve Avrupa'daki Geri Ödeme Sürelerinin Karşılaştırması [Thesis]. <http://acikerisim.karabuk.edu.tr:8080/xmlui/handle/123456789/2400>
- Haydaroğlu, C., & Gümüş, B. (t.y.). (2017) Dicle Üniversitesi güneş enerjisi santralının PVsyst ile simülasyonu ve performans parametrelerinin değerlendirilmesi.
- Hakyemez, C., (2022). Aylık Enerji Bülteni, TSKB Ekonomik Araştırmalar,7,1-7. Erişim Adresi: <https://www.tskb.com.tr/uploads/file/enerji-bulteni-mayis-2022.pdf>
- Haydaroğlu, C., & Gümüş, B. (2017). Examination of Web-Based PVGIS and SUNNY Design Web Photovoltaic System Simulation Programs and Assessment of Reliability of the Results.
- IEA (International Energy Agency) (2022), Sustainable Recovery, Renewables 2022 Analysis and forecast to 2027 Special Report Erişim Tarihi: 20 Nisan 2023 Erişim Adresi: <https://www.iea.org/reports/renewables-2022>
- IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K.

- Pachauri and L.A. Meyer (eds.]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp
Shahzad, U. (2015). The Need For Renewable Energy Sources. ITEE Journal, 16.
- IRENA and CPI (2023), Global landscape of renewable energy finance, 2023, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- İzgi, E.ve Özcan, Ö. (2020). “Şebekeye Bağlı Fotovoltaik Çatı Sisteminin Karşılaştırmalı Performans Analizi”, KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 23(3).
- Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., & Kim, K.-H. (2018). Solar energy: Potential and future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, 894-900.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094>
- Kerem, A., Atik, M., & Bayram, A. (2020). Fotovoltaik (PV) Panel Sisteminde Yüzey Soğutma İşleminin Elektrik Üretimine Etkisinin Deneysel İncelenmesi. International Journal of Engineering Research and Development, 12(2), Article 2. <https://doi.org/10.29137/umagd.659347>
- Kılıç, F. Ç. (t.y.). (2015). Güneş Enerjisi, Türkiye’deki Son Durumu ve Üretim Teknolojileri.
- Kınalı, M.Y., (2019). Güneş Enerjisi Simülasyon Programlarının Gerçek Verilerle Doğruluk Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konya.
- Kumar, R., Rajoria, C. S., Sharma, A., & Suhag, S. (2021). Design and simulation of standalone solar PV system using PVsyst Software: A case study. Materials Today: Proceedings, 46, 5322-5328.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.785>
- Mehadi, A. A., Chowdhury, M. A., Nishat, M. M., Faisal, F., & Islam, M. M. (2021). Design, simulation and analysis of monofacial solar pv panel based energy system for university residence: A case study. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1045(1), 012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1045/1/012011>
- Öktem, A. U. (2014). Küresel Bir Risk: İklim Değişikliği. Akademik İncelemeler Dergisi, 3(1), Article 1
- Özden, T., Karaveli, A., & Akinoğlu, B. (2020). Fotovoltaik Sistemlerde Performans Hesaplama Modellerinin Ankara (Orta Anadolu) için Karşılaştırılması. European Journal of Science and Technology, 54-60.
<https://doi.org/10.31590/ejosat.653272>
- Salmi, M. (2022). "Desing and simulation of an autonomous 12.6 kW solar plant in the Algeria’s M’sila region using PVsyst software." Optik 262.169294.
- Shahzad, U. (2015). The Need For Renewable Energy Sources. ITEE Journal, 16
- Shiva K. B., & Sudhakar, K. (2015). Performance evaluation of 10 MW grid connected solar photovoltaic power plant in India. Energy Reports, 1, 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2015.10.001>
- Şahin, Z. R., Dinçer, F., & Yilmaz, A. S. (2022). 4 Kişilik Bir Ailenin Elektrik Enerjisi İhtiyacı İçin Şebeke Bağlantılı Güneş Enerjisi Santrali Tasarımı ve Simülasyonu. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 25(Özel Sayı), Article Özel Sayı.
<https://doi.org/10.17780/ksujes.1163049>
- TEİAŞ Aralık Kurulu Güç Raporları (2022). Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Web Site: <https://www.teias.gov.tr/kurulu-guc-raporlari>, (Erişim Tarihi: 10 Haziran 2023)
- Sarı, V., Özyiğit, F. Y. (2020): “Sivas ilinin farklı ilçelerinde şebeke bağlantılı güneş enerji santrallerinin tasarımı ve analizi." Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi 20:425-437.
- Yalılı, Mehmet. "Lisanslı Fotovoltaik Güneş Enerji Santrali Yatırımının Finansal Analizi: Van İli Örneği." Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 10.3: 1055-1074.
- URL-1: <https://ornatesolar.com/> (Erişim Tarihi: 20 Haziran 2023)
- URL-2: <https://www.pvsyst.com/> (Erişim Tarihi:25 Haziran 2023)
- URL-3: https://joint-research-centre.ec.europa.eu/photovoltaic-geographical-information-system-pvgis_en (Erişim Tarihi: 26 Haziran 2023)
- URL-4: <https://www.tkgm.gov.tr/> (Erişim Tarihi: 27 Haziran 2023)
- URL-5:<https://tureco.com.tr/blog/gunes-paneli-invertoru-nedir> (Erişim Tarihi: 27 Haziran 2023)
- URL-6: <https://enerji.gov.tr/evced-cevre-ve-iklim-turkiye-ulusal-elektrik-sebekesi-emisyon-faktoru> (Erişim Tarihi: 12 Haziran 2023)

Parçikan Bitümlü Şeylinin Termal Analiz Kinetiği ve Reaksiyon Mekanizması

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ^{1*}, Yeliz TOPTAŞ²

Öz

Bu çalışma, termogravimetrik analiz kullanılarak Arguvan-Parçikan bitümlü şeylindeki organik maddenin yanma kinetiğini araştırmayı amaçlamıştır. Bu amaçla bitümlü şeyle ait kinetik parametreler Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier, Horowitz-Metzger olmak üzere 4 farklı kinetik model kullanılarak TGA verilerinden belirlenmiştir. Farklı modeller kullanılarak elde edilen bu kinetik parametreler birbirleriyle karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek aktivasyon enerjisi değerleri 277,27 - 1984,53 kJ/mol olarak Arrhenius modeli ile hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bitümlü şeyl, Termal analiz, Kinetik, Aktivasyon enerjisi.

Thermal Analysis Kinetics and Reaction Mechanism of Parçikan Bituminous Shale

Abstract

This study aimed to investigate the combustion kinetics of organic material in the thermogravimetric analysis Arguvan-Parçikan bituminous shale. Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier, Horowitz-Metzger are 4 different kinetic models from TGA data. These kinetic parameters obtained using different models are presented in comparison with each other. The highest activation values were calculated with the Arrhenius model as 277.27 - 1984.53 kJ/mol.

Keywords: Bituminous shale, Thermal analysis, Kinetic, Activation energy

¹Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Hekimhan MYO, Maden Teknolojisi Bölümü, Malatya, Türkiye, aydan.aksogan@ozal.edu.tr

²İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye, yelizzakbulut@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0002-3309-9719>

²<https://orcid.org/0000-0002-0703-7055>

1. Giriş

Petrol kaynaklarının tükenmesi ve artan petrol fiyatları alternatif enerji kaynakları arayışını teşvik etmektedir. Yenilenebilir enerjinin tam kapasite ile kullanımından önce kat edilmesi gereken uzun bir yol vardır. Günümüz enerji gereksinimleri uzun yıllardır esas olarak petrol ve fosil yakıtlara bağlı olacak şekilde uyarlanmıştır. Bu nedenle, yakın geleceğin enerji ihtiyaçları için, ikame yakıt kaynakları geliştirmek esastır (Yılmaz ve Öztürkmen, 2018).

Bitümlü şeyl, kerojen bakımından zengin, ince taneli tortul bir kayadır ve dünyadaki tüm fosil yakıtlar arasında en büyük ikinci rezerve sahiptir (Aslan ve Saruşık, 2018; Wang ve ark., 2012). Bir tür fosil yakıt olarak kömüre benzeyen bitümlü şeyl, kömürden daha yüksek bir mineral içeriğine sahiptir. Bitümlü şeyldeki minerallerin organik maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarını etkileyeceği düşünülmektedir (Kumar ve ark., 2013). Plankton ve diğer organizmaların kalıntılarının çürümesi ve kömürleşmesiyle oluşan, bitümlü şeyl yaygın olarak yüksek oranda mineralize olmuş sedimanter bir kayaç olarak tanımlanır (Taheri-Shakib ve Kantzas, 2021). Yağ verimi ile ilişkili organik kısmın içeriği (yaklaşık %10-50) temelde makromoleküler karbon iskeleti olan kerojen olmak üzere, naftalin, antrasen ve henantrenden oluşan aromatik çekirdektir. Ayrıca az miktarda bitüm adı verilen çözünbilir organik madde içerir. Mineral içeriği temelde kaolinit, pirit, montmorillonit ve diğer alüminosilikatlardan oluşur (Bhargava ve ark., 2005; Dai ve ark., 2019; Jiang ve ark., 2007; Kang ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2021).

Kerojen; büyük moleküllü oksijen ve karbon atomları ile moleküle giren nitrojen, sülfür ve hidrojen moleküllerinden oluşan karmaşık bir maddedir. Şeyl yaklaşık 623 K' e ısıtıldığında, kerojen ayrışmaya ve kısmen buharlaşmaya başlar, bu da oda sıcaklığında gaz, yağ ve artık karbondan oluşan nihai ürünlere yol açar (Torrente ve Galan, 2001).

Genel olarak, bitümlü şeyller esas olarak piroliz veya yanma yoluyla faydalı enerji formlarına dönüştürülebilir. Gelecek vaat eden dönüşüm yollarından biri olan yanma, bitümlü şeyl dönüşümünde hayati bir rol oynamaktadır ve dünyadaki bitümlü şeyl üretiminin yaklaşık %69 'u elektrik ve ısı üretmek için kullanılmaktadır. Buna göre, bitümlü şeylin yanma kinetiğinin temel bir çalışması, yanma davranışını tahmin etmenin yanı sıra mühendislik uygulamaları için de verimli yanma teknolojisi tasarlamaya yardımcı olabilir (Kök ve Iscan, 2007; Sun ve ark., 2015).

Termogravimetrik analiz (TGA) bitümlü şeylin termal bozunma ve kinetik parametreler üzerindeki etkisini araştırmak için uzun zamandır kullanılan bir yöntemdir (Bhargava ve ark., 2005). Termogravimetri, sıcaklık geçmişine maruz kalan bir malzemenin ağırlık değişimini doğru bir şekilde ölçmek için kullanılan analitik bir cihazdır. Ağırlık kaybı bilgileri, ayrışma sürecinin kinetik modellerini oluşturmak için kullanılabilir. Yöntem, karmaşık modellerin geliştirilmesinde etkili ve çok etkilidir (Korkmaz ve Akbulut, 2023; Tiwari ve Deo, 2012). TG analizi, hem izotermal hem de

izotermal olmayan teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. İzotermal tekniğin izotermal olmayan tekniğe göre üstün yönleri vardır. İlk olarak, sabit bir ısıtma oranının korunması, özellikle ekzotermik reaksiyonlar söz konusu olduğunda, bir deney sırasında sabit bir sıcaklık ortamının korunmasına kıyasla daha az tercih edilir. İkincisi, bilinen bir sabit ısıtma hızı nedeniyle deney süresi önemli ölçüde azalır (Kök ve Iscan, 2007; Sun ve ark., 2015; Syed ve ark., 2011; Tiwari ve Deo, 2012).

Türkiye’de organik kayaçlar içinde önemli bir yeri olan bitümlü şeylin etütleri MTA Enstitüsü tarafından sürdürülmektedir. Bu amaçla; Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Hatıldağ (Bolu), Himmetoğlu (Bolu), Mengen (Bolu), Ulukışla (Niğde), Bahçecik (Kocaeli), Burhaniye (Balıkesir), Beydili (Ankara), Dodurga (Çorum), Çeltek (Amasya), sahalarında etütler; Boyalı (Kastamonu), Demirci (Manisa), Ilıslık (Çankırı), Aspiras (Kastamonu) sahalarında prospeksiyon çalışmaları yapılmış bu çalışmalar sonucunda ülkemizde 1,6 milyar ton bitümlü şeyl rezervi belirlenmiştir (M.T.A. Genel Müdürlüğü, 2020).

Termal analiz teknikleri, fosil (bitümlü şeyl gibi) ve tarımsal atıkların yanma davranışlarının araştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Jia, 2021; Sait ve ark., 2012; Sanchez ve ark., 2009; Yorulmaz ve Atımtay, 2009). Fosil ve tarımsal atıklar gibi yenilebilir kaynaklar, enerji üretimi için önemli bir potansiyele sahiptir (Herzog ve ark., 2001; Panwar ve ark., 2011). Bu kaynakların verimli bir şekilde kullanılması için, yanma davranışlarının iyi bir şekilde anlaşılması gerekir. Yanma kinetiği, yanma sürecinin hızını ve zamanlamasını etkileyen faktörleri inceleyen bir bilim dalıdır (Laouge ve Merdun, 2020). Bitümlü şeyller, organik madde bakımından zengin, jeolojik olarak genç, tortul kayalardır. Türkiye’de önemli rezervlere sahip olan bitümlü şeyl, enerji üretimi için potansiyel bir kaynaktır. Bitümlü şeyllerin yanma kinetiğinin anlaşılması, bu kaynakların enerji üretimi için daha verimli bir şekilde kullanılabilmesini sağlayacaktır.

Arguvan-Parçikan bitümlü şeylindeki organik maddenin yanma kinetiği termal analiz yöntemleri (DTA ve TGA) kullanılarak, ilk defa bu çalışma ile araştırılmıştır. Bu nedenle, literatüre önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Dört farklı kinetik model kullanılarak hesaplanan kinetik parametrelerin karşılaştırılması, bitümlü şeyllerin yanma kinetiğinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. TG/DTG verileri kullanılarak Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier ve Horowitz-Metzger kinetik modelleriyle hesaplanan görünür aktivasyon enerjileri, karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bitümlü şeyl örneği Malatya’nın Arguvan ilçesindeki Parçikan köyünden alınmıştır. Tüvenan bitümlü şeyl örneği herhangi bir ön işleme tabii tutulmadan sadece havada kurutulmuş ve analize

gönderilmiştir. Şeyl örneğinin havada kuru bazda kısa analiz ve elementel analizleri Tablo 1’de verilmiştir. Element analizi CHNS-932 (LECO) cihazıyla yapılmıştır.

Tablo 1. Bitümlü şeylin analiz sonuçları.

Kısa Analiz		Elementel Analiz	
Nem (%)	12,53	C (%)	35,14
Kül (%)	41,44	H (%)	4,83
Uçucu madde (%)	31,11	N (%)	1,98
Sabit C* (%)	14,92	S (%)	2,35
Kalorifik değer	958,34 kcal/kg	O* (%)	55,70

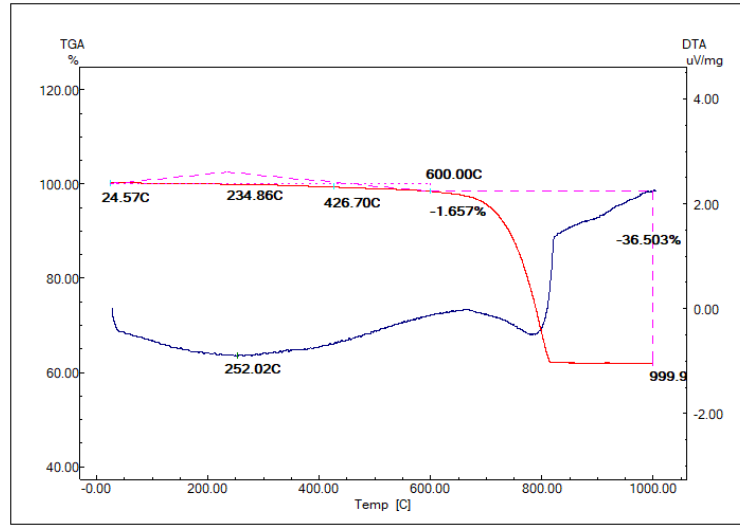
Tablo 1’e göre bitümlü şeyl örneğinin yüksek miktarda kül içerdiği ve kalografik değerinin ise düşük olduğu görülmektedir. Bu hali ile yakılması enerji verimliliği açısından uygun değildir.

Fosil yakıtların termal analizinde Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Termomekanik Analiz (TMA) gibi farklı teknikler kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde yanma kinetiğini aydınlatan modellerin çoğu TGA ve DTA verileri kullanılarak geliştirilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada bitümlü şeylin yanma kinetiği araştırıldığı için TGA ve DTA yöntemleri tercih edilmiştir. Termal analiz deneylerinde yaklaşık 10 mg temsili şeyl numunesi kullanılmıştır. Deneyler atmosferik basınçta, 25 - 900°C sıcaklık aralığında, 50 ml/dk hava akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Shimadzu marka TA 50 model ve DTA 50 model termal analiz cihazları kullanılmıştır. Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier, Horowitz-Metzger izotermal olmayan kinetik modellerinin matematiksel denklemleri kullanılarak bitümlü şeylin yanma reaksiyonları ve kinetik analizi araştırılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Termal Analiz

Bitümlü şeylin hava ortamında gerçekleştirilen termogravimetrik analizleri Şekil 1’de verilmiştir. Şekil 1’deki DTA eğrisinde 2 bölge görülmektedir. Termogram eğrisinde, yaklaşık 250°C ile 600°C aralığında, bünye nemi ve uçucu madde çıkışına bağlı olan 1. Bölgede ağırlık kaybının yaklaşık %1,66 olduğu görülmektedir (Gülsaç, 2021). 600°C ile 800°C aralığında sabit C’un yanması sonucu oluşan 2. Bölgede ise ağırlık kaybı yaklaşık olarak %36,5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Parçikan bitümlü şeyl DTA-TGA grafiği

3.2 Kinetik Analiz

3.2.1 Arrhenius kinetik modeli

Arrhenius eşitliği reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını gösteren bir formüldür; kimyasal reaksiyon hızının belirlenmesinde ve aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında çok büyük ve önemli bir uygulamaya sahiptir. Arrhenius kinetik modelinde $\ln k$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin bir doğru olduğu bulunmuştur. Bu durum, doğrunun eğimi ve başlangıç ordinatı olarak, iki parametre ile tanımlanır (Aksogan Korkmaz ve Ozbas, 2017). Arrhenius eşitliği (Laidler, 1984);

$$\frac{dW}{dt} = kW^n \quad (3.1)$$

$$k = Ar \exp \frac{-E}{RT} \quad (3.2)$$

$$\frac{dW}{dt} = Ar \frac{-Ea}{RT} f(\alpha) \quad (3.3)$$

$$\frac{dW}{dt} = Ar \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) W^n \quad (3.4)$$

Birinci derece reaksiyon kinetiği $n=1$ kabul edildiğinde, eşitlik (3.4) düzenlenerek;

$$\left[\left(\frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = Ar \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (3.5)$$

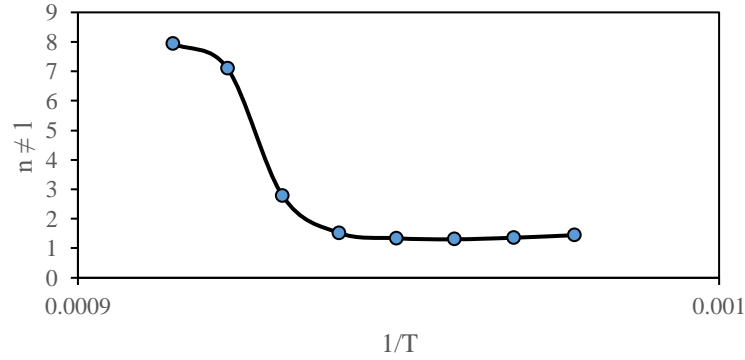
elde edilir. Eşitlik (3.5)'in logaritması alındığında;

$$\log \left[\left(\frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = \log Ar - \frac{E}{2.303RT} \quad (3.6)$$

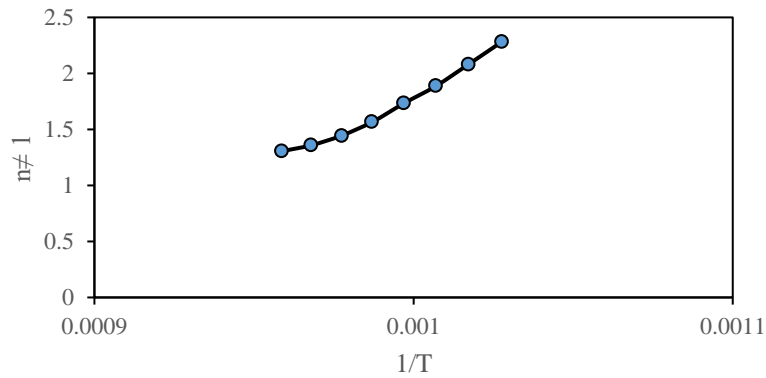
elde edilir.

Bu denklemde: dw/dt = Ağırlık kayıp oranı, Ar = Arrhenius sabiti, k = Spesifik hız sabiti, W = Ağırlık, n = Reaksiyon derecesi, E = Görünür aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T = Mutlak sıcaklık (K), R = Gaz sabiti olarak tanımlanmıştır.

Arrhenius, numunenin toplam ağırlık kaybı hızını; hız sabiti, örneğin kalan kütlesi (W) ve sıcaklığa (T) bağlı olarak değerlendirir. $\log \left(\frac{dw}{dt} \right) \frac{1}{W}$ 'ye karşılık $\frac{1}{T}$ 'ye göre çizilen grafiğin doğrusal kısmının eğimi $\frac{-E}{2.303E}$ 'ye eşittir. Aktivasyon enerjisi (E) buradan hesaplanır. $\frac{1}{T} = 0$ 'da doğrunun kesim noktasından frekans faktörü olan Ar parametresi hesaplanır (Crapse ve ark., 2021). Arrhenius modeline göre hesaplanmış olan (Şekil 3 ve Şekil 4) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri (R^2), Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Arrhenius Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.



Şekil 2. Arrhenius Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

3.2.2 Coats-Redfern kinetik modeli

Coats-Redfern modelinde ise farklı reaksiyon katsayıları kullanılmaktadır. Kinetik modelle ilgili denklemler aşağıda verilmiştir.

$n \neq 1$ için Coats-Redfern eşitliği (Coats ve Redfern, 1964);

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] = \ln \left[\frac{ArR}{\beta E} \right] \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \left[\frac{E}{RT} \right] \quad (3.7)$$

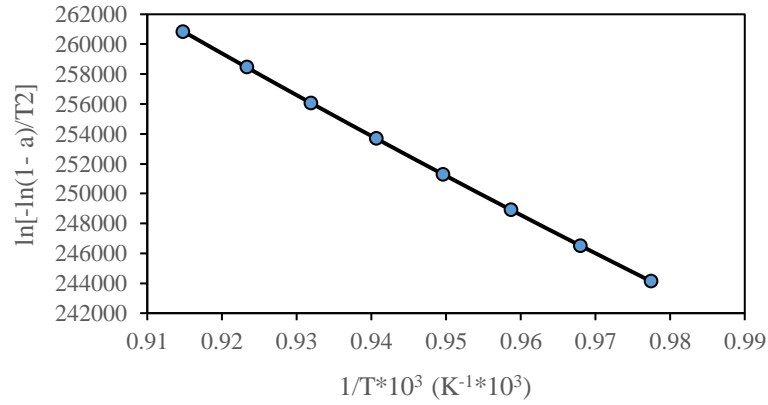
$$\alpha = \left(\frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \right) \quad (3.8)$$

olmak üzere bu denklemde Ar = Arrhenius sabiti, E = Aktivasyon enerjisi (kJ/mol), β = Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$), n = Reaksiyon derecesi, T = Sıcaklık (K), R = Gaz sabiti, $\alpha = t$ zamanda reaksiyona giren ağırlık fraksiyonu, W_o = Başlangıç ağırlığı, W_t = t zamandaki ağırlık, W_f = Son ağırlık olarak tanımlanmaktadır.

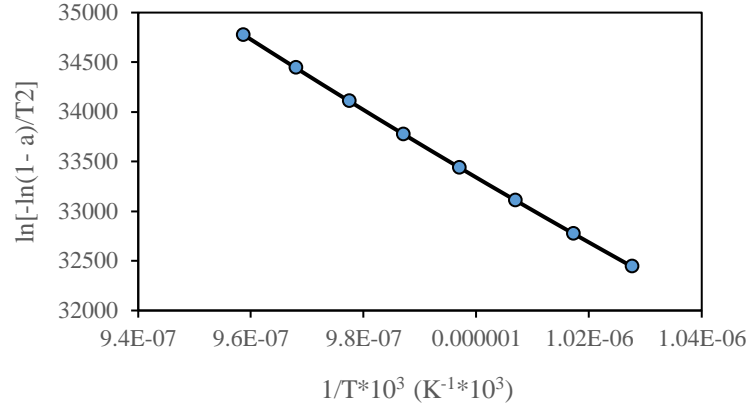
$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right]$ 'e karşılık $\frac{1}{T}$ 'ye göre çizilen grafiğin doğrusal kısmının eğimi $\frac{-E}{R}$ 'den aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. $n = 1$ için Coats-Redfern eşitliği;

$$\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} = \ln \frac{ArR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3.9)$$

$n=1$ kabul edilerek Coats-Redfern'e göre hesaplanmış olan (Şekil 5 ve Şekil 6) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri (R^2), Tablo 2' de verilmiştir.



Şekil 3. Coats-Redfern Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.



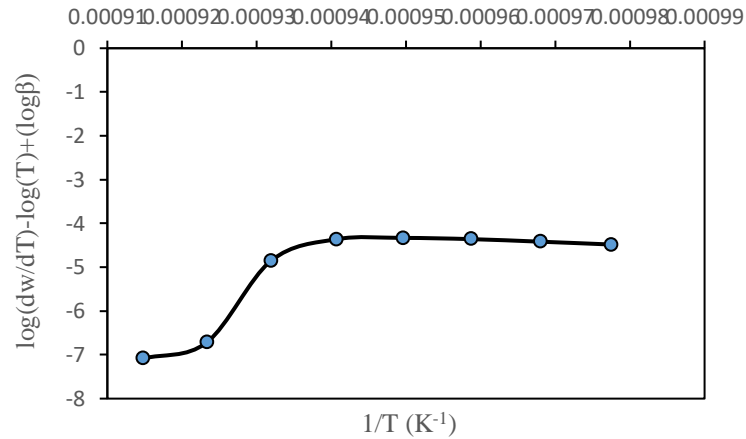
Şekil 4. Coats-Redfern Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

3.2.3 Ingraham-Marrier Model kinetik modeli

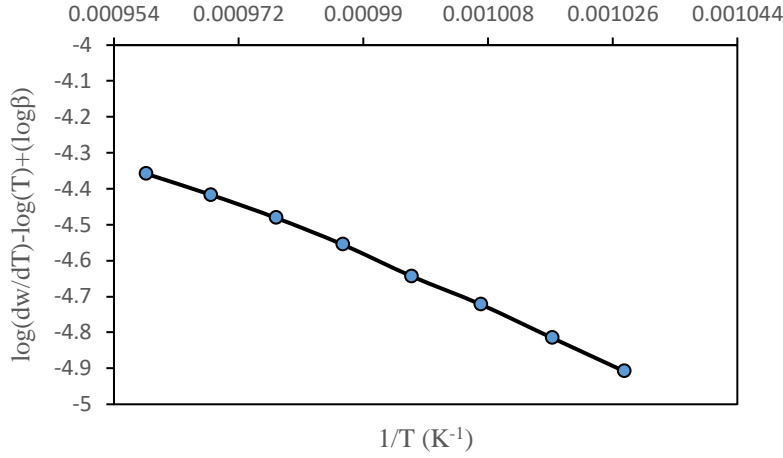
Ingraham-Marrier kinetik modelinde kabul edilen bir reaksiyon katsayısı vardır. Bu katsayı oran sabitine, toplam madde kayıp oranına, ısıtma hızına ve kalan madde miktarına bağlı olarak değişmektedir (Ingraham ve Marier, 1963). Ingraham-Marrier kinetik modelinde kullanılan denklem aşağıda verilmiştir.

$$\log \frac{dw}{dT} = \log T - \log \beta + \log A - \frac{E}{2,303RT} \quad (3.10)$$

Bu denklemde: T = sıcaklık (K), A = eksponansiyel sabit (s⁻¹), R = gaz sabiti (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹), E=aktivasyon enerjisi (kJmol⁻¹), β= ısıtma hızı (°C min⁻¹), dw/dt = zamana bağlı ağırlık kaybı oranıdır. Ingraham-Marrier'e göre hesaplanmış olan (Şekil 7 ve Şekil 8) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri (R²), Tablo 2' de verilmiştir.



Şekil 5. Ingraham ve Marrier Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.



Şekil 6. Ingraham ve Marrier Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

3.2.4 Horowitz-Metzger Model kinetik modeli

Horowitz-Metzger kinetik modelinde, genel eşitlikte bulunan $p(x)$ 'in analitik bir çözümü yoktur. Bu yüzden $p(x)$ için çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Eşitlik (3.11) baz alınarak, uygun reaksiyon derecesini (n) bulabilmek amacıyla, tüm aktif yanma bölgelerine ait, ısıtma hızları ve tanecik büyüklüğü aralıkları için $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı (θ) grafikleri çizilir.

$$\text{Bu yöntemde } g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (3.11)$$

denklemine göre buradaki $g(\alpha)$, $f(\alpha)$ 'nın integrali, $x = \frac{E\alpha}{RT}$ ve $p(x)$ de sıcaklık integralidir.

Eşitlik (3.10)'daki $p(x)$ 'e Horowitz-Metzger modeli (Horowitz ve Metzger, 1963), uygulandığında eşitlik (3.11) elde edilir (Janković ve ark., 2005):

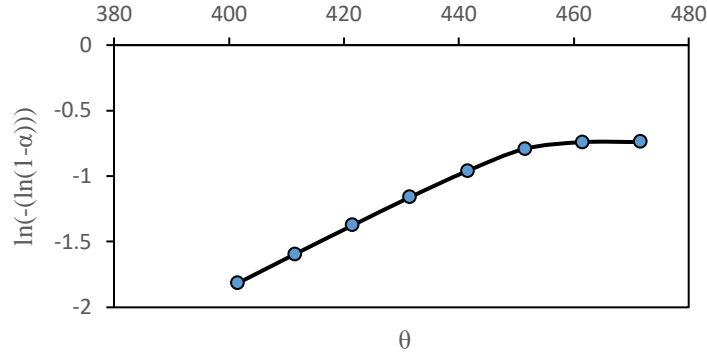
$$\ln g(\alpha) = -\left(\frac{EQ}{RT^{2max}}\right) + \ln\left(\frac{ART^{2max}}{\beta E}\right) - \frac{E}{RTmax} \quad (3.12)$$

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad n = 1 \text{ iken} \quad (3.13)$$

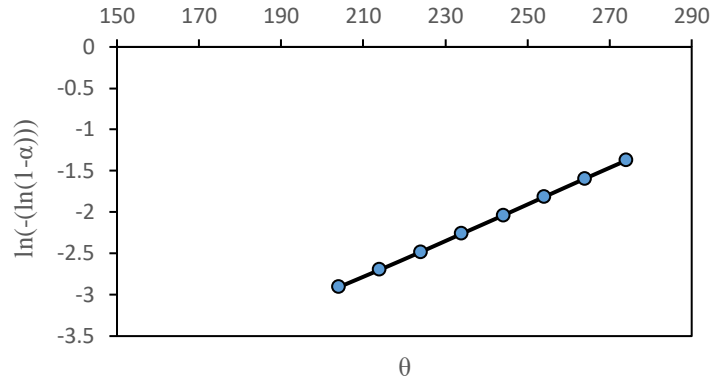
$$g(\alpha) = \frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1 - n)} \quad n \neq 1 \text{ iken} \quad (3.14)$$

Burada, T_{max} , maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktır ve θ ise $T - T_{max}$ 'a eşittir.

Horowitz-Metzger'e göre hesaplanmış olan (Şekil 9 ve Şekil 10) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri (R^2), Tablo 2' da verilmiştir.



Şekil 7. Horowitz ve Metzger Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.



Şekil 8. Horowitz ve Metzger Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

Tablo 2. Bitümlü şeyl örneğinin kinetik modellere göre aktivasyon enerjileri

Modeller	Ea (kJ/mol)		R ²	
	1.Bölge	2.Bölge	1. Bölge	2. Bölge
Arrhenius	1984,53	277,270	0,6675	0,9766
Coats-Redfern	16,499	0,033	0,9996	0,9996
Ingraham ve Marrier	785,99	153,96	0,6194	0,9968
Horowitz ve Metzger	121,322	249,142	0,9441	0,9999

Tablo 2'ye göre sırasıyla 1. ve 2. Bölgedeki aktivasyon enerjisi değerleri Arrhenius modelinde yaklaşık 1984-277 kJ/mol; Coats-Redfern modelinde 16,50-0,03 kJ/mol; Ingraham-Marrier modelinde 786-154 kJ/mol ve Horowitz-Metzger modelinde ise 121-249 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. En yüksek aktivasyon enerjisi değerleri Arrhenius eşitliğinden elde edilmiştir. Horowitz-Metzger modeli dışındaki diğer modellerde 2. Bölgedeki aktivasyon enerjisi değerlerinde önemli ölçüde azalmalar mevcuttur. Bu azalmalar kimyasal reaksiyonların daha kolay ve hızlı bir

şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklık artışı aktivasyon enerjisinde bir değişikliğe sebep olmazken, reaksiyonun gerçekleşmesi için parçacık enerji düzeyini yükseltir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Termal dönüşüm süreçleri ile çevre sorunları azalırken enerji verimliliği artmaktadır. Bu çalışmada, enerji kaynağı olarak önemli bir potansiyel olan bitümlü şeylin (Parçikan) yanma kinetiği termal analiz yöntemleriyle, en yaygın kullanılan 4 farklı kinetik model ile incelenmiştir. Bitümlü şeylin yanma davranışının, literatürle uyumlu olarak iki aşamalı olduğu belirlenmiştir (Lee ve ark., 1985; Skala ve Sokic, 1992; Su ve Yang, 1995; Thakur ve Nuttall Jr, 1987).

Arguvan-Parçikan bitümlü şeylindeki organik maddenin yanma kinetiği, Arrhenius modeli ile iyi bir şekilde açıklanmıştır. Bu modele göre, bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin yüksek olması, o tepkimenin daha zor başlayacağı anlamına gelmektedir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, yanma hızının sıcaklığa karşı duyarlılığını göstermektedir. Burada yanma hızının, sıcaklık ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisi değeri Arrhenius modeli ile hesaplanmıştır (277-1984 kJ/mol). Hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjilerindeki bu farklılıklar, kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan farklı katsayılara sahip denklem modellerinden kaynaklanmıştır.

Düşük kalorifik değeri (958 kcal/kg) ve yüksek kül içeriği (%41) nedeniyle, bitümlü şeylin direkt yakılması yerine; ağır ortam ayırması, flotasyon, aglomerasyon gibi yöntemlerden biriyle zenginleştirildikten sonra kullanılmasının faydalı olacağı sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Yazar Yeliz Toptaş, YÖK 100/2000 Doktora Projesi kapsamında Yakıtlar (Fosil ve Biyo) ve Yanma alt alanında Yükseköğretim Kurulu tarafından; 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı





Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Aksogan Korkmaz, A., ve Ozbas, K. E., (2017). Determination of pyrolysis properties of sirtak (Avgamasya) asphaltite by thermal analysis methods. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(14), 1511–1517.
- M. T. A Genel Müdürlüğü, (2020). *MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*.
- Aslan, D., ve Sarıışık, A., (2018). Diyarbakır yöresinde bitümlü sıcak karışımlarda kullanılan bazalt, kalker, dere malzemelerinin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3), 243–250.
- Bhargava, S., Awaja, F., ve Subasinghe, N. D., (2005). Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques. *Fuel*, 84(6), 707–715.
- Coats, A. W., ve Redfern, J. P., (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914), 68–69.
- Crapse, J., Pappireddi, N., Gupta, M., Shvartsman, S. Y., Wieschaus, E., ve Wühr, M., (2021). Evaluating the Arrhenius equation for developmental processes. *Molecular Systems Biology*, 17(8), e9895.
- Dai, M., Yu, Z., Fang, S., ve Ma, X., (2019). Behaviors, product characteristics and kinetics of catalytic co-pyrolysis spirulina and oil shale. *Energy Conversion and Management*, 192, 1–10.
- Gülsaç, I. I. (2021). Thermochemical Conversion Behavior of Turkish Lignite/Poppy Capsule Pulp Blends in N₂ and CO₂ Atmospheres. *Gazi University Journal of Science*, 1.
- Herzog, A. V., Lipman, T. E., ve Kammen, D. M. (2001). Renewable energy sources. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). *Forerunner Volume- 'Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development*, 76.
- Horowitz, H. H., ve Metzger, G., (1963). A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry*, 35(10), 1464–1468.
- Ingraham, T. R., ve Marier, P., (1963). Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 41(4), 170–173.
- Janković, B., Adnađević, B., ve Jovanović, J., (2005). Non-isothermal kinetics of dehydration of equilibrium swollen poly (acrylic acid) hydrogel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82(1), 7–13.
- Jia, G. (2021). Combustion characteristics and kinetic analysis of biomass pellet fuel using thermogravimetric analysis. *Processes*, 9(5), 868.
- Jiang, X. M., Han, X. X., ve Cui, Z. G., (2007). Progress and recent utilization trends in combustion of Chinese oil shale. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(6), 552–579.
- Kang, Z., Zhao, Y., ve Yang, D., (2020). Review of oil shale in-situ conversion technology. *Applied Energy*, 269, 115121.
- Kök, M., ve Iscan, A., (2007). Oil shale kinetics by differential methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(3), 657–661.
- Korkmaz, A. A., ve Akbulut, Y., (2023). Interpretation of combustion properties of raw-pyrolyzed lignite with kinetic data. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 43(7), 1222–1233.
- Kumar, R., Bansal, V., Badhe, R. M., Madhira, I. S. S., Sugumaran, V., Ahmed, S., Christopher, J., Patel, M. B., ve Basu, B., (2013). Characterization of Indian origin oil shale using advanced analytical techniques. *Fuel*, 113, 610–616.
- Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 61(6), 494.
- Laougé, Z. B., ve Merdun, H. (2020). Pyrolysis and combustion kinetics of *Sida cordifolia* L. using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 299, 122602.
- Lee, I. C., Lee, M. D., ve Sohn, H. Y., (1985). A DTA study of some oxidation characteristics of Colorado oil shale. *Thermochimica Acta*, 84, 371–375.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., ve Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513–1524.
- Sait, H. H., Hussain, A., Salema, A. A., ve Ani, F. N. (2012). Pyrolysis and combustion kinetics of date palm

- biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 118, 382–389.
- Sanchez, M. E., Otero, M., Gómez, X., ve Morán, A. (2009). Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy*, 34(6), 1622–1627.
- Skala, D., ve Sokic, M., (1992). The determination of a complex kinetic expression of oil shale pyrolysis using combined non-isothermal and isothermal TG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 38(4), 729–738.
- Su, J., ve Yang, J., (1995). Non-isothermal pyrolysis of two kinds of Chinese oil shale. *Fuel Science & Technology International*, 13(8), 945–956.
- Sun, Y., Bai, F., Lü, X., Jia, C., Wang, Q., Guo, M., Li, Q., ve Guo, W., (2015). Kinetic study of Huadian oil shale combustion using a multi-stage parallel reaction model. *Energy*, 82, 705–713.
- Syed, S., Qudaih, R., Talab, I., ve Janajreh, I., (2011). Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data. *Fuel*, 90(4), 1631–1637.
- Taheri-Shakib, J., ve Kantzas, A., (2021). A comprehensive review of microwave application on the oil shale: Prospects for shale oil production. *Fuel*, 305, 121519.
- Thakur, D. S., ve Nuttall Jr, H. E., (1987). Kinetics of pyrolysis of Moroccan oil shale by thermogravimetry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(7), 1351–1356.
- Tiwari, P., ve Deo, M., (2012). Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA–MS. *Fuel*, 94, 333–341.
- Torrente, M. C., ve Galan, M. A., (2001). Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain). *Fuel*, 80(3), 327–334.
- Wang, S., Jiang, X., Han, X., ve Tong, J., (2012). Investigation of Chinese oil shale resources comprehensive utilization performance. *Energy*, 42(1), 224–232.
- Yılmaz, G., ve Öztürkmen, B. S., (2018). GAP Bölgesi'nde Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Çevresel Etkileri. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3), 52–58.
- Yorulmaz, S. Y., ve Atımtay, A. T. (2009). Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, 90(7–8), 939–946.
- Zhang, J., Ding, Y., Du, W., Lu, K., ve Sun, L., (2021). Study on pyrolysis kinetics and reaction mechanism of Beizao oil shale. *Fuel*, 296, 120696.

Kolesterik Sıvı Kristal - Polimer Liflerinin Elektro-eğirme Yöntemi ile Üretilmesi ve İncelenmesi

Mervenur KILIÇ¹, Mustafa CAN², Nejmettin AVCI³, Atilla Eren MAMUK^{4*}

Öz

Sıvı kristallerin ekran teknolojisi, sensör, esnek devre elamanları, ışık modülatörleri gibi uygulamalarda kullanılabilirdiği bilinmektedir. Kolesterik mezofaz sıvı kristaller ışığın seçici geçirgenlik özelliği ile ön plana çıkmaktadırlar. Bu çalışmada, ilk defa tek-iğneli elektro-eğirme kullanılarak kolesterik sıvı kristaller-polimer kompozit liflerinin üretilmiş ve incelenmiştir. Bu bağlamda ilk olarak, mavi, yeşil ve kırmızı renkte ışığı yansıtabilecek sırasıyla 470 nm, 550 nm ve 640 nm spiral adım uzunluklarına sahip kolesterik sıvı kristaller hazırlanmıştır. Konak nematik mezofaz olarak E-7 ve yüksek burma gücüne sahip R-5011 kiral katkı maddesi kullanılmıştır. Bu kolesteriklerin yaklaşık istenilen adım uzunluklarına sahip oldukları UV-VIS spektrofotometre ölçümleri ile gösterilmiştir. Ayrıca, hazırlanan kolesteriklerin karakteristik bir tekstür olan oily-streak desenlere sahip olduğu görülmektedir. Bu kolesterikler poliakrilonitril ile karıştırılarak dimetilformamid içerisinde çözdürülmüştür. Bu çözeltiler tek-iğneli elektro-eğirme sistemi ile 16 kV, 18 kV, 20 kV, 22 kV ve 24 kV uygulama voltajları altında eğirilerek sıvı kristal-polimer kompozit lifleri haline getirilmiştir. Eğirilen liflere katılan kolesterik sıvı kristallerin varlığı optik ve yapısal analizler gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Polarize optik mikroskop ile yapılan görüntülemelerde çapraz polarizörler arasındaki lifler boyunca parlamalar gözlenmiştir. Bu parlamalar lif boyunca sıvı kristallerin yerleştiğini göstermektedir. Ayrıca, yapısal analiz sonucu her bir lifte üretim parametreleri ve katkı maddelerine göre lif yapısının değişimi üzerine çalışma yapılmıştır. Tüm kolesterik örnekleri için düşük uygulama voltajlarında eğirilen lifler boyunca uzanan küresel boncuk yapılar tespit edilmişken daha yüksek uygulama voltajlarında eğirilen liflerde boncuk yapılar oldukça seyrek gözlenmiştir. Kızılötesi spektroskopisi analizleri sonucu liflerin sıvı kristallerin sergilediği titreşim pikleri ile aynı dalga sayılarında pikler vermesi lif yapılarında sıvı kristallerin varlığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kolesterik sıvı kristaller, elektro-eğirme, lif

Production and Investigation of Cholesteric Liquid Crystal-Polymer Fibers by Electrospinning Method

Abstract

It is well-known that liquid crystals are widely used in applications such as display technology, sensor, elastic circuit component, and light-modulator. Cholesteric liquid crystals come into prominence with their selective transmittance of light. In the study, cholesteric liquid crystals - polymer fiber composites are produced and investigated using single-needle electrospinning for the first time. In this sense, in the beginning, cholesteric liquid crystals with 470 nm, 550 nm, and 640 nm spiral pitches which can reflect blue, green, and red lights, respectively are prepared. It is used E-7 as host nematic mesophase and R-5011 with high twisting power as a chiral dopant material. It was shown by UV-VIS spectrophotometer measurements that the cholesterics have approximately the desired spiral pitch lengths. It is also observed that the the cholesterics have oily-streak patterns, which is a characteristic texture for cholesterics. In addition, the cholesterics are mixed with polyacrylonitrile and the mixture is solved into dimethylformamide. Moreover, liquid crystal-polymer composite fibers are produced by spinning the solutions using single-needle electrospinning under spinning voltages of 16 kV, 18 kV, 20 kV, 22 kV and 24 kV. The existence of liquid crystals inside the fiber is proved by carrying out optical and structural analyses. In the imaging with a polarized optical microscope, irradiances were observed along the fibers between the cross polarizers. These irradiances indicated that liquid crystals have settled along the fiber. Also, it studies on a variance of the fiber structure depending on liquid crystal dopant and production parameters with structural analyses. For the all cholesteric samples, spherical bead structures were detected along the spun fibers at low spinning voltages, while in the fibers at higher spinning voltages the bead structures were observed very rarely. Infrared spectroscopy analysis of the fibers showed the presence of liquid crystals in the fiber structures with peaks at the same wave numbers as the vibration peaks exhibited by liquid crystals.

Keywords: Cholesteric liquid crystals, electrospinning, fiber.

^{1,2,4}Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fizik Bölümü, Sıvı Kristaller Laboratuvarı, Muğla, Türkiye, mervencilikk@gmail.com fizikcimistefa@gmail.com aemamuk@mu.edu.tr

³Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Optisyenlik Programı, Muğla, Türkiye, navci@mu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0009-0000-1400-8837>

²<https://orcid.org/0009-0002-8867-313X>

<https://orcid.org/0000-0001-9189-1176>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-1524-3342>

1. Giriş

Sıvı kristaller; anizotropik özelliğe sahip, hem katı kristallere benzer şekilde zayıf moleküler düzen sergileyen, hem de izotropik sıvılar gibi akışkan olan özel malzemelerdir. Bu benzersiz özellikleri belirli bir sıcaklık aralığında sergilemektedirler ve her bir sıvı kristal alt fazı mezofaz olarak tanımlanmaktadır (Demus et al., 1998; Dierking, 2003). Sıcaklık değişimi ile fiziksel özellikleri değişen sıvı kristaller termotropik sıvı kristaller olarak adlandırılmaktadır. Zayıf yönelimsel düzene sahip olan ve moleküllerin ortalama olarak bir n yön vektörü boyunca dizildiği nematik (N) mezofazı en basit sıvı kristal fazı olarak kabul edilir (Özden et al., 2019). Smektik (Sm) mezofazlarda ise moleküllerin ağırlık merkezi ortalama olarak bir eksen boyunca dizilir ve tabakalı bir yapı mevcuttur. Moleküllerin ortalama yön vektörlerinin tabakalara olan açısına bağlı olarak birçok Sm mezofaz tanımlanmıştır (Zappone et al., 2020). Kolesterik (Ch) sıvı kristaller ise N'lere göre daha simetriklerdir. Moleküllerin ağırlık merkezleri ve moleküllerin yönelimlerini karakterize eden n vektörü bir düzlemde yerleşir. n yön vektörünün yönelimi sabit değildir ve bir düzlemden diğer düzleme geçerken değişir. Böylelikle spiral bir adım oluşur. Spiral adım hem sağa hem de sola burulabilmektedir (Froyen et al., 2022; Wei et al., 2022). Ch sıvı kristal moleküllerin sarmal yönelim yönü sağ veya sol eli kiral katkı maddesi ile belirlenir. Spiral adım sıcaklıkla, elektrik ve manyetik alanlarla değiştirilebilmektedir (Demus et al., 1998; Dierking, 2003; Jangizehi et al., 2020). Doğal polarize olmayan ışıkla aydınlatılması durumunda ise, Ch kendi spiral adım uzunluğuna karşılık gelen bu dalga boyu bandındaki ışığı zıt dairesel polarize iki bileşene böler, ışığın yarısını iletir, ancak diğer yarısını güçlü bir şekilde yansıtır. Seçici geçirgenlik özelliğinden dolayı Ch sıvı kristaller 1-boyutlu fotonik bant aralıklı malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Finkelmann et al., 2001).

Sıvı kristaller anizotropik özelliklerinden dolayı elektrik, manyetik, termal alanlar gibi dış alanlara oldukça duyarlıdır. Bu özellikleri ile polimerler (Kim et al., 2017) ve nano-parçacıklarla (Bagiński et al., 2020) kompozit hale getirilerek başta ekran teknolojisi (Lagerwall & Scalia, 2012) olmak üzere yapay kas sistemleri (Li & Keller, 2006), aynasız lazerler (Finkelmann et al., 2001; Sharma & Lagerwall, 2018), ışık modülasyon cihazı (Buyuktanir et al., 2010; Büyüktanir et al., 2006; Stephenson et al., 2004) gibi birçok potansiyel uygulama alanına sahiptir.

Elektro-eğirme yöntemi basit ve düşük maliyetli olmakla birlikte laboratuvar şartlarında büyük miktarlarda üretim yapmaya elverişli ve çok yönlü bir lif üretim tekniğidir (Reneker & Chun, 1996). Son yıllarda, sıvı kristallerin elektro-eğirme (electrospinning) yöntemi ile bir polimer kılıf içerisinde ve çekirdek yapısında eğirilerek sıvı kristal/polimer lif (fiber) olarak üretimi ve bunların potansiyel uygulamaları üzerine birçok çalışma raporlanmıştır (Thum et al., 2021; Vats et al., 2022; Williams et al., 2023; Z. Zhang et al., 2022). Lagerwall ve araştırma gurubu sıvı kristal/polimer elektro-eğirik liflerinin elektronik-olmayan organik gaz sensörü olarak kullanılabileceği üzerine çalışmalar

yapmışlardır (Reyes et al., 2016). Jakli ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada 5CB sıvı kristali temelli liflerin kimyasal sensör olarak kullanılabilceğini (Wang et al., 2018), bir başka çalışmada ise düşük moleküler ağırlıklı sıvı kristalin Polyvinylpyrrolidone (PVP) polimer ile faz ayırmalı lif yapısı elde edilebildiğini (Wang et al., 2016) raporlamışlardır.

Bu çalışmada mavi (470 nm), yeşil (550 nm) ve kırmızı (640 nm) ışığın dalga boyuna uygun olarak üç ayrı spiral adım uzunluğuna sahip Ch sıvı kristalin polyacrylonitrile (PAN) polimeri ile tek-ışneli elektro-eğirme sistemi kullanılarak çekirdek/kılıf yapısında nano/mikro lifleri elde edilmesi planlanmıştır. Ch sıvı kristalin spiral adım uzunluğuna bağlı olarak, üretilen liflerin bahsedilen üç ayrı renkte yansıma yapması beklenmiştir. PAN polimeri mekanik olarak dayanıklı bir malzeme olmakla birlikte sıvı kristallerle kıyaslandığında oldukça düşük çiftkırılmaya sahiptir (yaklaşık 0,01) (Mashchenko et al., 2001). Bu sayede lif yapısında bulunacak sıvı kristalin çiftkırılma gibi anizotropik özelliklerinden kaynaklı optik davranışları gözlenebilmiştir.

Literatürde Ch sıvı kristal ile polimerlerin elektro-eğirme yöntemi ile lif haline getirildikleri raporlanmıştır. Guan ve arkadaşlarının yaptıkları iki ayrı çalışmada Ch sıvı kristalleri ilk önce yüzey aktif madde ile enkapsüle edilmiş daha sonra elektro-eğirme ile poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) kılıflı çekirdeğinde sürekli bir sıvı kristal bulunmayan lif haline getirilmiştir (Guan, Zhang, Li, et al., 2018; Guan, Zhang, Wang, et al., 2018). Çalışmamızda ise, Ch sıvı kristaller herhangi bir enkapsülasyon işlemine maruz bırakılmadan eğirilmiştir ve lif çekirdeği boyunca sürekli bir sıvı kristal yapısı elde edilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada RO-TN-403/015S sıvı kristali kiral katkı ile Ch hale getirilerek PVP polimeri ile lif haline getirilmiştir (Enz & Lagerwall, 2010). Ancak bu çalışmada tek spiral adım uzunluklu Ch eğirilmiş ve koaksiyel (çift-ışneli) elektro-eğirme sistemi kullanılmıştır. Çalışmamızda ise kılıf materyali olarak PAN polimeri kullanılmıştır ve tek-ışneli elektro-eğirme ile lif üretimi yapılmıştır. Lin ve arkadaşları, boya katkılı Ch sıvı kristallerin koaksiyel elektro-eğirme yöntemi ile eğirilen liflerin fiziksel özelliklerini incelemişlerdir (Lin et al., 2016). Söz konusu çalışmada da bu çalışmada kullanılan yöntemden farklı bir yöntem kullanılmıştır. Bu da lif homojenliği ve kalınlığı gibi birçok morfolojik yapının çalışmamızda elde edilen sonuçlardan farklı olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, Lin ve arkadaşlarının çalışmasında tek bir spiral adım uzunluklu Ch kullanılmışken, bu çalışmada farklı spiral adım uzunluklu Ch'ların liflerin optik ve morfolojik özelliklere etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kolesterik Sıvı Kristallerin Hazırlanması

Çalışmamızda farklı adım uzunluklarına sahip kolesterik sıvı kristaller hazırlanmıştır. Ch sıvı kristal, N sıvı kristale kiral molekülün eklenmesi ile meydana gelir. Kiral moleküller N sıvı kristal tabakaların sarmal şekilde burulmasına neden olur. Böylelikle Ch sıvı kristalin genişliğine denk olan ışık seçici olarak yansır. Ch sıvı kristal tarafından yansıyan ışığın dalga boyu Ch sıvı kristalin spiral adım uzunluğu ile belirlenir. Tek adım uzunluklu kolesterik sıvı kristal

$$\lambda_{\max} = n_e \cdot p \quad (1)$$

ile

$$\lambda_{\min} = n_o \cdot p \quad (2)$$

arasındaki ışığı yansıtır. n_e ve n_o yönelimli N sıvı kristallerin olağanüstü ve olağan kırılma indisleridir. p adım uzunluğudur. Yansıtılan ışığın bant genişliği

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} = (n_e - n_o) \cdot p = \Delta n \cdot p \quad (3)$$

şeklinde verilir. Burada Δn , N sıvı kristalin çift kırılma indisidir. Merkezi yansıma konumunun kontrol edilmesi için en basit yöntem, adım uzunluğun doğrudan etkilenmesi ile mümkündür. Kiral katkı maddelerine dayalı Ch karışımların adım uzunluğu

$$p = 1 / (c \cdot \text{HTP}) \quad (4)$$

şeklinde verilir. Burada c , kiral katkı maddesinin konsantrasyonudur. HTP, kiral katkının sarmal burma gücüdür. HTP değeri ne kadar güçlü ise o oranda az kiral katkı maddesi karışıma eklenir. N sıvı kristali olarak E-7 sıvı kristali kullanılmıştır. Kiral katkı maddesi olarak ise yüksek bir burma gücüne sahip ($110 \mu\text{m}^{-1}$), ancak nispeten zayıf bir çözünürlüğe sahip olan R5011 (13bR)-5,6-Dihidro-5-(trans-4-propylcyclohexyl)-4H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin) molekülü kullanılmıştır. E-7 sıvı kristali dört ayrı sıvı kristalin ağırlıkça belirli oranlarda karıştırılması ile oluşturulan ticari malzemedir (Tablo 1).

Tablo 1. E-7 sıvı kristalinin bileşenleri, katkı oranları ve kimyasal formülleri. R5011 kiral katkı maddesinin kimyasal formülü

Sıvı Kristal	Kütlece Oranı	Moleküler Formül
5CB (4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl)	% 51	
7CB (4-cyano-4'-n-heptyl-biphenyl)	% 25	
8OCB (4-cyano-4'-n-oxyoctyl-biphenyl)	% 16	
5CT (4-cyano-4''-n-pentyl-p-terphenyl)	% 8	
R5011 (13bR)-5,6-Dihydro-5-(trans-4-propylcyclohexyl)-4H-dinaphtho[2,1-f:1',2'-h][1,5]dioxonin	-----	

E-7 ve R5011 kimyasalları kullanılarak üç ayrı Ch sıvı kristal hazırlanmıştır. Bu sıvı kristallerin kodları, ağırlıkça oranları ve hedeflenen Ch adım uzunluğu Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Ch örneklerinde bulunan N mezofaz ve kiral katkı oranları

Sıvı Kristal (kod)	E-7 oranı (%)	R5011 oranı (%)	Adım Uzunluğu (nm)
Ch-1	98,07	1,93	470
Ch-2	98,25	1,65	550
Ch-3	98,58	1,42	640

2.2. Liflerin Eğirilmesi

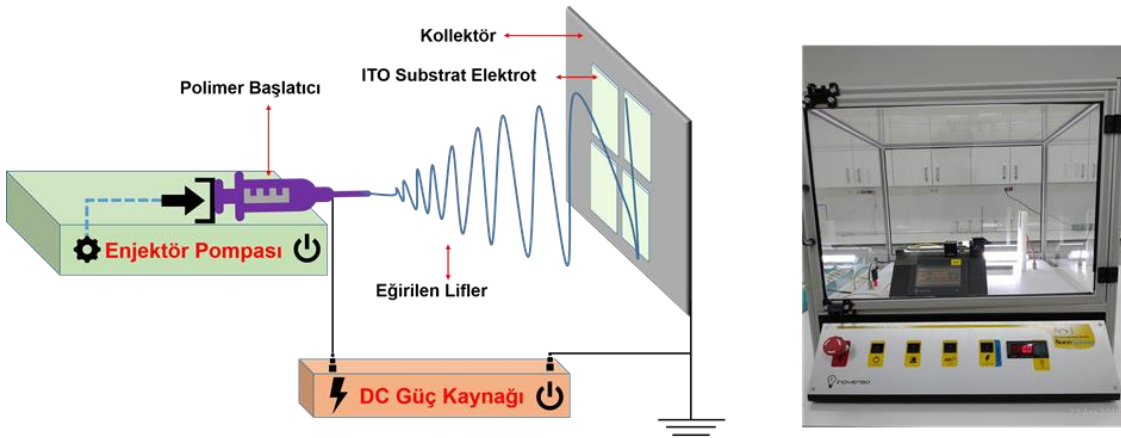
Bu çalışmada Ch sıvı kristal türüne bağlı olarak altı ayrı çözelti hazırlanacaktır. Polimer olarak polyacrylonitrile (PAN) kullanılacak olmasından dolayı en uygun çözücü polar yapıdaki

çözücülerden Dimetilformamid (DMF) belirlenmiştir. Farklı Ch sıvı kristallere sahip elektro-eğirme çözeltilerinin karışım oranları Tablo 3'te verilmektedir. Hazırlanan tüm çözeltiler 24 saat süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmışlardır, böylece homojen çözeltiler elde edilmiştir.

Tablo 3. Çözeltilerde bulunan katkıların kütlece oranları

Örnek Adı	PAN:DMF Oranı (%)	PAN:Sıvı Kristal Oranı (%)	Katkılanacak Sıvı Kristal Adı
L1	7.6 : 92.4	1:1	Ch-1
L2	7.6 : 92.4	1:1	Ch-2
L3	7.6 : 92.4	1:1	Ch-3

Yazarların daha önce 5CB/PAN nano-liflerini üretirken kullanmış olduğu kütlece %7,6 PAN:DMF oranı bu çalışmada da kullanılmıştır. Elektro-eğirme için Inovenso NS1 cihazı kullanılmıştır. Cihaz; 0,001 ml/sa hassasiyete sahip programlanabilir bir şırınga pompası, 0,0 - 40,0 kV aralığında ayarlanabilir yüksek voltaj kaynağı ve yatay şekilde ayarlanmış bir iğne ve hedeften oluşmaktadır. İğne pozitif kutup, hedef ise negatif kutup olarak ayarlanmıştır. 0.8 mm dış ve 0.5 mm iç çapa sahip standart koyu yeşil şırınga iğnesi deneyler boyunca iğne olarak kullanılmıştır. Elektro-eğirme sisteminin çalışma diyagramı ve sistem fotoğrafı şekil 1'de görülmektedir. Bu çalışmada çözeltinin (polimer başlatıcı) püskürtüldüğü iğne ile lif toplayıcısı (kollektör) arası mesafe 23 cm olarak ayarlanmıştır. İğne ile toplayıcı arasına uygulanacak voltaj ise homojen ve sürekli liflerin üretilebilmesi için daha önceki çalışmalarda edinilen tecrübeler doğrultusunda 16 kV ile 24 kV arasında değişmiştir. Çözeltinin iğneden püskürtme hızı ise uygulama voltajına bağlı olarak 0,2ml/sa ile 1,4ml/sa olarak ayarlanmıştır.



Şekil 1. Elektro-eğirme sisteminin çalışma diyagramı ve sistem görüntüsü

2.3. Karakterizasyon Yöntemleri

Çalışmada, Olympus BX-51P model polarize optik mikroskop (POM) kullanılarak liflerin tekstürleri elde edilmiştir. Tüm lif örnekleri 137nm ve 530 nm optik geciktiriciler kullanılarak ve kullanılmadan incelenmiştir. Optik geciktiricilerin kullanılması ile lif yapısı görsel hale getirilebilmektedir. Mikroskop camları üzerine eğrilen lifler POM'un çapraz polarizörleri arasına yerleştirilerek iletim modunda morfolojileri incelemiştir. Sonrasında, POM'a entegre Canon 6D dijital fotoğraf makinesi ile liflerin mikrofotografaları çekilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülemeleri için Carl Zeiss 300VP marka SEM Cihazı kullanılmıştır. Tüm lifler, cam üzerine büyütüldüğünden ve PAN'in yalıtkan bir malzeme olmasından dolayı ortaya çıkan yüklenme etkisinden kurtulmak ve daha kaliteli görüntüler elde etmek için SEM gözleminden önce argon inert gazı altında 60 s süreyle altın tabakası kaplanmıştır. SEM ölçümleri ile nano-lif morfolojisi incelenmiş lif ve gözenek boyutları belirlenmiştir.

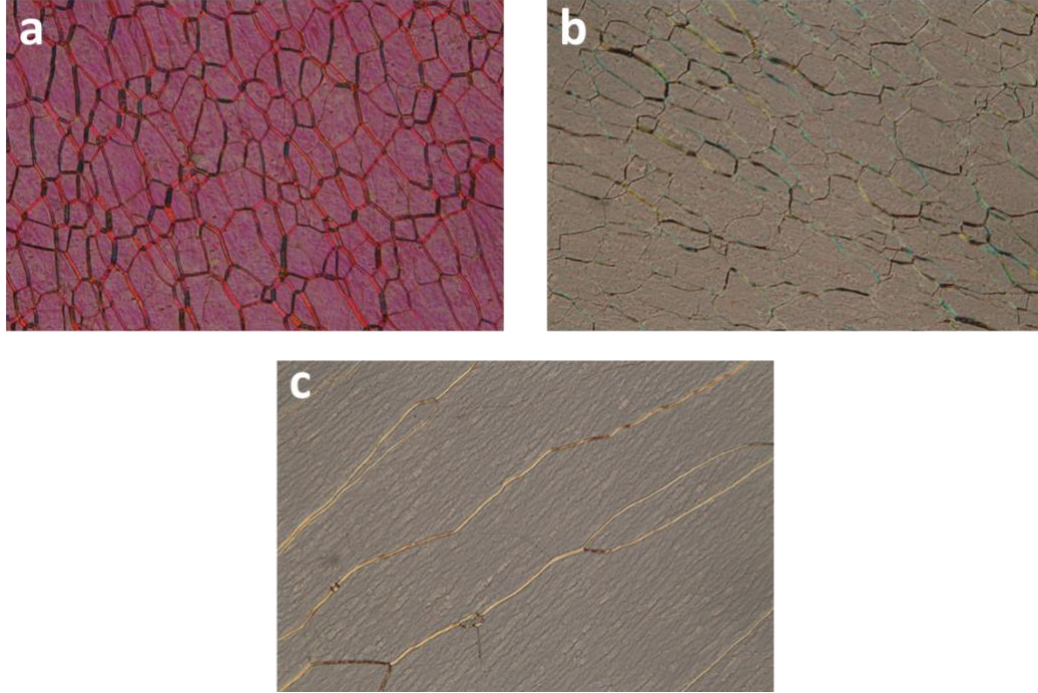
Termogravimetrik analiz (TGA), Perkin Elmer TGA 4000 cihazı kullanılarak 30°C - 900 °C sıcaklık aralığında ısıtma hızı 10 °C/dak. Olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Lif örnekleri özel seramik hücrelere yerleştirilerek ölçülme hazır hale getirilmiştir. Liflerin ısıl özelliklerini belirlemek için ölçüm 20 ml/dak akışla azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Her bir lifin başlangıç kütleleri 5 mg olarak belirlenmiştir. Cihazın kütle ölçüm hassasiyeti % $\pm 0,01$ 'dir.

FT-IR yardımıyla nano-lif yapısında yer almasını arzu ettiğimiz katkı maddesinin nano-lif yapısına girip girmediği araştırılmıştır. IR spektroskopisinde, numune, kızılötesi bölgede dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} aralığında yer alan fotonlarla uyarılmıştır. FT-IR ölçümleri MSKÜ Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

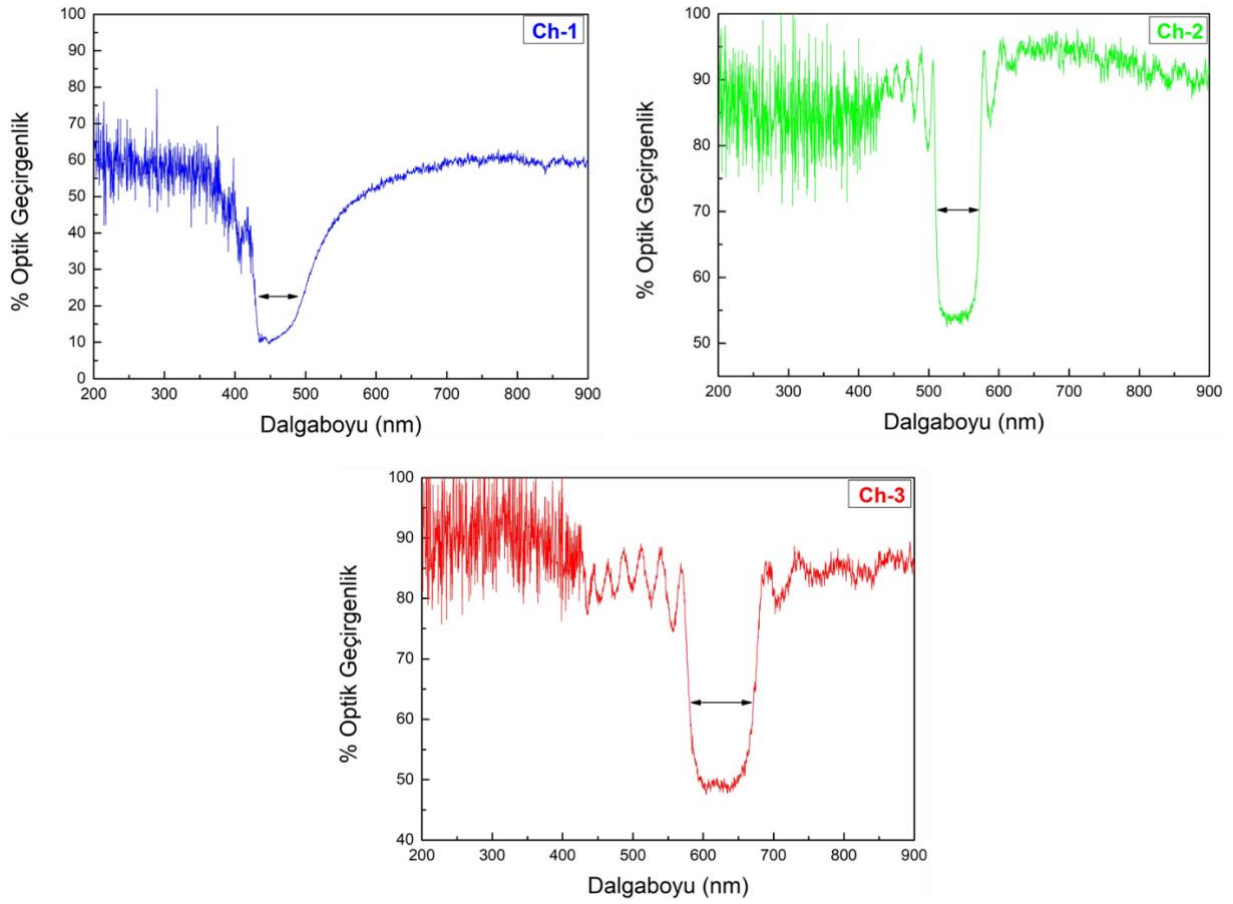
Her bir Ch sıvı kristal eğrilmeden önce sandviç tür hücrelere kapılar etki ile doldurulmuş ve polarize optik mikroskop (POM) kullanılarak iletim modunda tekstürleri incelenmiştir. Böylece, Ch'in elde edilip edilemediği belirlenmiştir. Ch-1, Ch-2 ve Ch-3 sıvı kristallerinin POM iletim modunda çekilmiş tekstürleri Şekil 2 ile verilmektedir. Tekstürler oda sıcaklığında çekilmişlerdir. Şekil incelendiğinde Ch mezofaz için beklenen bir tekstür olan oily-streak desenler açıkça görülmektedir. Ch-1 ve Ch-2 için domain yapılar oluştuğu ve bu yapıların domain sınırları oily-streak ile net bir şekilde ayrıldığı açıkça görülmektedir. Ch-3 için ise taneli yapılar çok geniş şekilde ortaya çıkmışken yine domain sınırları parlak renkte görünmektedir. Tekstürlerin aynı sıcaklıkta

çekilmelerine rağmen farklı renklerde görünmeleri farklı adım uzunluklarına sahip Ch olmalarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. (a) Ch-1, (b) Ch-2 ve (c) Ch-3 için transmasyon modunda elde edilen POM tekstürleri

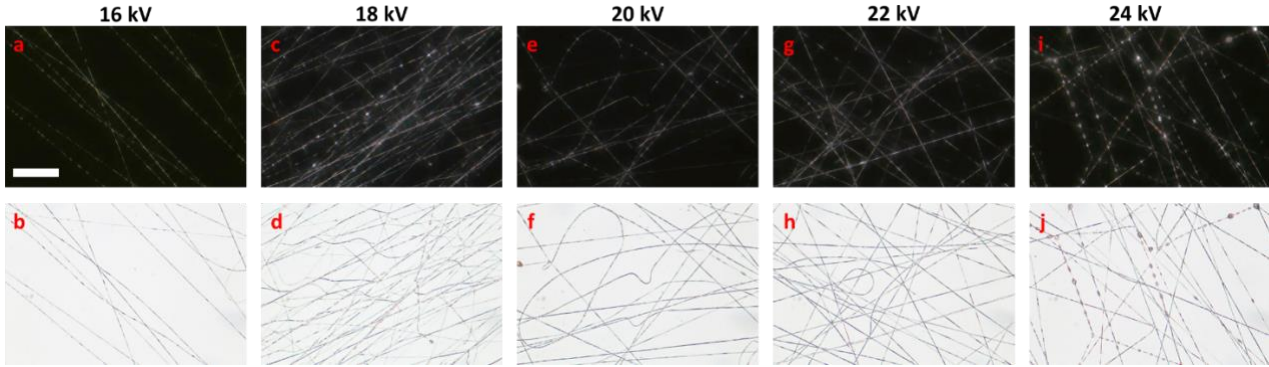
İstenilen spiral adım uzunluğuna sahip Ch mezofazların oluşup oluşmadığı POM tekstürleri dışında Ocean Optics marka DH-2000-BAL Tungsten kaynağı ve FLAME-S-XR1 detektörden oluşan UV-VIS spektrofotometre ile de belirlenmiştir. Işığın dalga boyuna bağlı olarak malzemelerin optik geçirgenlik değişimleri Şekil 3'te verilmektedir. Bilindiği üzere, tek adım uzunluklu kolesterik sıvı kristaller Denklem 3 ile verilen aralıktaki ışığı yansıtır. Ch karışımının spiral adım uzunluğu ise Denklem 4 ile verilmiştir. Şekil 3'teki optik geçirgenlik değerlerindeki kuyu tipi azalmalar sıvı kristallerin yansıma yaptıkları dalga boyu aralığını ($\Delta\lambda$) vermektedir. Bu aralık aynı zamanda Ch'lerin spiral adım uzunluğu ile ilintilidir. Grafiklerdeki kuyu aralığının ortalaması spiral adım uzunluğuna (p) karşılık gelmektedir. Buna göre; Ch-1'in 470 nm spiral adım uzunluklu olması istenirken UV-VIS grafiğine göre adım uzunluğunun 459 nm olduğu tespit edilmiştir. Kuyu sınırlarının da yaklaşık olarak 428 nm ile 491 nm olduğu belirlenmiştir. Ch-2'nin spiral adım uzunluğunun 550 nm olması hedeflenmişken Şekil 3'e göre bu değer oldukça yakın bir sonuç olarak 541 nm adım uzunluğu tespit edilmiştir. Ch-2'nin kuyu sınırları ise 510 nm ile 572 nm'dir. Ch-3 için ise 640 nm spiral adım uzunluğu öngörülmüştür. Optiksel geçirgenlik grafiklerinden Ch-3'ün 626 nm spiral adım uzunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Ch-3'ün kuyu sınırları 578 nm ile 674 nm olarak bulunmuştur ki bu da yaklaşık 100 nm'lik bir bant aralığına karşılık gelmektedir.



Şekil 3. Ch-1, Ch-2 ve Ch-3 sıvı kristallerinin 20µm kalınlıkta sandviç hücrelerde UV-VIS spektrofotometresinde alınmış ışığın dalga boyuna bağlı olarak optiksel geçirgenlik grafikleri.

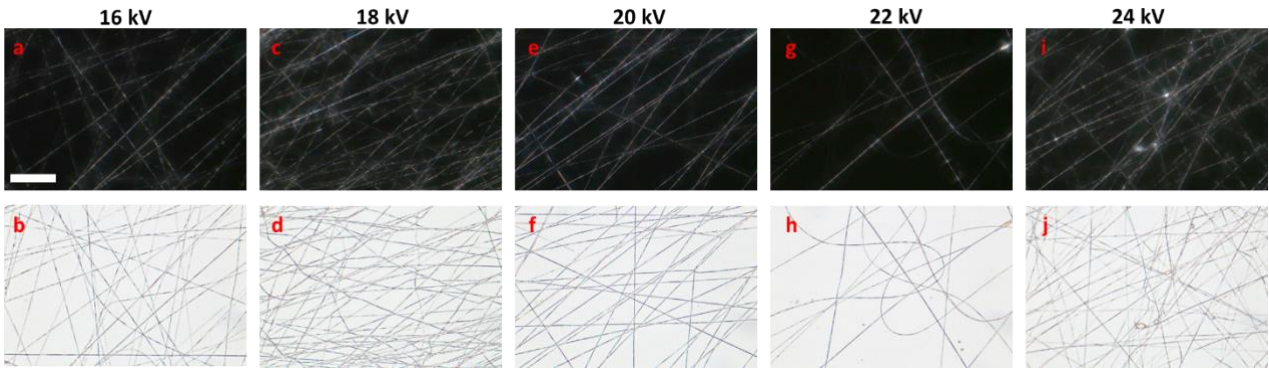
Üretilen liflerin optik analizleri gerçekleştirilmiştir. Liflerin iletim modunda optik görüntülemeleri yapılmıştır. İlk olarak, mikroskop camı üzerine eğirilmiş olan lifler POM'un çapraz konumlandırılmış polarizörlerinin arasına yerleştirilmiştir. İletim modunda tekstürlerin elde edilmesi için 40x büyütme uygulanmıştır. Ayrıca, anizotropi sergileyen sıvı kristallerin dışında diğer yapıların anlaşılması için 137 nm optik geciktirici kullanılmıştır. Şekil 4'te L1 örneğinin farklı uygulama voltajlarında eğirilen liflerine ait tekstürler bulunmaktadır. Bu tekstürlerden üst sırada olanlar çapraz polarizörler arasına yerleştirilen liflere ait POM tekstürleridir. Alt sıradakiler ise POM'a eklenmiş 137 nm optik geciktirici kullanılarak elde edilen tekstürlerdir. Çapraz polarizörlerin arasında alınan tekstürlere bakıldığında sıvı kristalin lif içerisindeki varlığı açıkça görülmektedir. Bilindiği üzere, liflerde kılıf malzeme olarak kullanılan PAN polimerinin çiftkırıcılığı oldukça düşüktür (23°C'de 0,01). Ch karışımlarda kullanılan E-7 N sıvı kristalinin 23°C'de çiftkırıcılığı yaklaşık 0,22'dir. Her iki malzemenin çiftkırıcılığı değerlendirildiğinde PAN'ın çapraz polarizörler arasında alınan tekstürlerde çok zayıf parlama yapması beklenirken sıvı kristalin ise yüksek parlama yapması beklenmektedir. Şekil 4'te görülen belirgin parlamalar lif içerisindeki Ch-1'in varlığını göstermektedir. 16 kV ve 20 kV uygulama voltajları altında eğirilen liflerin genel olarak homojen

oldukları görülse de lifler boyunca uzamış boncuk yapılar (bead) bulunmaktadır. Benzer homojensizlikler 18 kV, 22 kV ve 24 kV ile eğirilen liflerde çok daha büyük ve küresel şekilde oluşmuştur.



Şekil 4. L1 örneğinin iletim modunda elde edilmiş POM tekstürleri. Üst sırada bulunan tekstürler liflerin çapraz polarizörler arasında elde edilmiş POM tekstürleridir. Alt sırada bulunanlar ise aynı liflerin POM'a 137 nm optik geciktirici eklenerek elde edilen tekstürlerdir. Tekstürler (a) ve (b) 16 kV, (c) ve (d) 18 kV, (e) ve (f) 20 kV, (g) ve (h) 22 kV, (i) ve (j) 24 kV uygulama voltajı altında eğirilen liflere aittir. Ölçek çizgisi 100 μ m uzunluğu temsil etmektedir.

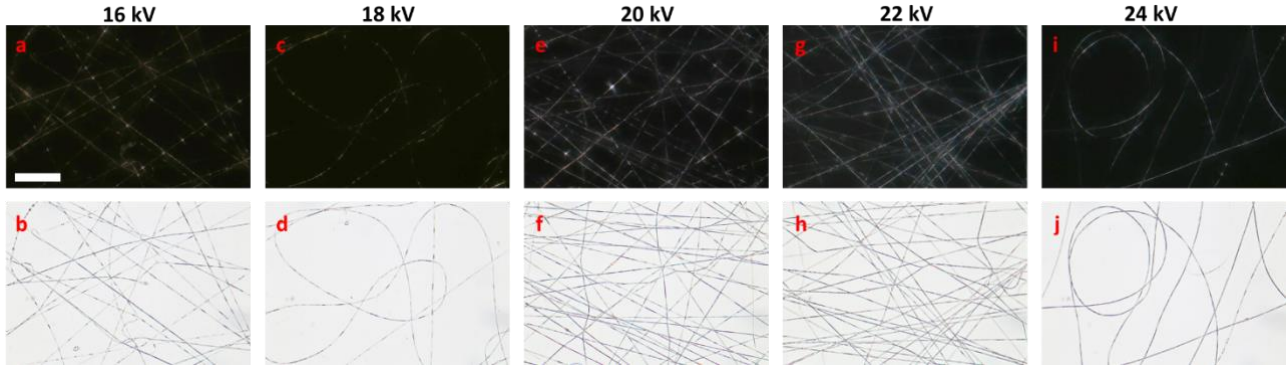
Şekil 5'te ise L2 örneğinin iletim modunda elde edilen POM tekstürleri verilmektedir. Üst sıradaki tekstürler incelendiğinde lif boyunca Ch-2 sıvı kristalinin varlığı açık şekilde görülmektedir. Liflere bakıldığında tüm liflerin neredeyse homojen oldukları görülmektedir. Lifler boyunca uzamış boncuk yapılar bulunmaktadır. Bu boncuklar sıvı kristal ile dolu olduğu için POM görüntülerinde yoğun parlamalar belirgindir.



Şekil 5. L2 örneğinin iletim modunda elde edilmiş POM tekstürleri. Üst sırada bulunan tekstürler liflerin çapraz polarizörler arasında elde edilmiş POM tekstürleridir. Alt sırada bulunanlar ise aynı liflerin POM'a 137 nm optik geciktirici eklenerek elde edilen tekstürlerdir. Tekstürler (a) ve (b) 16 kV, (c) ve (d) 18 kV, (e) ve (f) 20 kV, (g) ve (h) 22 kV, (i) ve (j) 24 kV uygulama voltajı altında eğirilen liflere aittir. Ölçek çizgisi 100 μ m uzunluğu temsil etmektedir.

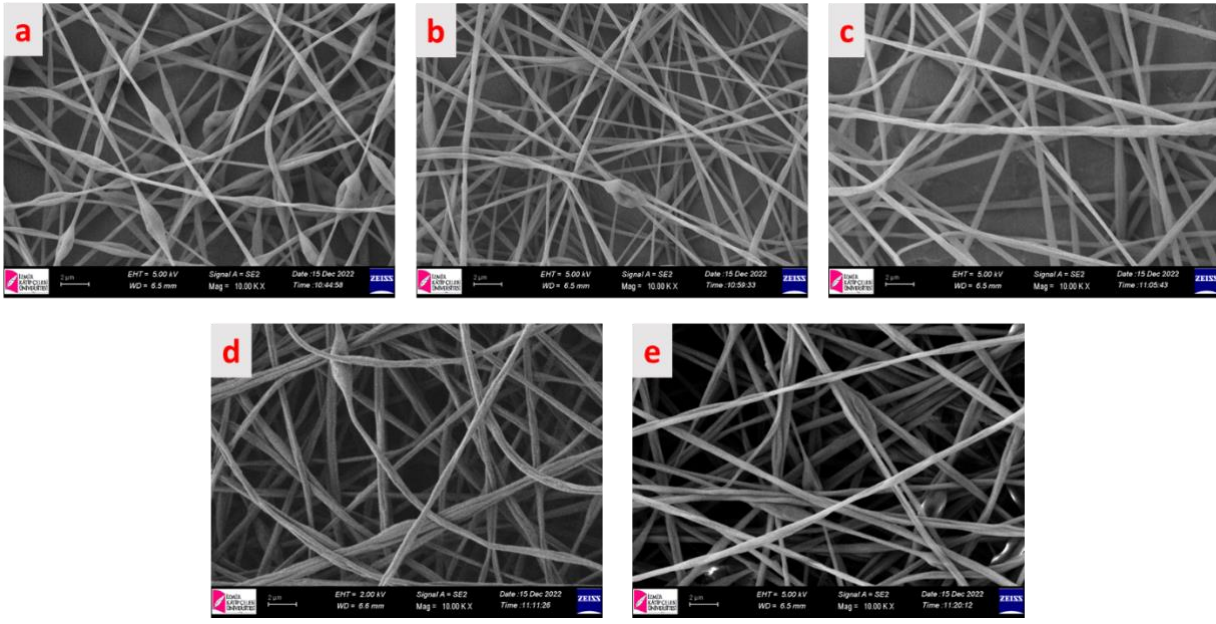
Şekil 6'da L3 örneğinin iletim modunda çekilmiş optik tekstürleri bulunmaktadır. Bu örnek için de diğer örneklerde olduğu gibi çapraz polarizasyon durumunda (Şekil 6 üst sıra) görülen parlamalar Ch-3 sıvı kristalinin anizotropik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Yani, sıvı kristalin yüksek çift kırılmasından dolayı oluşan bu parlamalar lif içerisinde Ch-3 sıvı kristalinin varlığını göstermektedir.

Farklı uygulama voltajlarında eğirilen L3 örneğinin tekstürlerine bakıldığında özellikle 22 kV ve 24 kV’da eğirilen liflerin diğerlerine nazaran daha homojen oldukları görülmektedir. 16 kV ve 20 kV’da eğirilen lifler boyunca ise parlak noktalar halinde gözlemlenen boncuk yapılar mevcuttur.



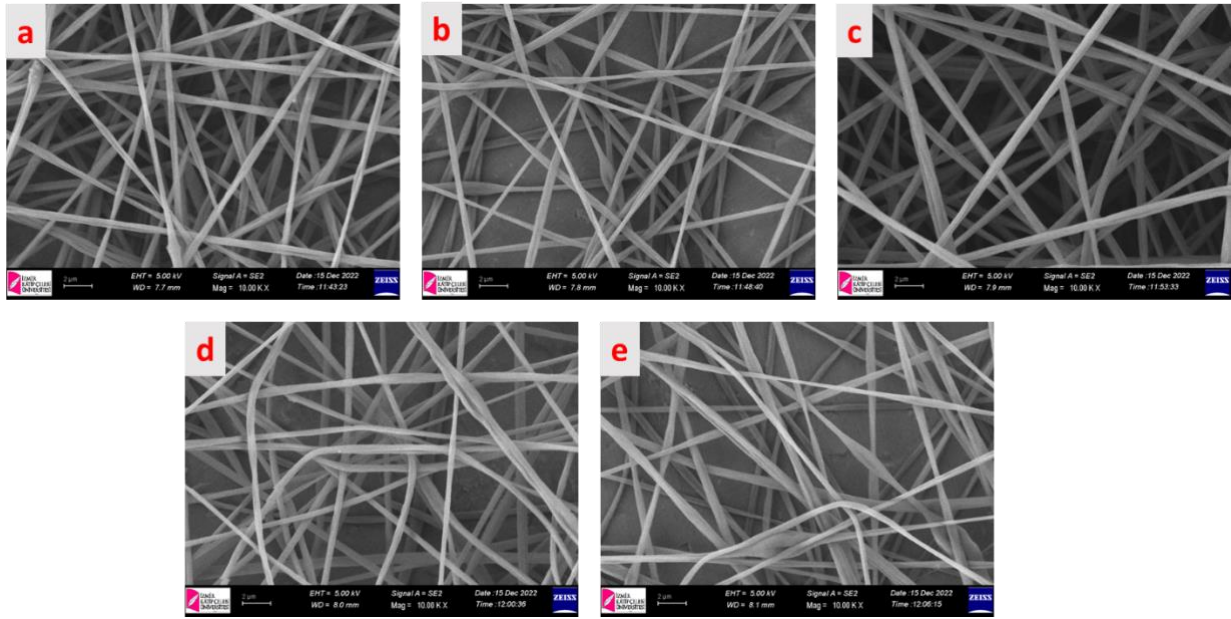
Şekil 6. L3 örneğinin iletim modunda elde edilmiş POM tekstürleri. Üst sırada bulunan tekstürler liflerin çapraz polarizörler arasında elde edilmiş POM tekstürleridir. Alt sırada bulunanlar ise aynı liflerin POM’a 137 nm optik geciktirici eklenerek elde edilen tekstürlerdir. Tekstürler (a) ve (b) 16 kV, (c) ve (d) 18 kV, (e) ve (f) 20 kV, (g) ve (h) 22 kV, (i) ve (j) 24 kV uygulama voltajı altında eğirilen liflere aittir. Ölçek çizgisi 100 µm uzunluğu temsil etmektedir.

Çalışmada liflerin yapısal analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda ilk olarak tüm örnekler için farklı uygulama voltajları altında eğirilen liflerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 7’de L1 örneğinin tüm uygulama voltajları için alınmış SEM görüntüleri bulunmaktadır. Bu görüntülerdeki lif yapıları iletim modunda alınan POM tekstürleri ile oldukça uyumludur. 16 kV uygulama voltajında eğirilen lifler boyunca uzamış boncuk yapılar açıkça görülmektedir (Şekil 7a). Bu yapılar neredeyse tüm liflerde gözlenmiştir. Benzer şekilde 18 kV’ta eğirilen liflerde daha seyrek olmakla birlikte uzamış ve kısmen küresel boncuk yapılar tespit edilmiştir (Şekil 7b). 20 kV, 22 kV ve 24 kV’ta eğirilen liflerde ise boncuk yapılar oldukça uzamış ve lif boyunca küresel olmaktan uzak yapıdadır (Şekil 7c-d-e). Bununla birlikte uygulama voltajının artmasıyla birlikte liflerin kalınlıklarının arttığı açıktır.



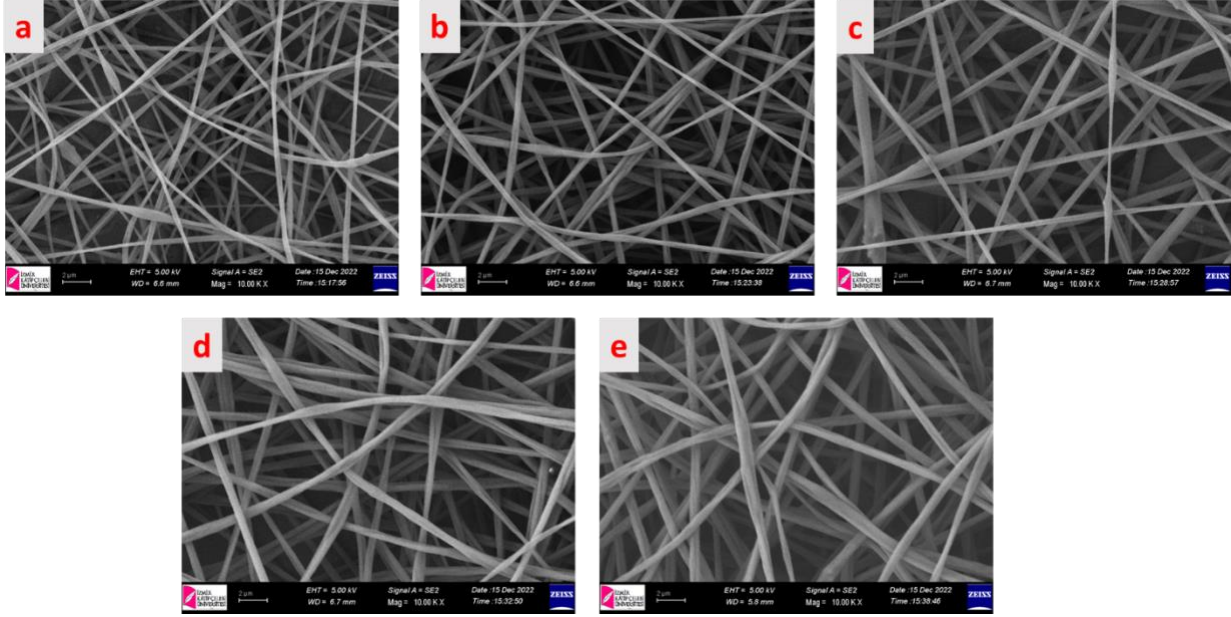
Şekil 7. L1 örneğinin taramalı elektron mikroskopunda alınmış lif görüntüleri. (a) 16 kV, (b) 18 kV, (c) 20 kV, (d) 22 kV ve (e) 24 kV uygulama voltajı altında eğirilen L1 liflerine ait görüntülerdir.

Şekil 8’de L2 örneğine ait lifler bulunmaktadır. Özellikle 16 kV ve 18 kV’ta eğirilen liflerde az sayıda olmakla birlikte lif boyunca uzamış boncuk yapılar görülmektedir (Şekil 8a-b). Diğer uygulama voltajlarında eğirilen liflerde ise boncuk yapılar oldukça seyrek tespit edilmiştir ve liflerin homojen şekilde eğirildiği görülmektedir (Şekil 8c-d-e).



Şekil 8. L2 örneğinin taramalı elektron mikroskopunda alınmış lif görüntüleri. (a) 16 kV, (b) 18 kV, (c) 20 kV, (d) 22 kV ve (e) 24 kV uygulama voltajı altında eğirilen L2 liflerine ait görüntülerdir.

Şekil 9’da ise L3 örneğinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Uygulama voltajı arttıkça eğirilen liflerin kalınlıklarının arttığı açık şekilde anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 6’da verilen POM görüntüleri ile Şekil 9’daki SEM görüntüleri kıyaslandığında lif yapılarının her iki çalışmada uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. 16 kV’ta eğirilen liflerin lif boyunca uzanan boncuk yapıya sahip olduğu benzer durumun 18 kV’ta eğirilen liflerde de bulunduğu fakat uygulama voltajı arttırıldığında liflerin daha homojen yapıda eğirilebildiği sonucuna varılmıştır. Yine diğer örneklerde olduğu gibi uygulama voltajı arttırıldığında lif kalınlıklarında bir artış olduğu tespit edilmiştir.

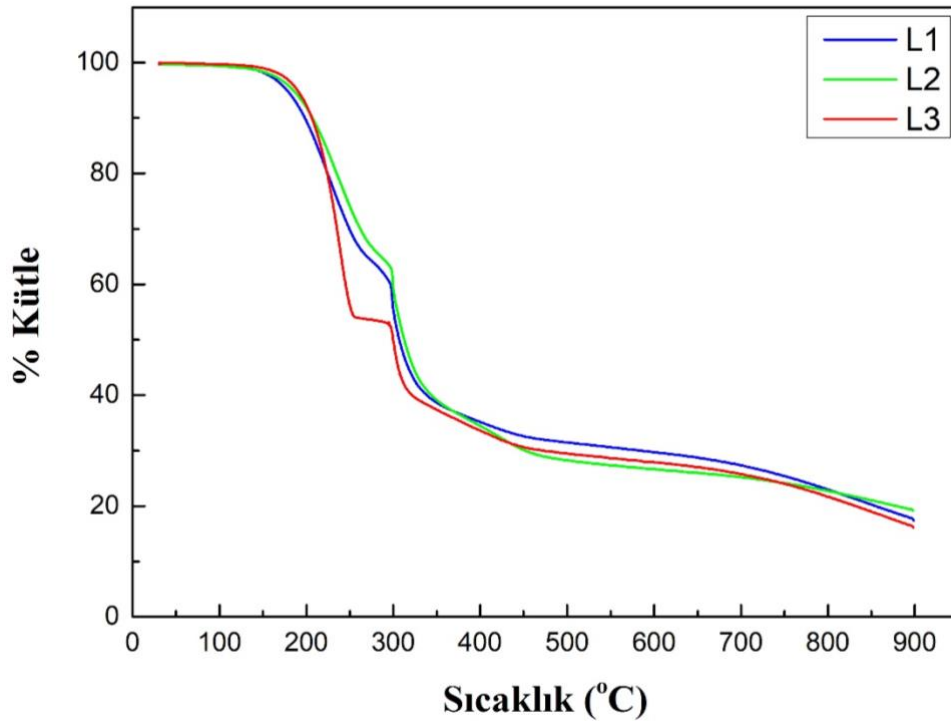


Şekil 9. L3 örneğinin taramalı elektron mikroskopunda alınmış lif görüntüleri. (a) 16 kV, (b) 18 kV, (c) 20 kV, (d) 22 kV ve (e) 24 kV uygulama voltajı altında eğirilen L3 liflerine ait görüntülerdir.

Tüm liflerin eğilmesi sırasında ortam sıcaklığı 23°C ve ortamın bağıl nemi % 30’dur. İğne-toplayıcı arası mesafe ise 23cm sabit mesafe olarak belirlendi. Lifler arasındaki kalınlık farklarının sebebinin uygulama voltajı ve eğirme esnasında çözelti besleme hızındaki değişim olduğu düşünülmektedir. İğne-toplayıcı arası mesafenin sabit olduğu durumda uygulama voltajının artması ile iğne-toplayıcı arasında oluşan elektrik alanın büyüklüğü de artmaktadır. Ayrıca, uygulanan elektrik alan büyüklüğü arttıkça homojen bir lif jetinin elde edilebilmesi için çözelti besleme hızı da arttırılmak durumundadır. Literatürde, uygulama voltajının, çözelti viskozitesinin ve iğne-toplayıcı arası mesafenin sabit olduğu durumda çözelti besleme hızı arttıkça lif kalınlığının da arttı bildirilmektedir (Cramariuc et al., 2013). Bununla birlikte, kutuplanmış iğne içerisinde akan çözeltilerden kaynaklanan yüzey geriliminin artması liflerde boncuk yapıların oluşmasına neden olurken çözelti viskozitesinin ve yük yoğunluğunun artması boncuk yapıların azalmasına neden olmaktadır

(Fong et al., 1999). Söz konusu parametrelerin liflerin üretiminde değişiklik göstermesiyle lif morfolojilerinin değiştiği düşünülmektedir.

Farklı sıvı kristaller içeren liflerin sıcaklığa bağlı olarak kütlelerinde nasıl bir kayıp olduğunun tespit edilebilmesi amacıyla liflerin TGA ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 10'da L1, L2 ve L3 örneklerinin 30°C'den itibaren 900°C'ye kadar kütle kayıplarının değişimi verilmektedir. Eğriler incelendiğinde liflerdeki kütle kaybı oldukça belirgindir ve kütle değişimi sıcaklık ekseninde üç temel kısma ayrılmaktadır. Birinci kısımda tüm lifler için yaklaşık olarak 200°C'ye kadar kütlelerinde yaklaşık %5 değişim olmuştur. Bu değişim ortamdaki nem kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elektro-eğirme işlemi tüm örnekler için %30 sabit bağıl nem ortamında gerçekleştirilmiştir. Birinci kısmın üst sıcaklık sınırından itibaren kütle azalması ikinci kısma başlamaktadır ve bu azalma yaklaşık olarak 450°C'ye kadar devam etmiştir. Bu kısımda tüm liflerin kütlelerinde büyük bir azalma görülmüştür ve toplam kütle miktarı %30'a kadar düşmüştür. Bu kısımdaki azalma pirolitik reaksiyonlardan kaynaklanmakla birlikte nitrojen içeren bazı uçucu bileşenler de yapıdan ayrılmış olabilirler. Üçüncü kısımda ise lif kütleleri 900°C'ye kadar neredeyse düzenli bir azalış göstermiştir ve %20 oranına kadar gerilemiştir. Bu seviyedeki kütle tamamen yanmış ve kül halini almıştır.



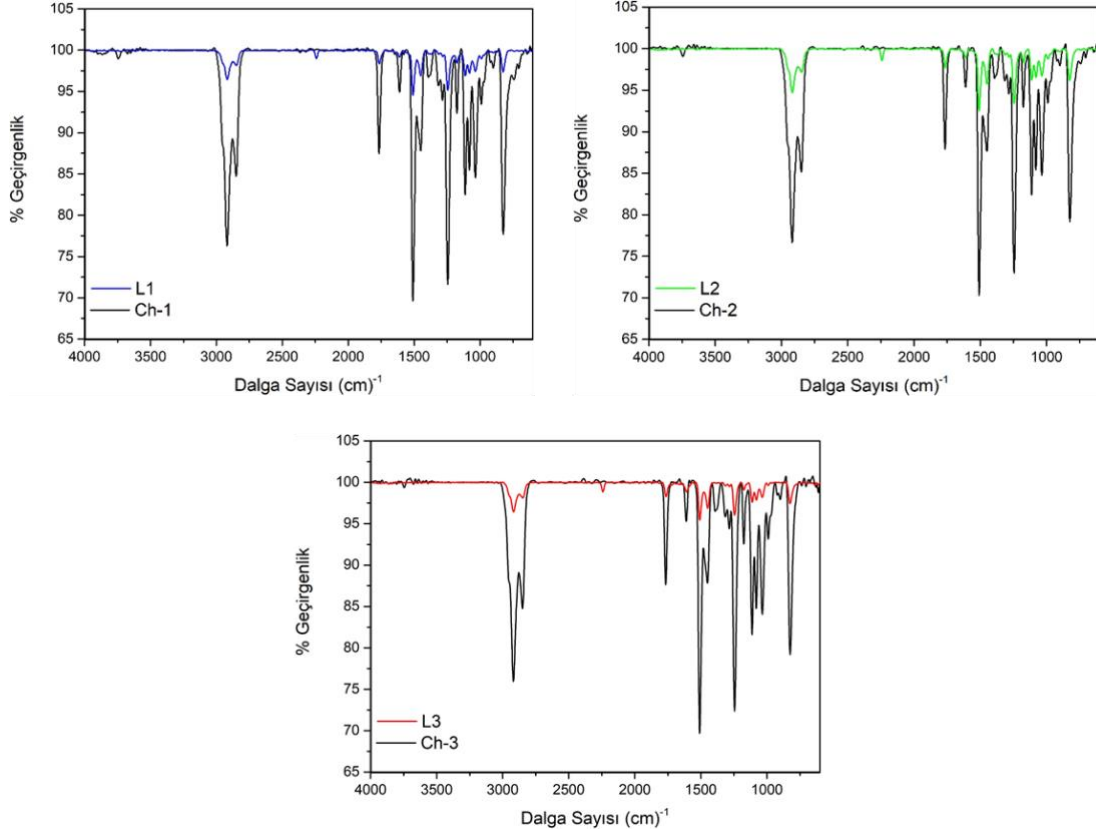
Şekil 10. L1, L2 ve L3 örneklerinin termogravimetrik analiz eğrileri. Mavi eğri L1 örneği, Yeşil eğri L2 örneği ve kırmızı eğri L3 örneğini temsil etmektedir.

Eğirilen liflerin FT-IR ile moleküler düzeyde titreşim pikleri incelenmiştir. FT-IR spektroskopisinde, numune, kızılötesi bölgede dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} aralığında yer alan fotonlarla uyarılır. Molekül, kızılötesi radyasyonu doğrudan soğurarak daha yüksek bir titreşim durumuna uyarılır. IR seçim kuralı gereği titreşim sırasında molekülün dipol momentinde bir değişiklik olduğunda kızıl ötesi enerji seviyeleri arası geçişler oluşur. Bu enerji seviyeleri arasındaki geçişler molekül yalın iken ve farklı bir molekülle koordinasyon kurmuşken farklı spektrumlar sergiler. Bu analizler sayesinde Ch sıvı kristallerin ve Ch sıvı kristal katkılı liflerin yapı ile bir araya gelip gelmediği değerlendirilecektir. L1, L2 ve L3 örneklerinin ve sırasıyla bu örneklerde bulunan Ch-1, Ch-2 ve Ch-3 sıvı kristallerine ait IR spektrumları Şekil 11’de verilmektedir. Her üç spektruma bakıldığında da sıvı kristallerin titreşim piklerinin konum ve geometrilerinin neredeyse birbirleri ile aynı oldukları açıkça görülmektedir. Bunun nedeni ise her üç sıvı kristalde de N mezofaz olarak E-7 sıvı kristal karışımının ve R5011 kiral katkı maddesinin bulunmasıdır. Pik geometrilerindeki bir miktar farkın ise sıvı kristal içerisindeki N mezofaz – kiral katkı maddesi oranının farklılığından kaynaklanmaktadır. L1, L2 ve L3 liflerine ait IR spektrumlarında ise liflerde bulunan Ch sıvı kristallerin sergilemiş oldukları titreşim pikleri ile aynı dalga sayısında pikler vermişlerdir. Bu piklerin büyüklükleri sıvı kristallerinki ile aynı olmamakla birlikte bu durum beklenen bir durumdur. Çünkü liflerin yapısında sadece sıvı kristal bulunmamaktadır aynı zamanda polimer olarak PAN’da bulunmaktadır. PAN’ın IR spektrumunda ise genel olarak %1 altında geçirgenlik titreşim pikleri bulunmaktadır ki bu değerler sıvı kristal titreşim pikleri ile kıyaslanamayacak kadar zayıf piklerdir. Liflerin sıvı kristallerin sergilediği titreşim pikleri ile aynı dalga sayılarında pikler vermesi lif yapılarında sıvı kristallerin varlığını göstermektedir. Ayrıca, sıvı kristallerde ve liflerde tespit edilen titreşim piklerinin listesi Tablo 4’de verilmektedir.

Tablo 4. Sıvı kristaller ve liflere ait IR spektrumunda bulunan temel titreşim pikleri ve fiziksel anlamları.

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Piki
2919	alkil zincirinin CH_2 asimetric gerilme titreşimi
2852	alkil zincirinin CH_2 simetric gerilme titreşimi
1766	$\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi
1610	fenil halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi
1509	$\text{N}-\text{O}$ asimetric gerilme titreşimi
1450	$\text{C}-\text{H}$ büküm titreşimi
1392	fenil halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi
1317	$\text{N}-\text{O}$ simetric gerilme titreşimi
1286	$\text{C}-\text{N}$ gerilme titreşimi
1245	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ antisimetric gerilme titreşimi
1176	fenil halkasındaki $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimi
1112	$\text{C}-\text{C}$ hidrokarbon zincirlerinin gerilmesi ve CH_2 bükümü

1081	<i>C-O</i> gerilme titreşimi
1035	<i>C-N</i> gerilme titreşimi
991	<i>C=C</i> bükülme titreşimi
900	<i>C=C</i> bükülme titreşimi
825	fenil halkasındaki <i>C-H</i> düzlem dışı sallanma titreşimi



Şekil 11. L1, L2 ve L3 örneklerinin FT-IR analiz eğrileri.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Çalışmamızda hazırlanan sıvı kristallerin başarılı şekilde Ch mezofaz sergilediği yapılan POM ölçümleri ile belirlenmiştir. POM görüntülerinde Ch sıvı kristallerde sıklıkla gözlenen karakteristik oily-streak tekstürleri bulunmaktadır. Ayrıca, üç ayrı spiral adım uzunluğuna sahip kolesterik hazırlanmıştır. Hazırlanan kolesteriklerin spiral adım uzunluklarının planlanan değerlerde olup olmadığı UV-VIS spektrofotometresi ile kontrol edilmiştir. Şekil 3'te görülen optik geçirgenlik değerleri göstermektedir ki planlanan değerler ile uyumlu olarak spiral adım uzunluklarına sahip kolesterikler hazırlanmıştır. Bu Ch fazlarla PAN karıştırılarak lifler eğrilmiştir.

İletim modunda alınan POM görüntülerinde lif yapılarının içeriğinde bulunan sıvı kristallerden dolayı lifler boyunca parlamalar tespit edilmiştir. Bu parlamalar polimer liflerinin içerisine kolesterik sıvı kristallerin yerleştiğini göstermektedir. Liflerde sıvı kristal varlığının tespitine yönelik benzer analizler literatürde birçok çalışmada raporlanmıştır (Buyuktanir et al., 2010; Guan, Zhang, Li, et al., 2018; Williams et al., 2023). Tüm örnekler için liflerin yapıları uygulama voltajlarına bağlı olarak değişim göstermiştir. Genel olarak tüm liflerde lif boyunca uzanan boncuk yapılar gözlenirse de bu yapıların geometrisi örnekler arasında değişiklik göstermiştir.

SEM görüntüleri tüm uygulama voltajlarında eğirilen lifler için ayrı ayrı elde edilmiştir. 10000x büyütmede yapılan görüntülemeler lif boyunca uzanan boncuk yapıların morfolojilerini tespit etmemizi sağlamıştır. Bu boncuk yapıların elektro-eğirik sıvı kristal-polimer liflerinde gözleendiği sıklıkla raporlanmıştır (Buyuktanir et al., 2010; Nguyen et al., 2020; Wang et al., 2016). Lif boyunca gözlenen boncuk yapılar homojensizliği oluşturmaktadır ve istenmeyen bir durumdur. Ancak, çalışmamızda uygulama voltajının artırılması ile birlikte boncuk yapıların (lif homojensizliklerinin) azaldığı tespit edilmiştir. Lif kalınlıkları her bir örnekte farklı uygulama voltajlarında eğirilen liflerde değişiklik göstermiştir. Elektro-eğirme işleminde lif kalınlıklarının ve morfolojilerinin değişimi hem üretim parametreleri (uygulama voltajı, iğne-toplayıcı arası mesafe, besleme hızı, vs.) hem de ortam parametrelerinden (ortam sıcaklığı, ortam nemi, vs.) etkilenmektedir. Uygulama voltajının artması ile lif kalınlıklarının arttığı tüm örnekler için tespit edilmiştir. Liflerin TGA ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Buna göre L1, L2 ve L3 örneklerinin davranışı yaklaşık olarak aynıdır. Temelde üç ayrı kütle azalma bölgesi tespit edilmiştir. İlk sıcaklık bölgesinde yaklaşık %5'lik bir azalma gerçekleşmişken, ikinci azalma bölgesi yaklaşık olarak 450°C'de sonlanmıştır ve bu bölgede lif kütlesinin %30' kadar düştüğü belirlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra 900°C'ye kadar kısımda kütle azalması neredeyse doğrusal seyretmiştir ve bu sıcaklıkta sadece kül kalmıştır. Kolesterik içeren PAN liflerinin sıcaklığa bağlı kütlelerindeki azalma davranışı tüm lif örnekleri için literatürde bulunan ve yapısında büyük oranda PAN bulunan kompozitler ile uyumludur (Salim et al., 2019; W. X. Zhang et al., 2007). FT-IR analizleri göstermiştir ki Ch sıvı kristal katkılı liflerde, sıvı kristaller ile aynı dalga sayısında ve benzer geometrilere titreşim pikleri açıkça görülmektedir. Bu durum liflerin içerisinde kolesterik sıvı kristallerinin varlığını göstermektedir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- E-7 N mezofazı kullanılarak başarı şekilde üç ayrı spiral adım uzunluğuna sahip sıvı kristal karışımlar hazırlanmıştır.
- İletim modunda alınan POM görüntüleri ve FT-IR analizleri göstermiştir ki sıvı kristaller lif yapısında bulunmaktadır.
- Eğirme parametreleri ve ortam parametrelerine bağlı olarak lif morfolojilerinin tüm örneklerde farklılık gözlenmesine sebep olmuştur. Ancak, uygulama voltajının artması ile lif homojensizliklerinin azaldığı tespit edilmiştir.

- TGA analizleri sonucunda yaklaşık 450°C'ye ulaşıldığında liflerin büyük oranda kütlelerini kaybetmiş ve bu sıcaklık itibari ile kütlelerin tamamen yandığı ve kül yapısına dönüşmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma 2209-A - Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir. Malzeme üretimi ve ölçümlerin gerçekleştirilmesinde Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi bünyesinde bulunan Araştırma Laboratuvarları Merkezi'ne ve Moleküler Nano Malzeme Laboratuvarı'na, ayrıca, Dr. Çiğdem Elif Demirci'ye verdikleri teknik destekten dolayı teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

M.K. liflerin üretilmesi; M.C. liflerin üretilmesi; N.A. kolesteriklerin hazırlanması ve UV-VIS ölçümleri; A.E.M. liflerin üretilmesi, POM ölçümleri, analizler ve makalenin yazılması kısımlarında katkı vermişlerdir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Bagiński, M., Tupikowska, M., González-Rubio, G., Wójcik, M., & Lewandowski, W. (2020). Shaping Liquid Crystals with Gold Nanoparticles: Helical Assemblies with Tunable and Hierarchical Structures Via Thin-Film Cooperative Interactions. *Advanced Materials*, 32(1), 1904581. <https://doi.org/10.1002/adma.201904581>
- Buyuktanir, E. A., Frey, M. W., & West, J. L. (2010). Self-assembled, optically responsive nematic liquid crystal/polymer core-shell fibers: Formation and characterization. *Polymer*, 51(21), 4823–4830. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.08.011>
- Büyüktanir, E. A., Gheorghiu, N., West, J. L., Mitrokhin, M., Holter, B., & Glushchenko, A. (2006). Field-induced polymer wall formation in a bistable smectic-A liquid crystal display. *Applied Physics Letters*, 89(3), 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2221887>
- Cramariuc, B., Cramariuc, R., Scarlet, R., Manea, L. R., Lupu, I. G., & Cramariuc, O. (2013). Fiber diameter in electrospinning process. *Journal of Electrostatics*, 71(3), 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2012.12.018>

- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. -W., & Vill, V. (1998). Handbook of Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1002/9783527620760>
- Dierking, I. (2003). Textures of Liquid Crystals. In *Textures of Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1002/3527602054>
- Enz, E., & Lagerwall, J. (2010). Electrospun microfibres with temperature sensitive iridescence from encapsulated cholesteric liquid crystal. *Journal of Materials Chemistry*, 20(33), 6866. <https://doi.org/10.1039/c0jm01223h>
- Finkelmann, H., Kim, S. T., Muñoz, A., Palffy-Muhoray, P., & Taheri, B. (2001). Tunable Mirrorless Lasing in Cholesteric Liquid Crystalline Elastomers. *Advanced Materials*, 13(14), 1069–1072. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200107\)13:14<1069::AID-ADMA1069>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200107)13:14<1069::AID-ADMA1069>3.0.CO;2-6)
- Fong, H., Chun, I., & Reneker, D. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40(16), 4585–4592. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00068-3)
- Froyen, A. A. F., Debije, M. G., & Schenning, A. P. H. J. (2022). Polymer Dispersed Cholesteric Liquid Crystal Mixtures for Optical Time–Temperature Integrators. *Advanced Optical Materials*, 10(22). <https://doi.org/10.1002/adom.202201648>
- Guan, Y., Zhang, L., Li, M., West, J. L., & Fu, S. (2018). Preparation of temperature-response fibers with cholesteric liquid crystal dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 546(March), 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.011>
- Guan, Y., Zhang, L., Wang, D., West, J. L., & Fu, S. (2018). Preparation of thermochromic liquid crystal microcapsules for intelligent functional fiber. *Materials & Design*, 147, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.030>
- Jangizehi, A., Schmid, F., Besenius, P., Kremer, K., & Seiffert, S. (2020). Defects and defect engineering in Soft Matter. *Soft Matter*, 16(48), 10809–10859. <https://doi.org/10.1039/d0sm01371d>
- Kim, M. S., Mishra, R. K., Manda, R., Murali, G., Kim, T. H., Lee, M. H., Yun, M., Kundu, S., Kim, B. S., & Lee, S. H. (2017). Reduced graphene oxide (RGO) enriched polymer network for highly-enhanced electro-optic performance of a liquid crystalline blue phase. *RSC Advances*, 7(27), 16650–16654. <https://doi.org/10.1039/c6ra28465e>
- Lagerwall, J. P. F., & Scalia, G. (2012). A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Current Applied Physics*, 12(6), 1387–1412. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.019>
- Li, M.-H., & Keller, P. (2006). Artificial muscles based on liquid crystal elastomers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1847), 2763–2777. <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1853>
- Lin, J.-D., Chen, C.-P., Chen, L.-J., Chuang, Y.-C., Huang, S.-Y., & Lee, C.-R. (2016). Morphological appearances and photo-controllable coloration of dye-doped cholesteric liquid crystal/polymer coaxial microfibers fabricated by coaxial electrospinning technique. *Optics Express*, 24(3), 3112. <https://doi.org/10.1364/OE.24.003112>
- Mashchenko, V. I., Goponenko, A. V., Udra, C. A., Filyakin, A. M., & Gerasimov, V. I. (2001). Use of polyacrylonitrile as promising material for matrix of liquid crystal composite. In V. V. Belyaev & I. N. Kompanets (Eds.), *Advanced Display Technologies: Basic Studies of Problems in Information Display (FLOWERS 2000)* (Vol. 4511, Issue Flowers 2000, pp. 127–132). <https://doi.org/10.1117/12.431273>
- Nguyen, J., Stwodah, R. M., Vasey, C. L., Rabatin, B. E., Atherton, B., D'Angelo, P. A., Swana, K. W., & Tang, C. (2020). Thermochromic fibers via electrospinning. *Polymers*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/POLYM12040842>
- Özden, P., Mamuk, A. E., & Avcı, N. (2019). Investigation of the viscoelastic properties of 4-propoxy-biphenyl-4-carbonitrile. *Liquid Crystals*, 46(15), 2190–2200. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1614236>
- Reneker, D. H., & Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3), 216–223. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>
- Reyes, C. G., Sharma, A., & Lagerwall, J. P. F. (2016). Non-electronic gas sensors from electrospun mats of liquid crystal core fibres for detecting volatile organic compounds at room temperature. *Liquid Crystals*, 43(13–15), 1986–2001. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1212287>
- Salim, N. V., Jin, X., & Razal, J. M. (2019). Polyacrylonitrile/liquid crystalline graphene oxide composite fibers – Towards high performance carbon fiber precursors. *Composites Science and Technology*, 182(December 2018), 107781. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107781>
- Sharma, A., & Lagerwall, J. (2018). Electrospun Composite Liquid Crystal Elastomer Fibers. *Materials*, 11(3), 393. <https://doi.org/10.3390/ma11030393>

- Stephenson, S. W., Johnson, D. M., Kilburn, J. I., Mi, X.-D., Rankin, C. M., & Capurso, R. G. (2004). Development of a Flexible Electronic Display Using Photographic Technology. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 35(1), 774. <https://doi.org/10.1889/1.1821394>
- Thum, M. D., Ratchford, D. C., Casalini, R., Wynne, J. H., & Lundin, J. G. (2021). Azobenzene-Doped Liquid Crystals in Electrospun Nanofibrous Mats for Photochemical Phase Control. *ACS Applied Nano Materials*, 4(1), 297–304. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02654>
- Vats, S., Honaker, L. W., Basoli, F., & Lagerwall, J. P. F. (2022). Combining responsiveness and durability in liquid crystal-functionalised electrospun fibres with crosslinked sheath. *Liquid Crystals*, 49(5), 690–698. <https://doi.org/10.1080/02678292.2021.2005166>
- Wang, J., Jáklí, A., & West, J. L. (2016). Morphology Tuning of Electrospun Liquid Crystal/Polymer Fibers. *ChemPhysChem*, 17(19), 3080–3085. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600430>
- Wang, J., Jáklí, A., & West, J. L. (2018). Liquid crystal/polymer fiber mats as sensitive chemical sensors. *Journal of Molecular Liquids*, 267, 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.051>
- Wei, Q., Lv, P., Zhang, Y., Zhang, J., Qin, Z., De Haan, L. T., Chen, J., Wang, D., Xu, B. Bin, Broer, D. J., Zhou, G., Ding, L., & Zhao, W. (2022). Facile Stratification-Enabled Emergent Hyper-Reflectivity in Cholesteric Liquid Crystals. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c16938>
- Williams, M. W., Wimberly, J. A., Stwodah, R. M., Nguyen, J., D'Angelo, P. A., & Tang, C. (2023). Temperature-Responsive Structurally Colored Fibers via Blend Electrospinning. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(4), 3065–3078. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00222>
- Zappone, B., Mamuk, A. E., Gryn, I., Arima, V., Zizzari, A., Bartolino, R., Lacaze, E., & Petschek, R. (2020). Analogy between periodic patterns in thin smectic liquid crystal films and the intermediate state of superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(30), 17643–17649. <https://doi.org/10.1073/pnas.2000849117>
- Zhang, W. X., Wang, Y. Z., & Sun, C. F. (2007). Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning. *Journal of Polymer Research*, 14(6), 467–474. <https://doi.org/10.1007/s10965-007-9130-x>
- Zhang, Z., Bolshakov, A., Han, J., Zhu, J., & Yang, K. L. (2022). Electrospun Core-Sheath Fibers with a Uniformly Aligned Polymer Network Liquid Crystal (PNLC). *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c23065>

Mobil Cihazlar Kullanılarak Elde Edilen Eğri Taranmış Görüntülerin Düzeltilmesi

Erdal GÜVENOĞLU^{1*} 

Öz

Mobil cihazların yaygın olarak kullanımı ile birlikte görüntülerin yakalanması ve fotoğraflarının çekilmesi büyük ölçüde kolay hale gelmiştir. Mobil aygıtlar ile elde edilen görüntüler büyük bir oranda eğri taranmış ve düzensiz bir yapıya sahip olmaktadır. Bu eğrilikler görüntü kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca elde edilecek görsel bilgilerin anlamlandırılmasını da zorlaştırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, mobil cihazlarda elde edilecek eğri görüntülerin düzeltilmesi önemli bir öncelik haline gelmektedir. Eğri taratılmış görüntülerin düzeltilmesi görüntü işleme tekniklerini ve matematiksel bir alt yapıyı içermektedir. Bu alanda pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmada, eğri taranmış görüntülerin düzeltilmesi için bir yöntem sunulmuştur. Önerilen yöntem, matematiksel bir alt yapıya sahiptir. Beraberinde görüntü işleme tekniklerini içermektedir. Yöntem, mobil cihazlardan rastgele alınan perspektifi bozulmuş görüntülerin düzeltilmesini, kullanıcıya kaliteli ve iyileştirilmiş bir sonuç sunulmasını amaçlamaktadır. Elde edilen sonuç görüntüleri MSE, PSNR, SSIM ve AED gibi hata ölçüm metrikleri ile test edilmiştir. Ölçüm metriklerinden elde edilen MSE 0,0316, PSNR 23,4998, SSIM 0,9331 ve AED 0,1024 değerleri ile başarılı bir sonuca ulaşılmıştır. Önerilen yöntemin literatür çalışmaları ile karşılaştırılması sağlanmış ve iyi bir başarıya sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Perspektif bozulma, Eğik taranmış görüntü, Görüntü işleme, Mobil tarama.

Correcting Skewed Scanned Images Obtained Using Mobile Devices

Abstract

With the widespread use of mobile devices, capturing and photographing images has become much easier. The images obtained with mobile devices are mostly scanned crookedly and have an irregular structure. These curvatures cause a decrease in image quality. It also makes it difficult to make sense of the visual information to be obtained. For these reasons, the correction of skewed images on mobile devices becomes an important priority. Correction of skewed scanned images involves image processing techniques and mathematical infrastructure. There are many studies in this field. In this study, a method for the correction of skew scanned images is presented. The proposed method has a mathematical background. It also includes image processing techniques. The method aims to correct perspective distorted images taken randomly from mobile devices and to provide the user with a quality and improved result. The resulting images were tested with error metrics such as MSE, PSNR, SSIM and AED. MSE 0.0316, PSNR 23.4998, SSIM 0.9331 and AED 0.1024 values obtained from the measurement metrics have achieved a successful result. The proposed method was compared with the literature studies and found to have a good performance.

Keywords: Perspective distortion, Skew scanned image, Image processing, Mobile scanning.

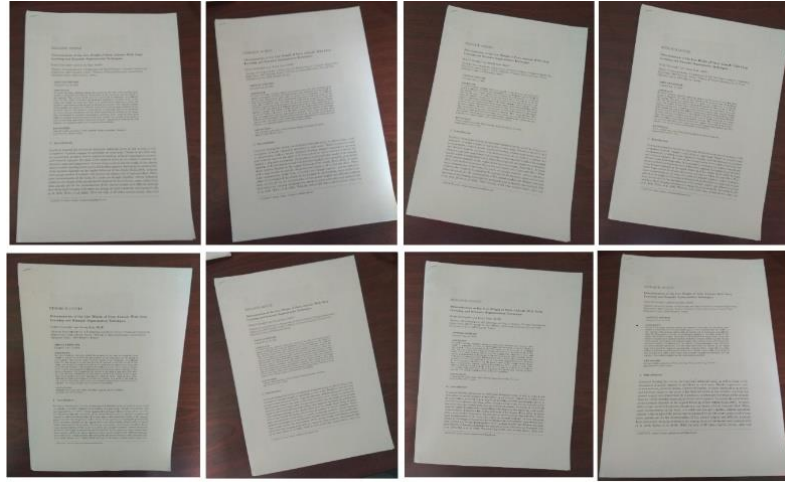
¹Maltepe Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu Bilgisayar Programcılığı, İstanbul, Türkiye, erdalguvenoglu@maltepe.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-1333-5953>

1. Giriş

Günümüzde internetin yaygınlaşması ile akıllı telefon ve tablet bilgisayar gibi mobil cihazların kullanımı da artmıştır. Bu aygıtların yaygın olarak kullanımı beraberinde içerik artışına da neden olmuştur. Özellikle Covid 19 pandemi döneminde eğitim öğretim faaliyetleri mobil teknolojiler ile büyük bir ivme kazanmış, çoklu ortam öğeleri yardımıyla belge paylaşımında büyük bir artış yaşanmıştır (Tinungki ve Nurwahyu, 2020). Teknolojik gelişmeler ve Covid 19 pandemisi döneminde mobil cihazların kullanımındaki artış ile standart masaüstü belge tarayıcılara olan ihtiyaç giderek azalmıştır. Pandemi döneminde masaüstü tarayıcılara ulaşım pek çok sektörde oldukça güç hale gelmiştir. Bu durum kullanıcıları mobil teknolojilere yönlendirmiştir. Mobil teknolojiler yardımıyla taranan belgelerde ise istenilen tarama kalitesinin elde edilmesi oldukça güç hale gelmiştir (Jiang ve ark., 2015). Bu sebeple mobil teknolojilerde kaliteli belge tarama, çözülmesi gereken bir problem olarak bilim insanlarının ilgisini çekmiştir (Luqman ve ark., 2014).

Mobil teknolojiler belgelerin taratılması, taşınabilmesi ve paylaşılmasını kolay hale getirirse de, yapılan taramalar masaüstü tarayıcılarda tarandığı kadar düzgün ve kaliteli olmamaktadır (Jiang ve ark., 2015). Tarama yapılan mobil cihazın mesafesi, konumu ve perspektifi taranan belgenin kalitesinde önemli rol oynamaktadır. Tarama kalitesini etkileyen en önemli faktör görüntünün perspektifidir. Kameranın bakış açısına bağlı olarak yapılan taramalarda perspektif bozulma meydana gelmektedir. Görünen şekil ve gerçek şekil arasında meydana gelen farka perspektif bozulma adı verilmektedir (Lu, 2018). Gerçek ve düzgün görüntülerin elde edilebilmesi ancak görüntüleme aygıtlarının nesneye paralel olarak konumlandırılması ile mümkün olmaktadır. Ancak bu paralelliğin sağlanabilmesi her zaman mümkün değildir. Dolayısı ile bir nesne ya da belgenin fotoğraflanması mevcut olan çekim açılarından dolayı sınırlıdır (Wu ve ark., 2019). Meydana gelen perspektif bozulmalar sonraki süreçlerde yapılacak tüm işlemleri etkilemektedir (Xiaoyu Li ve ark., 2019). Örneğin doküman analizinde perspektiften kaynaklı bozulmalar (skew distortion) meydana gelebilmektedir. Bu bozulmaların giderilmesi en önemli ön işlem aşamalarından biridir (Khuman ve ark., 2021). Dolayısı ile görüntüden özellik çıkarma ve segmentasyon gibi pek çok süreçte güvenilirliği ve verimliliği doğrudan etkilemektedir. Bununla birlikte mobil cihaz ile belgelerin taranmasında en çok meydana gelen bozulma türüdür (Doermann ve ark., 2003). Şekil 1' de mobil aygıtlardan elde edilen eğik taranmış bozulmalara örnekler verilmiştir.

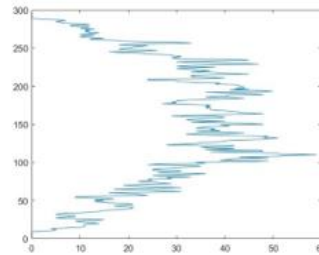


Şekil 1. Eğik bozulma örnekleri.

Eğik bozulmalar perspektiften dolayı meydana gelmektedir. Bu bozulma türlerinin düzeltilmesi için pek çok çalışma bulunmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalar projeksiyon profili, Hough dönüşümü tabanlı, Fourier dönüşümü tabanlı yaklaşımlar ve en yakın komşu yöntemi olarak sınıflandırılmaktadır (Alghamdi ve ark., 2021).

Projeksiyon profili yaklaşımında yatay projeksiyon profili histogramı kullanılmaktadır. Genellikle, bir belgede eğer eğrilik yoksa histogram profilinin maksimum tepe noktalarına sahip olduğu gözlemlenmektedir (Alghamdi ve ark., 2021). Başka bir ifadeyle bu maksimum tepe noktaları karakterlerin bulunduğu bölgeleri göstermektedir. Bu tür yöntemlerde metinlerin bulunduğu bölgeler yatay ve dikey histogramlar yardımıyla tespit edilmektedir (Zohrevand ve ark., 2019). Histogramlarda en yüksek tepe noktalarının belgedeki eğrilik açısına karşılık geldiği varsayılmaktadır (Sonkusare ve ark., 2021). Bu yaklaşımlarda en temel sorun hesaplama sırasındaki maliyetin yüksek olmasıdır (Ouwayed ve ark., 2009). Bunun en temel nedeni, belirli açı aralıklarında tüm belgenin döndürülmesi ve histogramlardaki tepe noktalarının tekrar tekrar hesaplanması gerekliliğidir (Chuang ve Lin, 2021). Bu maliyetin azaltılması için histogram hesaplamalarında satır başlarına işaretçiler yerleştirilmiş ve hesaplamaların tekrar yapılması azaltılmıştır (Ahmed ve ark., 2021; Cai ve ark., 2021). Yatay projeksiyon profili histogramına bir örnek Şekil 2’de verilmiştir. Histograma dikkat edildiğinde belirli bir alanda en yüksek tepe değerlerine ulaştığı görülmektedir. Bu durum belgede bir eğriliğin olabilecek anlamını taşımaktadır.

Giresun Üniversitesi tarafından yılda dört kez (15 Mart, 15 Haziran, 15 Eylül ve 15 Aralık) yayın yapan dergimiz 2020 yılından itibaren TÜBİTAK - Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı (TR Dizin) Dergi Listesinde taranmaktadır.



(a)

(b)

Şekil 2. Örnek projeksiyon profili histogramı (a) Eğik taranmış görüntü, (b) Yatay projeksiyon histogramı.

Hough dönüşümü eğik belge görüntülerinin düzeltilmesi için kullanılan bir başka yöntemdir. Bu yöntemde, her bir siyah pikselin kümülatif etkisi sinüzoidal bir fonksiyon ile gösterilmektedir (Romanengo ve ark., 2022). Bu fonksiyon yardımıyla hough uzayındaki kesişme noktalarına karşılık gelen alanlar işaretlenmektedir. Bu kesişme noktaları metnin alt sınırlarını işaret eden çizgileri temsil etmektedir (Mukhopadhyay ve Chaudhuri, 2015). Çizgi tespiti özelliğinden dolayı eğik belge görüntülerinde eğriliğin tespiti ve düzeltilmesinde kullanılacak yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu tür yöntemlerde ilk aşamada çizgiler tespit edilmektedir (Teplyakov ve ark., 2021). Ardından bu çizgilerin yatay eksenler boyunca yapmış oldukları açılar hesaplanmaktadır (Boukharouba, 2017; Jundale ve Hegadi, 2015). Son aşamada tespit edilen tüm açılar ortalaması alınarak tüm belge için eğiklik oranı elde edilmektedir (Bafjaish ve ark., 2018). Hough dönüşüm tabanlı yaklaşımlar yüksek doğruluk oranları ile bilinmektedir. Ancak yavaş ve hesaplama maliyetleri yüksektir. Hesaplama maliyetlerinin yüksek olmasının nedeni her bir siyah pikselin Hough uzayına dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca görüntü içerisinde gürültülerin olması durumunda eğim açılarının tespit edilmesi güç hale gelmektedir. Ayrıca görüntü içerisinde şekil ve grafik gibi öğelerin bulunması durumunda da düzeltmede kullanılacak aday çizgiler yanlış hesaplanabilmektedir.

Eğik belge dokümanlarının düzeltilmesinde kullanılan yöntemlerden bir diğeri Fourier dönüşüm tabanlı yaklaşımlardır. Fourier dönüşümü ilk olarak (Postl, 1986) tarafından ortaya atılmış ve eğik belge görüntülerinin düzeltilmesi için de ilk olarak (Peake ve Tan, 1997) tarafından kullanılmıştır. Sonraki yıllarda bu dönüşümü kullanan pek çok yöntem geliştirilmiştir (Boiangiu ve ark., 2020; Hu ve ark., 2022; Trstenjak ve ark., 2018). Fourier dönüşümlerinde görüntü dört parçaya ayrılmaktadır. Ayrılan parçaların her biri Fourier büyüklük spektrumuna dönüştürülmektedir. Her spektrumdaki en büyük değerler toplanmakta ve yönlü vektörler hesaplanmaktadır. Bu vektörler içerisinde maksimum değerlere karşılık gelen değerler her bir satırın eğim açısını dolayısı ile belgenin eğim açını vermektedir. Bu tür yöntemler hesaplama açısından maliyetlidir. Bunun nedeni, görüntü içerisinde grafik öğelerin bulunması halinde eğim açısının tespit edilmesinin güç hale gelmesidir.

En yakın komşu yöntemi, belge görüntüsünün eğrilik tespiti ve düzeltilmesi için kullanılan yöntemlerden biridir (Al-Khatatneh ve ark., 2015). Bu yöntemde belge içerisinde karakterlere ait birbirine en yakın bağlı bileşenler tespit edilmektedir. En yakın komşu bileşenlerin ağırlık merkezleri arasındaki açılar belirlenerek açılara ait bir histogram çıkarılmaktadır. Bu histogramda en yüksek değer görüntüdeki baskın olan açı değerini vermektedir (Mohammad ve ark., 2021). Elde edilen bu açı değeri yardımıyla görüntünün döndürülmesi ve belgenin düzeltilmesi sağlanmaktadır.

Mobil aygıtlar ile pek çok görüntü düzeltme çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesi Li ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Xin Li ve ark., 2016). Bu çalışma temel iki varsayım gözetilerek gerçekleştirilmiştir. İlk varsayım bozuk görüntünün dikdörtgensel bir yapıya sahip

olduğudur. İkinci varsayım ise kullanılan kameranın iç parametrelerinin bilindiğidir. Hough dönüşümü yardımıyla belgenin köşe noktaları elde edilmiştir. Köşe noktalarının elde edilmesinden sonra bozuk görüntü üzerinde bir homografi matrisi oluşturulmaktadır. Bu matris yardımı ile görüntü düzeltilmektedir. Buradaki en büyük dezavantaj düzeltilecek belgenin bir dikdörtgen olması gerektiği gerçeğidir. Görüntü işleme teknikleri eğik belge görüntülerinin düzeltilmesinde ön işlem aşamasında sıklıkla kullanılmaktadır. Mobil aygıttan elde edilen görüntüler üzerinde RLSA (Run Length Smoothing Algorithm) algoritması (Abdullah ve ark., 2012) kullanarak eğik belge görüntülerini düzelten bir yöntem (Salagar ve Patil, 2020) tarafından önerilmiştir. RLSA algoritması, bir belge görüntüsünün satır ve sütun bazında kullanılmaktadır. RLSA, eğim açısını belirlemek ve eğiklik tespiti için uygulanmaktadır. Ayrıca belge tercih edilen açıyla saat yönünün tersine döndürülmektedir. Yöntemde elde edilen görüntü ikili görüntüye dönüştürülmüştür. Ardından görüntü işleme teknikleri ile görüntü nesnesi ile ilgisi olmayan noktalar ortadan kaldırılmıştır. Son aşamada RLSA algoritması yardımıyla eğik obje elde edilmektedir.

Literatürde yer alan yöntemler dikkate alındığında, görüntülerde işlenebilecek eğrilik açılarının aralığının sınırlı ve hesaplama maliyetlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Optimal bir eğiklik algılama yaklaşımı hızlı, güvenilir, dosyadan bağımsız ve gürültülere karşı sağlam olmalıdır. Ek olarak, kabul edilebilir bir açı aralığı için de çalışmalıdır. Bu çalışmada, kaynağı belli olmayan ve perspektiften dolayı bozulmalara uğramış görüntülerin düzeltilmesini sağlayan bir yöntem önerilmiştir. Önerilen yöntem literatüre aşağıdaki katkıları sağlamaktadır.

- Düzeltilecek bir belgede pek çok köşe noktası yer alabilmektedir. Bu çalışmada önerilen yöntem ile görüntüdeki belge köşe koordinatları otomatik olarak tespit edilmektedir.
- Önerilen yöntemde düzeltme işlemi için her adımda bir eğim açısının hesaplaması gerekmemektedir. Düzeltme işlemi sırasında bu eğim tek seferde hesaplanabilmektedir. Dolayısı ile hesaplama maliyeti düşüktür.
- Önerilen yöntem, belge içerisinde yer alan grafik ve resimlerden etkilenmemektedir. Grafik ve resim dışında yer alan bölgede doğru köşe noktaları tespit edilmektedir.
- Önerilen yöntem ile farklı eğim açılarında etkili bir düzeltme olanağı sağlanmaktadır.
- Önerilen yöntem, kamera iç parametreleri bilinmeyen tüm görüntülerde etkili sonuçlar vermekte ve ayrıca ek bir hesaplama maliyeti gerektirmemektedir.
- Önerilen yöntemin bir başka özgün değeri ise düzeltme aşamasında kullanılacak olan döndürme parametrelerinin her eğim açısında elde edilebiliyor olmasıdır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde eğik belge görüntülerinin düzeltilmesinde kullanılan materyallere ve önerilen yöntemin detaylarına yer verilmiştir.

2.1. Niblack Görüntü Eşikleme Metodu

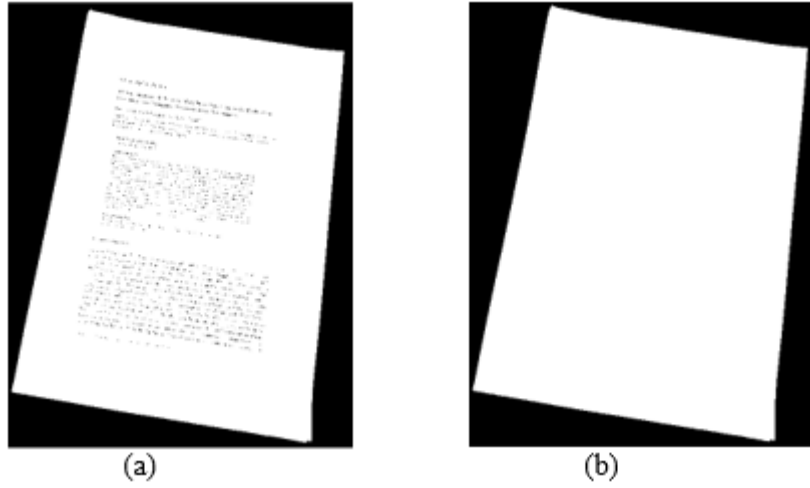
Niblack yöntemi, dikdörtgen bir filtre penceresinin görüntünün tamamı üzerinde ötelenmesi ve her piksel için eşik değerinin hesaplanmasını sağlayan yerel bir eşikleme yöntemidir (Singh ve Sharma, 2023). Gri seviye bir görüntünün ikili bir görüntüye dönüştürülmesini sağlamaktadır. Eşik değerinin hesaplanmasında tüm piksellerin ortalaması ve standart sapması hesaplanmaktadır. Eşik değeri $T(i,j)$, μ komşu piksellerin ortalaması, σ komşu piksellerin standart sapması ve k düzeltme faktörü (genellikle sabit ve 0,2) olmak üzere Denklem (1) ile elde edilmektedir (C. Chen ve ark., 2022).

$$T(i,j) = \mu + k \times \sigma \quad (1)$$

İkili görüntüye çevrilecek birbirine komşu piksellerin olan μ değeri ve σ standart sapması hesaplanmaktadır. Elde edilen değerlere k düzeltme faktörü de eklenerek $T(i,j)$ koordinatı için Denklem (1) ile eşik değer elde edilmektedir. Son aşamada görüntünün (i,j) koordinatındaki piksel ile karşılaştırılmaktadır. Eğer (i,j) koordinatındaki piksel değeri $T(i,j)$ eşik değerinden küçük ise 0 büyük ise 1 olarak ikili görüntüye çevrilmektedir. Bu süreç görüntü piksellerinin tamamına uygulanarak devam edilmektedir.

2.2. Boş Nesne alanlarının Doldurulması

İkili görüntülerde nesnelere arasında boşluklar oluşabilmektedir. Bu boşluklar nesnelere tanınmasını veya algılanmasını güç hale getirebilmektedir. Bu nedenle beyaz pikseller ile kapalı bir alan oluşturan tüm nesnelere boşlukların beyaz pikseller ile doldurulması gerekmektedir. Bu çalışmada materyal olarak kullanılan belgeler yapısı gereği tüm kenarları beyaz olan dokümanlardan oluşmaktadır. O nedenle belge içerisindeki yazıların hiçbir önemi olmamakla birlikte tamamen iç bölgesi beyaz piksellerden oluşan bir yapı elde edilmiştir. Şekil 3' de bu sürece ait bir örnek görüntü verilmiştir.

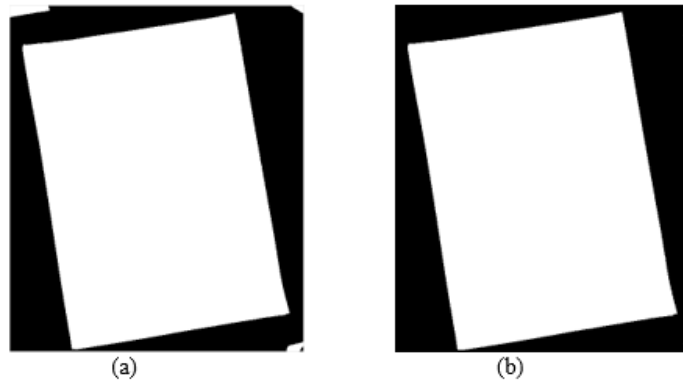


Şekil 3. Belge iç kısımlarının doldurulması (a) İçi yazı ile dolu belge, (b) İç bölgesi beyaz pikseller ile doldurulmuş belge.

Belge iç kısımlarının beyaz pikseller ile doldurulması belgenin köşe noktalarının tespiti için kritik bir öneme sahiptir. Çalışmada kullanılan görüntülerde tarama yapılan belgeler, yapı itibari ile metin bölgeleri dışında kalan kısımlarda beyaz renklerden oluşmaktadır. Şekil 3'te görüldüğü üzere beyaz pikseller dışında kalan iç bölgelerde yer alan şekil, grafik ve tablo gibi nesnelere çalışmanın sonucunu olumsuz bir biçimde etkilememektedir.

2.3. Görüntü Sınırdaki Objelerin Kaldırılması

Çalışmada, eğik görüntünün düzeltilmesi ve hesaplama maliyetinin azaltılması için belge görüntü sınırları ile temas eden tüm beyaz objelerin kaldırılması gerekmektedir. Bu işlem için ikili görüntü içerisinde görüntü sınırları taranmaktadır. Bu sınırlar ile temas eden tüm beyaz piksel öbekleri kontrol edilmektedir. Tespit edilen beyaz piksellerin yatay, dikey ve köşegen olmak üzere tüm komşulukları taranarak görüntü sınırları ile temas eden tüm beyaz piksel kümeleri görüntüden atılmaktadır. Bu sürece ait örnek bir sonuç görüntüsü Şekil 4' de verilmiştir.



Şekil 4. Sınır objelerini kaldırılması (a) Sınır objeleri olan görüntü, (b) Sınır objeleri kaldırılmış görüntü.

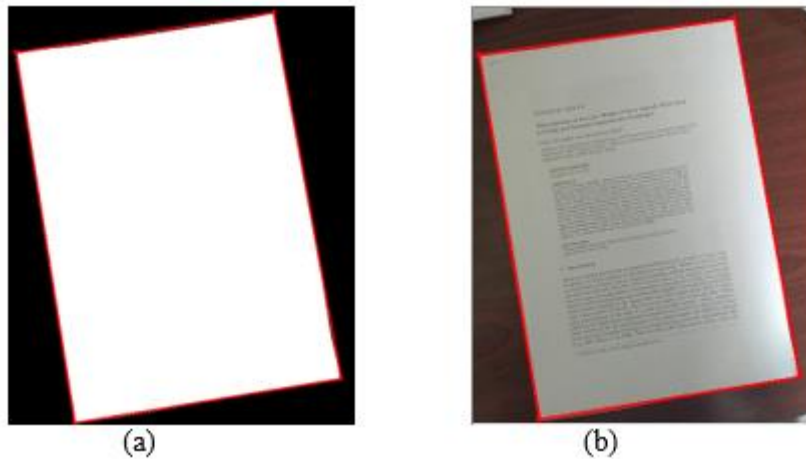
Taraması yapılan bir belgenin dış sınırlarının görüntü çerçeve sınırları ile temas halinde olması düzeltme işlemini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle temas olup olmadığı kontrol edilmeli ve temas halinde olan ve dokümana ait olmayan objelerin ortadan kaldırılması gerekmektedir. Şekil 4' te görüldüğü üzere çalışma sonucunu etkileyen ve görüntü alanı ile temas halinde olan istenmeyen ve gereksiz nesnelere ortadan kaldırılmıştır.

2.4. Gereksiz Nesnelere Temizlenmesi

İkili görüntü içerisinde görüntü sınırları ile temas etmeyen fakat görüntü içerisinde çok küçük gürültülere neden olan nesnelere ortadan kaldırılması gerekmektedir. Bu küçük beyaz piksel kümeleri asıl görüntü ile ilgisi bulunmayan nesnelere ve elde edilecek sonuçları etkilemektedir. Birbiri ile bağlantılı beyaz piksel öbekleri taranmakta ve alanı hesaplanmaktadır. Bu alan beyaz piksel adedi ile temsil edilmektedir. Ardından belli bir adedin altında bulunan beyaz piksel öbekleri siyah piksellere dönüştürülerek görüntüden atılmaktadır.

2.5. Belge Sınırlarının Tespit Edilmesi

İkili görüntüde tüm temizlik işlemlerinin ardından düzeltme işleminin gerçekleştirilebilmesi için dört adet sınır noktasının tespit edilmesi gerekmektedir. Bunun için ikili görüntüde dört farklı yönde en uzak sınırda bulunan beyaz piksel koordinatları otomatik olarak tespit edilmektedir. Bu işlem +y ekseninde en uzak beyaz piksel, -y yönünde en uzak beyaz piksel, +x yönünde en uzak ve -x yönünde en uzak beyaz piksel olmak üzere belirlenmektedir. Ardından tespit edilen bu noktalar ile bir dörtgen meydana getirilmektedir. Bu kapalı dörtgen belgede düzeltilecek bölgeyi temsil etmektedir. Çalışmada tespit edilen koordinatları ve düzeltilecek bölgeyi gösteren örnek bir görüntü Şekil 5' de gösterilmektedir.



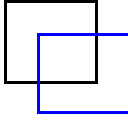
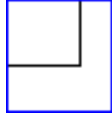
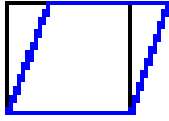
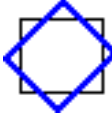
Şekil 5. Düzeltilecek belge sınırlarının tespit edilmesi.

Düzeltilme işleminin gerçekleşebilmesi için belgeye ait dört adet köşe noktasına ihtiyaç bulunmaktadır. Şekil 5’te önceki aşamalarda önışlemi gerçekleştirilen görüntüde köşe noktalarının arka planda yer alan renklere bağımsız bir biçimde doğru tespit edildiği görülmektedir.

2.6. 2D Affine Dönüşümü

Affine dönüşümü, noktaları, düz çizgileri ve düzlemleri koruyan doğrusal bir haritalama yöntemidir (X. Chen ve ark., 2021). Affine dönüşümünün uygulanmasının ardından birbirlerine paralel olan çizgi kümeleri yine yeni konumlarında bu paralellığı korumaktadırlar. Bu dönüşüm kamera açılarında veya kameranın bulunduğu konum itibarıyla meydana gelen perspektif bozulmaları düzeltmek için kullanılmaktadır (Zheng ve ark., 2021). Bozulmanın düzeltilmesi için görüntü düz bir koordinat sistemine dönüştürülmektedir. Affine dönüşümüne ait dönüşüm matris ifadeleri ve dönüşüm örnekleri Tablo 1’de gösterilmektedir.

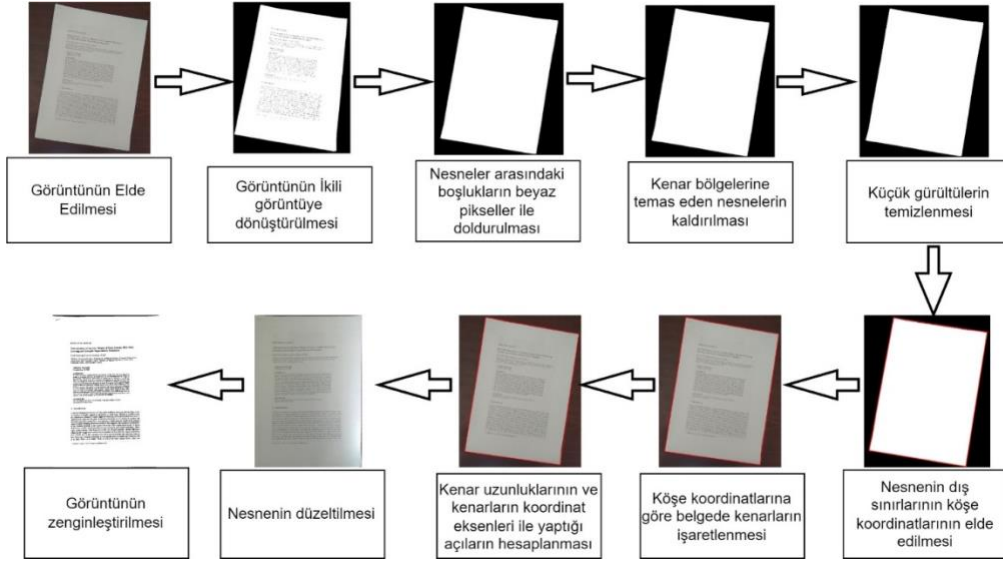
Tablo 1. Affine dönüşümü matris değerleri.

Dönüşüm	Örnek	Dönüşüm Matrisi	Açıklama
Öteleme		$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ t_x & t_y & 1 \end{bmatrix}$	t_x, t_y öteleme miktarıdır.
Ölçekleme		$\begin{bmatrix} S_x & 0 & 0 \\ 0 & S_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	S_x, S_y ölçekleme oranlarıdır.
Bükme		$\begin{bmatrix} 1 & B_y & 0 \\ B_x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	B_x, B_y x ve y eksenlerinde bükme oranıdır.
Döndürme		$\begin{bmatrix} \cos(q) & \sin(q) & 0 \\ -\sin(q) & \cos(q) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	q , döndürme açısıdır.

Farklı açılardan rastgele elde edilen görüntülerin iki boyutlu düzleme taşınarak düzeltme işleminin yapılabilmesi için Affine dönüşümü kullanılmıştır. Affine dönüşümünün yapılabilmesi için Tablo 1’de verilen parametrelerin hesaplanması gerekmektedir. Bu çalışmanın özgün bir katkısı ise Affine dönüşümü parametrelerinin görüntünün elde edildiği kameranın iç parametrelerine ihtiyaç duyulmadan hesaplanabilmesidir.

2.7. Önerilen yöntem

Eğik belge görüntülerini düzeltilmesi için pek çok adım bulunmaktadır. Önerilen yönteme ait blok diyagramı Şekil 6’ da verilmiştir.



Şekil 6. Önerilen yöntemin blok diyagramı.

Yöntem dokuz adımdan oluşmaktadır. Bu adımların ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

Adım 1: Eğik belge görüntüsü Niblack metodu yardımıyla ikili görüntüye çevrilir.

Adım 2: Bir önceki adımdan elde edilen ikili görüntüde nesnelere arasında boşluklar oluşmaktadır. Bu boşluklar beyaz pikseller yardımıyla doldurulmaktadır. Dokümanların genel yapısı gereği yazı, resim ve grafik olan tüm öğeler belgenin orta kısmında yer almaktadır. Bu bölgelerin dışında kalan kısımlar beyaz piksellerden oluşmakta ve kapalı bir alan oluşturmaktadır. Kapalı alanların oluşturulması sonraki aşamalarda nesnenin dış sınırlarının tespitinde kullanılacaktır.

Adım 3: Kapalı alanın oluşturulmasından sonra nesne dışında kalan ve görüntü kenar bölgeleri ile temas halinde olan tüm nesnelere görüntüden siyah pikseller marifetiyle ortadan kaldırılır.

Adım 4: Adım 2 ve Adım 3’ teki işlemlerin yapılmasına rağmen görüntüde asıl dokümandan bağımsız alanlarda kirlilikler olabilmektedir. Bu adımda piksel adedi belli bir değerin altında kalan beyaz görüntü öbekleri siyah pikseller kullanılarak ortadan kaldırılmaktadır. Bu çalışmada 30 adet ve altında olan tüm pikseller kaldırılmıştır. Bu değer manuel olarak ayarlanabilmektedir.

Adım 5: Yukarıdaki tüm adımlardan sonra görüntü içerisinde metnin bulunduğu ve tamamen beyaz piksellerden oluşan bir nesne meydana gelmektedir. Bu nesne üzerinde dört farklı yönde tarama yapılarak nesnenin en dış sınırlarını meydana getirecek $(X_0, Y_0), (X_1, Y_1), (X_2, Y_2)$ ve (X_3, Y_3) noktaları belirlenmektedir. Bu köşe noktaları düzeltilecek nesnenin dış sınırlarını işaret eden köşe noktaları olmaktadır.

Adım 6: Bu adımda bir önceki adımda elde edilen köşe noktalarının oluşturduğu dörtgenin kenar uzunlukları hesaplanmaktadır. Dörtgenin her bir kenar uzunluğu Pisagor teoremi yardımıyla elde edilmektedir. Burada her bir kenar X ve Y eksenleri ile farklı açılar meydana getirmektedir. K_0, K_1, K_2 ve K_3 kenar uzunluklarını, α , X eksenini ile ve θ , Y eksenini ile yapılan açıyı, $X_{0..3}$ ve $Y_{0..3}$ kenarların başlangıç ve bitiş koordinatlarını göstermek üzere her bir kenarın eksenler ile yapmış olduğu açılar Denklem (2), (3), (4) ve (5) ile hesaplanmaktadır (Güvenoğlu, 2012).

$$K_0 \implies \alpha_0 = \frac{X_1 - X_0}{\sqrt{(X_1 - X_0)^2 + (Y_1 - Y_0)^2}} \quad \theta_0 = \frac{Y_1 - Y_0}{\sqrt{(X_1 - X_0)^2 + (Y_1 - Y_0)^2}} \quad (2)$$

$$K_1 \implies \alpha_1 = \frac{X_2 - X_1}{\sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2}} \quad \theta_1 = \frac{Y_2 - Y_1}{\sqrt{(X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2}} \quad (3)$$

$$K_2 \implies \alpha_2 = \frac{X_2 - X_3}{\sqrt{(X_2 - X_3)^2 + (Y_2 - Y_3)^2}} \quad \theta_2 = \frac{Y_2 - Y_3}{\sqrt{(X_2 - X_3)^2 + (Y_2 - Y_3)^2}} \quad (4)$$

$$K_3 \implies \alpha_3 = \frac{X_3 - X_0}{\sqrt{(X_3 - X_0)^2 + (Y_3 - Y_0)^2}} \quad \theta_3 = \frac{Y_3 - Y_0}{\sqrt{(X_3 - X_0)^2 + (Y_3 - Y_0)^2}} \quad (5)$$

Adım 7: Düzeltme işleminin ardından oluşacak görüntü bir dörtgendir. Bu nedenle eğik görüntü ile sonuçta oluşacak dörtgen arasındaki ilişkinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu ilişkide hangi kenarın hangi yöne ve her bir kenarın kaç derece döndürüleceği belirlenmelidir. Doğru parçası üzerinde bulunan her bir nokta X ve Y düzlemleri ile doğrusal bir artış göstermektedir. Bu nedenle geometrik bir seri meydana getirmektedir. Dolayısı ile bir doğru parçası maksimum 90° döndürülebilmektedir. Bu aşamada karşılıklı doğru parçaları birbirleri ile karşılaştırılmaktadır. Bu şekilde işlem adım sayısı da azaltılmıştır. Bu yönleri ile önerilen yönteme ayrı bir özgünlük katılmıştır. Karşılıklı kenarların karşılaştırılması sırasında toplamda 12 farklı işlem bulunmaktadır. Bu işlemlerden kenar uzunluklarına göre uygun olan 4 tanesi işlem görmektedir. Bu mümkün işlem adımları $P_0, P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6, P_7, P_8, P_9, P_{10}, P_{11}$ ve karşılıklı kenarlar arasındaki açı R , X ve Y düzlemleri ile elde edilen geometrik seri toplamı q , ve yeni düzlemin maksimum büyüklüğü D , $K_{0..3}$ kenarları, $q_{K_{0..3}}$ kenarlara ait geometrik seri toplamlarını, $R_{K_{0..3}}$ kenarların eksenler ile yapmış oldukları açıyı ve $N_{K_{0..3}}$ kenarların yeni düzlemdeki uzunluklarını ifade etmek üzere olası tüm işlem adımları ve denklemleri aşağıda verilmiştir (Güvenoğlu, 2018).

$$K_1 = K_3 \text{ ve } K_0 > K_2 \text{ ise } P_0 = \begin{cases} R_{K_0} = 1, & R_{K_2} = \frac{K_0}{K_2} \\ q_{K_0} = 1, & q_{K_2} = 1 \\ N_{K_0} = K_0, & N_{K_2} = K_0 \end{cases} \quad (6)$$

$$K_1 = K_3 \text{ ve } K_0 < K_2 \text{ ise } P_1 = \begin{cases} R_{K_0} = 1, & R_{K_2} = \frac{K_2}{K_0} \\ q_{K_2} = 1, & q_{K_0} = 1 \\ N_{K_2} = K_2, & N_{K_0} = K_2 \end{cases} \quad (7)$$

$$K_1 \neq K_3, K_1 < K_3 \text{ ve } K_0 > K_2 \text{ ise } P_2 = \begin{cases} R_{K_0} = 1, & R_{K_2} = \frac{K_2}{K_0} \\ q_{K_0} = \frac{(K_0 - 1)}{(K_0 - \frac{K_1}{K_3})}, & q_{K_2} = q_{K_0} \\ N_{K_0} = \frac{\ln(\frac{K_1}{K_3})}{\ln(q_{K_0})} + 1, & N_{K_2} = N_{K_0} \end{cases} \quad (8)$$

$$K_1 \neq K_3, K_1 < K_3 \text{ ve } K_0 < K_2 \text{ ise } P_3 = \begin{cases} R_{K_2} = 1, & R_{K_0} = \frac{K_0}{K_2} \\ q_{K_2} = \frac{(K_2 - 1)}{(K_2 - \frac{K_1}{K_3})}, & q_{K_0} = q_{K_2} \\ N_{K_2} = \frac{\ln(\frac{K_1}{K_3})}{\ln(q_{K_2})} + 1, & N_{K_0} = N_{K_2} \end{cases} \quad (9)$$

$$K_1 \neq K_3, K_1 > K_3 \text{ ve } K_0 > K_2 \text{ ise } P_4 = \begin{cases} R_{K_0} = (q_{K_0})^{N_{K_0}}, & R_{K_2} = \frac{K_2}{K_0 \times R_{K_0}} \\ q_{K_0} = \frac{(K_0 - 1)}{(K_0 - \frac{K_3}{K_1})}, & q_{K_2} = \frac{1}{q_{K_0}} \\ N_{K_0} = \frac{\ln(\frac{K_3}{K_1})}{\ln(q_{K_0})} + 1, & N_{K_2} = N_{K_0} \end{cases} \quad (10)$$

$$K_1 \neq K_3, K_1 > K_3 \text{ ve } K_0 < K_2 \text{ ise } P_5 = \begin{cases} R_{K_2} = (q_{K_2})^{N_{K_2}}, & R_{K_0} = \frac{K_0}{K_2 \times R_{K_2}} \\ q_{K_2} = \frac{(K_2 - 1)}{(K_2 - \frac{K_3}{K_1})}, & q_{K_0} = \frac{1}{q_{K_2}}, & q_{K_2} = q_{K_0} \\ N_{K_2} = \frac{\ln(\frac{K_3}{K_1})}{\ln(q_{K_2})} + 1, & N_{K_0} = N_{K_2} \end{cases} \quad (11)$$

$$K_0 = K_2 \text{ ve } K_3 > K_1 \text{ ise } P_6 = \begin{cases} R_{K_3} = 1, & R_{K_1} = \frac{K_1}{K_3} \\ q_{K_1} = 1, & q_{K_3} = 1 \\ N_{K_3} = K_3, & N_{K_1} = K_3 \end{cases} \quad (12)$$

$$K_0 = K_2 \text{ ve } K_3 < K_1 \text{ ise } P_7 = \begin{cases} R_{K_3} = 1, & R_{K_1} = \frac{K_1}{K_3} \\ q_{K_1} = 1, & q_{K_3} = 1 \\ N_{K_3} = K_3, & N_{K_1} = K_3 \end{cases} \quad (13)$$

$$K_0 \neq K_2, K_2 < K_0 \text{ ve } K_3 > K_1 \text{ ise } P_8 = \begin{cases} R_{K_3} = 1, & R_{K_1} = \frac{K_1}{K_3} \\ q_{K_3} = \frac{(K_3 - 1)}{(K_3 - \frac{K_2}{K_0})}, & q_{K_1} = q_{K_3} \\ N_{K_3} = \frac{\ln(\frac{K_2}{K_0})}{\ln(q_{K_3})} + 1, & N_{K_1} = N_{K_3} \end{cases} \quad (14)$$

$$K_0 \neq K_2, K_2 < K_0 \text{ ve } K_3 < K_1 \text{ ise } P_9 = \begin{cases} R_{K_1} = 1, & R_{K_3} = \frac{K_3}{K_1} \\ q_{K_1} = \frac{(K_1 - 1)}{(K_1 - \frac{K_2}{K_0})}, & q_{K_3} = q_{K_1} \\ N_{K_1} = \frac{\ln(\frac{K_2}{K_0})}{\ln(q_{K_1})} + 1, & N_{K_3} = N_{K_1} \end{cases} \quad (15)$$

$$K_0 \neq K_2, K_2 > K_0 \text{ ve } K_3 > K_1 \text{ ise } P_{10} = \begin{cases} R_{K_1} = \frac{K_1}{K_3 \times R_{K_3}} & R_{K_3} = (q_{K_3})^{N_{K_3}} \\ q_{K_3} = \frac{(K_3 - 1)}{(K_3 - \frac{K_0}{K_2})} & q_{K_1} = \frac{1}{q_{K_3}} & q_{K_3} = q_{K_1} \\ N_{K_3} = \frac{\ln(\frac{K_0}{K_2})}{\ln(q_{K_3})} + 1 & N_{K_1} = N_{K_3} \end{cases} \quad (16)$$

$$K_0 \neq K_2, K_2 > K_0 \text{ ve } K_3 < K_1 \text{ ise } P_{11} = \begin{cases} R_{K_1} = (q_{K_1})^{N_{K_1}} & R_{K_3} = \frac{K_3}{K_1 \times R_{K_1}} \\ q_{K_1} = \frac{(K_1 - 1)}{(K_1 - \frac{K_0}{K_2})} & q_{K_3} = \frac{1}{q_{K_1}} & q_{K_1} = q_{K_3} \\ N_{K_1} = \frac{\ln(\frac{K_0}{K_2})}{\ln(q_{K_1})} + 1 & N_{K_3} = N_{K_1} \end{cases} \quad (17)$$

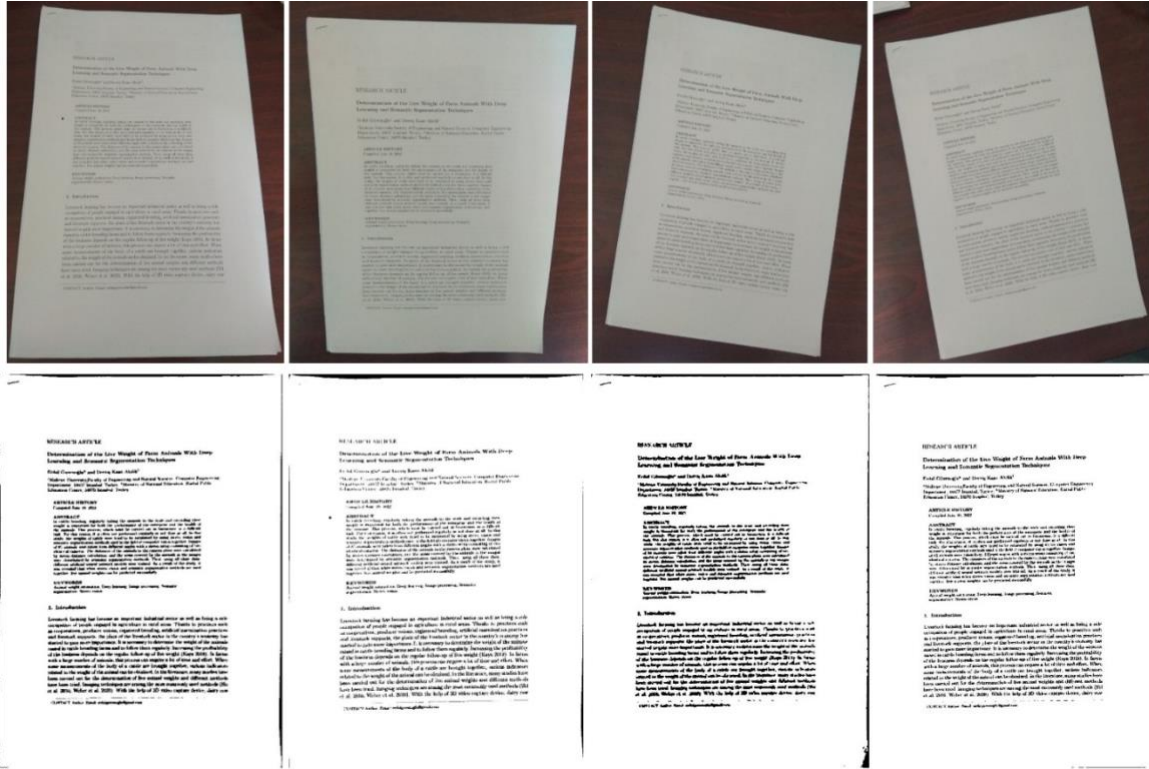
Kenar uzunluklarına göre yukarıda elde edilen dört parametre, düzeltmeden sonraki görüntü boyutunu ve yeni yerine taşınacak piksellerin konumlarını elde edilmesini sağlamaktadır.

Adım 8: Bu aşamada eğik görüntüdeki piksel değerleri 2D Affine dönüşümü yardımıyla yeni konumlarına taşınmaktadır.

Adım 9: Taşıma işleminden sonra belge görüntüsü üzerinde optik karakter tanıma v.b. sistemlerde kullanılmak üzere histogram eşitleme işlemi yapılarak görüntü zenginleştirilmektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada yöntemin performansını test etmek amacıyla parametreleri belli olmayan mobil telefon kamerası ile farklı yönlerde ve farklı açılarda 400 adet görüntü elde edilmiştir. Bu görüntüler 3D koordinat düzlemi göz önüne alındığında $+x$ yönünde, $-x$ yönünde, $+z$ yönünde ve $-z$ yönünde olmak üzere her biri 100' er adettir. Burada y koordinat düzlemi dikkate alınmamıştır. Bunun nedeni, bir belgenin mobil telefon ile görüntüsü elde edilirken insan doğası gereği belgeye dik konumda görüntü elde etme isteği ve eğilimidir. Bununla birlikte çok karmaşık arka plan içermeyen ve rastgele açılardan oluşan görüntüler kullanılmıştır. Çok karmaşık arka plana sahip çekim görüntülerinde işlem süresi fazla olabilecektir. Şekil 7' de rastgele elde edilmiş eğik görüntülerden oluşan veri setinden örnekler verilmiş ve önerilen yöntem ile düzeltmeler yapılarak elde edilen örnek sonuçlar gösterilmiştir.

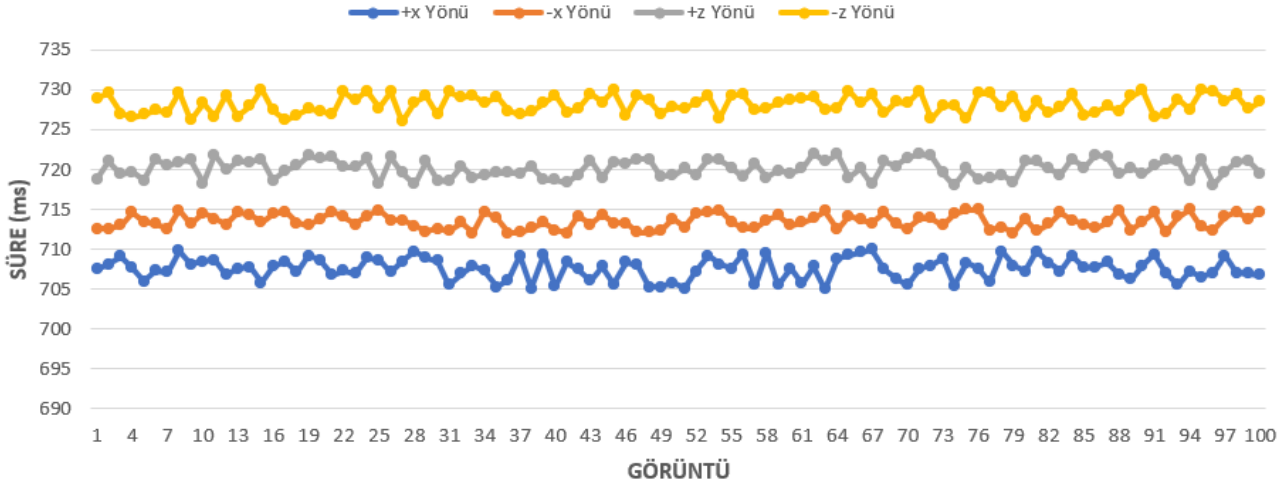


Şekil 7. Yöntemden elde edilen örnek sonuç görüntüleri.

Önerilen yöntemin başarımı ve süre ölçümleri Intel Core i7-4700HQ 2.40GHz İşlemciye ve 16 GB belleğe sahip bir bilgisayarda test edilmiştir. Farklı yönlerde elde edilmiş 900×600 ölçülerindeki görüntülerin düzeltilmesi için geçen çalışma süreleri ölçümlenmiş, Tablo 2' de ortalama düzeltme süreleri ve Şekil 8'de ise her bir görüntünün düzeltme sürelerinin dağılım grafiği verilmiştir.

Tablo 2. Farklı yön ve açılarda elde edilmiş görüntülerin ortalama düzeltme süreleri.

Görüntüler	Ortalama Süre (ms)
+x yönünde (100 adet)	707
-x yönünde (100 adet)	713
+z yönünde (100 adet)	720
-z yönünde (100 adet)	728
Genel Ortalama	717



Şekil 8. Test görüntülerinin düzeltme süreleri dağılımı.

Rastgele ve farklı açılardan elde edilen veri seti görüntüleri üzerinde yapılan süre ölçümlerinde Tablo 1' de ortalama süreleri ve Şekil 8' de ise her bir görüntünün düzeltilmesinde geçen süreler verilmiştir. +x ve -x yönlerinde sürelerin daha düşük olmasının nedeni görüntü arka planlarında yer alan nesne adedinin daha az olmasından kaynaklanmaktadır. +z ve -z yönünde elde edilen görüntülerde ise eğim açısından kaynaklı olarak arka plana daha fazla nesnenin girmesi ve bu nesnenin ortadan kaldırılması için daha fazla zamana ihtiyaç duyulmasından ileri gelmektedir.

Önerilen yöntemin başarılı bir sonuç verebilmesi belge içerisinde yer alan metin dış sınırlarının doğru tespit edilebilmesi ile mümkündür. Orijinal ve işlenmiş görüntü arasında elde edilen sonucun istatistiksel olarak karşılaştırılması için MSE (Ortalama Karesel Hata, Mean Squared Error) ve PSNR (Peak Signal to Noise Ratio, Tepe Sinyal Gürültü Oranı) ölçüm metrikleri kullanılmıştır. MSE ve PSNR, M ve N görüntünün satır ve sütun boyutları, I_1 orijinal görüntüyü ve I_2 işlenmiş görüntüyü temsil etmek üzere Denklem (18) ve (19) ile ifade edilmektedir (Güvenoğlu ve Tunalı, 2023).

$$MSE = \frac{1}{M \times N} \sum_{ij} (I_1(i, j) - I_2(i, j))^2 \quad (18)$$

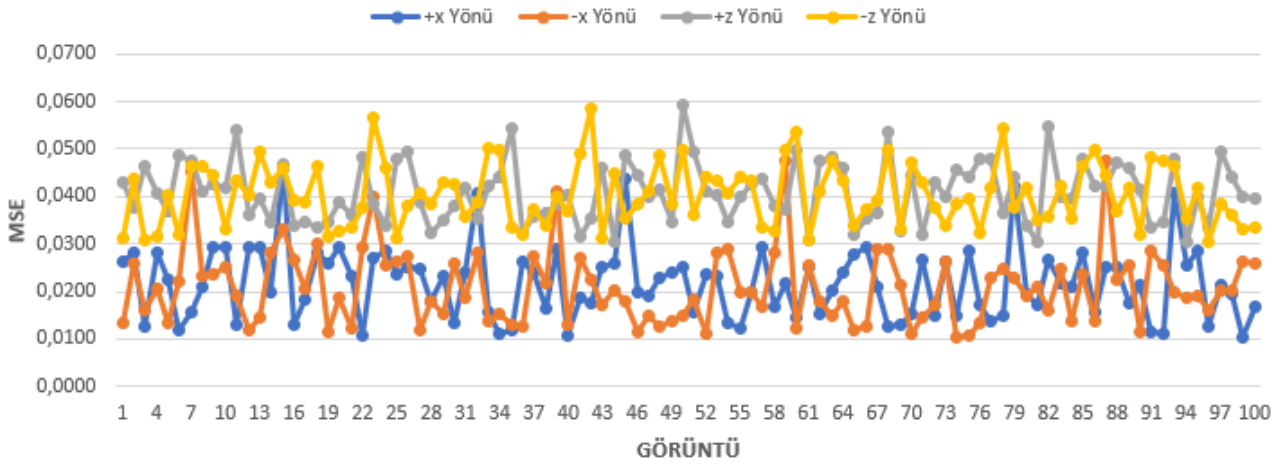
$$PSNR = 10 \times \log_{10} \frac{255^2}{MSE} \quad (19)$$

MSE değerinin 0' a yakın olması ve PSNR değerinin ise yüksek olması önerilen yöntemin başarılı olduğu ve aynı zamanda elde edilen sonuç görüntüsünün kaliteli olduğu anlamına gelmektedir

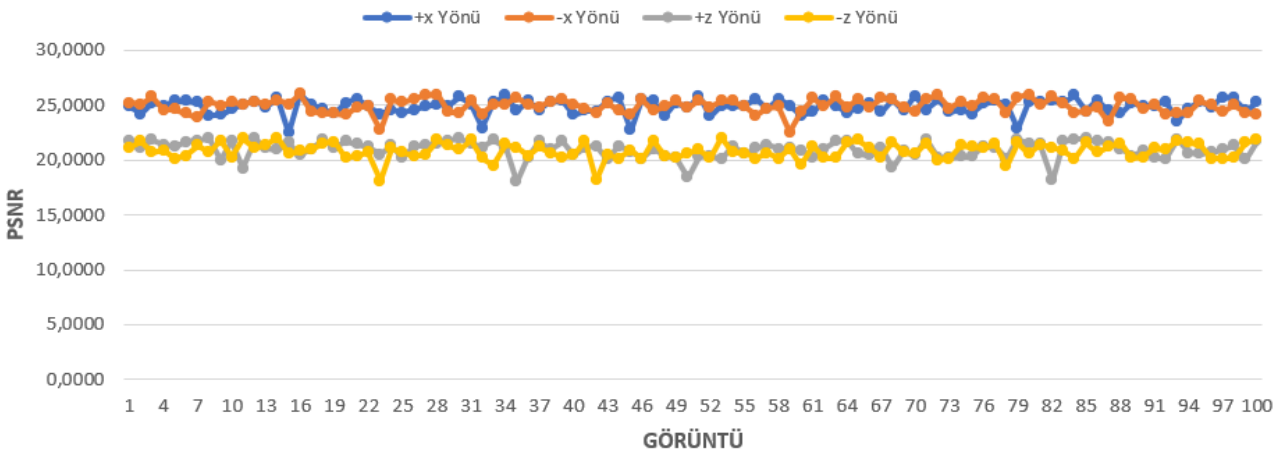
(Di Meo ve ark., 2023). Farklı yönlerden mobil aygıt yardımıyla elde edilen görüntüler işlendikten sonra sonuç görüntüleri orijinal görüntü ile karşılaştırılarak MSE ve PSNR değerleri ölçülmüştür. Her bir yönde elde edilen görüntülerin ortalama MSE ve PSNR değerleri Tablo 3’ de verilmiştir. Her bir orijinal ve düzeltilmiş görüntü arasındaki MSE değerlerinin grafiksel dağılımı Şekil 9’da ve PSNR değerleri ise Şekil 10’ da gösterilmiştir.

Tablo 3. Orijinal ve işlenmiş görüntüler arasındaki MSE ve PSNR sonuçları.

Görüntüler	MSE (ortalama)	PSNR (ortalama)
+x yönünde (100 adet)	0,0216	25,2963
-x yönünde (100 adet)	0,0244	25,3692
+z yönünde (100 adet)	0,0414	21,7696
-z yönünde (100 adet)	0,0404	21,5643
Genel ortalama	0,0319	23,4998



Şekil 9. Test görüntülerinin MSE ölçüm değerleri.



Şekil 10. Test görüntülerinin PSNR ölçüm değerleri.

Tablo 3’ te verilen ortalama değerler ile Şekil 9 ve Şekil 10’ da her bir görüntü için elde edilen MSE ve PSNR değerleri incelendiğinde MSE değerinin 0’a yakın ve PSNR değerlerinin ise 0’ dan oldukça uzak olduğu görülmektedir. Bazı MSE ve PSNR değerlerinde sapmalar olduğu

gözlemlenmiştir. Sapmaların olduğu görüntüler incelenmiş ve bunun temel nedeninin ortam ışığından ve çekim esnasındaki titreşimlerden kaynaklandığı görülmüştür. Gerekli çekim koşulları sağlandığında MSE ve PSNR değerlerinin ortalama değerlere yaklaştığı tespit edilmiştir. Elde edilen test sonuçları göz önüne alındığında öne sürülen yöntemin başarılı olduğu söylenebilmektedir.

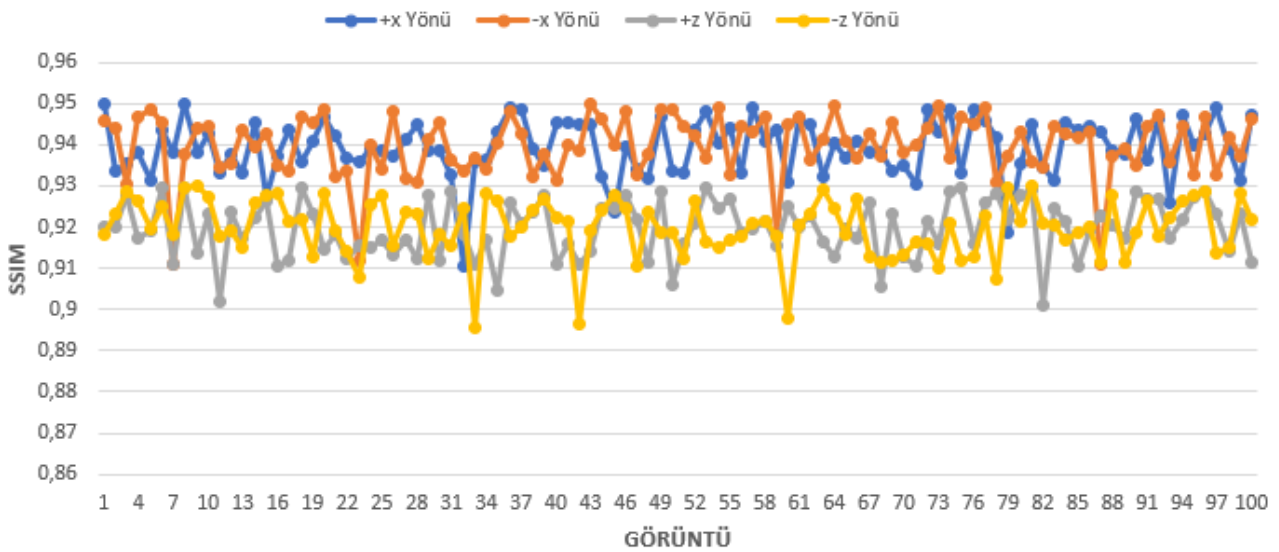
Görüntüler arasındaki yapısal benzerliklerin karşılaştırılması için gerçekleştirilen bir başka test ise SSIM (Yapısal Benzerlik Testi, Structural Similarity Test) testidir. Orijinal ve işlenmiş görüntü arasındaki benzerliğin test edilmesi için kullanılan bir ölçüm metriğidir. I_1 orjinal görüntüyü ve I_2 işlenmiş görüntüyü, μ_{P_1} ve μ_{P_2} , I_1 ve I_2 nin ortalamalarını, $\sigma_{P_1}^2$ ve $\sigma_{P_2}^2$, I_1 ve I_2 nin varyanslarını, $\sigma_{P_1 P_2}$, I_1 ve I_2 nin kovaryanslarını, C_1 ve C_2 , görüntüleri dengelemek için kullanılan sabit değişkenleri temsil etmek üzere SSIM, Denklem (20) ile elde edilmektedir (Ali ve ark., 2023).

$$SSIM = \frac{(2\mu_{I_1}\mu_{I_2} + C_1)(2\sigma_{I_1}\sigma_{I_2} + C_2)}{(\mu_{I_1}^2 + \mu_{I_2}^2 + C_1)(\sigma_{I_1}^2 + \sigma_{I_2}^2 + C_2)} \quad (20)$$

SSIM testi orijinal ve işlenmiş görüntüler arasında yapılmış elde edilen ortalama sonuçlar Tablo 4’ de verilmiştir. Her bir görüntüye ait SSIM dağılım grafiği ise Şekil 11’de verilmiştir.

Tablo 4. Orijinal ve işlenmiş görüntüler arasındaki SSIM sonuçları.

Görüntüler	SSIM (ortalama)
+x yönünde (100 adet)	0,9452
-x yönünde (100 adet)	0,9468
+z yönünde (100 adet)	0,9214
-z yönünde (100 adet)	0,9202
Genel ortalama	0,9331



Şekil 11. Test görüntülerinin SSIM ölçüm değerleri.

Tablo 4 ve Şekil 11' e dikkat edildiğinde yapılan SSIM testinde düzeltilmiş görüntüler ile orijinal görüntüler arasındaki benzerliğin ortalama %93,34 olduğu görülmüştür. Bu oran Şekil 11' de görülen bazı görüntülerin çekim hatalarından ve titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu durumun kaliteli çekimler ile düzeltildiği ve başarı oranının çok daha yüksek değerlere ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada gerçek koşullarda yapılan görüntü çekimlerini simüle etmek adına hatalı görüntülerde tekrar çekim yapma ve düzeltme yoluna gidilmemiştir. Dolayısı ile elde edilen başarı sonuçları gerçek koşullarda elde edilen çekim sonuçlarını göstermektedir. Bununla birlikte, hataların kaynaklandığı görüntüler tespit edilip düzeltilerek başarı durumları gözlemlenmiş ve ortalama %97,34 oranında bir başarı elde edilmiştir.

Önerilen yöntemde doğrulanması için literatürde yaygın kullanılan ortalama hata sapması (AED, Average error deviation) ölçüm metriği de kullanılmıştır. AED, bir görüntü kümesinde her bir görüntü için gerçek açı ile algılanan açı arasındaki farkı ifade etmektedir. AED, Denklem (21) ile ifade edilmektedir (Bao ve ark., 2022).

$$AED = \frac{\sum_{j=1}^N |P(j) - GT(j)|}{N} \quad (21)$$

Burada, j belge görüntüsünü, N veri setindeki toplam görüntü sayısını, P düzeltme sonucundaki algılanan açıyı ve GT ise gerçek açıyı ifade etmektedir. Farklı yönlerde elde edilmiş veri seti görüntüleri AED metriği ile test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5' de verilmiştir.

Tablo 5. Orijinal ve işlenmiş görüntüler arasındaki AED sonuçları.

Görüntüler	AED
+x yönünde (100 adet)	0,0906
-x yönünde (100 adet)	0,0901
+z yönünde (100 adet)	0,1104
-z yönünde (100 adet)	0,1187
Genel ortalama	0,1024

Tablo 5' e dikkat edildiğinde AED metriği ile yapılan testlerde ortalama olarak %10,24 oranında bir hata meydana gelmiştir. Bunun temel nedeni +x ve -x yönünde piksel kayıplarının az, +z ve -z yönündeki görüntülerin düzeltilmesinde piksel kayıplarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Çekim açısından dolayı kamera düzlemine uzak olan kenar noktalarındaki piksel bozulmaları daha fazla ve yakın olan kenarlardaki piksel bozulmaları daha az olmaktadır. Ayrıca orijinal görüntülerde nesnelere yer almakta düzeltilmiş görüntülerde ise nesnelere yer almamaktadır. Bu durumlar hata oranını doğrudan etkileyen faktörlerdir. Bu oranın azaltılması orijinal görüntülerde de nesnelere temizlenmesi ile azaltılabilmektedir. Ancak gerçek ortamın simüle edilebilmesi için orijinal görüntülerde bir temizlik işlemi yapılmamıştır.

Önerilen çalışma yukarıda belirtilen ölçüm metrikleri ile test edilmiş ve literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma verileri Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 6. Önerilen yöntemin metrikler bakımından diğer yöntemler ile karşılaştırılması

Yöntem	MSE	PSNR	SSIM	AED	Süre (S)
Önerilen Yöntem	0,0320	23,4998	0,9331	0,1024	0,7170
(Y. Chen ve ark., 2023)	0,0014	-	-	-	0,0480
(Huang ve ark., 2019)	-	-	-	0,0860	0,3450
(Bezmaternykh ve Nikolaev, 2020)	-	-	-	0,2300	-
(Ahmad ve ark., 2021)	-	-	-	0,3700	-
(Kaur ve Kumar, 2023)	0,0414	17,6956	0,7882	0,1991	-
(Feng ve ark., 2021)	-	-	0,4970	-	2,7900
(Bao ve ark., 2022)	-	-	-	0,0450	0,3400
(Boudraa ve ark., 2020)	-	-	-	0,2530	-
(Agrawal ve Kaur, 2018)	-	-	-	0,0410	-

Literatür çalışmaları incelendiğinde ve karşılaştırmalar yapıldığında bazı çalışmalarda bazı ölçüm metriklerinin kullanılmadığı görülmüştür. Önerilen yöntem, diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında MSE değerinin diğer yöntemler ile hemen hemen aynı olduğu buna karşılık PSNR değerinin oldukça iyi bir sonuç verdiği görülmüştür. PSNR değerinin yüksek olması literatürdeki diğer yöntemlerden daha başarılı olduğu anlamına gelmektedir. SSIM metriğine bakıldığında ise sonuç görüntüsü ile orijinal görüntü arasındaki benzerliğin %93,31 ve diğer yöntemlerden daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır. Bu benzerlik oranı ile mevcut yöntemlerde daha etkilidir. Hataların kaynaklandığı görüntüler üzerinde ön iyileştirmeler yapıldığında bu oran daha da artmaktadır. Ancak verimli bir karşılaştırma yapabilmek için görüntülerde oynamalar yapılmamış ve oldukça iyi bir başarı elde edilmiştir. AED metriği göz önüne alındığında literatürdeki çoğu yöntemden iyi olduğu görülmektedir. Aradaki bu temel fark literatürdeki yöntemlerde kullanılan düşük görüntü çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Çalışmada yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler kullanılmıştır. Çözünürlüğün düşürülmesi durumunda daha iyi sonuçlarda elde edilebilmektedir. Ancak kaliteli sonuçlar elde edilebilmesi için yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler tercih edilmiştir. Süre bakımından karşılaştırıldığında ise bir yöntem dışında diğer yöntemlerden yüksek bir süre elde edilmiştir. Bunun en temel nedeni yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Karşılaştırma yapılan çalışmalarda daha düşük çözünürlüğe sahip görüntülerin kullanıldığı görülmüştür. Sonuç olarak aynı özelliğe sahip görüntülerin kullanılması durumunda daha iyi süreler elde edilebilecektir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, mobil cihazlar yardımıyla rastgele çekilen görüntülerde meydana gelen eğik görüntülerin düzeltilmesi için bir yöntem sunulmuştur. Önerilen yöntem ile mobil cihazlarda elde edilen görüntülerdeki eğik bozulmalar düzeltilmiştir. Düzeltilmiş görüntüler MSE, RMSE, SSIM ve AED hata ölçüm metrikleri ile test edilmiş ve literatürde yer alan benzer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalarda önerilen yöntemin başarılı sonuçlar ürettiği görülmüştür. Bu başarımın daha da artırılması kullanılacak mobil cihazın kamera kalitesine ve işlem gücüne de bağlıdır. Kamera kalitesinin düşük olması küçük miktarda ayrıntı kaybına da neden olabilecektir. Bununla birlikte çekim koşullarının ve çevre şartlarının da daha kaliteli ayrıntı elde etmede etkili olduğu görülmüştür. Günlük hayatta ve iş yaşamında birçok belgenin hızlı bir şekilde karşı tarafa iletilmesinde yaygın olarak fotoğraf ve video çekilmektedir. Bu çekim esnasında belgelerde eğik bozulmaların oluşması kaçınılmazdır. Eğik görüntülerin düzeltilmesi mobil teknolojilerdeki hızlı gelişmelerde dikkate alındığında önemli bir çalışma alanı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada önerilen yöntem ve mobil cihaz kameralarının gelişim potansiyeli göz önüne alındığında daha kaliteli içerikler oluşturulmasında bu alanda çalışacak bilim insanlarına kaynak olacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte, veri setinin önerilen yöntem kullanılarak genişletilmesi ve gelecek çalışmalarda yapay zekâ teknolojileri ile birlikte kullanımına da olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abdullah, S. N. H. S., Sudin, M. N., Prabuwono, A. S., ve Mantoro, T. (2012). License plate detection and segmentation using cluster run length smoothing algorithm. *Journal of Information Technology Research*, 5(3), 46-70.
- Agrawal, N., ve Kaur, A. (2018, January). An algorithmic approach for text recognition from printed/typed text images. *8th International Conference on Cloud Computing, Data Science & Engineering (Confluence)*, Noida, India.
- Ahmad, R., Naz, S., ve Razzak, I. (2021). Efficient skew detection and correction in scanned document images through clustering of probabilistic hough transforms. *Pattern recognition letters*, 152, 93-99.
- Ahmed, R., Gogate, M., Tahir, A., Dashtipour, K., Al-Tamimi, B., Hawalah, A., El-Affendi, M. A., ve Hussain, A. (2021). Novel deep convolutional neural network-based contextual recognition of Arabic handwritten scripts. *Entropy*, 23(3), 340.
- Al-Khatatneh, A., Pitchay, S. A., ve Al-qudah, M. (2015, March). A review of skew detection techniques for document. *17th UKSim-AMSS International Conference on Modelling and Simulation (UKSim)*, Cambridge, UK

- Alghamdi, A., Alluhaybi, D., Almeahmadi, D., Alameer, K., Siddeq, S. B., ve Alsubait, T. (2021, March). Text segmentation of historical Arabic handwritten manuscripts using projection profile. *2021 National Computing Colleges Conference (NCCC)*, Taif, Saudi Arabia.
- Ali, A. M., Benjdira, B., Koubaa, A., Boulila, W., ve El-Shafai, W. (2023). TESR: Two-Stage Approach for Enhancement and Super-Resolution of Remote Sensing Images. *Remote Sensing*, 15(9), 2346.
- Bafjaish, S. S., Azmi, M. S., Al-Mhiqani, M. N., Radzid, A. R., ve Mahdin, H. (2018). Skew detection and correction of Mushaf Al-Quran script using hough transform. *International Journal of Advanced Computer Science Applications*, 9(8).
- Bao, W., Yang, C., Wen, S., Zeng, M., Guo, J., Zhong, J., ve Xu, X. (2022). A novel adaptive deskewing algorithm for document images. *Sensors*, 22(20), 7944.
- Bezmaternykh, P., ve Nikolaev, D. P. (2020, January). A document skew detection method using fast Hough transform. *Twelfth international conference on machine vision (ICMV 2019)*, Amsterdam, Netherlands.
- Boiangiu, C.-A., Dinu, O.-A., Popescu, C., Constantin, N., ve Petrescu, C. (2020). Voting-based document image skew detection. *Applied Sciences*, 10(7), 2236.
- Boudraa, O., Hidouci, W. K., ve Michelucci, D. (2020). Using skeleton and Hough transform variant to correct skew in historical documents. *Mathematics computers in simulation*, 167, 389-403.
- Boukharouba, A. (2017). A new algorithm for skew correction and baseline detection based on the randomized Hough Transform. *Journal of King Saud university-computer information sciences*, 29(1), 29-38.
- Cai, C., Meng, H., ve Qiao, R. (2021). Adaptive cropping and deskewing of scanned documents based on high accuracy estimation of skew angle and cropping value. *The Visual Computer*, 37, 1917-1930.
- Chen, C., Seo, H., Jun, C., ve Zhao, Y. (2022). A potential crack region method to detect crack using image processing of multiple thresholding. *Signal, Image Video Processing*, 16(6), 1673-1681.
- Chen, X., Meng, Y., Zhao, Y., Williams, R., Vallabhaneni, S. R., ve Zheng, Y. (2021, September). Learning unsupervised parameter-specific affine transformation for medical images registration. *Medical Image Computing and Computer Assisted Intervention–MICCAI 2021: 24th International Conference, Strasbourg, France, September 27–October 1, 2021, Proceedings, Part IV 24*, Strasbourg, France.
- Chen, Y., Bahaghighat, M., Kelishomi, A. E., ve Du, J. (2023). Radon CLF: A Novel Approach for Skew Detection Using Radon Transform. *Computer Systems Science Engineering*, 47(1).
- Chuang, C.-T., ve Lin, H.-S. (2021, October). A Effective Algorithm for Skew Correction in Text Images. *International Conference on Fuzzy Theory and Its Applications (iFUZZY)*, Taitung, Taiwan.
- Di Meo, G., Saggese, G., Strollo, A. G., ve De Caro, D. (2023). Design of Generalized Enhanced Static Segment Multiplier with Minimum Mean Square Error for Uniform and Nonuniform Input Distributions. *Electronics*, 12(2), 446.
- Doermann, D., Liang, J., ve Li, H. (2003, August). Progress in camera-based document image analysis. *Seventh International Conference on Document Analysis and Recognition*, Edinburgh, UK.
- Feng, H., Wang, Y., Zhou, W., Deng, J., ve Li, H. (2021). Doctr: Document image transformer for geometric unwarping and illumination correction. *arXiv preprint arXiv:12942*.
- Güvenoğlu, E. (2012). *Optik görüntü bozulmalarının yazılımla düzeltilmesi için bir yöntem*. (Doktora Tezi), Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Güvenoğlu, E. (2018). Perspektiften Kaynaklanan Bozulmaların Geometrik Olarak Düzeltilmesi İçin Bir Yöntem. *Erzincan University Journal of Science Technology*, 11(2), 263-276.
- Güvenoğlu, E., ve Tunalı, V. (2023). ZigZag transform with Durstenfeld shuffle for fast and secure image encryption. *Connection Science*, 35(1), 2162000.
- Hu, J., Xiawu, L., Qiao, S., Tan, W., Yin, F., Liu, T., ve Han, N. (2022). Geometric correction method for Tibetan woodcut document images. *Multimedia Tools Applications*, 81(11), 15609-15632.
- Huang, K., Chen, Z., Yu, M., Yan, X., ve Yin, A. (2019). An efficient document skew detection method using probability model and q test. *Electronics*, 9(1), 55.
- Jiang, B., Liu, S., Xia, S., Yu, X., Ding, M., Hou, X., ve Gao, Y. (2015, November). Video-based document image scanning using a mobile device. *International Conference on Image and Vision Computing New Zealand (IVCNZ)*, Auckland, New Zealand.
- Jundale, T. A., ve Hegadi, R. S. (2015). Skew detection and correction of Devanagari script using Hough transform. *Procedia Computer Science*, 45, 305-311.
- Kaur, G., ve Kumar, A. (2023). Multi-level Image Enhancement for Text Recognition System using Hybrid Filters. *International Journal of Intelligent Systems Applications in Engineering*, 11(6s), 816–824-816–824.
- Khuman, Y. L. K., Devi, H. M., ve Singh, N. A. (2021). Entropy-based skew detection and correction for printed meitei/meetei script ocr system. *Materials Today: Proceedings*, 37, 2666-2669.

- Li, X., Liu, W., Fan, W., Sun, J., ve Satoshi, N. (2016, November). Perspective correction using camera intrinsic parameters. *13th International Conference on Signal Processing (ICSP)*, Chengdu, China.
- Li, X., Zhang, B., Sander, P. V., ve Liao, J. (2019, June). Blind geometric distortion correction on images through deep learning. *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, Long Beach, CA, USA.
- Lu, X. X. (2018). A review of solutions for perspective-n-point problem in camera pose estimation. *Journal of Physics: Conference Series*, 1087(5), 052009.
- Luqman, M. M., Gomez-Krämer, P., ve Ogier, J.-M. (2014, August). Mobile phone camera-based video scanning of paper documents. *Camera-Based Document Analysis and Recognition: 5th International Workshop*, Washington, DC, USA.
- Mohammad, K., Qaroush, A., Washha, M., Agaian, S., ve Tumar, I. (2021). An adaptive text-line extraction algorithm for printed Arabic documents with diacritics. *Multimedia Tools Applications*, 80, 2177-2204.
- Mukhopadhyay, P., ve Chaudhuri, B. B. (2015). A survey of Hough Transform. *Pattern Recognition*, 48(3), 993-1010.
- Ouwayed, N., Belaid, A., ve Auger, F. (2009). Skew angle estimation of scanned handwritten Arabic documents using a time-frequency analysis of the projection histograms. *Traitement DU Signal*, 26(4), 307-319.
- Peake, G., ve Tan, T. (1997, October). A general algorithm for document skew angle estimation. *Proceedings of International Conference on Image Processing*, Santa Barbara, CA, USA.
- Postl, W. (1986, October). Detection of linear oblique structures and skew scan in digitized documents. *Proc. Int. Conf. on Pattern Recognition*, Paris, France.
- Romanengo, C., Biasotti, S., ve Falcidieno, B. (2022). Hough transform for detecting space curves in digital 3d models. *Journal of Mathematical Imaging and Vision*, 64(3), 284-297.
- Salagar, R., ve Patil, P. B. (2020, March). Application of RLSA for skew detection and correction in Kannada text images. *Fourth International Conference on Computing Methodologies and Communication (ICCMC)*, Erode, India.
- Singh, P., ve Sharma, D. V. (2023). Pre-Processing of Mobile Camera Captured Images for OCR. *International Journal of Intelligent Systems Applications in Engineering*, 11(2s), 147-155.
- Sonkusare, M., Gupta, R., ve Moghe, A. (2021). A Review on Character Segmentation Approach for Devanagari Script. *Intelligent Systems: Proceedings of SCIS*, 181-189.
- Teplyakov, L., Kaymakov, K., Shvets, E., ve Nikolaev, D. (2021, January). Line detection via a lightweight CNN with a Hough layer. *Thirteenth International Conference on Machine Vision*, Rome, Italy.
- Tinungki, G. M., ve Nurwahyu, B. (2020). The implementation of Google Classroom as the e-learning platform for teaching Non-Parametric Statistics during COVID-19 pandemic in Indonesia. *International Journal of Advanced Science Technology*, 29(4), 5793-5803.
- Trstenjak, B., Mikac, S., ve Trstenjak, J. (2018). The Framework for Fast Skew Angle Detection and Auto Correction Of Scanned Documents. *Annals of DAAAM Proceedings*, 29.
- Wu, L., Shang, Q., Sun, Y., ve Bai, X. (2019). A self-adaptive correction method for perspective distortions of image. *Frontiers of Computer Science*, 13(3), 588-598.
- Zheng, W., Yu, H., ve Lu, Z. (2021). Two-step affine transformation prediction for visual object tracking. *IEEE Access*, 9, 36512-36521.
- Zohrevand, A., Sadri, J., Imani, Z., ve Yeganezad, M. R. (2019, March). Line segmentation in Persian handwritten documents based on a novel projection histogram method. *4th International Conference on Pattern Recognition and Image Analysis (IPRIA)*, Tehran, Iran.

Tabakalı Medyan Sıralı Küme Örneklemesinde Doğrusal Olmayan Maliyet Fonksiyonu Kullanılarak Örnek Çapının Paylaştırılması

Ayşe BOZKURT¹, Sinem Tuğba ŞAHİN TEKİN^{2*}, Yaprak Arzu ÖZDEMİR³

Öz

Örneklemeye çalışmalarında ilgilenilen değişken bakımından birimleri ölçmenin maliyetli veya zaman alıcı olması durumunda, sıralı küme örnekleme kullanılarak basit tesadüfi örnekleme ve tabakalı tesadüfi örnekleme göre daha etkin tahmin edicilerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca, ilgilenilen istatistiğin varyansını minimize etmek için kullanılan örnekleme yöntemine göre yığından ne kadar örnek seçileceğinin belirlenmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada, tabakalı tesadüfi örnekleme alternatif olarak önerilen tabakalı sıralı küme örnekleme ve tabakalı medyan sıralı küme örnekleme yöntemleri ele alınarak, doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında bu yöntemlerin varyanslarını minimize edecek örnek çapı formülleri teorik olarak elde edilmiştir. Uygulama kısmında, elde edilen formüller kullanılarak, tabaka maliyetleri, tabaka varyansları ve tabaka ağırlıklarına göre doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında gerekli örnek çapları ve tahmin edicilerin varyansları elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, aynı örnek çapları için tabakalı medyan sıralı küme örneklemesinden elde edilen tahmin edicinin, tabakalı sıralı küme örnekleme yöntemi ile elde edilen tahmin ediciden daha etkin olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıralı küme örnekleme, Medyan sıralı küme örnekleme, Optimum paylaştırma, Doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu.

Sample Size Allocation Using Nonlinear Cost Function in Stratified Median Ranked Set Sampling

Abstract

In sampling studies, if it is costly or time-consuming to measure units in terms of the variable of interest, it is possible to obtain more efficient estimators by using ranked set sampling than simple random sampling and stratified random sampling. In addition, it is extremely important to determine how many samples will be selected from the population according to the sampling method used to minimize the variance of the statistic of interest. In this study, stratified ranked set sampling and stratified median ranked set sampling methods, which are proposed as alternatives to stratified random sampling, are discussed and sample size formulas are theoretically obtained to minimize the variances of these methods under nonlinear cost constraints. In the application part, using the obtained formulas, the required sample sizes and variances of the estimators were obtained under the nonlinear cost constraint according to the strata costs, strata variances and strata weights. According to the results obtained, it was observed that the estimator obtained from the stratified median ranked set sampling method is more effective than the estimator obtained by the stratified ranked set sampling method for the same sample sizes.

Keywords: Ranked set sampling, Stratified median ranked set sampling, Optimum allocation, Nonlinear cost function.

¹Gazi University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, Turkey, aysee.bozkurt@gmail.com

²Gazi University, Faculty of Science, Statistics, Ankara, Turkey, sinemsahin@gazi.edu.tr

³Gazi University, Faculty of Science, Statistics, Ankara, Turkey, yaprak@gazi.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-6928-1793>

²<https://orcid.org/0000-0003-3544-8123>

³<https://orcid.org/0000-0003-3752-9744>

1. Giriş

İstatistiksel bir araştırmanın ilk aşaması, üzerinde ölçüm yapılacak birimlerin oluşturduğu yığının belirlenmesidir. Yığına ait tüm değişkenlere ilişkin veri toplamak, araştırmacı için çoğu zaman maliyetli ve zaman alıcı bir işlemdir. Bu nedenle, istenilen bilginin elde edilmesi için yığını temsil edecek bir örnek ile çalışmak araştırmacı için bir gereklilik haline gelmektedir. Araştırmada kullanılacak örnek büyüklüğünün ve yığını en iyi temsil edecek örneğin belirlenmesi ile yansız ve doğru tahminler yapmak mümkün olmaktadır (Özdemir ve ark., 2015). Çevre, tarım ve sağlık gibi alanlarda, ilgilenilen değişken için ölçümlerin yapılması oldukça maliyetli veya zaman alıcı olabilir. Bu nedenle, küçük örnek çapı ile yığını en iyi temsil eden örneğin seçilmesi için, McIntyre (1952) tarafından Sıralı Küme Örneklemesi (SKÖ) yöntemi geliştirilmiştir. McIntyre yaptığı çalışmada, meralardaki ortalama ürün miktarını tahmin etmek için SKÖ yöntemini kullanmış ve Basit Tesadüfi Örneklemeye (BTÖ) yöntemine göre daha etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir (McIntyre, 1952). SKÖ, düşük düzeyli ölçüm tekniği ile sağlanan sıralamanın önsel bilgisini kullanarak, yığını temsil edebilecek en iyi örneğin elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. İlgilenilen değişkeni ölçmenin zaman ve maliyet açısından zor olduğu, ancak bu değişkeni daha düşük maliyetle sıralamanın mümkün olduğu durumlarda SKÖ yöntemi, BTÖ yöntemine göre daha etkili bir örneklem tekniğidir (Özdemir, 2015). Yığın homojen bir yapıya sahip olmadığında ve her bir alt grubun ayrıntılı incelenmesi gerektiğinde Tabakalı Tesadüfi Örneklemeye (TÖ) yöntemi tercih edilmektedir (Etikan ve Bala, 2017). Her bir tabakadan SKÖ yöntemi ile örneklerin seçildiği TÖ yöntemine Tabakalı Sıralı Küme Örneklemesi (TSKÖ) denilmektedir. Bu yöntem, 1996 yılında Samawi (1996) tarafından geliştirilmiş ve önerilen yöntemin TÖ ve BTÖ'den daha iyi bir yöntem olduğu ortaya konulmuştur. Muttlak (1997), Medyan Sıralı Küme Örneklemesi (MSKÖ) tasarımını önermiş ve elde edilen yığın ortalaması tahmin edicisinin bilinen SKÖ ile elde edilen tahmin ediciden daha etkin olduğunu ispatlamıştır. İbrahim ve ark. (2010) yaptıkları çalışma ile yığın ortalamasının tahmini için Tabakalı Medyan Sıralı Küme Örneklemesi (TMSKÖ) yöntemini önermiştir. Simetrik dağılımlar altında, TMSKÖ yönteminin ortalamasının, BTÖ ve TSKÖ tahmin edicilerinden daha etkin ve yansız bir tahmin edici olduğu gösterilmiştir (İbrahim ve ark., 2010). Yığını en iyi temsil edecek örnek çapı belirlenirken göz önüne alınması gereken diğer bir önemli husus ise araştırma için ayrılan bütçedir. Literatürde TÖ yöntemi kullanılan çalışmalarda genellikle, tabakalardan bir birim seçmenin maliyet fonksiyonuna etkisinin bir birimlik artış olarak yansıdığı doğrusal maliyet fonksiyonu kullanılmıştır. Doğrusal maliyet kısıtı altında yapılan çalışmalardan ilki Neyman (1934) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, tabakalardan seçilecek bir birimin, maliyet fonksiyonunda yaratacağı değişiklik her zaman bir birimlik bir artışa sebep olmayabilir. Örneğin, ilgili değişken bakımından uzaktaki bir birime ölçüm yapmakla daha yakındaki bir birime ölçüm yapmanın seyahat

maliyeti farklılık gösterir (Cochran, 1977). Chernyak (2001) ise çalışmasında, doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında tabakalı tesadüfi ve çift örneklemede en uygun paylaşırma formülünü önermiştir. Şahin (2010), yaptığı çalışmada, TÖ'de doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında, örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapacak örnek çapının en uygun paylaşırma yöntemine göre belirlenmesi için örnek çapı paylaşırma formülü önermiştir. TSKÖ ve TMSKÖ yöntemlerinde bütçe kısıtı altında yapılan çalışmaların sayısı son derece azdır. Yapılan çalışmalar ise genellikle TSKÖ yöntemi için doğrusal maliyet kısıtı altında yapılmıştır. Örnek çapı paylaşırılması konusunda, doğrusal ya da sabit maliyet kısıtı içeren paylaşırma yöntemleri üzerine yapılan çalışmalardan bir tanesi Hajighorbani ve Aliakbari Saba (2012) tarafından yürütülmüştür. Hajighorbani ve Aliakbari Saba (2012) yaptıkları çalışmada, TMSKÖ tasarımları için orantılı ve en uygun paylaşırma yöntemlerini incelemiştir. Simetrik dağılımlar altında, en uygun paylaşırma ve orantılı paylaşırma yöntemleri ile elde edilen yığın ortalaması tahmin edicisinin TÖ ile elde edilen tahmin ediciden daha etkin olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Hajighorbani ve Aliakbari, 2012). Ullah ve ark. (2014), çok değişkenli TÖ'de önerilen doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu altında tabakalardan seçilecek örnek çapını geometrik programlama kullanarak elde etmişlerdir. Tekin ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, Costa ve ark. (2004) yöntemine ek olarak doğrusal olmayan bir maliyet fonksiyonu kısıtı ekleyerek yeni bir paylaşırma yöntemi önermişlerdir. Maliyet fonksiyonu doğrusal olmadığına örnek çapının hesaplanması oldukça zordur. Bu çalışmada, TÖ'ye alternatif olarak TSKÖ ve TMSKÖ yöntemleri kullanılıyorken, doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında yığın ortalamasının tahmin edicisinin varyansını minimize etmek için teorik olarak tabakalardan seçilecek örnek çapı formülünün elde edilmesi amaçlanmıştır. TSKÖ ve TMSKÖ yöntemleri için elde edilen formüllerden bulunan örnek çapları için seçilebilecek mümkün küme çapı ve tekrar sayıları belirlenerek, aynı örnek çapı için TMSKÖ ve TSKÖ yöntemlerinin TÖ'ye göre Görelî Etkinlik (GE) değerleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca örnek çapı üzerinde tabaka maliyetleri, tabaka varyansları ve tabaka ağırlıklarının ne kadar etkili olduğu da farklı durumlar altında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2. Sıralı Küme Örnekleme Yöntemleri

BTÖ yöntemine alternatif olarak geliştirilmiş SKÖ yöntemi, tarım, ormancılık, çevre, ekoloji ve tıp alanlarında, birimlerin ilgilenilen değişkene göre ölçümlerinin yapılmasının maliyet, zaman veya emek bakımından oldukça zor olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Araştırmacı yığından seçtiği örneği yüksek maliyet gerektirmeyen ucuz yollarla sıralayıp, daha sonra örneğe seçilen birimlere hassas ölçüm yapmaktadır. Sonsuz büyüklükteki kitlelerde kullanılabilir olması ve seçilen örnekteki tüm birimlerin ölçülmesine gerek olmaması yöntemin en önemli avantajlarından biridir.

Sıralama araştırmacının gözlemlerine veya yardımcı değişken bilgisine göre yapıldığından, sıralamanın hatalı yapılabileceği dezavantajı da unutulmamalıdır.

2.1. Sıralı Küme Örnekleme

n örnek çapı, m küme çapı ve r tekrar sayısı olmak üzere; SKÖ yöntemini kullanarak bir yığından $n = mr$ büyüklüğünde bir örnek seçmek için, yığından m^2 boyutlu bir örnek rasgele seçilir. Seçilen örnek, m boyutlu m kümeye rasgele paylaştırılır. Her bir kümedeki birimler küçükten büyüğe doğru sıralanır. Bu sıralama görsel yolla hassas ölçüm yapılmadan veya ölçümü kolay ve ilgilenilen değişkenle yüksek derecede ilişkili bir yardımcı değişkenden faydalanılarak yapılabilir. Sıralanan birimlerden; birinci kümeden birinci sıradaki birim, ikinci kümeden ikinci sıradaki birim ve bu şekilde devam edilerek m . kümeden m . sıradaki birim seçilir ve seçilen birimler ilgilenilen değişken bakımından ölçülür. Örnek çapı $n = mr$ olana kadar, örnek seçim işlemi r kez tekrarlanır (Özdemir, 2005). Yığın ortalamasının tahmin edicisini, SKÖ yöntemini kullanarak elde etmek için, r tekrar sayısı olmak üzere $n = mr$ boyutunda bir örnek seçilir. Elde edilen örnekten, yığın ortalamasına ilişkin tahmin edici ve bu tahmin edicinin varyansı aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\bar{X}_{SKÖ} = \frac{1}{mr} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^r X_{ij}^{(i)} \quad (1)$$

$$Var(\bar{X}_{SKÖ}) = \frac{\sigma^2}{mr} - \frac{1}{m^2r} \sum_{i=1}^m (\mu_{(i)} - \mu)^2 = \frac{1}{m^2r} \sum_{i=1}^m \sigma_{(i)}^2 \quad (2)$$

Burada μ yığın ortalamasını, σ^2 yığın varyansını, $\mu_{(i)}$; i . sıra istatistiğinin ortalamasını ve $\sigma_{(i)}^2$; i . sıra istatistiğinin varyansını ifade etmektedir.

2.2. Medyan Sıralı Küme Örnekleme

MSKÖ yöntemini kullanarak bir yığından $n = mr$ büyüklüğünde bir örnek seçmek için, yığından m boyutlu m örnek rasgele seçilir. Görsel yolla veya ucuz metotlarla ilgilenilen değişken bakımından m birimlik örneğin her biri sıralanır. Bu sıralamanın hassas ölçümlü sıralama kadar iyi olduğu varsayılmaktadır. MSKÖ yönteminde örnek seçimi m 'nin çift ya da tek olmasına göre değişmektedir. Küme çapı m tek iken, her bir kümeden $((m + 1)/2)$. birim medyan olarak örneğe seçilir. Şayet küme çapı m çift ise, ilk $(m/2)$ kümeden $(m/2)$. birim, ikinci $(m/2)$ kümeden $((m/2) + 1)$. birim medyan olarak örneğe seçilir. Örnek çapı $n = mr$ olana kadar, örnek çekme işlemi r kez tekrarlanır. m 'nin tek olduğu durumda yığın ortalamasının tahmin edicisi Eş 3'de ve m 'nin çift olduğu durumda yığın ortalamasının tahmin edicisi ise Eş 4'de gösterilmiştir.

$$\bar{X}_{MSK\ddot{O}_1} = \frac{1}{mr} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^r X_{ij}^{\binom{m+1}{2}} \quad (3)$$

$$\bar{X}_{MSK\ddot{O}_2} = \frac{1}{mr} \left[\sum_{i=1}^{\binom{m}{2}} \sum_{j=1}^r X_{ij}^{\binom{m}{2}} + \sum_{i=\binom{m}{2}+1}^m \sum_{j=1}^r X_{ij}^{\binom{m+1}{2}} \right] \quad (4)$$

Küme çapı m tek iken, yığın ortalamasına ilişkin tahmin edicinin varyansı Eş 5’de ve m çift iken yığın ortalamasının varyansı ise Eş 6’da gösterilmiştir.

$$Var(\bar{X}_{MSK\ddot{O}_1}) = \frac{1}{mr} \sigma_{\binom{m+1}{2}}^2 \quad (5)$$

$$Var(\bar{X}_{MSK\ddot{O}_2}) = \frac{1}{2mr} \left[\sigma_{\binom{m}{2}}^2 + \sigma_{\binom{m}{2}+1}^2 \right] \quad (6)$$

Burada $\sigma_{\binom{m}{2}}^2$ i . sıra istatistiğinin varyansını ifade etmektedir.

2.3. Tabakalı Sıralı Küme Örneklemesi

Tabakalı Sıralı Küme Örneklemesine geçmeden önce Tabakalı Tesadüfi Örneklemenin temel özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Yığın birimleri ilgili değişken bakımından heterojen yapıdayken, bu yığını belirlenen tabaka sınırları çerçevesinde alt gruplara ayırarak hem alt gruplara hem de yığına ilişkin parametre tahmini yapmak için kullanılan yöntemlerden biri TÖ yöntemidir. Örneğin; tüketim harcaması ortalamalarını cinsiyet değişkenine göre ayrı ayrı tahmin etmek istiyorsak, yığın cinsiyet değişkeni bakımından iki tabakaya ayrılır. Tabaka yapıları kendi içlerinde homojen, kendi aralarında heterojen yapıda olmalıdır. TÖ yöntemine göre örnek ortalaması istatistiğine ilişkin tahmin edici ve bu tahmin edicinin varyansı sırasıyla; Eş. 7 ve Eş. 8’de gösterildiği gibidir (Özdemir ve ark.,2015).

$$\bar{X}_{T\ddot{O}} = \frac{1}{N} \sum_{h=1}^L N_h \bar{X}_h \quad (7)$$

$$V_{(\bar{X}_{T\ddot{O}})} = \frac{1}{N^2} \sum_{h=1}^L \frac{N_h - n_h}{N_h - 1} \frac{N_h^2 \sigma_h^2}{n_h} \quad (8)$$

Burada $\bar{X}_h = \frac{\sum_{i=1}^{n_h} X_{hi}}{n_h}$ h . tabakanın ortalamasını, σ_h^2 , h . tabakanın varyansını ifade eder ve Eş.

9’daki gibi tanımlanır.

$$\sigma_h^2 = \frac{1}{N_h} \sum_{i=1}^{N_h} (X_{hi} - \bar{X}_h)^2 \quad (9)$$

Bu bilgilerden yararlanarak TSKÖ yöntemi için yığındaki h . tabakadan $n_h = m_h r_h$ ($h = 1, 2, \dots, L$) büyüklüğünde bir örnek seçmek üzere, N çaplı yığın N_1, N_2, \dots, N_L ($h = 1, 2, \dots, L$) şeklinde kesişmeyen tabakalara ayrılmış olsun. h . tabakadan m_h boyutlu m_h tane örnek rasgele seçilir. Örneklerin her biri küme olarak isimlendirilir. Görsel yolla veya ucuz metotlarla ilgilenilen değişken bakımından her kümedeki m_h birim sıralanır. Bu sıralamanın hassas ölçümlü sıralama kadar iyi olduğu varsayılmaktadır. Sıralanan birimlerden; birinci kümeden birinci sıradaki birim, ikinci kümeden ikinci sıradaki birim ve bu şekilde devam edilerek m_h . kümeden m_h . sıradaki birim seçilir ve seçilen birimler ilgilenilen değişken bakımından ölçülür. Örnek çapı $n_h = m_h r_h$ olana kadar örnek çekme işlemi r_h kez her bir tabaka için tekrarlanır. Yığın ortalamasının tahmin edicisini elde etmek için, TSKÖ yöntemini kullanarak, r_h tekrar sayısı olmak üzere $n_h = m_h r_h$ boyutunda bir örnek h . tabakadan bir önceki bölümde verilen adımlar kullanılarak seçilir. Elde edilen örnekten h . tabakanın ortalaması

$$\bar{X}_h = \frac{1}{n_h} \sum_{i=1}^{m_h} \sum_{j=1}^{r_h} X_{hij}^{(i)} \quad (10)$$

olmak üzere, yığın ortalamasına ilişkin tahmin edici ve bu tahmin edicinin varyansı sırasıyla aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\bar{X}_{TSKÖ} = \frac{1}{N} \sum_{h=1}^L N_h \bar{X}_h = \sum_{h=1}^L W_h \bar{X}_h \quad (11)$$

$$Var(\bar{X}_{TSKÖ}) = \sum_{h=1}^L W_h^2 Var(\bar{X}_h) = \sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{n_h^2} \sum_{i=1}^{n_h} \sigma_{h(i)}^2 \quad (12)$$

Burada h . tabaka ağırlığı $W_h = N_h/N$ olmak üzere, $\sigma_{h(i)}^2$ ise h . tabaka için n_h çaplı örneğin i . sıra istatistiğinin varyansını ifade etmektedir.

2.4. Tabakalı Medyan Sıralı Küme Örneklemesi

N çaplı yığın N_1, N_2, \dots, N_L ($h = 1, 2, \dots, L$) şeklinde kesişmeyen tabakalara ayrılmış olsun. TMSKÖ yöntemini kullanarak bir yığındaki h . tabakadan $n_h = m_h r_h$ büyüklüğünde bir örnek seçmek için, h . tabakadan m_h boyutlu m_h tane örnek rasgele seçilir. Görsel yolla veya ucuz metotlarla ilgilenilen değişken bakımından her bir kümedeki m_h birim sıralanır. Bu sıralamanın hassas ölçümlü sıralama kadar iyi olduğu varsayılmaktadır. TMSKÖ yönteminde örnek seçimi, m_h 'ın çift ya da tek olmasına göre değişir. Küme çapı m_h tek iken, her bir kümeden $((m_h + 1)/2)$. birim medyan olarak örneğe seçilir. Şayet küme çapı m_h çift ise, ilk $(m_h/2)$ kümeden $(m_h/2)$. birim, ikinci $(m_h/2)$

kümeden $((m_h/2) + 1)$. birim medyan olarak örneğe seçilir. Örnek çapı $n_h = m_h r_h$ olana kadar, örnek çekme işlemi r_h kez her bir tabaka için tekrarlanır. m_h 'ın tek olduğu durumda yığın ortalamasının tahmin edicisi Eş 13'de ve m_h 'nin çift olduğu durumda yığın ortalamasının tahmin edicisi ise Eş 14'te gösterilmiştir.

$$\bar{X}_{TMSKÖ1} = \sum_{h=1}^L \frac{W_h}{m_h r_h} \left\{ \sum_{j=1}^{r_h} \sum_{i=1}^{m_h} X_{hij}^{\left(\frac{m_h+1}{2}\right)} \right\} \quad (13)$$

$$\bar{X}_{TMSKÖ2} = \sum_{h=1}^L \frac{W_h}{m_h r_h} \left\{ \sum_{j=1}^{r_h} \sum_{i=1}^{\frac{m_h}{2}} X_{hij}^{\left(\frac{m_h}{2}\right)} + \sum_{j=1}^{r_h} \sum_{i=\frac{m_h}{2}+1}^{m_h} X_{hij}^{\left(\frac{m_h}{2}+1\right)} \right\} \quad (14)$$

Küme çapı m_h tek iken, yığın ortalamasına ilişkin tahmin edicinin varyansı Eş 15'te ve m_h çift iken yığın ortalamasının varyansı ise Eş 16'da gösterilmiştir.

$$Var(\bar{X}_{TMSKÖ1}) = \sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{m_h r_h} \sigma_h^2 \left(\frac{m_h+1}{2}\right) \quad (15)$$

$$Var(\bar{X}_{TMSKÖ2}) = \sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{2m_h r_h} \left\{ \sigma_h^2 \left(\frac{m_h}{2}\right) + \sigma_h^2 \left(\frac{m_h}{2}+1\right) \right\} \quad (16)$$

3. Doğrusal Olmayan Maliyet Kısıtı Altında Örnek Çapının Paylaştırılması

İstatistiksel araştırmalarda, en önemli konulardan biri yığından seçilecek ve yığını en iyi biçimde temsil edecek örneğin belirlenmesidir. Örnek seçimi yapılırken hangi örnekleme yönteminin kullanılacağı ve araştırma için ayrılan bütçe kısıtı büyük önem taşımaktadır. Yığın hakkındaki önsel bilgi ya da geçmiş araştırma sonuçları doğrultusunda hangi örnekleme yönteminin kullanılacağına karar verildikten sonra araştırma için ayrılan bütçe kısıtını aşmadan ilgilenilen istatistiğin varyansını minimum yapacak örnek seçmek amaçlanır. Araştırmalarda bir bütçe kısıtı altında çalışırken genellikle kullanılan maliyet fonksiyonu Eş. 17'de verilen doğrusal maliyet fonksiyonudur. Doğrusal yapıdaki maliyet fonksiyonu, yığından bir örnek seçmenin maliyet fonksiyonu üzerine etkisinin bir birim artış olarak yansıdığı fonksiyondur. Bu fonksiyonda C araştırma için ayrılan toplam bütçeyi, C_0 sabit-idari giderleri, C_h ise h . tabakadan bir birim seçmenin maliyetini ifade etmektedir.

$$C = C_0 + \sum_{h=1}^L C_h n_h \quad (17)$$

TÖ kullanırken, doğrusal maliyet fonksiyonu kısıtı altında, örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapacak örnek çapı Eş. 18'de verildiği gibi elde edilir.

$$n_h = \frac{N_h \sigma_h / \sqrt{C_h}}{\sum_{h=1}^L N_h \sigma_h / \sqrt{C_h}} n \quad (18)$$

TÖ yönteminde tabaka çapları, tabaka varyansları ve tabakalardan birim seçmenin maliyetleri arasında anlamlı bir fark varsa Eş. 18'deki "En Uygun Paylaştırma" yöntemi kullanılması önerilir (Neyman, 1934). Bu yönteme göre h . tabakadan seçilecek örnek büyüklüğü, tabakanın çapı ve varyansı ile doğru orantılı, h . tabakadan bir birim seçme maliyeti ile ters orantılıdır.

Bununla birlikte, h . tabakadan bir birim seçmenin maliyet fonksiyonu üzerine etkisi her zaman bir birim artış olarak yansımayabilir. Başka bir deyişle, araştırma için kullanılan maliyet kısıtı doğrusal olmayan yapıda olabilir. h . tabakadan bir birim seçmenin maliyet fonksiyonu üzerine etkisi bir birim artıştan çok veya bir birim artıştan az olabilir. Bu durumu yansıtan doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu Eş. 19'da verilmiştir. Burada α , h . tabakadan bir birim seçmenin maliyet fonksiyonu üzerine etkisini temsil etmektedir (Cochran, 1977).

$$C = C_0 + \sum_{h=1}^L C_h n_h^\alpha \quad (19)$$

TÖ kullanırken, doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu kısıtı altında örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapacak örnek çapı Şahin (2010) tarafından Eş. 22'de verildiği gibi elde edilmiştir (Şahin, 2010).

$$\min V(\bar{X}_{T\ddot{O}}) = \min \left(\frac{1}{N^2} \sum_{h=1}^L \frac{N_h - n_h}{N_h} \frac{N_h^2 \sigma_h^2}{n_h} \right) \quad (20)$$

$$\text{Kısıt: } C' = \sum_{h=1}^L C_h n_h^\alpha \quad (21)$$

$$n_h = \frac{(W_h^2 \sigma_h^2 / C_h)^{1/1+\alpha}}{\sum_{h=1}^L (W_h^2 \sigma_h^2 / C_h)^{1/1+\alpha}} n \quad (22)$$

Örnekleme yöntemlerinde genellikle doğrusal maliyet kısıtı altında gerekli örnek çapı elde edilmektedir. Bununla birlikte SKÖ yöntemlerinde maliyet fonksiyonu kullanılarak örnek çapı elde edilmesine ilişkin çalışmalar oldukça azdır (Hajjighorbani, ve Aliakbari Saba, 2012). Bu çalışmada, SKÖ yöntemlerinde literatürde daha önce çalışılmamış olan doğrusal olmayan maliyet kısıtı ele alınmış ve gerekli örnek çapı formülleri bu kısıt altında teorik olarak elde edilmiştir. Teorem 1 ve Teorem 2 ile sırasıyla TSKÖ ve TMSKÖ için doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında elde edilen örnek çapı formülleri verilmiştir.

Teorem 1.

TSKÖ için Eş. 12’de verilen örnek ortalaması istatistiğinin varyansı amaç fonksiyonu ve Eş. 19’da verilen doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu kısıt olmak üzere, TSKÖ yöntemi için örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapan h .tabakadan seçilecek örnek çapı Eş. 23’teki gibi elde edilir. Burada n'_h ; h . tabakadan çekilen pilot örnek çapını ifade etmektedir.

$$n_h = \frac{\left(W_h^2 \sum_{i=1}^{n'_h} \sigma_{h(i)}^2 / C_h \right)^{1/\alpha+2}}{\sum_{h=1}^L \left(W_h^2 \sum_{i=1}^{n'_h} \sigma_{h(i)}^2 / C_h \right)^{1/\alpha+2}} n \quad (23)$$

İspat 1:

Teorem 1’in ispatı için Eş. 12’de verilen varyans formülünden yararlanılacaktır. Ancak bu formülde h . tabakada yer alan i . sıra istatistiğinin varyansı için n_h ’ın bilinmesi gerekir. Bu nedenle n'_h çaplı bir pilot örnek seçildiği ve buradan varyans değerlerinin elde edileceği varsayılmıştır. Minimum yapılmak istenen amaç fonksiyonu ve doğrusal olmayan maliyet kısıtı sırasıyla Eş. 12 ve Eş. 19’dan yararlanarak aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$\min V(\bar{X}_{TSKÖ}) = \min \left(\sum_{h=1}^L W_h^2 \sum_{i=1}^{n'_h} \sigma_{h(i)}^2 / n_h^2 \right) \quad (24)$$

$$\text{Kısıt: } C' = \sum_{h=1}^L C_h n_h^\alpha \quad (25)$$

Buna göre ilgilenilen amaç fonksiyonu ve kısıt için Lagrange fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$L = (n_h, \lambda) = \sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{n_h^2} \sum_{i=1}^{n'_h} \sigma_{h(i)}^2 - \lambda (C' - \sum_{h=1}^L C_h n_h^\alpha) \quad (26)$$

Lagrange fonksiyonunun n_h ’a göre türevi alınıp, $n = \sum_{h=1}^L n_h = \sum_{h=1}^L m_h r_h$ eşitliğinden yararlanılırsa, TSKÖ yöntemi için örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapan h .tabakadan seçilecek örnek çapı Eş. 27’deki gibi elde edilir.

$$n_h = \frac{\left(W_h^2 \sum_{i=1}^{n'_h} \sigma_{h(i)}^2 / C_h \right)^{1/\alpha+2}}{\sum_{h=1}^L \left(W_h^2 \sum_{i=1}^{n'_h} \sigma_{h(i)}^2 / C_h \right)^{1/\alpha+2}} n \quad (27)$$

Teorem 2.

TMSKÖ’de doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapan h .tabakadan seçilecek örnek çapı, m_h tek ve $r_h \neq 1$ iken Eş. 28’de, m_h çift ve $r_h \neq 1$ iken örnek çapı Eş. 29’da belirtildiği gibidir.

$$n_h = \frac{\left[W_h^2 \left\{ \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 \right\} / C_h \right]^{1/1+\alpha}}{\sum_{h=1}^L \left[W_h^2 \left\{ \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 \right\} / C_h \right]^{1/1+\alpha}} n \quad (28)$$

$$n_h = \frac{\left[W_h^2 \left\{ \frac{1}{2} \left(\sigma_{h\left(\frac{m_h}{2}\right)}^2 + \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 \right) \right\} / C_h \right]^{1/1+\alpha}}{\sum_{h=1}^L \left[W_h^2 \left\{ \frac{1}{2} \left(\sigma_{h\left(\frac{m_h}{2}\right)}^2 + \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 \right) \right\} / C_h \right]^{1/1+\alpha}} n \quad (29)$$

İspat 2:

TMSKÖ için m_h tek iken Eş. 15’te verilen örnek ortalaması istatistiğinin varyansı amaç fonksiyonu ve Eş. 19’da verilen doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu kısıt olmak üzere;

$$\min V(\bar{X}_{TMSKÖ_1}) = \min \left(\sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{m_h r_h} \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 \right) \quad (30)$$

$$\text{Kısıt: } C' = C_0 + \sum_{h=1}^L C_h (m_h r_h)^\alpha \quad (31)$$

şeklinde tanımlanır. Buna göre, Lagrange fonksiyonu aşağıdaki gibi elde edilir.

$$L = (m_h r_h, \lambda) = \left(\sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{m_h r_h} \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 \right) - \lambda (C' - \sum_{h=1}^L C_h (m_h r_h)^\alpha) \quad (32)$$

Lagrange fonksiyonunun n_h ’a göre türevi alınıp, $n = \sum_{h=1}^L n_h = \sum_{h=1}^L m_h r_h$ eşitliğinden yararlanılırsa, TMSKÖ yöntemi için m_h tek iken örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapan h .tabakadan seçilecek örnek çapı Eş. 33’deki gibi elde edilir.

$$n_h = \frac{\left(W_h^2 \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 / C_h \right)^{1/1+\alpha}}{\sum_{h=1}^L \left(W_h^2 \sigma_{h\left(\frac{m_h+1}{2}\right)}^2 / C_h \right)^{1/1+\alpha}} n \quad (33)$$

Benzer şekilde m_h çift olduğunda Eş. 16'da verilen örnek ortalaması istatistiğinin varyansı amaç fonksiyonu olmak üzere,

$$\min V(\bar{X}_{TMSK\ddot{O}_2}) = \min \left(\sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{m_h r_h} \left\{ \frac{1}{2} \left(\sigma_{h(\frac{mh}{2})}^2 + \sigma_{h(\frac{mh}{2}+1)}^2 \right) \right\} \right) \quad (34)$$

şeklinde tanımlanır. Buna göre Lagrange fonksiyonu Eş. 35'deki gibi yazılabilir.

$$L = (m_h r_h, \lambda) = \left(\sum_{h=1}^L \frac{W_h^2}{m_h r_h} \left\{ \frac{1}{2} \left(\sigma_{h(\frac{mh}{2})}^2 + \sigma_{h(\frac{mh}{2}+1)}^2 \right) \right\} \right) - \lambda \left(C' - \sum_{h=1}^L C_h (m_h r_h)^\alpha \right) \quad (35)$$

Lagrange fonksiyonunun n_h 'a göre türevi alınıp, $n = \sum_{h=1}^L n_h = \sum_{h=1}^L m_h r_h$ eşitliğinden yararlanılırsa, TMSKÖ yöntemi için m_h çift iken örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimum yapan h . tabakadan seçilecek örnek çapı Eş. 36'daki gibi elde edilir.

$$n_h = \frac{\left(\left\{ \frac{W_h^2}{2} \left(\sigma_{h(\frac{mh}{2})}^2 + \sigma_{h(\frac{mh}{2}+1)}^2 \right) \right\} / C_h \right)^{1/1+\alpha}}{\sum_{h=1}^L \left(\left\{ \frac{W_h^2}{2} \left(\sigma_{h(\frac{mh}{2})}^2 + \sigma_{h(\frac{mh}{2}+1)}^2 \right) \right\} / C_h \right)^{1/1+\alpha}} n \quad (36)$$

4. Uygulama

Bu bölümde, Bölüm 3'de elde edilen TSKÖ ve TMSKÖ'de m_h tek ve çift iken, doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında örnek ortalaması istatistiğinin varyansını minimize eden h . tabakadan seçilecek örnek çapı formülleri tabaka ağırlıkları ve parametrelerin farklı mümkün durumları açısından değerlendirilmiştir. Tablo 1'de tabaka ağırlıkları $W_1=W_2=0,50$ iken ve Tablo 2'de $W_1=0,30$ ve $W_2=0,70$ iken C_1 , C_2 , σ_1^2 ve σ_2^2 parametrelerinin alacağı farklı değerler verilmiştir. Tabaka ağırlıklarının uç değerler alması, başka bir deyişle yığın neredeyse tamamının bir tabaka tarafından temsil edildiği durumlarda, ağırlığı az olan tabakadan yöntemleri karşılaştırmak bakımından yeterli sayıda örnek çekilememektedir. Bu nedenle tabaka ağırlıklarının uç değerler aldığı $W_1 = 0,10$ ve $W_2 = 0,90$ gibi durumlara çalışmada yer verilmemiştir. Ayrıca tabaka ağırlıklarının eşit olduğu durumda aynı sonuçları veren maliyet ve varyans kombinasyonlarından biri kullanılmıştır. Bunun dışında tabakadan seçilecek örnek çapının 3'den küçük olduğu durumlar uygulamaya dahil edilmemiştir. Ayrıca α katsayısı için $\alpha = 0.20, 0.50, 0.80, 1.0, 1.5$ değerleri alınmıştır (Cochran, 2001). Araştırma için ayrılan C bütçe değeri, Tablo 1 ve Tablo 2'de yer alan ve çalışmanın başında belirlenen parametreler kullanılarak mümkün çözüm veren α değerleri seçilmiştir. $\alpha = 0$ iken Eş.

19’da verilen doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu kısıtında n_h bulunamadığından bu değere çalışmada yer verilmemiştir. $\alpha = 1$ olduğu durumda ise n_h , doğrusal maliyet kısıtı altında elde edilecek örnek çapına karşılık gelmektedir.

Bu uygulama çalışmasında, örnek çapının tabakalara nasıl paylaştırıldığı, yığın ortalaması tahminine ilişkin varyansların nasıl değiştiği ve hangi durumda hangi yöntemin daha etkin olduğu α ’nın tüm farklı değerleri için incelenmiştir. TÖ, TSKÖ ve TMSKÖ yöntemlerinde doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında, $n = 20$ çaplı bir örnek iki tabakaya paylaştırılmıştır. Hesaplanan $V(\bar{X}_{TMSKÖ})$, $V(\bar{X}_{TSKÖ})$ ve $V(\bar{X}_{TÖ})$ değerlerinden yola çıkılarak, TMSKÖ ve TSKÖ yöntemlerinin TÖ yöntemine göre GE_1 ve GE_2 değerleri incelenmiştir. Tabaka ağırlıkları, tabakalardan birim seçme maliyetleri, tabaka varyansları ve α ’da meydana gelen değişimlerin TSKÖ ve TMSKÖ yöntemleri için örnek ortalaması istatistiğinin varyanslarını ve TÖ yöntemine göre GE değerlerini nasıl etkilediği incelenmiştir. C değeri, kullanılan yöntemlerin araştırmacı için uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla bir kısıt olarak kullanılmıştır. Elde edilen örnek çapları doğrultusunda araştırma için ayrılan bütçenin kullanılan kısmı C' olarak ifade edilmiştir. C' değeri, C değerinin üstüne çıkıyorsa, araştırma için ayrılan bütçe aşılmış ya da bu durum için mümkün çözüm yok demektir.

Tablo 1. $W_1=W_2=0,50$ iken kullanılan C_1 , C_2 , σ_1^2 ve σ_2^2 değerleri.

C_1	C_2	σ_1^2	σ_2^2
100	100	100	100
30	100	100	100
150	100	100	100
100	100	30	100
100	100	150	100

Tablo 2. $W_1=0,30$ $W_2=0,70$ iken kullanılan C_1 , C_2 , σ_1^2 ve σ_2^2 değerleri.

C_1	C_2	σ_1^2	σ_2^2
100	100	100	100
30	100	100	100
150	100	100	100
100	150	100	100
100	100	150	100
100	100	100	30
100	100	100	150

Tablo 1 ve Tablo 2’de verilen parametreler kullanılarak öncelikle tabakalardan çekilecek örnek çapları belirlenmiş ve daha sonra TSKÖ ve TMSKÖ yöntemlerine ilişkin yığın ortalaması tahmin edicilerinin varyansları hesaplanmıştır. Örnek çapları hesaplanırken normal dağılıma göre sıra istatistiklerinin varyanslarından yararlanılmıştır (Parrish, 1992). Elde edilen örnek çapları, $n_h = m_h r_h$ biçiminde çarpanlarına ayrıldığında ($m_h \geq 3$ olmak koşuluyla) her bir küme çapı ve tekrar sayısına karşılık gelen örnek ortalaması istatistiğine ilişkin varyanslar ($V(\bar{X}_{TSKÖ})$ ve $V(\bar{X}_{TMSKÖ})$) hesaplanmıştır. Ayrıca TSKÖ’de örnek çapının hesaplanması için pilot örnek orantılı paylaşırma yöntemine göre seçilmiştir. Hesaplanan varyanslar kullanılarak TMSKÖ yönteminin TÖ yöntemine

göre GE'liği Eş. 37'de ve TSKÖ yönteminin TÖ yöntemine göre GE'liği ise Eş. 38'de verilen formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

$$GE_1 = \frac{Var(\hat{\mu}_{TÖ})}{Var(\hat{\mu}_{TMSKÖ})} \quad (37)$$

$$GE_2 = \frac{var(\hat{\mu}_{TÖ})}{Var(\hat{\mu}_{TSKÖ})} \quad (38)$$

Tablo 3. $L = 2, n = 20, N_1 = 30, N_2 = 70, W_1=0,30, W_2=0.70, C_1=100, C_2=100, \sigma_1^2 =100, \sigma_2^2 =100, C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	4	16	4	1	16	1	1,1042	4,3125	3,9055	$\alpha =0,2 C'=306,06$
			4	1	8	2	1,3843	4,3125	3,1153	
			4	1	4	4	1,9149	4,3125	2,2521	
0,4; 0,5; 0,6	5	15	5	1	15	1	0,8485	4,0667	4,7928	$\alpha =0,4 C'=485,78$ $\alpha =0,5 C'=610,90$ $\alpha =0,6 C'=770,40$
			5	1	5	3	1,4533	4,0667	2,7983	
			5	1	3	5	1,9820	4,0667	2,0518	
0,8; 1; 1.2	6	14	6	1	14	1	0,7509	4	5,3269	$\alpha =0,8 C'=1245,10$ $\alpha =1 C'=2000$ $\alpha =1,2 C'=3231,90$
			6	1	7	2	1,1059	4	3,6170	
			3	2	14	1	1,0546	4	3,7929	
			3	2	7	2	1,4096	4	2,8377	
1,5	7	13	7	1	13	1	0,7108	4,0549	5,7047	$\alpha =1,5 C'=6539,20^*$

Tablo 4. $L = 2, n = 20, N_1 = 30, N_2 = 70, W_1=0,30, W_2=0.70, C_1=100, C_2=100, \sigma_1^2 =100, \sigma_2^2 =100, C = 6000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4	6	14	6	1	14	1	1,0222	4	3,9131	$\alpha =0,2 C'=312,61$ $\alpha =0,4 C'=492,14$
			6	1	7	2	1,4445	4	2,7691	
			3	2	14	1	1,3352	4	2,9958	
			3	2	7	2	1,7574	4	2,2761	
0,5; 0,6; 0,8; 1;1.2;1.5	7	13	7	1	13	1	0,9897	4,0549	4,0971	$\alpha =0,5 C'=619,11$ $\alpha =0,6 C'=787,38$ $\alpha =0,8 C'=1252,60$ $\alpha =1 C'=2000$ $\alpha =1,2 C'=3204,40$ $\alpha =1,5 C'=6539,20^*$

Tablo 3 ve Tablo 4'e bakıldığında, C_1, C_2, σ_1^2 ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 < W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. Birinci tabakanın ağırlığı daha küçük olduğundan hem TMSKÖ hem de TSKÖ yöntemi ile birinci tabakadan daha küçük çaplı örnekler çekilmiştir. Örneğin, $\alpha = 0,80$ olduğu durum için Tablo 3'te $n_1 = 6, n_2 = 14$ ve benzer şekilde Tablo 4'te $n_1 = 7, n_2 = 13$ elde edilmiştir. Ayrıca hem TMSKÖ hem de TSKÖ yönteminde m_h minimum 3 koşulu sağlanmıştır. $\alpha = 1,50$ iken $C = 6000$ maliyet sınırı $C' = 6539,20$ ile aşıldığı için tablonun son satırındaki * durumu, maliyet sınırının aşıldığı durumu göstermektedir. Bundan sonraki tablolarda da maliyet sınırının aşıldığı durumlar * ile ifade edilecektir.

Tabakalardan seçilen aynı örnek çapları için, GE değerlerine bakıldığında, TMSKÖ'nün, TSKÖ'ye göre daha etkin olduğu görülmektedir. Örneğin, Tablo 3'de $n_1 = 6$ ($m_1 = 6, r_1 = 1$), $n_2 = 14$ ($m_2 = 14, r_2 = 1$) ve $GE_1 = 5,3269$ iken aynı örnek çapları için Tablo 4'den $GE_2 = 3,9131$ elde edilmiştir. Bununla birlikte, α değeri dikkate alınmaksızın aynı örnek çaplarında TMSKÖ yönteminin maliyeti TSKÖ'den oldukça yüksektir. Örneğin; $n_1 = 6$ ($m_1 = 6, r_1 = 1$), $n_2 = 14$ ($m_2 = 14, r_2 = 1$) iken kullanılan maliyete bakıldığında Tablo 3'den 1245,10 iken Tablo 4'den 312,61 olduğu görülmektedir. Aynı α değeri için değerlendirme yapıldığında $\alpha = 1,2$ hariç tüm durumlarda, TMSKÖ yöntemi, TSKÖ yöntemine göre bütçeyi daha az kullanmaktadır.

Örnek çapı bakımından değerlendirildiğinde, α değeri arttıkça, birinci tabakadan seçilecek örnek çapında artış olmuş veya sabit kalmıştır. Bununla birlikte, araştırma için kullanılan bütçenin de arttığı göz önünde bulundurulmalıdır.

Bir diğer önemli nokta ise Tablo 3 ve 4'den görüldüğü gibi aynı örnek çapı için küme sayısı artıp, tekrar sayısı azaldıkça GE_1 ve GE_2 değerleri artmaktadır. Buna göre, TMSKÖ ve TSKÖ'de örnek çapı paylaştırıldıktan sonra en yüksek küme çapı ve en düşük tekrar sayısı ile çalışılması tercih edilmelidir. Örneğin Tablo 3'te $\alpha = 0,20$ iken 1.tabakadan seçilecek örnek çapı $n_1=4$ ($m_1=4, r_1 = 1$) olmak üzere, $n_2=16$ iken küme çapının yüksek olduğu ($m_2 = 16, r_2 = 1$) durumu için $GE_1=3,9055$ en yüksek değerini almıştır.

Tablo 5. $L = 2, n = 20, N_1 = 50$ ve $N_2 = 50, W_1=0,50, W_2=0,50, C_1=100, C_2=100, \sigma_1^2 =100, \sigma_2^2 =100, C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2;0,4;0,5; 0,6; 0,8; 1;1,2;1,5	10	10	10	1	10	1	0,7553	4	5,2959	$\alpha = 0,2 C' = 316,97$ $\alpha = 0,4 C' = 502,37$ $\alpha = 0,5 C' = 632,45$ $\alpha = 0,6 C' = 796,21$ $\alpha = 0,8 C' = 1261,91$ $\alpha = 1 C' = 2000$ $\alpha = 1,2 C' = 3169,78$ $\alpha = 1,5 C' = 6324,55^*$
			10	1	5	2	1,0947	4	3,6540	
			5	2	10	1	1,0947	4	3,6540	
			5	2	5	2	1,4342	4	2,7890	

Tablo 6. $L = 2, n = 20, N_1 = 50$ ve $N_2 = 50, W_1=0,50, W_2=0,50, C_1=100, C_2=100, \sigma_1^2 =100, \sigma_2^2 =100, C = 6000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2;0,4;0,5; 0,6; 0,8; 1;1,2;1,5	10	10	10	1	10	1	1,0429	4	3,8355	$\alpha = 0,2 C' = 316,97$ $\alpha = 0,4 C' = 502,37$ $\alpha = 0,5 C' = 632,45$ $\alpha = 0,6 C' = 796,21$ $\alpha = 0,8 C' = 1261,91$ $\alpha = 1 C' = 2000$ $\alpha = 1,2 C' = 3169,78$ $\alpha = 1,5 C' = 6324,55^*$
			10	1	5	2	1,4239	4	2,8092	
			5	2	10	1	1,4239	4	2,8092	

Tablo 5 ve Tablo 6'ya bakıldığında, C_1 , C_2 , σ_1^2 ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 = W_2$ olduğu, yığının her iki tabaka tarafından eşit bir şekilde temsil edildiği durum göz önüne alınmıştır. Hem TMSKÖ hem de TSKÖ yönteminde α 'nın tüm değerleri için beklendiği gibi örnek çapları eşit olarak paylaştırılmıştır. Buna bağlı olarak her iki yöntem için kullanılan maliyetler de eşittir. Tablo 5 ve 6'daki GE_1 ve GE_2 değerlerine bakıldığında aynı örnek çapı için TMSKÖ yönteminin TSKÖ yönteminden daha etkin olduğu görülmektedir.

Tablo 7. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=30$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =100$, $C = 2000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4; 0,5; 0,6	8	12	8	1	12	1	0,7277	4,2083	5,7830	$\alpha =0,2$ $C'=209,84$ $\alpha =0,4$ $C'=339,11$ $\alpha =0,5$ $C'=431,26$ $\alpha =0,6$ $C'=548,59$
			4	2	12	1	0,9226	4,2083	4,5613	
			8	1	6	2	1,2160	4,2083	3,4608	
			4	2	6	2	1,4109	4,2083	2,9827	
			8	1	4	3	1,6824	4,2083	2,5014	
			4	2	4	3	1,8774	4,2083	2,2416	
			8	1	3	4	2,0427	4,2083	2,0602	
			4	2	3	4	2,2376	4,2083	1,8807	
0,8; 1; 1,2	9	11	9	1	11	1	0,7771	4,4545	5,7322	$\alpha =0,8$ $C'=854,93$ $\alpha =1$ $C'=1370$ $\alpha =1,2$ $C'=2195,90^*$
			3	3	11	1	1,0597	4,4545	4,2035	

Tablo 8. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=30$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =100$, $C = 2000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4	8	12	8	1	12	1	1,0135	4,2083	4,1522	$\alpha =0,2$ $C'=209,84$ $\alpha =0,4$ $C'=339,11$
			4	2	12	1	1,2116	4,2083	3,4733	
			8	1	6	2	1,5631	4,2083	2,6923	
			4	2	6	2	1,7611	4,2083	2,3896	
			8	1	4	3	2,0212	4,2083	2,0821	
			4	2	4	3	2,2192	4,2083	1,8963	
			8	1	3	4	2,4150	4,2083	1,7426	
			4	2	3	4	2,6130	4,2083	1,6105	
0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,2	9	11	9	1	11	1	1,0861	4,4545	4,1014	$\alpha =0,5$ $C'=421,66$ $\alpha =0,6$ $C'=533,65$ $\alpha =0,8$ $C'=854,93$ $\alpha =1$ $C'=1370$ $\alpha =1,2$ $C'=2195,90^*$
			3	3	11	1	1,3813	4,4545	3,2249	

Tablo 7 ve Tablo 8'e bakıldığında, $C_1 = 30$, C_2 , σ_1^2 ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 < W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. Birinci tabakanın ağırlığı daha küçük olduğundan hem TMSKÖ hem de TSKÖ yöntemi ile birinci tabakadan ikinci tabakaya göre daha küçük çaplı örnekler çekilmiştir. Burada Tablo 3 ve Tablo 4'den farklı olarak, $C_1 = 30$ şeklinde maliyette düşüş olduğundan n_1 değeri artmıştır. Buna göre, Tablo 3'de $\alpha=0,2$ için TMSKÖ'nün GE değeri 3,9055 iken, Tablo 7'de aynı durum için GE değeri 5,7830'a çıkmaktadır. Aynı durum Tablo 4 ve 8'den görüldüğü gibi TSKÖ için de geçerlidir. C_1 'in azalmasının bir diğer sonucu ise kullanılan bütçenin hem TMSKÖ hem de TSKÖ yöntemi için azalmasıdır. Örneğin $\alpha = 0,20$ için; Tablo 3'te $C' =$

306,06 ve Tablo 4'da ise $C' = 312,61$ değerlerini alırken, Tablo 7 ve Tablo 8'de $C' = 209,84$ değerlerini almıştır.

Tablo 9. $L = 2, n = 20, N_1 = 50$ ve $N_2 = 50, W_1=0,50, W_2=0,50, C_1=30, C_2=100, \sigma_1^2 =100, \sigma_2^2 =100, C = 4000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{T0})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	15	5	15	1	5	1	1,6037	5,6667	3,5335	$\alpha =0,2 C'=189,53$
			5	3	5	1	1,9122	5,6667	2,9634	
			3	5	5	1	2,1820	5,6667	2,5970	
0,4;0,5; 0,6	14	6	14	1	6	1	1,2206	4,9524	4,0573	$\alpha =0,4 C'=290,98$ $\alpha =0,5 C'=357,19$ $\alpha =0,6 C'=439,16$
			7	2	6	1	1,4017	4,9524	3,5331	
			14	1	3	2	2,0641	4,9524	2,3993	
			7	2	3	2	2,2453	4,9524	2,2057	
0,8; 1; 1,2	13	7	13	1	7	1	0,9762	4,4945	4,6041	$\alpha =0,8 C'=707,82$ $\alpha =1 C'=1090$ $\alpha =1,2 C'=1684,40$
1,5	12	8	12	1	8	1	0,8488	4,2083	4,9579	$\alpha =1,5 C'=3509,80$
			12	1	4	2	1,3902	4,2083	3,0271	
			6	2	8	1	1,0979	4,2083	3,8330	
			6	2	4	2	1,6394	4,2083	2,5670	
			4	3	8	1	1,3359	4,2083	3,1502	
			4	3	4	2	1,8774	4,2083	2,2416	
			3	4	8	1	1,5197	4,2083	2,7692	
			3	4	4	2	2,0612	4,2083	2,0417	

Tablo 10. $L = 2, n = 20, N_1 = 50$ ve $N_2 = 50, W_1=0,50, W_2=0,50, C_1=30, C_2=100, \sigma_1^2 =100, \sigma_2^2 =100, C = 4000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{T0})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	13	7	13	1	7	1	1,3159	4,4945	3,4155	$\alpha =0,2 C'=197,68$
0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,5	12	8	12	1	8	1	1,1550	4,2083	3,6435	$\alpha =0,4 C'=310,79$ $\alpha =0,5 C'=386,76$ $\alpha =0,6 C'=481,45$ $\alpha =0,8 C'=746,81$ $\alpha =1 C'=1160$ $\alpha =1,2 C'=1804,30$ $\alpha =1,5 C'=3509,80$
			12	1	4	2	1,7051	4,2083	2,4681	
			6	2	8	1	1,4354	4,2083	2,9318	
			6	2	4	2	1,9855	4,2083	2,1195	
			4	3	8	1	1,6691	4,2083	2,5213	
			4	3	4	2	2,2192	4,2083	1,8963	
			3	4	8	1	1,8701	4,2083	2,2503	
			3	4	4	2	2,4201	4,2083	1,7389	

Tablo 9 ve Tablo 10'a bakıldığında, $C_1 = 30, C_2, \sigma_1^2$ ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1=W_2$ olduğu, durum göz önüne alınmıştır. $C_1 < C_2$ ve aynı zamanda $W_1=W_2$ olduğu için, Tablo 5 ve Tablo 6' ile karşılaştırıldığında, birinci tabakadan daha fazla sayıda örnek çekilmiştir. Tablo 5 ve Tablo 6 ile karşılaştırıldığında, GE_1 ve GE_2 azalsa da, TMSKÖ yönteminin daha etkin olması burada da geçerlidir. Ayrıca, Tablo 7 ve Tablo 8 ile karşılaştırıldığında, tabakalardan seçilen örnek çapları arasındaki fark arttığı için GE_1 ve GE_2 değerlerinde azalma olmuştur.

Bir başka önemli nokta ise Tablo 9 ve Tablo 10'da tüm parametreler aynı iken, C_1 azaldığı için Tablo 5 ve Tablo 6'ya göre kullanılan bütçe azalmıştır. Tablo 7 ve 8'le karşılaştırıldığında ise Tablo 9 ve 10'da $W_1=W_2$ ve $C_1 < C_2$ olduğu için maliyetin etkisi ile birinci tabakadan daha fazla örnek seçilmiş ve daha az bütçe kullanılmıştır. Örneğin $\alpha = 0,20$ durumu incelendiğinde, TMSKÖ yöntemi

için Tablo 7’de $C' = 209,84$ ve Tablo 9’da $C' = 189,53$ ’tür. TSKÖ yöntemi için ise Tablo 8’de $C' = 209,84$ ve Tablo 10’da $C' = 197,68$ ’dir.

Tablo 9 ve 10 maliyetler bakımından incelendiğinde, Tablo 9’dan görüldüğü gibi $\alpha = 0,8$ iken $n_1 = 13$ ($m_1 = 13, r_1 = 1$), $n_2 = 7$ ($m_2 = 7, r_2 = 1$) durumunda, TMSKÖ yöntemi bütçenin 707,82 lik kısmını kullanırken, TSKÖ yöntemi $\alpha = 0,2$ olduğu durumda aynı örnek çapını sağlamış ve bütçenin sadece 197,68 lik kısmını kullanmıştır. Ancak burada aynı örnek çapı için GE_1 değeri 4,6041 iken, GE_2 değeri 3,4155 olarak elde edilmiştir. Yani TMSKÖ yöntemi daha etkin sonuçlar vermesine rağmen bütçeyi daha fazla kullanmıştır.

Tablo 11. $L = 2, n = 20, N_1 = 30$ ve $N_2 = 70, W_1 = 0,30, W_2 = 0,70, C_1 = 150, C_2 = 100, \sigma_1^2 = 100, \sigma_2^2 = 100, C = 7000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	3	17	3	1	17	1	1,6055	4,8824	3,0410	$\alpha = 0,2, C' = 363,09$
0,4; 0,5 ; 0,6	4	16	4	1	16	1	1,1042	4,3125	3,9055	$\alpha = 0,4 C' = 564,30$ $\alpha = 0,5 C' = 700$ $\alpha = 0,6 C' = 872,41$
			4	1	8	2	1,3843	4,3125	3,1153	
			4	1	4	4	1,9149	4,3125	2,2521	
			4	1	16	1	1,1042	4,3125	3,9055	
0,8; 1	5	15	5	1	15	1	0,8485	4,0667	4,7928	$\alpha = 0,8 C' = 1416,30$ $\alpha = 1 C' = 2250$
			5	1	5	3	1,4533	4,0667	2,7983	
			5	1	3	5	1,9820	4,0667	2,0518	
1,2; 1,5	6	14	6	1	14	1	0,7509	4	5,3269	$\alpha = 1,2 C' = 3661,20$ $\alpha = 1,5 C' = 7442,90^*$
			6	1	7	2	1,1059	4	3,6170	
			3	2	14	1	1,0546	4	3,7929	
			3	2	7	2	1,4096	4	2,8377	

Tablo 12. $L = 2, n = 20, N_1 = 30$ ve $N_2 = 70, W_1 = 0,30, W_2 = 0,70, C_1 = 150, C_2 = 100, \sigma_1^2 = 100, \sigma_2^2 = 100, C = 7000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	5	15	5	1	15	1	1,1352	4,0667	3,5824	$\alpha = 0,2 C' = 378,83$
			5	1	5	3	1,8290	4,0667	2,2235	
			5	1	3	5	2,3567	4,0667	1,7256	
0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1	6	14	6	1	14	1	1,0222	4	3,9131	$\alpha = 0,4 C' = 594,52$ $\alpha = 0,5 C' = 741,58$ $\alpha = 0,6 C' = 926,68$ $\alpha = 0,8 C' = 1454,80$ $\alpha = 1 C' = 2300$
			6	1	7	2	1,4445	4	2,7691	
			3	2	14	1	1,3352	4	2,9958	
			3	2	7	2	1,7574	4	2,2761	
1,2; 1,5	7	13	7	1	13	1	0,9897	4,0549	4,0971	$\alpha = 1,2 C' = 3720,90$ $\alpha = 1,5 C' = 7465,30^*$

Tablo 11 ve Tablo 12’ye bakıldığında, $C_1 = 150, C_2, \sigma_1^2$ ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 < W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. Birinci tabakanın ağırlığı daha küçük ve birinci tabakadan örnek çekmenin maliyeti ikinci tabakaya göre daha fazla olduğundan, TMSKÖ ve TSKÖ yöntemlerinin her ikisiyle de birinci tabakadan daha küçük çaplı örnekler çekilmiştir. Tablo 7 ve Tablo 8’deki $C_1 = 30$ durumu ile kıyaslanacak olursa, Tablo 11 ve Tablo 12’de $C_1 = 150$ olduğu için

n_1 azalmıştır. Örneğin Tablo 7’de $\alpha = 0,20$ için $n_1 = 8$ $n_2 = 12$ iken, Tablo 11’de $n_1 = 3$ $n_2 = 17$ değerini almıştır. Bu durum aynı zamanda GE_1 ve GE_2 ’de de azalma olmasına sebep olmuştur. Örneğin Tablo 7’de $\alpha = 0,20$ için $n_1 = 8$ $n_2 = 12$ iken $GE_1 = 5,7830$ değerini alırken, Tablo 11’de $n_1 = 3$ $n_2 = 17$ iken $GE_1 = 3,0410$ değerini almıştır.

Genel olarak GE değerlerine bakıldığında, tabakalardan seçilen aynı örnek çapları için TMSKÖ’nün, TSKÖ’ye göre daha etkin olduğu görülmektedir. Örneğin Tablo 11’de $n_1 = 5$, $n_2 = 15$ iken $GE_1 = 4,7928$ iken Tablo 12’de aynı durum için $GE_2 = 3,5824$ ’tür. Ayrıca TMSKÖ yöntemi aynı α değeri için TSKÖ yöntemine göre bütçeyi daha az kullanmaktadır. Birinci tabakadan örnek çekmek hem maliyetli hem de ağırlığı daha düşükken, TMSKÖ daha az maliyetle daha etkin tahminler yapabilmektedir.

Tablo 13. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 50$ ve $N_2 = 50$, $W_1=0,50$, $W_2=0,50$, $C_1=150$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =100$, $C = 7000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	8	12	8	1	12	1	0,8488	4,2083	4,9579	$\alpha = 0,2$ $C' = 391,73$
			4	2	12	1	1,3902	4,2083	3,0271	
			8	1	6	2	1,0979	4,2083	3,8330	
			4	2	6	2	1,6394	4,2083	2,5670	
			8	1	4	3	1,3359	4,2083	3,1502	
			4	2	4	3	1,8774	4,2083	2,2416	
			8	1	3	4	1,5197	4,2083	2,7692	
			4	2	3	4	2,0612	4,2083	2,0417	
			5	1	5	3	1,4533	4,0667	2,7983	
			5	1	3	5	1,9820	4,0667	2,0518	
0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,5	9	11	9	1	11	1	0,7731	4,0505	5,2393	$\alpha = 0,4$ $C' = 622,18$ $\alpha = 0,5$ $C' = 781,66$ $\alpha = 0,6$ $C' = 982,11$ $\alpha = 0,8$ $C' = 1550,90$ $\alpha = 1$ $C' = 2450$ $\alpha = 1,2$ $C' = 3871,90$ $\alpha = 1,5$ $C' = 7698,30^*$
			3	3	11	1	1,5580	4,0505	2,5998	

Tablo 14. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 50$ ve $N_2 = 50$, $W_1=0,50$, $W_2=0,50$, $C_1=150$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =100$, $C = 7000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	9	11	9	1	11	1	1,0697	4,0505	3,7866	$\alpha = 0,2$ $C' = 394,31$
			3	3	11	1	1,8896	4,0505	2,1436	

Tablo 13 ve Tablo 14’e bakıldığında, $C_1 = 150$, C_2 , σ_1^2 ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 = W_2$ olduğu yığın her iki tabaka tarafından eşit bir şekilde temsil edildiği durum göz önüne alınmıştır. Birinci tabakadan örnek çekmek daha maliyetli olduğu için birinci tabakadan daha az örnek çekilmiştir. Tablo 14’te $\alpha = 0,4$ ve sonraki durumlar için örnek çapları ve kullanılan parametreler Tablo 13 ile aynı olduğu için, kullanılan bütçeler de aynı olacağından, Tablo 14’te $\alpha = 0,4$ ve sonraki durumlara yer verilmemiştir.

Tablo 11 ile kıyaslandığında, tabaka ağırlıkları eşit olduğu için, birinci tabakadan daha fazla örnek seçilmiş olup bu durum bütçeyi arttırmıştır. Örneğin, TMSKÖ yönteminde $\alpha = 0,20$ durumu için Tablo 11’de $C' = 363,09$ iken, Tablo 13’te $C' = 391,73$ olarak elde edilmiştir. Aynı durum TSKÖ yöntemi için de geçerlidir.

Tabaka ağırlıkları sırasıyla $W_1 = 0,30$ ve $W_2 = 0,70$ iken; $C_1 = 100$, $C_2 = 30$, $\sigma_1^2 = 100$ ve $\sigma_2^2 = 100$ olduğunda hem TMSKÖ yöntemi ile hem de TSKÖ yöntemi ile birinci tabakadan örnek çekilememiştir. Sebebi ise, hem W_2 ’nin daha büyük olması hem de ikinci tabakadan örnek çekme maliyetinin daha düşük olmasıdır. Bu nedenle seçilen örneklerin çoğunluğu ikinci tabakadan olduğu için m_h minimum 3 koşulu sağlanmamıştır. Dolayısıyla bu durum için mümkün çözümler elde edilememiştir.

Tablo 15. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=150$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =100$, $C = 8000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	5	15	5	1	15	1	0,8485	4,0667	4,7928	$\alpha = 0,2$ $C' = 395,78$
			5	1	5	3	1,4533	4,0667	2,7983	
			5	1	3	5	1,9820	4,0667	2,0518	
0,4; 0,5; 0,6;	6	14	6	1	14	1	0,7509	4	5,3269	$\alpha = 0,4$ $C' = 635,83$ $\alpha = 0,5$ $C' = 806,19$ $\alpha = 0,6$ $C' = 1023,80$
			6	1	7	2	1,1059	4	3,6170	
			3	2	14	1	1,0546	4	3,7929	
			3	2	7	2	1,4096	4	2,8377	
0,8; 1; 1,2; 1,5	7	13	7	1	13	1	0,7108	4,0549	5,7047	$\alpha = 0,8$ $C' = 1641,80$ $\alpha = 1$ $C' = 2650$ $\alpha = 1,2$ $C' = 4290,10$ $\alpha = 1,5$ $C' = 8882,90^*$

Tablo 16. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=150$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =100$, $C = 8000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8	7	13	7	1	13	1	0,9897	4,0549	4,0971	$\alpha = 0,2$ $C' = 398,11$ $\alpha = 0,4$ $C' = 636,26$ $\alpha = 0,5$ $C' = 805,40$ $\alpha = 0,6$ $C' = 1020,40$ $\alpha = 0,8$ $C' = 1641,80$
1; 1,2; 1,5	8	12	8	1	12	1	1,0135	4,2083	4,1522	$\alpha = 1$ $C' = 2600$ $\alpha = 1,2$ $C' = 4171,30$ $\alpha = 1,5$ $C' = 8498,10^*$
			4	2	12	1	1,2116	4,2083	3,4733	
			8	1	6	2	1,5631	4,2083	2,6923	
			4	2	6	2	1,7611	4,2083	2,3896	
			8	1	4	3	2,0212	4,2083	2,0821	
			4	2	4	3	2,2192	4,2083	1,8963	
			8	1	3	4	2,4150	4,2083	1,7426	
			4	2	3	4	2,6130	4,2083	1,6105	

Tablo 15 ve Tablo 16’ya bakıldığında, $C_2 = 150$, C_1 , σ_1^2 ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 < W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. Tablo 11 ile kıyaslandığında, $C_1 < C_2$ olduğundan birinci tabakadan seçilecek örnek çapı artmakla beraber bu artışın Tablo 11’den çok farklı olmadığı

gözlenmektedir. Buradan örnek çapı üzerinde tabaka ağırlıklarının etkisinin maliyetten daha fazla olduğu söylenebilir. Ayrıca, Tablo 11’de ağırlığı küçük olan tabakadan örnek seçme maliyeti yüksek olduğu durum ile Tablo 15’de ağırlığı küçük olan tabakadan örnek seçme maliyeti düşük olduğu durum karşılaştırıldığında, Tablo 15’de $\alpha = 0,20$ iken elde edilen $n_1 = 5, n_2 = 15$ örnek çapları, Tablo 11’de $\alpha = 0,80$ iken elde edilebilmiştir. Bu durumda aynı yöntem için aynı örnek çaplarını elde etmek üzere daha yüksek bütçeye ihtiyaç duyulacaktır. Örneğin Tablo 11’de bu örnek çapları için bütçe $C'=1416,3$ iken Tablo 15’de $C'=395,78$ dir.

Tablo 17. $L = 2, n = 20, N_1 = 50$ ve $N_2 = 50, W_1=0,50, W_2=0,50, C_1=100, C_2=100, \sigma_1^2 =30, \sigma_2^2 =100, C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe	
0,2	5	15	5	1	15	1	0,5997	2,5167	4,1966	$\alpha =0,2 C'=309,85$	
			5	1	5	3	0,9083	2,5167	2,7708		
			5	1	3	5	1,1780	2,5167	2,1364		
0,4; 0,5; 0,6;	6	14	6	1	14	1	0,5024	2,3857	4,7486	$\alpha =0,4 C'=492,14$ $\alpha =0,5 C'=619,11$ $\alpha =0,6 C'=780,18$	
			6	1	7	2	0,6836	2,3857	3,4899		
			3	2	14	1	0,7555	2,3857	3,1578		
			3	2	7	2	0,9366	2,3857	2,5472		
0,8; 1; 1,2	7	13	7	1	13	1	0,4501	2,3445	5,2088	$\alpha =0,8 C'=1641,80$ $\alpha =1 C'=2650$ $\alpha =1.2 C'=4290,10$	
1,5	8	12	8	1	12	1	0,4393	2,3708	5,3968	$\alpha =1,5 C'=6419,70^*$	

Tablo 18. $L = 2, n = 20, N_1 = 50$ ve $N_2 = 50, W_1=0,50, W_2=0,50, C_1=100, C_2=100, \sigma_1^2 =30, \sigma_2^2 =100, C = 6000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	7	13	7	1	13	1	0,6080	2,3708	3,8993	$\alpha =0,2 C'=314,60$
0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,5	8	12	8	1	12	1	0,7730	2,3708	3,0670	$\alpha =0,4 C'=499,93$ $\alpha =0,5 C'=629,25$ $\alpha =0,6 C'=792,34$ $\alpha =0,8 C'=1257,80$ $\alpha =1 C'=2000$ $\alpha =1,2 C'=3185,10$ $\alpha =1,5 C'=6419,70^*$
			4	2	12	1	0,8884	2,3708	2,6686	
			8	1	6	2	1,0534	2,3708	2,2506	
			4	2	6	2	1,1221	2,3708	2,1128	
			8	1	4	3	1,2871	2,3708	1,8420	
			4	2	4	3	1,3230	2,3708	1,7920	
			8	1	3	4	1,4881	2,3708	1,5932	
			4	2	3	4	0,6080	2,3708	3,8993	

Tablo 17 ve Tablo 18’e bakıldığında, $\sigma_1^2 = 30, C_1, C_2$ ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1=W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. $W_1=W_2$ ve $C_1= C_2$ olduğundan varyansı büyük olan tabakadan daha fazla örnek çekileceğinden, Tablo 5 ve 6 ile karşılaştırıldığında n_2 daha büyüktür.

Tablo 19. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 = 150$, $\sigma_2^2 = 100$, $C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE ₁	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	5	15	5	1	15	1	1,1066	4,8167	4,3527	$\alpha = 0,2$ $C' = 309,85$
			5	1	5	3	1,7114	4,8167	2,8145	
			5	1	3	5	2,2401	4,8167	2,1502	
0,4; 0,5; 0,6;	6	14	6	1	14	1	0,9355	4,6000	4,9172	$\alpha = 0,4$ $C' = 492,14$ $\alpha = 0,5$ $C' = 619,11$ $\alpha = 0,6$ $C' = 780,18$
			6	1	7	2	1,2905	4,6000	3,5645	
			3	2	14	1	1,3911	4,6000	3,3067	
			3	2	7	2	1,7461	4,6000	2,6344	
0,8; 1; 1,2; 1,5	7	13	7	1	13	1	0,4501	2,3445	5,2088	$\alpha = 0,8$ $C' = 1641,80$ $\alpha = 1$ $C' = 2650$ $\alpha = 1,2$ $C' = 4290,10$ $\alpha = 1,5$ $C' = 6539,20^*$

Tablo 20. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 = 150$, $\sigma_2^2 = 100$, $C = 6000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE ₂	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8	7	13	7	1	13	1	1,1685	4,5478	3,8920	$\alpha = 0,2$ $C' = 314,60$ $\alpha = 0,4$ $C' = 496,77$ $\alpha = 0,5$ $C' = 625,13$ $\alpha = 0,6$ $C' = 787,38$ $\alpha = 0,8$ $C' = 1252,60$
1; 1,2; 1,5	8	12	8	1	12	1	1,1542	4,6208	4,0035	$\alpha = 1$ $C' = 2000$ $\alpha = 1,2$ $C' = 3185,10$ $\alpha = 1,5$ $C' = 6419,70^*$
			4	2	12	1	1,4512	4,6208	3,1841	
			8	1	6	2	1,7038	4,6208	2,7121	
			4	2	6	2	2,0008	4,6208	2,3095	
			8	1	4	3	2,1618	4,6208	2,1375	
			4	2	4	3	2,4589	4,6208	1,8792	
			8	1	3	4	2,5557	4,6208	1,8080	
			4	2	3	4	2,8527	4,6208	1,8080	

Tablo 19 ve Tablo 20'ye bakıldığında, $\sigma_1^2 = 150$, C_1 , C_2 ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 < W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. Tablo 3 ve Tablo 4 ile kıyaslandığında, birinci tabakadan çekilen örnek sayısı az da olsa artmıştır. Burada ağırlıklar Tablo 3 ve 4 ile aynı kalırken, σ_1^2 'nin artması örnek çapında ciddi bir artışa sebep olmamıştır. Yani tabaka ağırlıklarının örnek çapı üzerinde tabaka varyanslarına göre daha fazla etkisi olduğu söylenebilir. Tablo 3 ve Tablo 4 ile GE bakımından kıyaslandığında; aynı küme çapı ve tekrar sayısı söz konusu iken GE değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Tablo 21. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 50$ ve $N_2 = 50$, $W_1=0,50$, $W_2=0,50$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 = 150$, $\sigma_2^2 = 100$, $C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{T0})$	GE ₁	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2	12	8	12	1	8	1	0,9807	5	5,0984	$\alpha = 0,2$ C'=315,94
			12	1	4	2	1,5221	5	3,2849	
			6	2	8	1	1,3544	5	3,6917	
			6	2	4	2	1,8958	5	2,6374	
			4	3	8	1	1,7114	5	2,9216	
			4	3	4	2	2,2528	5	2,2195	
			3	4	8	1	1,9871	5	2,5162	
0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,5	11	9	11	1	9	1	0,9290	4,9369	5,3142	$\alpha = 0,4$ C'=501,7 $\alpha = 0,5$ C'=631,66 $\alpha = 0,6$ C'=795,2 $\alpha = 0,8$ C'=1260,90 $\alpha = 1$ C'=2000 $\alpha = 1,2$ C'=3173,5 $\alpha = 1,5$ C'=6348,30*
			11	1	3	3	1,7139	4,9369	2,8805	

Tablo 22. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 50$ ve $N_2 = 50$, $W_1=0,50$, $W_2=0,50$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 = 150$, $\sigma_2^2 = 100$, $C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{T0})$	GE ₂	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,5	11	9	11	1	9	1	1,2887	4,9369	3,8309	$\alpha = 0,2$ C'=316,72 $\alpha = 0,4$ C'=501,7 $\alpha = 0,5$ C'=631,66 $\alpha = 0,6$ C'=795,2 $\alpha = 0,8$ C'=1260,90 $\alpha = 1$ C'=2000 $\alpha = 1,2$ C'=3173,5 $\alpha = 1,5$ C'=6348,30*
			11	1	3	3	2,1087	4,9369	2,3412	

Tablo 21 ve Tablo 22'ye bakıldığında, $\sigma_1^2 = 150$, C_1 , C_2 ve σ_2^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1=W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. Bu durumda $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ olduğundan n_1 , n_2 'den büyük elde edilmiştir.

Aynı örnek çapı için TMSKÖ yöntemi, TSKÖ yöntemine göre daha etkin sonuçlar vermiştir. Örneğin $\alpha = 0,40$ olduğu durumda, Tablo 21'de $n_1 = 11$ ($m_1 = 11, r_1 = 1$), $n_2 = 9$ ($m_2 = 9, r_2 = 1$) iken $GE_1 = 5,3142$ elde edilmişken Tablo 22'de aynı örnek çapı için $GE_2 = 3,8309$ dur. Tablo 22'de ise α 'nın artması örnek çaplarının dağılımını değiştirmedikinden, α arttıkça $V(\bar{X}_{TMSKÖ})$ ve GE_2 değerleri değişmemiştir. Ayrıca, $\alpha = 0,40$ ve sonraki durumlar için Tablo 21'de ve Tablo 22'de örnek çapları ve kullanılan parametreler aynı olduğu için kullanılan bütçeler aynı çıkmıştır.

Tablo 19 ile karşılaştırıldığında sadece tabaka ağırlıkları farklılık göstermekte olup, bu durumda $\alpha = 0,20$ iken $n_1 = 5, n_2 = 15$ elde edilmiştir. Ancak Tablo 21'de tabaka ağırlıkları eşit iken aynı α değeri için $n_1 = 12, n_2 = 8$ elde edilmiştir. Buna göre, tabaka ağırlıklarının örnek çapı üzerinde tabaka varyansından daha fazla etkili olduğu sonucu çıkarılabilir.

Tablo 23. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =30$, $C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4; 0,5; 0,6;	8	12	8	1	12	1	0,3657	1,8400	5,0314	$\alpha =0,2$ C'=315,94 $\alpha =0,4$ C'=357,94 $\alpha =0,5$ C'=629,25 $\alpha =0,6$ C'=792,34
			4	2	12	1	0,5606	1,8400	3,2822	
			8	1	6	2	0,5122	1,8400	3,5923	
			4	2	6	2	0,7071	1,8400	2,6022	
			8	1	4	3	0,6521	1,8400	2,8217	
			4	2	4	3	0,8471	1,8400	2,1721	
			8	1	3	4	0,7602	1,8400	2,4204	
			4	2	3	4	0,9551	1,8400	1,9265	
0,8; 1; 1,2; 1,5	9	11	9	1	11	1	0,3494	1,8264	5,2272	$\alpha =0,8$ C'=1260,90 $\alpha =1$ C'=2000 $\alpha =1,2$ C'=3173,5 $\alpha =1,5$ C'=6348,30*
			3	3	11	1	0,6320	1,8264	2,8899	

Tablo 24. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 =100$, $\sigma_2^2 =30$, $C = 6000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,2; 1,5	9	11	9	1	11	1	0,4850	1,8264	3,7658	$\alpha =0,2$ C'=316,72 $\alpha =0,4$ C'=501,7 $\alpha =0,5$ C'=631,66 $\alpha =0,6$ C'=795,2 $\alpha =0,8$ C'=1260,90 $\alpha =1$ C'=2000 $\alpha =1,2$ C'=3173,5 $\alpha =1,5$ C'=6348,30*
			3	3	11	1	0,7802	1,8264	2,3409	

Tablo 23 ve Tablo 24'e bakıldığında, $\sigma_2^2 = 30$, C_1 , C_2 ve σ_1^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 < W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. İkinci tabakanın ağırlığı birinci tabakadan daha yüksek ancak varyansı birinci tabakadan daha düşük olmasına rağmen, ikinci tabakadan daha fazla örnek seçildiği görülmektedir. Bu durum Tablo 21 ve 22'de vurgulandığı gibi tabaka ağırlıklarının örnek çapı üzerinde tabaka varyansından daha etkili olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3 ve 4'deki sonuçlarla karşılaştırılarak varyansın etkisine bakıldığında, $\alpha = 0,20$ için, Tablo 3'te $n_1 = 4$ ($m_1 = 4, r_1 = 1$), $n_2 = 16$ ($m_2 = 16, r_2 = 1$) iken $GE_1 = 3,9055$ olup, Tablo 23'de $n_1 = 8$ ($m_1 = 8, r_1 = 1$), $n_2 = 12$ ($m_2 = 12, r_2 = 1$) iken $GE_1 = 5,0314$ elde edilmiştir. Buna göre, Tablo 23'de tabaka varyansı küçük olan ikinci tabakadan daha az örnek seçilmiş ve birinci ve ikinci tabakadan seçilen örnek çapları birbirine yaklaşmıştır. Bu durumlarda GE değerinin arttığı gözlenmiştir. Tablo 4 ve Tablo 24'de de benzer sonuçlar gözlenmektedir.

Tablo 25. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 = 100$, $\sigma_2^2 = 150$, $C = 6000$ iken TMSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TMSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_1	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4	3	17	3	1	17	1	1,7353	5,9735	3,4423	$\alpha = 0,2$ $C' = 300,80$ $\alpha = 0,4$ $C' = 465,7$
0,5; 0,6	4	16	4	1	16	1	1,2507	5,4938	4,3926	$\alpha = 0,5$ $C' = 600$ $\alpha = 0,6$ $C' = 757,54$
			4	1	8	2	1,6709	5,4938	3,2879	
			4	1	4	4	2,4669	5,4938	2,2270	
0,8; 1; 1,2	5	15	5	1	15	1	1,0146	5,3500	5,2730	$\alpha = 0,8$ $C' = 1235,10$ $\alpha = 1$ $C' = 2000$ $\alpha = 1.2$ $C' = 3268,01$
			5	1	5	3	1,9218	5,3500	2,7838	
			5	1	3	5	2,7148	5,3500	1,9707	
1,5	6	14	6	1	14	1	0,9417	5,4000	5,7343	$\alpha = 1,5$ $C' = 6708^*$
			6	1	7	2	1,4742	5,4000	3,6630	
			3	2	14	1	1,2454	5,4000	4,3360	
			3	2	7	2	1,7779	5,4000	3,0373	

Tablo 26. $L = 2$, $n = 20$, $N_1 = 30$ ve $N_2 = 70$, $W_1=0,30$, $W_2=0,70$, $C_1=100$, $C_2=100$, $\sigma_1^2 = 100$, $\sigma_2^2 = 150$, $C = 6000$ iken TSKÖ yöntemi ile çekilen örnek çapları, varyanslar, kullanılan bütçe ve GE değerleri

α	n_1	n_2	m_1	r_1	m_2	r_2	$V(\bar{X}_{TSKÖ})$	$V(\bar{X}_{TÖ})$	GE_2	α değerleri için kullanılan bütçe
0,2; 0,4	5	15	5	1	15	1	1,3778	5,3500	3,8830	$\alpha = 0,2$ $C' = 309,85$ $\alpha = 0,4$ $C' = 485,77$
			5	1	5	3	2,4186	5,3500	2,2120	
			5	1	3	5	3,2102	5,3500	1,6666	
0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,2	6	14	6	1	14	1	1,2979	5,4000	4,1606	$\alpha = 0,5$ $C' = 619,11$ $\alpha = 0,6$ $C' = 780,17$ $\alpha = 0,8$ $C' = 1245,10$ $\alpha = 1$ $C' = 2000$ $\alpha = 1.2$ $C' = 3231,8$
			6	1	7	2	1,9313	5,4000	2,7960	
			3	2	14	1	1,6108	5,4000	3,3524	
			3	2	7	2	2,2442	5,4000	2,4062	
1,5	7	13	7	1	13	1	1,3057	5,5896	4,2809	$\alpha = 1,5$ $C' = 6539,20^*$

Tablo 25 ve Tablo 26'ya bakıldığında, $\sigma_2^2 = 150$, C_1 , C_2 ve σ_1^2 parametrelerinin eşit (100) ve $W_1 < W_2$ olduğu durum göz önüne alınmıştır. Aynı örnek çapı için TMSKÖ yöntemi, TSKÖ yöntemine göre daha etkin sonuçlar vermiştir. Örneğin, $n_1 = 5$ ($m_1 = 5, r_1 = 1$), $n_2 = 15$ ($m_2 = 15, r_2 = 1$) iken Tablo 25'de $GE_1 = 5,2730$ 'dir. Tablo 26'da ise $GE_2 = 3,8830$ 'dur.

Yukarıda verilen tablolardan elde edilen sonuçlara göre, doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu kısıtı altında, TMSKÖ, TSKÖ ve TÖ yönteminde hesaplanan örnek çapı paylaşırma formülüne α değeri doğrudan etki etmektedir. Ancak $V(\bar{X}_{TMSKÖ})$, $V(\bar{X}_{TSKÖ})$ ve $V(\bar{X}_{TÖ})$ varyans değerlerine doğrudan değil dolaylı yoldan etkisi olduğundan, örnek çapı değişmedikçe bu varyans değerleri de değişmemektedir. Bu nedenle bazı durumlarda α arttıkça örnek çapı aynı kaldığı için varyanslar da değişmemektedir.

Bu çalışmada, elde edilen tabaka örnek çapları için bu örnek çaplarını sağlayan tüm mümkün küme ve tekrar sayıları incelenerek yöntemlerin GE değerleri elde edildiğinden, tabaka sayısının ve örnek çapının yüksek olduğu durumlarda çok sayıda mümkün durum ortaya çıkacağından sadece $L=2$ ve $n=20$ durumu göz önüne alınmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar tabaka sayısının ve örnek çapının daha yüksek olduğu durumlara genellenebilir.

5. Sonuç

Bu çalışmada, TMSKÖ ve TSKÖ yöntemleri için doğrusal olmayan maliyet kısıtı altında en uygun paylaşırma yöntemi ile gerekli örnek çapı formülleri elde edilmiştir. Elde edilen formüllerde yer alan tabaka ağırlıklarının, tabaka varyanslarının ve tabaka maliyetleri ile α 'nın, örnek çapı paylaşırma ve incelenen örnekleme yöntemlerinin varyanslarında ortaya çıkardığı etkiler uygulama çalışması yapılarak detaylı olarak incelenmiştir. Bu anlamda aynı örnek çapı için mümkün seçilebilecek küme çapı ve tekrar sayısı belirlenerek, TMSKÖ ve TSKÖ yöntemlerinin TÖ'ye göre GE değerleri de karşılaştırılmıştır.

TÖ'de en uygun paylaşırma yöntemine göre bir tabakadan daha fazla örnek çekilebilmesi için o tabakadan bir birim örnek çekmenin maliyetinin düşük olması ve tabaka varyansı ile tabaka ağırlığının yüksek olması gerekir. Bu çalışmada, tabaka ağırlıklarının örnek çapı üzerinde maliyet ve tabaka varyansından daha fazla etkili olduğu görülmüştür. Tabaka ağırlıkları birbirine yaklaştıkça ve α değeri arttıkça tabaklardan seçilecek örnek çapları da birbirine yaklaşmaktadır.

α bakımından değerlendirildiğinde, α değeri arttıkça örnek çaplarında $r_h=1$ olduğu durumlarda genellikle GE değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, araştırma için kullanılan bütçenin de arttığı göz önünde bulundurulmalıdır. Aynı α değerleri için TMSKÖ ve TSKÖ yöntemlerinde örnek çaplarının aynı olduğu durumlarda, araştırma için harcanan bütçe aynı kalmakla birlikte TMSKÖ yönteminin GE değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. α değerlerinin farklı olduğu durumlarda ise, örnek çapları aynı iken TMSKÖ yönteminin GE değerinin daha yüksek ancak araştırma için harcanan bütçenin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca aynı α değeri için TMSKÖ yöntemi TSKÖ yöntemine göre bütçeyi daha az kullanmaktadır. Tabakadan örnek seçme maliyetinin yüksek ve tabaka ağırlığının düşük olduğu durumlarda ise α 'nın küçük değerleri için, TMSKÖ daha az bütçe ile daha etkin tahminler yapabilmektedir.

Aynı örnek çapı için küme sayısı artıp, tekrar sayısı azaldıkça GE_1 ve GE_2 değerleri artmaktadır. Buna göre, TMSKÖ ve TSKÖ'de örnek çapı paylaşırıldıktan sonra en yüksek küme çapı ve en düşük tekrar sayısı ile çalışılması tercih edilmelidir. GE_1 ve GE_2 değerlerine bakıldığında ise genellikle TMSKÖ'nün, TSKÖ'ye göre daha etkin olduğu görülmektedir. Ayrıca bu durumda TMSKÖ yöntemi TSKÖ yöntemine göre bütçeyi eşit veya daha fazla kullanmaktadır.

Sonuç olarak, doğrusal olmayan maliyet fonksiyonu kısıtı altında TMSKÖ yönteminin TÖ ve TSKÖ yöntemlerine göre daha etkin bir yöntem olduğu söylenebilir. Araştırmacı için bütçe önemli değilse TMSKÖ ile daha etkin tahminler elde edilebilir. Ancak bütçe kısıtı önemli ise, GE 'deki düşüş göz önüne alınarak TÖ'den yine daha etkin olan TSKÖ yöntemi tercih edilebilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Chernyak, A., (2001). Optimal allocation in stratified and double random sampling with a nonlinear cost function. *Journal of Mathematical Sciences*, 103, 525-528.
- Cochran, W.G., (1977). *Sampling techniques* (Third Edition). New York: John Wiley and Sons, 89-111.
- Costa, A., Satorra, A., and Ventura, E., (2004). Improving both domain and total area estimation by composition. *SORT*, 28, 69-86.
- Etikan, I. and Bala, K., (2017). Sampling and sampling methods. *Biometrics and Biostatistics International Journal*, 5(6), 00149.
- Hajighorbani, S. and Aliakbari Saba, R., (2012). Stratified median ranked set sampling: Optimum and proportional allocations. *Journal of Statistical Research of Iran*, 9, 87-102.
- İbrahim, K., Syam, M. and Al-Omari, A. I., (2010). Estimating the population mean using stratified median ranked set sampling. *Applied Mathematical Sciences*, 4, 2341-2354.
- McIntyre, G., (1952). A method for unbiased selective sampling, using ranked sets. *Australian Journal of Agricultural Research*, 3, 385-390.
- Muttalak, H., (1997). Median ranked set sampling. *Journal of Applied Statistical Science*, 6, 245-255.
- Neyman, J., (1934). On the two different aspects of the representative methods: The method stratified sampling and the method of purposive selection. *Royal Statistical Society*, 97, 558-606.
- Özdemir, Y. A., (2005). *Sıralı Küme Örneklemeyle Doğrusal Regresyon Modelinde Parametre Tahminlerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-45.
- Özdemir, Y. A., Şahin Tekin, S. T. ve Esin, (2015). *Çözümlü Örneklerle Örnekleme Yöntemlerine Giriş*. Birinci Baskı, Ankara, 167-296.
- Parrish, R. S., (1992). Computing Variances and Covariances of Normal Order Statistics. *Communications in Statistics-Simulation and Computation*, 21, 71-101.
- Şahin, S. T., (2010). *Tabakalı Tesadüfî Örneklemede Doğrusal Olmayan Maliyet Kısıtları Altında Örnek Çapının Tabakalara Paylaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 22-31.
- Samawi, H. M. (1996). Stratified ranked set sample. *Pakistan Journal of Statistics*, 12, 9-16.
- Tekin, S. T. Ş., Özdemir, Y. A. and Metin, C. B., (2017). A New Comprromise Allocation Method in Stratified Random Sampling. *Gazi University Journal of Science*, 30, 181-194.
- Ullah, A., Shabbir, J., Hussain, Z. and Al-Zahrani, B., (2014). Estimation of finite population mean in multivariate stratified sampling under cost function using goal programming. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Applied Mathematics*, 7.

Environmental Gamma Dose Measurement in Arin Lake (Bitlis)

Şule KARATEPE ÇELİK^{1*}, Sultan ŞAHİN BAL²

Abstract

Arin Lake is a stopover for many migratory bird species, mostly flamingos and songbirds. The assignment of gamma dose rate is very important for the air quality of an environment and human health. For this purpose, the environmental gamma radiation dose rate in air was measured for 27 different point in Arin Lake area in Bitlis province. Measurements were conducted using a portable gamma survey meter supplied with a NaI(Tl) scintillation detector. Gamma dose values were measured in the range 0.035 - 0.165 $\mu\text{Sv/h}$ for ground level with mean 0.117 $\mu\text{Sv/h}$. Similarly gamma dose values for 1 m above the ground were measured in the range 0.027 - 0.150 $\mu\text{Sv/h}$ with mean 0.104 $\mu\text{Sv/h}$.

Keywords: Environmental Gamma, Effective Dose, Arin Lake

Bitlis Arin Gölünde Çevresel Gama Doz Ölçümü

Öz

Arin gölü, çoğunlukla flamingolar ve ötücü kuşlar olmak üzere çok sayıda göçmen kuş türü için göçmen kuşların göç yolunda mola yeridir. Gama doz oranının belirlenmesi, bir ortamın hava kalitesi ve insan sağlığı için çok önemlidir. Bu amaçla, Bitlis ilindeki Arin Gölü bölgesinde 27 farklı nokta için havadaki çevresel gama radyasyon dozu ölçülmüştür. Ölçümler için NaI(Tl) sintilasyon dedektörüne sahip taşınabilir gama ölçüm cihazı kullanılmıştır. Gama doz oranı değerleri yer seviyesi için 0,035-0,165 $\mu\text{Sv/h}$ aralığında ve ortalama 0,117 $\mu\text{Sv/h}$ olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde, yerden 1 m yükseklik için gama doz oranı değerleri 0,027-0,150 $\mu\text{Sv/h}$ aralığında ve ortalama 0,104 $\mu\text{Sv/h}$ olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çevresel Gama, Efektif Doz, Arin Gölü.

¹Bitlis Eren University, Vocational School of Hizan, Bitlis, Türkiye, skaratepe@beu.edu.tr

²Bitlis Eren University Department of Physics, Bitlis, Türkiye, ssahin@beu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-8125-2231>

²<https://orcid.org/0000-0001-7896-0771>

1. Introduction

People are continuously exposed to cosmic radiation and terrestrial radiation throughout their lifetimes. The geographic characteristics of a location, such as altitude, latitude-longitude coordinates, and the amount of incident solar radiation usually determine the effect of cosmic radiation (UNSCEAR 2010; Karatepe 2019; Pashazadeh 2014). Terrestrial radiation originates from the geological features of the area, encompassing rock formations, soil compositions, water sources, and air (Bal 2015). Terrestrial radiation generally emanates from naturally occurring isotopes such as ^{238}U , and ^{232}Th , ^{40}K , as well as artificially generated isotopes such as ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , and their respective radioactive decay products (SureshGandhi 2014; Bal 2018).

Numerous studies have been conducted worldwide to investigate exposure to gamma radiation. These investigations have shed light on the effects of radiation on human health and have demonstrated the adverse consequences associated with such effects (Avwiri 2016; Ramola 2011, Amiranashvili 2021; Hazrati 2012).

Lakes are formed through various factors such as tectonic movements, volcanic activities, glacier formation, erosion, and the influence of rivers (Duman 2012). It is essential to determine the environmental radiation due to the water, soil, and rock structure of the lake and its surroundings. Therefore, in this study, environmental gamma dose measurements were conducted in and around Lake Arin, located within the borders of Bitlis province. Based on the obtained results, the annual effective dose rate (AED) and lifetime cancer risk values (ELCR) were determined. Thus, the impact on human health was determined. Additionally, an evaluation was conducted to determine whether the results exceeded the values suggested by the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), and a comparison was made with results from other studies (UNSCEAR 2010).

2. Materials and Methods

2.1. Study Area

Arin Lake, located in Adilcevaz district of Bitlis province, is a soda lake that spans approximately 13.5 km² in area. The lake constitutes a stopover site for a multitude of migratory bird species, predominantly including flamingos and songbirds, along their migratory route (Nergis 2017). In addition, during the Ottoman Empire period, the lake was utilized for soda production (Yücel 2020). Map of Arin Lake and locations of samples is shown in Figure 1.



Figure 1. Map of Arin Lake and location of study area.

2.2. Dose Rate Measurement

Gama dose values were measured at 27 different locations around Lake Arin. The measurements were taken at ground level and at a height of 1 m above ground, and the average of three measurements performed for each point was calculated. Measurements made using LUDLUM Model 2241 Digital Scaler/Ratemeter and LUDLUM Model 44-10 Prob. Prob is a scintillation detector that consists of 2"x2" NaI (TI) crystal (Ludlum 2012). The annual effective dose values (AED) are calculated by following equation;

$$\text{AED } (\mu\text{Sv/y}) = \text{Dose rate}(\mu\text{Sv/h}) \times 0.2 \times 8760\text{h/y} \quad (1)$$

Here 0.2 is the occupancy factor for outdoor (UNSCEAR 2000). Excess lifetime cancer risk (ELCR) is determined using by the equation;

$$\text{ELCR} = \text{AED} \times \text{DL} \times \text{RF} \quad (2)$$

Where DL is average lifespan of people (70 years) and RF is a risk factor that is a fatal cancer risk per sievert. International Commission on Radiological Protection (ICRP) recommended RF be 0.057 for the people (ICRP 2007)

3. Findings and Discussion

Environmental gamma dose values were determined at 27 points around Arin Lake. Measurements were made on the ground and at a height of 1m from the ground. The gamma dose

measurements and frequency distribution of gamma dose are observed in Table 1 and Figure 2 and Figure 3.

Table 1. Environmental gamma dose value and the annual effective dose rate at Arin Lake area.

Sample Number	Latitude	Longitude	Ground ($\mu\text{Sv/h}$)	Above 1m ($\mu\text{Sv/h}$)	AED (mSv/y)	ELCR($\times 10^{-3}$)
1	37.82500	42.993766	0.165	0.142	0.249	0.994
2	38.825284	42.992193	0.145	0.135	0.237	0.946
3	38.825237	42.990698	0.162	0.145	0.254	1.013
4	38.825122	42.989172	0.161	0.148	0.259	1.033
5	38.825079	42.987646	0.132	0.124	0.217	0.866
6	38.825362	42.986032	0.152	0.136	0.238	0.950
7	38.825703	42.984469	0.122	0.104	0.182	0.726
8	38.826147	42.982948	0.075	0.063	0.110	0.439
9	38.826565	42.981319	0.068	0.061	0.107	0.427
10	38.82782	42.979637	0.076	0.070	0.123	0.491
11	38.826428	42.977649	0.076	0.067	0.117	0.467
12	38.825552	42.9752263	0.083	0.075	0.131	0.523
13	38.82428	42.973228	0.105	0.092	0.161	0.642
14	38.822981	42.97129	0.105	0.096	0.168	0.670
15	38.82172	42.969428	0.116	0.106	0.186	0.742
16	38.821221	42.967712	0.128	0.112	0.196	0.782
17	38.82038	42.961985	0.108	0.093	0.163	0.650
18	38.818336	42.958989	0.165	0.150	0.263	1.049
19	38.815001	42.957553	0.156	0.146	0.256	1.021
20	38.811867	42.957905	0.145	0.140	0.245	0.978
21	38.804191	42.967359	0.112	0.103	0.180	0.718
22	38.801947	42.972152	0.112	0.097	0.170	0.678
23	38.798617	42.97882	0.114	0.107	0.187	0.746
24	38.79504	42.993771	0.108	0.091	0.159	0.634
25	38.796174	43.002281	0.141	0.110	0.193	0.770
26	38.801645	43.006884	0.092	0.074	0.130	0.519
27	38.820100	43.001563	0.035	0.027	0.047	0.188
Min			0.035	0.027	0.047	0.188
Max			0.165	0.150	0.263	1.049
Mean			0.117	0.104	0.183	0.728
UNSCEAR			0.041		0.074	0.29

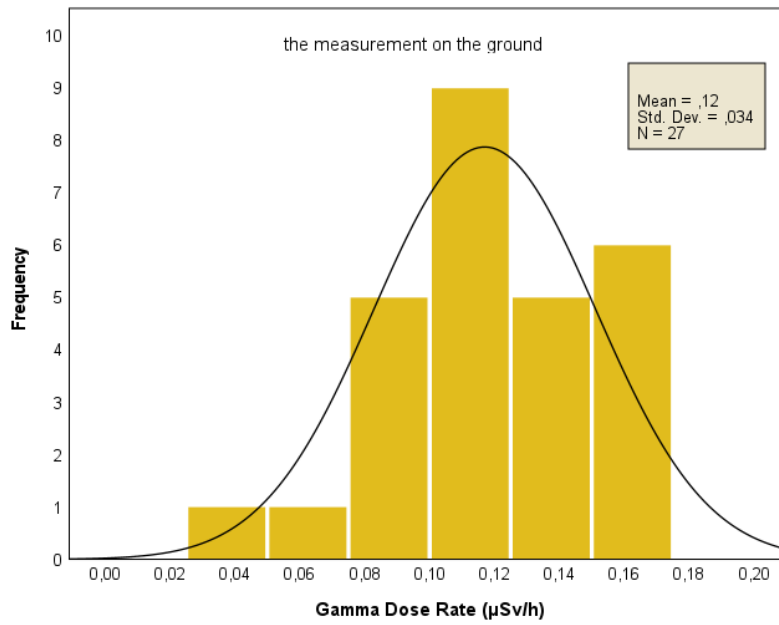


Figure 2. Frequency distributions of gamma dose rate on the ground.

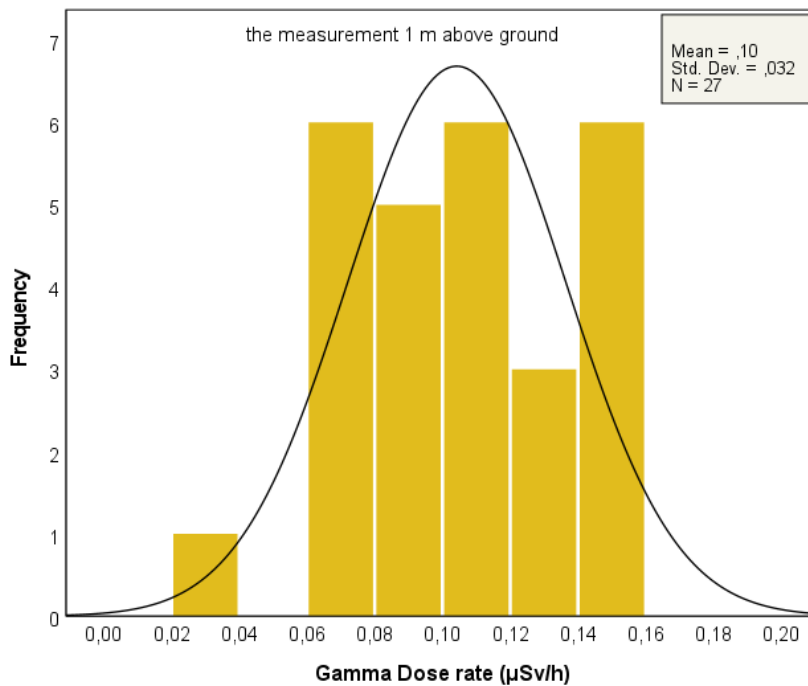


Figure 3. Frequency distributions of gamma dose rate on 1m above ground.

As seen in Table 1, the gamma dose measurement on the ground, which contains almost all of the gamma radiation emitted from the soil at all measurement points, is greater than the value measured at 1m above the ground. The maximum gamma dose value is 0.165 µSv/h and the minimum gamma dose value is 0.035 µSv/h at the ground level. The mean gamma dose value was determined as

0.117 $\mu\text{Sv/h}$ at the ground level. Likewise, the maximum value was found to be 0.150 $\mu\text{Sv/h}$, while the minimum value measured at a height of 1 meter from the ground was 0.027 $\mu\text{Sv/h}$. The mean dose value was calculated as 0.104 $\mu\text{Sv/h}$. These mean values are exceeded the world average value of 0.041 $\mu\text{Sv/h}$ (59 nGy/h) recommended by UNSCEAR (UNSCEAR 2000). But, the value at location 27 is below the world average.

As given in Table 1, it is observed that the annual effective dose (AED) calculated from the gamma dose value measured at a height of one meter from the ground has a minimum of 0.047 mSv/y, a maximum of 0.263 mSv/y, and the mean value of 0.183 mSv/y. In the UNSCEAR (2000) report, the world average value of AED is 0.74 mSv/h (73.6 $\mu\text{Sv/h}$) (UNSCEAR, 2000). In this study, the average value determined for AED is 0.183 mSv/h, which is above the world average value. The frequency distribution of AED values is shown in Figure 4.

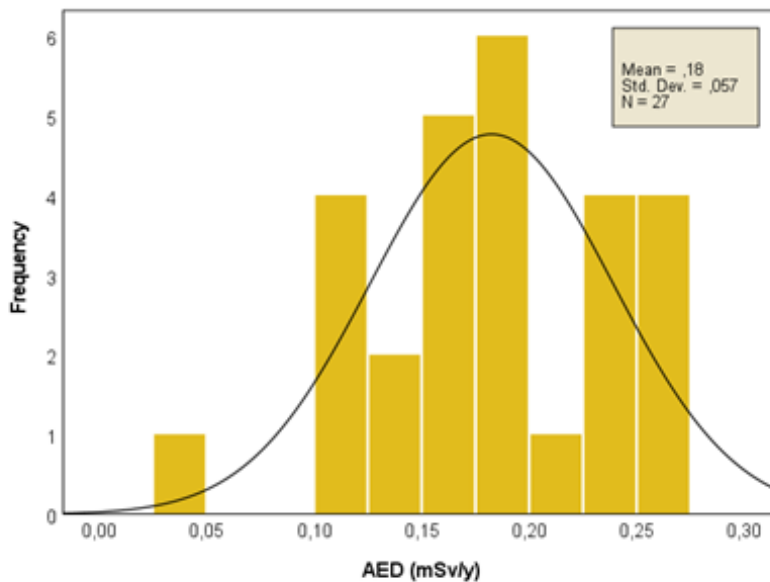


Figure 4. Frequency distributions of the annual effective dose (AED)

The highest value calculated for the lifetime cancer risk (ELCR) assessment at a height of 1 m above the ground was 1.049×10^{-3} , and the lowest value was 0.188×10^{-3} . The mean value was calculated as 0.728×10^{-3} . The results obtained for ELCR are presented in Table 1. It was determined that the average values obtained in this study were higher than the world average value (0.29×10^{-3}) (UNSCEAR, 2000).

The results of similar studies in some countries are given in Table 2.

Table 2. Comparison of the results of the gamma radiation from this study with studies in some countries.

Area	Dose Rate ($\mu\text{Sv/h}$)	AED (mSv/y)	ELCR ($\times 10^{-3}$)	References
Kulakçayırı Lake Türkiye	0.022 - 0.033	0.039-0.058	-	Kam 2016
Uburu Salt Lake, Nigeria	0.150	0.063	1.173	Avwiri 2017
Kerala, India	-	1.042	-	Thomas 2022
Kashmir, Pakistan	-	0.497	-	Rafique 2013
Dhaka, Bangladesh	0.187	0.328	1.3	Hossain 2019
Tsugaru, Japan	0.020	0.24	-	Iyogi 2002
Ardebil, Iran	0.110-0.680	1.73	-	Hazrati 2012
This study	0.117	0.183	0.728	
UNSCEAR	0.041	0.074	0.29	UNSCEAR 2000

As seen in Table 2, the AED value in this study is lower than for other results, except for the values of Kulakçayırı Lake Türkiye and Ubutu Lake Nigeria (Kam 2016; Avwiri 2017). The lowest value, which is even lower than the value recommended by UNSCEAR, is observed in Kulakçayırı Lake, Türkiye. In addition, the highest AED value was obtained in Ardebil Iran (Avwiri 2017).

4. Conclusions and Recommendations

The determination and assessment of environmental gamma radiation is important for human health. In pursuit of this objective, environmental gamma dose measurements were conducted in the area of Lake Arin. In this study, according to the results, the mean gamma dose value exceeds the recommended value by UNSCEAR. Similarly, the mean AED value and the mean ELCR value are higher than the world average values (UNSCEAR 2000).

Arin Lake and its surrounding area are a migratory route for migratory birds such as flamingos and songbirds. Furthermore, there are three villages located around this lake. Therefore, it is significant that the gamma dose value is higher than the world average. There could be several reasons for this elevation; however, the most crucial factor is believed to be the geological characteristics of Lake Arin, as it is located at the foothills of Mount Süphan, a volcanic mountain.

Acknowledgements

This study was funded by Bitlis Eren University Scientific Research Project Support Unit. Project number: 2022.18.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Amiranashvili, A. G. (2021). Environmental Gamma Radiation Distribution in Western Georgia. *Journal of Radiobiology and Radiation Safety* Vol. 1.
- Avwiri, G. O., Nwaka, B. U., & Ononugbo, C. P. (2016). Radiological health risk due to gamma dose rates around Okposi Okwu and Uburu salt lakes, Ebonyi State. *International Journal of Emerging Research in Management and Technology*, 5(9), 36-46.
- Bal, S. S., & Karatepe, S. (2015). Determination of environmental gamma radiation in Bitlis. In EPJ Web of Conferences (Vol. 100, p. 04002). EDP Sciences.
- Bal, S. Ş., Karatepe, Ş., Kuluöztürk, M. F., Yılmaz, E., & Kurşat, M. (2018). The annual change of environmental gamma radiation in Bitlis. *Bitlis Eren University Journal of Science and Technology*, 8(1), 19-23.
- Duman, N., & Çiçek, İ. (2012). The Geomorphology of Lake Erçek Basın and the formation of the lake. *Journal of International Social Research*, 5(20).
- Hazrati, S., Baghi, A. N., Sadeghi, H., Barak, M., Zivari, S., & Rahimzadeh, S. (2012). Investigation of natural effective gamma dose rates case study: Ardebil Province in Iran. *Iranian journal of environmental health science & engineering*, 9, 1-6.
- Hossain, S., Rahman, M. S., & Yeasmin, S. (2019). Environmental Radioactivity Monitoring and Assessment of Excess Lifetime Cancer Risk to People in Demra Thana, Dhaka, Bangladesh. *ABC Research Alert*, 7(3), Bangladesh-Bangladesh.
- ICRP (2007), Recommendations of the ICRP Publication103: Annals of the ICRP, International Commission on Radiological Protection, 37, Ottawa, Ontario, Canada, pp. 2-4.
- Iyogi, T., Ueda, S., Hisamatsu, S. I., Kondo, K., Haruta, H., Katagiri, H., ... & Tsuji, N. (2002). Environmental gamma-ray dose rate in Aomori Prefecture, Japan. *Health Physics*, 82(4), 521-526.
- Kam E., Yümün Z. Ü., Önce M., & Acikgoz, G. (2016). Gamma dose rate values in The Kulakçayiri natural lake and the vicinity (Arnavutköy, Istanbul). *Journal of Engineering Technology and Applied Sciences*, 1(1), 29-33.

- Karatepe, Ş., & Kuluöztürk, M. F. (2019). Determination of environmental radiation in the beach sand of Tatvan, Ahlat and Adilcevaz. *Sakarya University Journal of Science*, 23(6), 1173-1176.
- LUDLUM, (2012). Model 44-10 Gamma Scintillator, Ludlum Measurements, Inc., Texas.
- Ramola, R. C., Choubey, V. M., Prasad, G., Gusain, G. S., Tosheva, Z., & Kies, A. (2011). Radionuclide analysis in the soil of Kumaun Himalaya, India, using gamma ray spectrometry. *Current Science*, 906-914.
- Nergiz, H., & Durmus, A. (2017). Effects of habitat change on breeding waterbirds in arin (sodali) lake,(Turkey). *Applied Ecology and Environmental Research*, 15(3), 1111-1118.
- Pashazadeh Mahmoud, A., Aghajani, M., Nabipour, I., & Assadi, M. (2014). Annual effective dose from environmental gamma radiation in Bushehr city. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12, 1-4.
- Rafique, M. (2013). Ambient indoor/outdoor gamma radiation dose rates in the city and at high altitudes of Muzaffarabad (Azad Kashmir). *Environmental earth sciences*, 70(4), 1783-1790.
- Sumi, I. K., Rahman, M. S., Sakib, K. N., Tasnim, M. M., & Yeasmin, S. (2021). Outdoor Environmental Radiation Monitoring and Estimation of Radiation Risk on Public in New Market Thana, Dhaka, Bangladesh. *Journal of Scientific Research*, 13(3), 879-890.
- SureshGandhi, M., Ravisankar, R., Rajalakshmi, A., Sivakumar, S., Chandrasekaran, A., & Anand, D. P. (2014). Measurements of natural gamma radiation in beach sediments of north east coast of Tamilnadu, India by gamma ray spectrometry with multivariate statistical approach. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(1), 7-17.
- UNSCEAR (2000). United Nations Scientific Committee on the effect of Atomic Radiation: Exposures from natural radiation sources. Report to General Assembly, with Scientific Annexes. United Nations, New York.
- UNSCEAR (2010). Sources and effects of ionizing radiation, annex B: exposure of the public and workers from various sources of radiation. NewYork: United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiations.
- Thomas, J. R., Sreejith, M. V., Aravind, U. K., Sahu, S. K., Shetty, P. G., Swarnakar, M., ... & Aravindakumar, C. T. (2022). Outdoor and indoor natural background gamma radiation across Kerala, India. *Environmental Science: Atmospheres*, 2(1), 65-72.
- Yücel M.B., (2020). Dünyada ve Türkiye’de Trona. Retrieved from <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/TRONA.pdf>.

Enhancement of Convective Banana Drying: Effect of Ethanol Pretreatment on Drying Characteristics, Color Properties, Shrinkage Ratio and Comparison of Artificial Neural Network and Thin Layer Modeling

Tolga Kağan TEPE^{1*} 

Abstract

The effect of ethanol pretreatment on the drying characteristics, color properties, shrinkage ratio and comparison of thin layer and artificial neural network (ANN) were investigated in the current study. Ethanol pretreatment increased drying rate and reduced drying time. In addition to this, ethanol concentration and pretreatment time had positive contribution to drying rate. According to the statistical parameters, ANN modeling showed better performance in the prediction of moisture ratio of the banana samples in comparison to thin layer modeling. On the other hand, color properties were negatively affected by drying and ethanol pretreatments. L^* and b^* values decreased whereas a^* values of the banana samples showed increment tendency. Also, total color difference (ΔE) was found to be higher than 5 value, indicating that non-trained observer notices the color change. Besides, it is obviously that ethanol pretreatment affected shrinkage ratio of the banana samples. Especially, diameter shrinkage ratio increased with the increment of ethanol concentration and pretreatment time.

Keywords: Drying, Ethanol, ANN Modeling, Color, Shrinkage Ratio, Banana

Muz Kurutmada Konvektif Kurutma Yönteminin İyileştirilmesi: Etil Alkol Ön İşleminin Kurutma, Renk Özellikleri ve Büzüşme Oranı Üzerine Etkisi ile Yapay Sinir Ağı ve İnce Tabaka Modellemesinin Karşılaştırılması

Öz

Bu araştırma, etanol ön işleminin kurutma ve renk özellikleri ile büzüşme oranı üzerindeki etkisini incelemeyi ve ince tabaka ile yapay sinir ağı (YSA) yöntemlerini karşılaştırmayı amaçlamaktadır. Etanol ön işleminin kuruma hızını artırdığı ve buna bağlı olarak kuruma süresini kısalttığı gözlenmiştir. Ayrıca, etanol konsantrasyonunun ve ön işlem süresinin kuruma hızına olumlu yönde katkısı bulunmaktadır. İstatistiksel parametreler ele alındığında, YSA modelleme yöntemi ince tabaka kurutma modellerine göre muz örneklerinin nem oranı tahmininde daha iyi performans göstermiştir. Bununla birlikte, renk özellikleri kurutma ve etanol ön işleminden olumsuz yönde etkilenmiştir. L^* ve b^* değerleri azalırken, muz örneklerinin a^* değerleri artış eğilimi göstermiştir. Ayrıca, toplam renk farkı (ΔE) 5 değerinden yüksek bulunmuştur, bu da eğitilmemiş gözlemcinin renk değişikliğini fark edebileceğini göstermektedir. Ayrıca, etanol ön işleminin muz örneklerinin büzüşme oranını etkilediği gözlenmiştir. Özellikle örneklerin çapında meydana gelen büzüşme oranı, etanol konsantrasyonunun ve ön işlem süresinin artmasıyla birlikte artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kurutma, Etanol, YSA Modelleme, Renk, Büzüşme Oranı, Muz

¹Giresun University, Vocational School of Şebinkarahisar, Food Technology Department, Giresun, Turkey, tolga.kagan.tepe@gmail.com

¹<https://orcid.org/0000-0003-0484-7295>

1. Introduction

Banana, a valuable tropical and subtropical plant, has been cultivated worldwide for an extensive period. Among the major banana-producing countries, India holds the highest production, followed by China, Brazil, Ecuador, Indonesia, and the Philippines (Tunckal and Doymaz 2020). According to the data provided by TÜİK (2022), Turkey produced 997,244 tons of bananas in 2022. Until the last decade, Turkey primarily produced *Musa Acuminata* var. "Dwarf Cavendish (DC)," making it the dominant banana variety in the country's production (TEPGE 2020). Banana is recognized for its high nutritional value, being rich in starch, sugar, vitamins A and C, dietary fibers, minerals, phenolic compounds, and antioxidant activity (Tunckal and Doymaz 2020; Macedo et al., 2020). Moreover, due to its disease risk-reducing properties, banana is considered a health-promoting food. Additionally, its appealing sensory attributes and affordability make it a highly favored fruit (Macedo et al., 2020).

Due to its high moisture content (70-80% wet basis), banana is highly susceptible to post-harvest losses (Dongbang and Nuantong 2020). The short shelf life after harvest results in a significant amount of banana waste (Macedo et al., 2020). Many plant-based foods undergo chemical reactions, microbiological activity, and physical alterations during the pre- or post-harvest period, necessitating high water content (Tepe and Tepe 2020). Drying has emerged as an alternative method to preserve fresh foods (Tepe and Tepe 2020, Batu and Kadakal 2021). Convective drying, the most used drying method, has been utilized to reduce moisture content, making lower water activity, providing longer shelf life, reducing microbial growth, preventing unfavorable chemical changes, by using heated air and provides reduction in weight and volume that results in lower packing, transportation and storage costs (Tunckal and Doymaz 2020; Tepe and Tepe 2020; Seyedabadi et al., 2017; Jarahizadeh and Dinani 2020; Huang et al., 2020). However, convective drying leads to adverse alterations in bioactive compounds and sensory attributes, such as color and flavor. Moreover, it requires high energy consumption due to its long drying time (Tepe, 2022; Gonzalez-Cavieres et al., 2021; Bozkır 2020). In most cases, fossil fuels or electricity are the primary energy sources used for drying (E.I.A 2018). Consequently, reducing environmental impacts and process costs are crucial challenges that need to be addressed (Rojas et al., 2020a). The drawbacks of the convective drying can be overcome by pretreatments suggested by Huang et al. (2020), Tepe (2022), Rojas et al. (2020b). In this context, the drying rate can be enhanced by several ways such as increasing permeability, enzyme deactivation, oxygen prevention (Srimagal et al., 2017; Qu et al., 2017; Bassey et al., 2020). Rojas et al. (2020a) emphasized that ethanol pretreatment is the promising method for eliminating the disadvantages of the convective drying. Besides, Llavata et al. (2020) noted that ethanol pretreatment effectively improves the drying of food products by causing structural

changes and physical phenomena such as the Marangoni effect. This improvement is attributed to the underlying mechanism of ethanol pretreatment, which includes destruction or thinning of the cell wall, resulting in increased permeability and removal of intracellular air (Llavata et al., 2020; Rojas et al., 2020b). This pretreatment establishes a surface tension gradient between water and ethanol, triggering the Marangoni effect, which facilitates the movement of liquid from regions with low surface tension gradient to regions with higher tension, thereby aiding in water transportation (Rojas and Agosto 2018; Santos et al., 2021). Moreover, besides its positive impact on the drying process, ethanol is considered harmless, with no observed residuals (de Freitas et al., 2021).

According to Aghbashlo et al. (2015), the drying process is recognized as a complex, dynamic, and strongly interactive thermal operation, exhibiting high nonlinearity, and involving multiple variables. Hence, accurately predicting moisture content and quality parameters is crucial and indispensable for enhancing the overall efficiency of the drying process. (Bai et al., 2018). Mathematical modeling, particularly thin layer models, has been widely employed to achieve accurate predictions and comprehensive descriptions of the drying process. Such models facilitate the development of new drying equipment, optimization of dryers and drying parameters, and streamlined process control (Naderinezhad et al., 2016; Azimi-Nejadian and Hoseini, 2019). However, these mathematical models require a deep understanding of various factors, including experimental data estimation, process mechanisms, and intricate calculations. Addressing these challenges and attaining highly precise moisture content predictions during drying can be achieved through the application of black-box modeling techniques, such as artificial neural network (ANN) (Omari et al., 2018). Over the past years, artificial neural networks have found extensive application in modeling various processes within the field of food engineering (Guiné et al., 2015). ANN function similarly to the neural networks present in the human brain, comprising interconnected nerve cells (Bhagya Raj and Dash, 2022). Due to their learning capability and adaptability to nonlinear processes, ANN present numerous advantages over traditional modeling techniques. Consequently, ANN models have been successfully employed to predict moisture content and quality parameters during the drying process. (Bai et al., 2018).

The process of air-drying food materials is accompanied by significant physical and chemical changes, which exert a profound influence on the overall drying process (Senadeera, 2008). During the drying process of fruits and vegetables, shrinkage is a well-known physical phenomenon that significantly impacts the overall quality of dried food products (Senadeera et al., 2020). Shrinkage is a phenomenon commonly associated with the moisture content of a product and is typically expressed through a shrinkage ratio, which may be represented in volume, area, or thickness. The density of dried products is greatly influenced by this phenomenon, and its occurrence is directly correlated with the rate of water loss (Seerangurayar et al., 2019). This negative phenomenon results in volume

reduction, alterations in shape and porosity, an increase in hardness, and the occurrence of surface cracking (Senadeera et al., 2020; Brasiello et al., 2013). Furthermore, this phenomenon can lead to alterations in the texture, rehydration, and transport properties of the final dried products along changes in heat and mass transfer (Senadeera et al., 2020; Seerangurayar et al., 2019). Shrinkage is the phenomenon, that must be reduced, because of negative impression on consumers (Senadeera et al., 2020).

Recent years, banana production have significantly increased in Turkey. As previously mentioned, bananas are highly perishable fruits, making them susceptible to spoilage. Consequently, a significant amount of waste can occur due to this perishability. Additionally, there is limited study on the ethanol pretreatment prior to convective drying of banana, to the best of our knowledge. To contribute data for decreasing possible wastes resulted from banana, extending consumption type and obtaining lower drying time for saving energy consumption, this study focused on effect of ethanol pretreatment and time on drying characteristics, color properties, shrinkage ratio, and comparison of ANN and thin layer modeling to prediction of convective drying of banana.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Material

In the current study, banana (*Musa Acuminata* var. Drawf Cavendish) samples were used as the experimental material. Firstly, the banana samples were hand-peeled and sliced to prepare for the drying experiment. Then, the banana slices were cut to a uniform thickness of 6 ± 0.1 mm and a diameter of 3.03 ± 0.1 cm. Subsequently, the initial moisture content of the banana samples was measured as $75.82\pm 0.26\%$ on a wet basis (WB).

2.2. Ethanol Pretreatment

Banana samples were immersed in solutions containing 50% and 100% ethanol for durations of 15 and 30 min, respectively. The immersion process was conducted using a ratio of 1:4 (w/v). Following the immersion period, the samples underwent filtration, and any excess solution on the surface was meticulously removed using filter paper. The ethanol absolute (Isolab) employed in the study had a high purity level, exceeding 99.9%. Specific codes of pretreated banana samples were assigned to the banana samples, such as 60 °C + 50 ET 15, 60 °C + 50 ET 30, 60 °C + 100 ET 15, and 60 °C + 100 ET 30.

2.3. Drying experiments

Both unpretreated and pretreated banana samples were dried under the exact same conditions. Initially, 100 g of banana sample was carefully weighed and then placed inside a drying oven (Nüve, FN 400). The convective drying process was performed at a constant temperature of 60 °C. To monitor the progress of drying, at regular intervals, the samples' weight was measured using a digital weight measure, ensuring a precision of 0.01 g. The drying experiments were continued until the moisture content of the samples reached 20% on a wet basis (WB), suggested by Macedo et al. (2020). To ensure accuracy and reproducibility, the drying experiments were conducted three times.

2.4. Calculation of Weight Changes After Ethanol Pretreatment

The study evaluated the weight reduction, water loss, and solid loss of banana samples pretreated with ethanol by employing equations suggested by Bozkır and Ergün (2020). These calculations, the initial weight and the final moisture content of the samples were measured. The weight reduction (WR), water loss (WL), and solid loss (SL) were calculated based on the following Equations (1, 2, 3) as provided below, respectively:

$$WR \% = \frac{w_i - w_f}{w_i} * 100 \quad (1)$$

$$WL \% = \frac{w_i * X_i - w_f * X_f}{w_i} * 100 \quad (2)$$

$$SL \% = \frac{[w_f * (1 - X_f) - w_i * (1 - X_i)]}{w_i} * 100 \quad (3)$$

Where w_i , w_f , X_i , and X_f refer to initial weight (g), final weight (g), initial fraction of water, final fraction water of the banana samples, respectively.

2.5. Drying Characteristics

Throughout the drying process, the moisture content variation was measured at specific intervals and determined using Equation (4), proposed by Tepe and Tepe (2020).

$$M_t = \frac{m - DM}{DM} \quad (4)$$

M_t is sample's moisture content at any time, expressed in g water g⁻¹ DM. m represents the sample's weight in g. DM signifies the sample's DM content measured in g.

Equation (5) was used to calculate moisture ratio of banana samples.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_i - M_e} \quad (5)$$

The equilibrium moisture content (M_e) was regarded negligible in comparison to both the moisture content at any given time (M_t) and the initial moisture content (M_i). As a result, the moisture content values were expressed on a DM (Tepe and Tepe, 2020).

Equation (6) was used to compute drying rate (Tepe and Tepe 2020).

$$DR = \frac{M_{t+\Delta t} - M_t}{\Delta t} \quad (6)$$

The Δt indicates the time difference between two measurements, and $M_{t+\Delta t}$ corresponds to the moisture content at the subsequent time point.

Fick's second law, suggested by Crank (1975) was used for infinite slab object with a constant of moisture diffusivity as Equation (7).

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(- (2n-1)\pi^2 \frac{D_{eff}t}{4L^2}\right) \quad (7)$$

Equation (6) was used to calculate effective moisture diffusivity (D_{eff});

Where t is drying time and L is half-thickness of fresh sample.

When $n=1$ (long drying time), a simplified version of Equation (8) can be utilized (Tepe and Tepe 2020).

$$\ln(MR) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \left(\frac{\pi^2}{4L^2} D_{eff}t\right) \quad (8)$$

When plotting the natural logarithm of MR against drying time (Equation 8), a straight line is obtained, and the slope of this line corresponds to the following Equation (9) (Tepe and Tepe 2020).

$$\text{Slope} = \frac{\pi^2}{4L^2} D_{eff} \quad (9)$$

2.6. Thin Layer Modeling of Drying of Banana

The values for root mean square error (RMSE), reduced chi-square (χ^2), and determination coefficient (R^2) were calculated using Equations (10), (11), and (12) respectively, as described below (Tepe 2022).

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=0}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2}{N - n} \quad (11)$$

$$R^2 = \frac{\sum(MR_{pre} - \sum MR_{exp})^2}{\sum(MR_{pre,av} - \sum MR_{exp})^2} \quad (12)$$

Predicted moisture ratios (MR_{pre}) and experimental moisture ratios (MR_{exp}) were utilized to represent the data. N and n refer to the number of observation data points and constants of the thin layer drying models, respectively. Statistical parameter calculations and curve fitting were carried out using MATLAB software (R2015a, version 8.5) and its non-linear curve fitting toolbox with the trust-region algorithm. The model selection process was performed by seeking higher values of R^2 and lower values of χ^2 and RMSE to identify the most suitable model (Tepe and Tepe, 2020). The thin layer models utilized in the study are listed in Table 1.

Table 1. Thin layer models utilized in the study.

Model name	Model	References
Lewis	$exp(-kt)$	Tepe et al. (2022)
Henderson and Pabis	$aexp(-kt)$	Tepe et al. (2022)
Page	$exp(-kt^n)$	Tepe et al. (2022)
Parabolic	$a + bt + ct^2$	Tepe et al. (2022)
Wang and Sing	$1 + at + bt^2$	Tepe et al. (2022)
Midilli and Kucuk	$aexp(-kt^n) + bt$	Tunckal and Doymaz (2020)

2.7. Artificial Neural Network Modeling of Drying of Banana

The study utilized the Neural Net Fitting Toolbox, employing the Levenberg-Marquardt back-propagation algorithm, which is a widely recommended approach according to Omari et al. (2018). MATLAB software (R2015a, version 8.5) was employed for this purpose. In the current study, an artificial neural network (ANN) model was configured as inputs: drying time, pretreatment time and ethanol concentration and output: moisture ratio. The tansig function was chosen as the transfer function for the hidden layer, following the preference of Omari et al. (2018). The analysis of mean square error (MSE) and R^2 at different neuron numbers led to an ANN configuration with 4 neurons in the hidden layer. As addressed before, drying experiments were performed three times. Average moisture ratio of the banana slices during drying experiments were used. Sample numbers for experiments were given in Table 2. For training and validating the ANN model, the experimental data from the drying experiments were divided into three sets: 60% for training, 20% for validation, and 20% for testing. To prevent over-fitting, training was completed when termination conditions formed. Termination conditions were maximum 1000 epoch, 6 validation checks and $1e-07$ performance

gradient (Yıldız et al. 2015). To assess the performance of the ANN model, RMSE and R² values were calculated by comparing the data estimated by the model with the actual experimental data.

Table 2. Sample numbers for ANN modeling

Experiment	Training	Validation	Test
60 °C	13	5	5
60 °C + 50 ET 15	12	4	4
60 °C + 50 ET 30	11	4	4
60 °C + 100 ET 15	11	3	3
60 °C + 100 ET 30	11	3	3

2.8. Determination of Color Properties

Before and after the drying process, the color values of the banana samples were measured using 3NH NR10QC (China). To ensure accuracy, color measurements were taken at five different spots on each sample's surface. Between the color values of the fresh and dried product was determined by using the calculation of the total color differences (ΔE) (Equation 13). The ΔE value quantifies the magnitude of color change, with higher values indicating more significant color alterations during drying, as reported by Tepe (2022).

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (13)$$

2.9. Shrinkage Ratio of Banana Samples

Dimensional changes during the drying process were assessed by measuring the diameter shrinkage (DS) and thickness shrinkage (TS) of the samples, following the method of Granella et al. (2022). DS represents the percentage reduction in diameter, and TS indicates the percentage reduction in thickness, comparing the dried sample dimensions to those of the fresh ones. Fifteen banana slices were used for each treatment to determine the extent of shrinkage.

2.10. Statistical Analysis

For the statistical analysis, SPSS software (ver. 22, SPSS Inc.) was utilized. To compare means at a significance level of $p < 0.05$, one-way analysis of variance (ANOVA) and Duncan post-hoc test were employed. The standard deviation (SD) was also provided.

3. Findings and Discussion

3.1. The Drying Characteristics of The Banana Samples

Moisture ratio and drying rate of the banana samples were illustrated in Figure 1. Additionally, D_{eff} values and drying time were given in Table 3. It is obviously that ethanol pretreatment had crucial effect on the drying rate, drying time and D_{eff} values. Drying rate and D_{eff} values showed the increment as the ethanol concentration and pretreatment time increased. The highest drying rate and D_{eff} values were obtained from the samples coded 60 °C + 100 ET 30. Similarly, drying rate and D_{eff} values of the banana slices by pretreated ethanol solution were reported to be higher than the unpretreated banana slices by Granella et al. (2022). Additionally, it was notified by Granella et al. (2022) that longer pretreatment time provides higher drying rate and D_{eff} value. Likewise, findings in pineapple, melon, apple and apple fruits were noted by de Freitas et al. (2021), da Cunha et al. (2020), Tepe (2022) and Rojas et al. (2022b), respectively. Furthermore, Guedes et al. (2021) and Rojas et al. (2020) similarly emphasized that shorter drying time and higher drying rate can be obtained by longer pretreatment time. These all phenomena can be explained by the effect of ethanol pretreatment on the facilitating intracellular air removing, cell wall disruption or thinning and penetrating samples. Thus, water evaporation accelerates. On the other hand, Marangoni effect provides easier water transportation due to a surface tension gradient, that cause liquid movement from lower surface tension to higher surface tension (Guedes et al. 2021; Tepe and Kadakal, 2022; Tepe, 2022; da Cunha et al. 2020; Rojas et al. 2020; Santos et al. 2021). Moreover, longer pretreatment time with ethanol can have various effects. It can lead to increased air removal, thinner cell walls, and improved permeability. Furthermore, the stronger Marangoni effect is attributed to the higher ethanol concentration on the surface, influenced by a higher rate of immersion and prolonged pretreatment. As a result, these factors enhance moisture removal and improve drying efficiency throughout the drying process.

Table 3. Effective moisture diffusivity and drying time of the banana samples.

Experiment	D_{eff} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Drying Time (min)
60 °C	2.76×10^{-10}	570
60 °C + 50 ET 15	3.00×10^{-10}	480
60 °C + 50 ET 30	3.07×10^{-10}	450
60 °C + 100 ET 15	3.48×10^{-10}	360
60 °C + 100 ET 30	3.82×10^{-10}	300

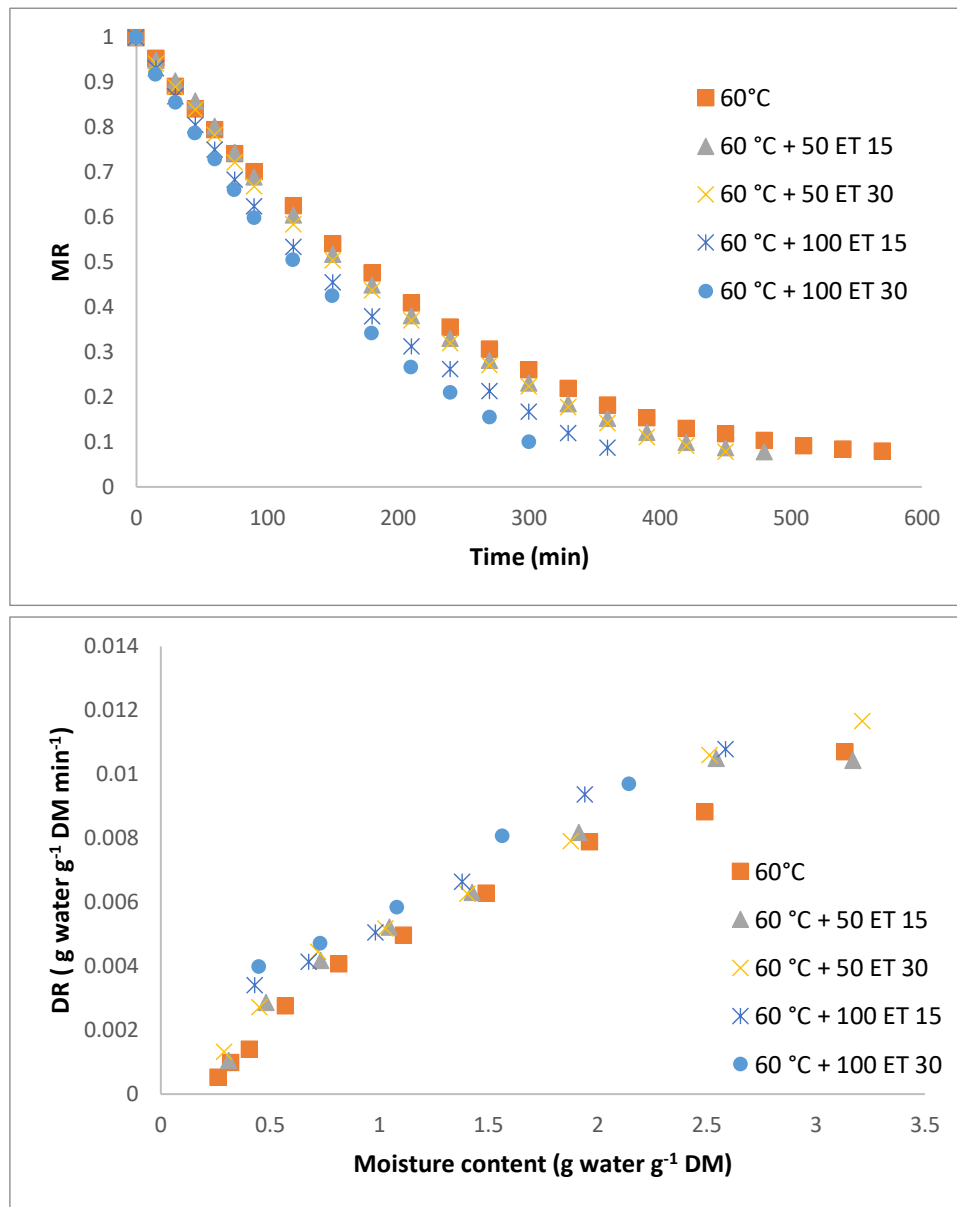


Figure 1. MR and DR of the banana samples during convective drying.

3.2 Thin Layer and ANN Modeling of The Drying of The Banana Samples

In the present study, two different approaches thin layer (traditional modeling) and ANN (novel black box modeling) to predict moisture ratio of the banana samples during convective drying were utilized. In Table 4, statistical parameters of used modeling type could be found. According to statistical parameters, all thin layer models showed good performance to describe the drying of the banana samples. Furthermore, Midilli and Kucuk model shows the highest R^2 , the lowest chi-square and RMSE values among the other models for all drying experiments. La Fuente and Tadini (2018) notified that Midilli model gave the best fitting for untreated unripe banana samples. Macedo et al. (2020) reported that drying curve of the banana was suitably described by Midilli model. On the contrary, Dongbang and Nuantong (2020) noted the most appropriate model was Page model for

banana samples dried at 60-65-70 °C. The variability of models can be attributed to several factors, including the variety of fruits, drying conditions, equipment used, initial moisture content, and the structure of the food matrix. On the contrary, the ANN modeling gave the better results than the thin layer modeling. According to Table 4, lower RMSE and higher R^2 values were obtained from the ANN modeling. Likewise, Yıldız et al. (2015) noted that the ANN modeling with the lowest MSE and the highest R^2 values had greater performance for the drying of the banana slices than the thin layer models. Similar phenomena (the lowest RMSE or MSE and the highest R^2 values of ANN in comparison to thin layer modeling) were reported by Şahin and Öztürk (2018) for fig, Murthy and Manohar (2014) for mango ginger, Rasooli Sharabiani et al. (2021) for apple and Chokphoemphun et al. (2023) for potato. Figure 2 and Figure 3 present the best validation performance and regression values of the ANN modeling, respectively. On the other hand, over-fitting must be checked during training ANN modeling. The fact that the validation and test error curves follow opposite trajectories during the training iterations is an undesirable situation. Such a situation implies that the desired level of success in training the artificial neural network has not been achieved (Kurtulmuş et al. 2020). Kurtulmuş et al. (2020) noted that similar trajectory of validation and test errors vectors indicates no over-fitting during training of ANN. As seen from Figure 2, validation and test error vectors showed similar behavior for all experiments. This indicates that no over-fitting occurred during ANN training in the current study.

Table 4. Model's statistical parameters of the drying of the banana samples.

Model	Experiment	Model Constants		χ^2	RMSE	R ²	
Page	60 °C	k= 0.002403	n= 1.109	7.37×10^{-5}	0.008201	0.9992	
	60 °C + 50 ET 15	k= 0.001760	n= 1.181	5.57×10^{-5}	0.007083	0.9995	
	60 °C + 50 ET 30	k= 0.002261	n= 1.142	0.0001102	0.009929	0.9991	
	60 °C + 100 ET 15	k= 0.002890	n= 1.126	0.0001472	0.011350	0.9987	
	60 °C + 100 ET 30	k= 0.002879	n= 1.149	0.0002699	0.015210	0.9976	
Henderson and Pabis	60 °C	k= 0.004528	a= 1.030	0.0002814	0.016030	0.9976	
	60 °C + 50 ET 15	k= 0.004930	a= 1.048	0.0006373	0.023950	0.9948	
	60 °C + 50 ET 30	k= 0.005037	a= 1.035	0.0005214	0.02160	0.9955	
	60 °C + 100 ET 15	k= 0.005718	a= 1.029	0.0004978	0.020870	0.9956	
	60 °C + 100 ET 30	k= 0.006285	a= 1.029	0.0008070	0.026300	0.9928	
Wang and Singh	60 °C	a= -0.003486	b= 0.000003336	8.05×10^{-5}	0.008575	0.9993	
	60 °C + 50 ET 15	a= -0.003692	b= 0.000003696	6.33×10^{-5}	0.007551	0.9995	
	60 °C + 50 ET 30	a= -0.003839	b= 0.000004020	9.63×10^{-5}	0.009284	0.9992	
	60 °C + 100 ET 15	a= -0.004448	b= 0.000005452	0.0001504	0.011470	0.9987	
	60 °C + 100 ET 30	a= -0.004863	b= 0.000006369	0.0001134	0.009859	0.9990	
Parabolic	60 °C	a= 0.9900	b= -0.003413	c= 0.000003228	6.45×10^{-5}	0.007487	0.9995
	60 °C + 50 ET 15	a= 1.0050	b= -0.003739	c= 0.000003779	6.36×10^{-5}	0.007352	0.9995
	60 °C + 50 ET 30	a= 0.9930	b= -0.003773	c= 0.000003897	9.59×10^{-5}	0.008987	0.9993
	60 °C + 100 ET 15	a= 0.9897	b= -0.004325	c= 0.000005165	0.0001441	0.010820	0.9989
	60 °C + 100 ET 30	a= 0.9818	b= -0.008502	c= 0.000019150	9.73×10^{-5}	0.008744	0.9993
Lewis	60 °C	k= 0.004369		0.0004182	0.020000	0.9960	
	60 °C + 50 ET 15	k= 0.004657		0.0010103	0.030980	0.9907	
	60 °C + 50 ET 30	k= 0.004823		0.0007130	0.025990	0.9932	
	60 °C + 100 ET 15	k= 0.005504		0.0006170	0.024050	0.9938	

	60 °C + 100 ET 30	k= 0.060420				0.0008827	0.028630	0.9907
Midilli and Kucuk	60 °C	k= 0.002053	a= 0.9920	n=1.139	b=0.00001527	7.22×10^{-5}	0.007723	0.9995
	60 °C + 50 ET 15	k= 0.001912	a= 0.9982	n=1.160	b=-0.00003662	5.39×10^{-5}	0.006566	0.9996
	60 °C + 50 ET 30	k= 0.003004	a= 1.0000	n=1.072	b=-0.0001181	4.30×10^{-5}	0.005824	0.9997
	60 °C + 100 ET 15	k= 0.004283	a= 1.0020	n=1.023	b=-0.0002275	3.41×10^{-5}	0.005054	0.9998
	60 °C + 100 ET 30	k= 0.004790	a= 0.9993	n=1.001	b=-0.0004440	4.02×10^{-5}	0.005356	0.9998
	60 °C						0.0031050	0.9999
ANN	60 °C + 50 ET 15						0.0040847	0.9999
	60 °C + 50 ET 30						0.0029900	0.9999
	60 °C + 100 ET 15						0.0043536	0.9999
	60 °C + 100 ET 30						0.0052794	0.9999

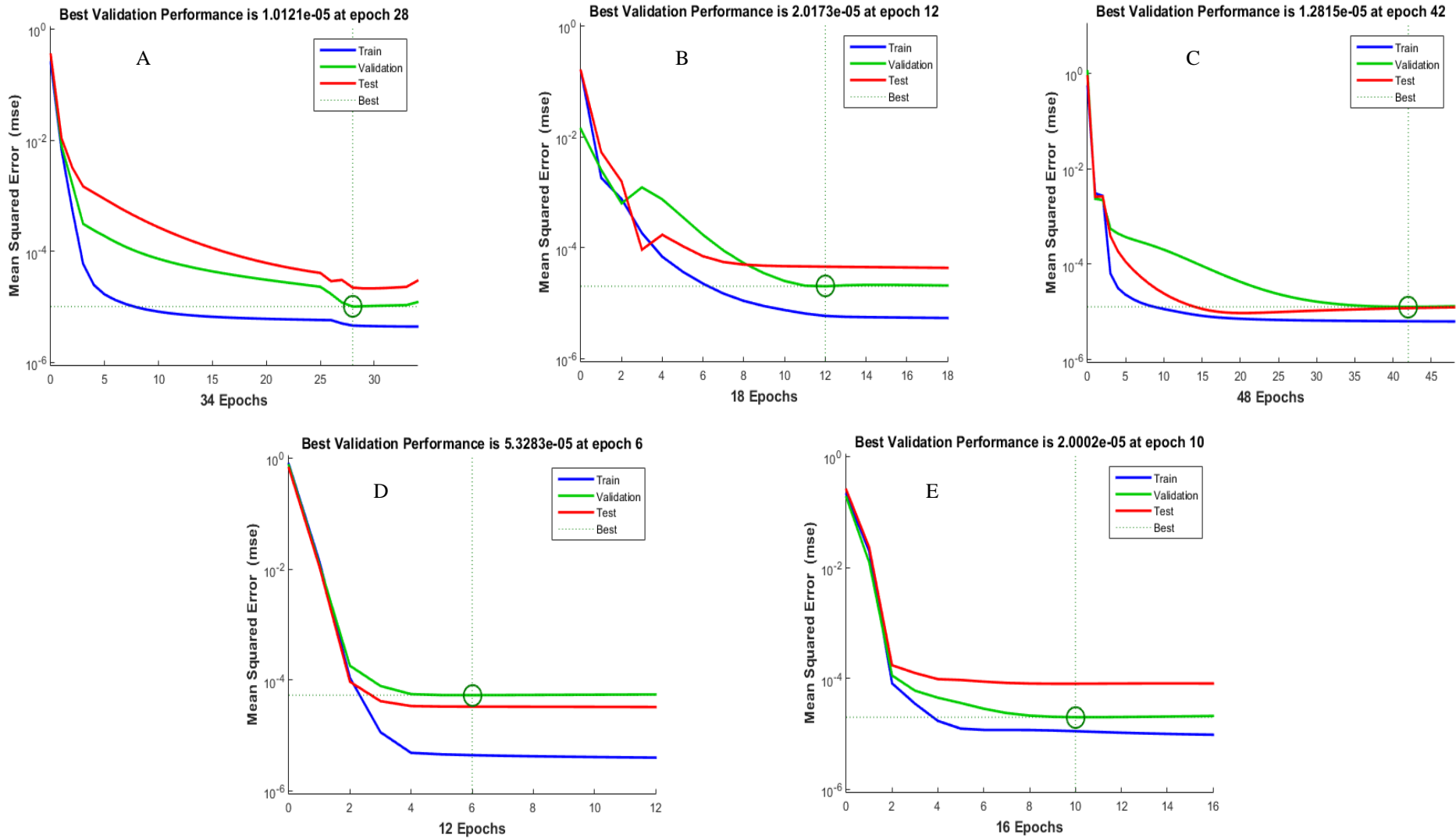


Figure 2. Best validation performance of ANN modeling of the banana samples (A: 60 °C; B: 60 °C + 50 ET 15; C: 60 °C + 50 ET 30; D: 60 °C + 100 ET 15; E: 60 °C + 100 ET 30).

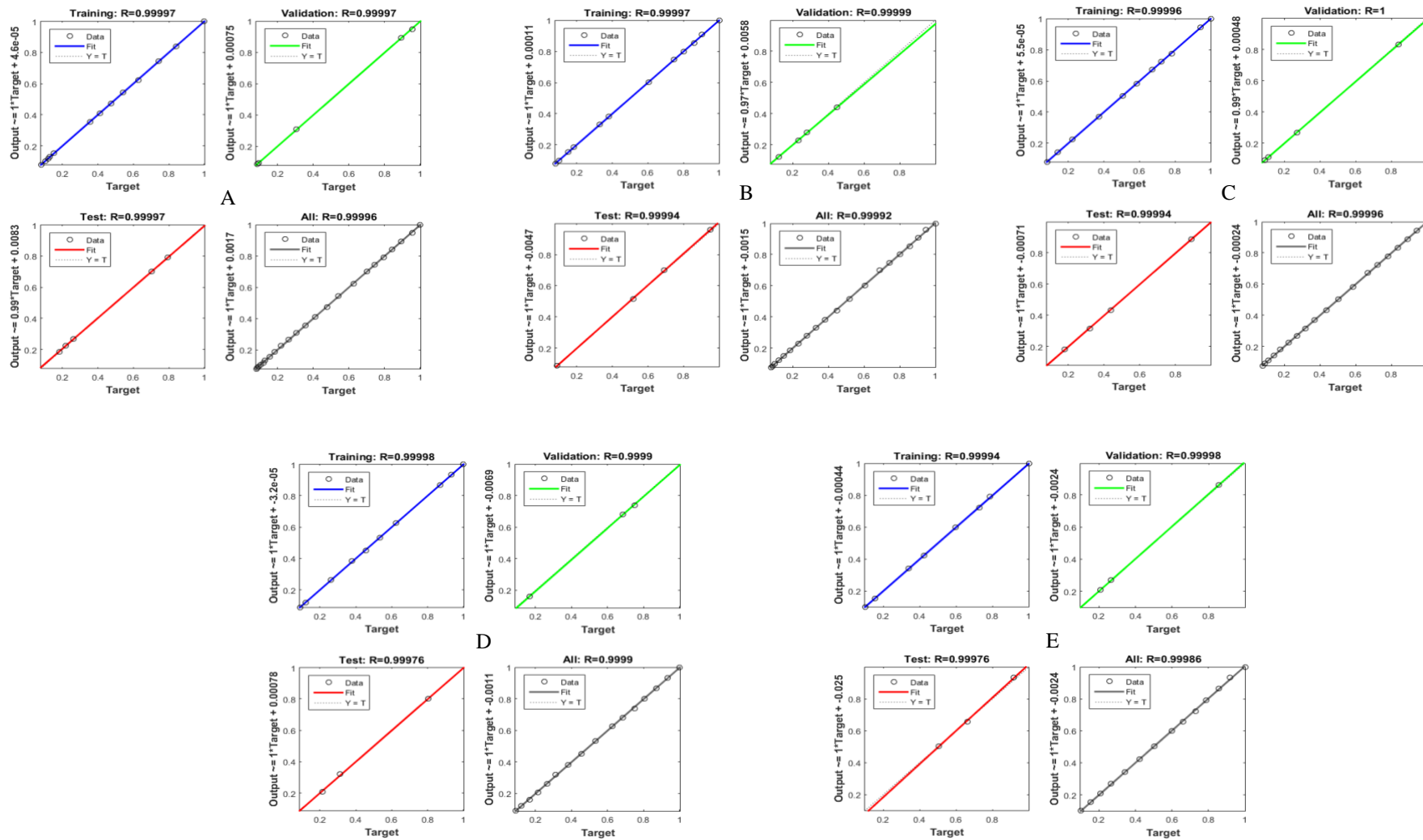


Figure 3. Regressions of ANN modeling of the banana samples (A: 60 °C; B: 60 °C + 50 ET 15; C: 60 °C + 50 ET 30; D: 60 °C + 100 ET 15; E: 60 °C + 100 ET 30).

3.3 Weight Changes of The Banana Samples During Ethanol Pretreatment

During pretreatments, weight changes in the samples can occur. In the current study, moisture content of the banana samples was found as 3.14 g water g⁻¹ DM. However, moisture content of the banana samples changed after ethanol pretreatments. Therefore, weight loss, water loss and solid loss can come true depending on the moisture content changing. After pretreatment moisture content of the samples coded 60 °C + 50 ET 15, 60 °C + 50 ET 30, 60 °C + 100 ET 15 and 60 °C + 100 ET 30 was determined as 3.16, 3.21, 2.59 and 2.15 g water g⁻¹ DM. Moisture content (% on a WB), weight loss, water loss, and solid loss can be seen from Table 5. Lower weight loss, water loss and solid loss can be found in the banana samples pretreated with 50% ethanol. Higher ethanol concentration caused higher reduction in weight, water, and solid matter. This indicates that higher ethanol concentration higher disruption on the cell structure of the banana samples. Also, Tepe and Kadakal (2022) and Tepe (2022) explained this phenomenon with the thinner and more disrupted cell wall, resulting in more permeability.

Table 5. Moisture content and weight changes of the banana samples after ethanol pretreatment.

Experiment	Moisture Content (%)	WR (%)	WL (%)	SL (%)
60 °C + 50 ET 15	76.03	1.46	0.90	-0.56
60 °C + 50 ET 30	76.27	1.19	0.46	-0.73
60 °C + 100 ET 15	72.14	7.49	9.09	1.59
60 °C + 100 ET 30	68.23	12.30	15.98	3.68

3.4 Color Properties of The Banana Samples

Table 6 presents the color properties of the fresh and dried banana samples. It was determined that drying process and pretreatments had higher effect on color properties of the banana samples ($p < 0.05$). As seen from the Table 6, L* values of the banana samples decreased in all cases. It indicated darker appearance on the surface of the banana samples. The highest L* value was observed at the unpretreated samples ($p < 0.05$). Decrement in L* value could be explained with the enzymatic browning and probable pheophytin and pheophorbide, compounds derived from the chlorophylls (Tepe et al. 2022). Ethanol pretreatment had higher negative contribution to L* values of the samples. As previously addressed, ethanol pretreatment causes disruption of cell structure. Higher L* values decrement in ethanol pretreated samples may be related to more interaction between phenolic compounds and polyphenol oxidase under oxygen as a catalyst upon the disruption of the cells.

Additionally, a^* values of the banana samples increased, whereas b^* values decreased after drying process. In the literature, a^* and b^* values are related to masking effect of chlorophylls were reported (Tepe et al. 2022; Akar and Barutçu Mazı 2019). This means higher a^* and b^* value at lower chlorophyll presence. The increment of a^* values could be explained with the degradation of chlorophylls by convective drying and extraction by ethanol solutions during pretreatment. Decrement of b^* values may be also related to masking of carotenoids by darker surface due to lower L^* value. On the other hand, total color difference (ΔE), indicating total color change in the sample, was found higher than 5, color chancing observed by non-trainer observers (Abbaspour-Gilandeh et al. 2021) in all cases. In the literature, some materials such as citric acid or EDTA inhibit polyphenol oxidase by chelating with copper (Soliva-Fortuny and Martin Belloso 2003; Adam et al. 2016). Adding of these materials to the ethanol solutions prepared for pretreatment could solve this issue.

Table 6. Color properties of the banana samples.

Experiment	L^*	SD (\pm)	a^*	SD (\pm)	b^*	SD (\pm)	ΔE
Fresh	71.04 ^a	0.69	7.83 ^a	0.16	20.62 ^a	1.07	0
60 °C	41.85 ^b	0.96	10.10 ^b	0.35	20.83 ^a	0.91	29.28
60 °C + 50 ET 15	34.76 ^c	0.82	10.51 ^b	0.15	17.40 ^b	0.60	36.52
60 °C + 50 ET 30	35.44 ^c	2.42	10.48 ^b	0.26	17.57 ^b	1.33	35.83
60 °C + 100 ET 15	36.78 ^c	1.82	10.12 ^b	0.13	18.26 ^b	1.14	34.42
60 °C + 100 ET 30	37.11 ^c	1.42	10.43 ^b	0.33	18.44 ^b	1.11	34.10

*Different letters in the same column indicate significant differences with a confidence of 95%.

3.5 Shrinkage Ratio of The Banana Samples

As addressed above, shrinkage is a phenomenon, that occurs during convective drying due to water loss and directly affects quality of dried product. Diameter and thickness shrinkage ratio of the banana samples were presented in Table 7. Diameter shrinkage ratio of the banana samples increased with increment of ethanol concentration and pretreatment time ($p < 0.05$). Besides, no remarkable difference between thickness shrinkage ratio of the samples was found ($p > 0.05$). Considerable change in diameter shrinkage ratio of the banana samples could be explained with cell structure change by ethanol pretreatment. Granella et al. (2022) likely observed more reduction in thickness of the banana samples than diameter.

Table 7. Diameter and thickness shrinkage ratio of the banana samples

Experiment	Diameter Shrinkage (%)	SD (\pm)	Thickness Shrinkage (%)	SD (\pm)
60 °C	32.09 ^b	1.67	67.78 ^a	0.56
60 °C + 50 ET 15	33.18 ^b	2.25	67.77 ^a	1.09
60 °C + 50 ET 30	33.60 ^{ab}	3.07	67.23 ^a	0.57
60 °C + 100 ET 15	35.60 ^{ab}	2.57	66.31 ^a	2.28
60 °C + 100 ET 30	37.92 ^a	1.76	66.44 ^a	1.12

*Different letters in the same column indicate significant differences with a confidence of 95%.

4. Conclusions and Recommendations

In the present study, effect of ethanol pretreatment and time on drying characteristics, color properties, shrinkage ratio, and comparison of ANN and thin layer modeling to prediction of convective drying of banana were investigated. The results were briefly summarized below.

a. It is the fact that ethanol pretreatment is high potential pretreatment for increasing drying rate. In addition to this, ethanol concentration and pretreatment time had positive contribution to the drying rate and time of the banana samples.

b. When compared thin layer and ANN modeling, ANN modeling had greater performance to predict the moisture ratio of the banana samples.

c. Weight changes occurred after ethanol pretreatments. Higher weight reduction, water loss and solid loss was obtained from higher ethanol concentration and longer pretreatment time.

d. Color values of the banana samples were crucially affected by drying process and pretreatments. Higher decrement L* values was observed at ethanol pretreated banana samples. On the other hand, a* values increased whereas b* values decreased.

e. The impact of ethanol pretreatment on the shrinkage of the banana samples was evident. Particularly, the diameter shrinkage ratio of the banana samples increased with higher concentrations of ethanol and longer pretreatment times.

Immersing ethanol solution could be important pretreatment in the future. However, further studies are required to be done to reveal effect on bioactive compounds of the banana samples. On the other hand, ethanol pretreatment could be combined with other potential pretreatments such as ultrasound. Moreover, it is recommended that unfavorable effect of ethanol pretreatment on the color properties could be prevented by chelating agent such as citric acid or EDTA. Additionally, ANN modeling could be preferred instead of the thin layer modeling due to because of this study.

Authors' Contributions

TKT: Conceptualization; Investigation; Writing-original draft; Methodology; Visualization; Writing - review & editing.

Statement of Conflicts of Interest

The author has no conflict of interest.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Adam, I. K., Adam, A. A., & Bello, B. A. (2016). Effect of polyphenol oxidase on browning of apple and garden egg. *Dutse Journal of Pure and Applied Sciences*, 2(2), 177-184.
- Aghbashlo, M., Hosseinpour, S., & Mujumdar, A. S. (2015). Application of artificial neural networks (ANNs) in drying technology: a comprehensive review. *Drying technology*, 33(12), 1397-1462.
- Azimi-Nejadian, H., & Hoseini, S. S. (2019). Study the effect of microwave power and slices thickness on drying characteristics of potato. *Heat and Mass Transfer*, 55, 2921-2930.
- Bai, J. W., Xiao, H. W., Ma, H. L., & Zhou, C. S. (2018). Artificial neural network modeling of drying kinetics and color changes of ginkgo biloba seeds during microwave drying process. *Journal of Food Quality*, 2018, 1-8.
- Bassey, E. J., Cheng, J. H., & Sun, D. W. (2021). Novel nonthermal and thermal pretreatments for enhancing drying performance and improving quality of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 137-148.
- Batu, H. S., & Kadakal, Ç. (2021). Drying characteristics and degradation kinetics in some parameters of goji berry (*Lycium Barbarum L.*) fruit during hot air drying. *Italian Journal of Food Science*, 33(1), 16-28.
- Bhagya Raj, G. V. S., & Dash, K. K. (2022). Comprehensive study on applications of artificial neural network in food process modeling. *Critical reviews in food science and nutrition*, 62(10), 2756-2783.
- Bozkır, H., & Ergün, A. R. (2020). Effect of sonication and osmotic dehydration applications on the hot air drying kinetics and quality of persimmon. *Lwt*, 131, 109704.
- Bozkır, H., & Ergün, A. R. (2020). Effect of sonication and osmotic dehydration applications on the hot air drying kinetics and quality of persimmon. *Lwt*, 131, 109704.
- Brasiello, A., Adiletta, G., Russo, P., Crescitelli, S., Albanese, D., & Di Matteo, M. (2013). Mathematical modeling of eggplant drying: Shrinkage effect. *Journal of food engineering*, 114(1), 99-105.
- Chokphoemphun, S., Hongkong, S., & Chokphoemphun, S. (2023). Evaluation of drying behavior and characteristics of the potato slices in multi-stage convective cabinet dryer: application of artificial neural network. *Information Processing in Agriculture*.
- de Freitas, L. D. C., Brandão, S. C. R., Fernandes da Silva, J. H., Sá da Rocha, O. R., & Azoubel, P. M. (2021). Effect of ethanol and ultrasound pretreatments on pineapple convective drying. *Food Technology and Biotechnology*, 59(2), 209-215.
- Dongbang, W., & Nuantong, W. (2020). Investigation of Mathematical Modeling for Banana Slices Drying using Hot Air Technique. *Naresuan University Journal: Science and Technology (NUJST)*, 28(3), 79-87.

- Dongbang, W., & Nuantong, W. (2020). Investigation of Mathematical Modeling for Banana Slices Drying using Hot Air Technique. *Naresuan University Journal: Science and Technology (NUJST)*, 28(3), 79-87.
- E.I.A, 2018. *Energy Information Administration: Today in Energy*. Linda Doman, Washington DC.
- González-Cavieres, L., Perez-Won, M., Tabilo-Munizaga, G., Jara-Quijada, E., Díaz-Álvarez, R., & Lemus-Mondaca, R. (2021). Advances in vacuum microwave drying (VMD) systems for food products. *Trends in Food Science & Technology*, 116, 626-638.
- Granella, S. J., Bechlin, T. R., & Christ, D. (2022). Moisture diffusion by the fractional-time model in convective drying with ultrasound-ethanol pretreatment of banana slices. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 76, 102933.
- Guiné, R. P., Barroca, M. J., Gonçalves, F. J., Alves, M., Oliveira, S., & Mendes, M. (2015). Artificial neural network modelling of the antioxidant activity and phenolic compounds of bananas submitted to different drying treatments. *Food Chemistry*, 168, 454-459.
- Huang, D., Men, K., Li, D., Wen, T., Gong, Z., Sunden, B., & Wu, Z. (2020). Application of ultrasound technology in the drying of food products. *Ultrasonics sonochemistry*, 63, 104950.
- Jarahizadeh, H., & Dinani, S. T. (2019). Influence of applied time and power of ultrasonic pretreatment on convective drying of potato slices. *Food science and biotechnology*, 28(2), 365-376.
- Kurtuluş, F., Polat, A., & Nazmi, İ. Z. L. İ. (2020). Yapay Sinir Ağları Kullanarak Kayısının Farklı Kurutma Yöntemleriyle Kurutulmasında Kuruma Hızı Ve Nem İçeriği Parametrelerinin Modellenmesi. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8(2), 261-269.
- La Fuente, C. I., & Tadini, C. C. (2018). Ultrasound pre-treatment prior to unripe banana air-drying: effect of the ultrasonic volumetric power on the kinetic parameters. *Journal of food science and technology*, 55(12), 5098-5105.
- Llavata, B., García-Pérez, J. V., Simal, S., & Cárcel, J. A. (2020). Innovative pre-treatments to enhance food drying: A current review. *Current Opinion in Food Science*, 35, 20-26.
- Macedo, L. L., Vimercati, W. C., da Silva Araújo, C., Saraiva, S. H., & Teixeira, L. J. Q. (2020). Effect of drying air temperature on drying kinetics and physicochemical characteristics of dried banana. *Journal of Food Process Engineering*, 43(9), e13451.
- Murthy, T. P. K., & Manohar, B. (2014). Hot air drying characteristics of mango ginger: Prediction of drying kinetics by mathematical modeling and artificial neural network. *Journal of Food Science and Technology*, 51, 3712-3721.
- Naderinezhad, S., Etesami, N., Poormalek Najafabady, A., & Ghasemi Falavarjani, M. (2016). Mathematical modeling of drying of the potato slices in a forced convective dryer based on important parameters. *Food Science & Nutrition*, 4(1), 110-118.
- Omari, A., Behroozi-Khazaei, N., & Sharifian, F. (2018). Drying kinetic and artificial neural network modeling of mushroom drying process in microwave-hot air dryer. *Journal of Food Process Engineering*, 41(7), e12849.
- Omari, A., Behroozi-Khazaei, N., & Sharifian, F. (2018). Drying kinetic and artificial neural network modeling of mushroom drying process in microwave-hot air dryer. *Journal of Food Process Engineering*, 41(7), e12849.
- Qu, J. H., Sun, D. W., Cheng, J. H., & Pu, H. (2017). Mapping moisture contents in grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) slices under different freeze drying periods by Vis-NIR hyperspectral imaging. *Lwt*, 75, 529-536.
- Rasooli Sharabiani, V., Kaveh, M., Abdi, R., Szymanek, M., & Tanaś, W. (2021). Estimation of moisture ratio for apple drying by convective and microwave methods using artificial neural network modeling. *Scientific reports*, 11(1), 1-12.
- Rojas, M. L., & Augusto, P. E. (2018). Ethanol and ultrasound pre-treatments to improve infrared drying of the potato slices. *Innovative food science & emerging technologies*, 49, 65-75.
- Rojas, M. L., Augusto, P. E. D., & Cárcel, J. A. (2020b). Ethanol pre-treatment to ultrasound-assisted convective drying of apple. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 61, 102328.
- Rojas, M. L., Silveira, I., & Augusto, P. E. D. (2020a). Ultrasound and ethanol pre-treatments to improve convective drying: Drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin. *Food and Bioprocess Processing*, 119, 20-30.
- Şahin, U., & Öztürk, H. K. (2018). Comparison between artificial neural network model and mathematical models for drying kinetics of osmotically dehydrated and fresh figs under open sun drying. *Journal of Food Process Engineering*, 41(5), e12804.

- Santos, K. C., Guedes, J. S., Rojas, M. L., Carvalho, G. R., & Augusto, P. E. D. (2021). Enhancing carrot convective drying by combining ethanol and ultrasound as pre-treatments: Effect on product structure, quality, energy consumption, drying and rehydration kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105304.
- Seerangurayar, T., Al-Ismaili, A. M., Jeewantha, L. J., & Al-Nabhani, A. (2019). Experimental investigation of shrinkage and microstructural properties of date fruits at three solar drying methods. *Solar Energy*, 180, 445-455.
- Senadeera, W. (2008). The drying constant and its effect on the shrinkage constant of different-shaped food particulates. *International Journal of Food Engineering*, 4(8).
- Senadeera, W., Adiletta, G., Önal, B., Di Matteo, M., & Russo, P. (2020). Influence of different hot air drying temperatures on drying kinetics, shrinkage, and colour of persimmon slices. *Foods*, 9(1), 101.
- Seyedabadi, E., Khojastehpour, M., & Abbaspour-Fard, M. H. (2017). Convective drying simulation of banana slabs considering non-isotropic shrinkage using FEM with the Arbitrary Lagrangian–Eulerian method. *International journal of food properties*, 20(sup1), S36-S49.
- Soliva-Fortuny, R. C., & Martín-Belloso, O. (2003). New advances in extending the shelf-life of fresh-cut fruits: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 14(9), 341-353.
- Srimagal, A., Mishra, S., & Pradhan, R. C. (2017). Effects of ethyl oleate and microwave blanching on drying kinetics of bitter melon. *Journal of food science and technology*, 54(5), 1192-1198.
- Tepe, F. B. (2022). Impact of pretreatments and hybrid microwave assisting on drying characteristics and bioactive properties of apple slices. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(10), e17067.
- Tepe, F. B. (2022). Impact of pretreatments and hybrid microwave assisting on drying characteristics and bioactive properties of apple slices. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(10), e17067.
- Tepe, T. K., & Tepe, B. (2020). The comparison of drying and rehydration characteristics of intermittent-microwave and hot-air dried-apple slices. *Heat and Mass Transfer*, 56(11), 3047-3057.
- Tepe, T. K., & Tepe, B. (2020). The comparison of drying and rehydration characteristics of intermittent-microwave and hot-air dried-apple slices. *Heat and Mass Transfer*, 56(11), 3047-3057.
- TEPGE, Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry Agricultural Economic and Policy Development Institute 2020, <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge> Accessed 27 April 2021
- Tunckal, C., & Doymaz, İ. (2020). Performance analysis and mathematical modelling of banana slices in a heat pump drying system. *Renewable Energy*, 150, 918-923.
- Turkish Statistical Institute. Production of fruits, beverage and spice crops. <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1>. Accessed 22 July 2023
- Yıldız, A. K., Polatçı, H., & Uçun, H. (2015). Farklı Kurutma Şartlarında Muz (*Musa cavendishii*) Meyvesinin Kurutulması ve Kurutma Kinetiğinin Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 11(2), 173-178.

ISO 31000 Risk Yönetimi Çerçevesi ve ALARP İlkesi Kullanılarak Yeni Bir Gıda İşleme Tesisinin Risklerinin Değerlendirilmesi

Betül KARA¹, Minel CANBAZ², Ezgi Sude DOĞAN³, Ertuğrul AYYILDIZ^{4*}

Öz

Risk analizi ve yönetimi, işletmelerin karşılaşılabilecekleri olası tehlikeleri belirleyerek bu risklere etkin bir şekilde yanıt verme sürecidir. Risk analizi ve yönetimi, organizasyonların daha iyi kararlar vermesini, operasyonel verimliliği artırmasını ve kriz durumlarına hazırlıklı olmasını sağlar. Ayrıca, risklerin önceden belirlenmesi ve uygun önlemlerin alınması, finansal kayıpların azaltılmasına ve itibarın korunmasına yardımcı olur. Aynı zamanda, kriz durumlarına hazırlıklı olmayı ve itibarın korunmasını sağlar. Bu süreç, riskleri tanımlama, analiz etme, önceliklendirme ve uygun önlemleri alma adımlarını içerir. Risk analizi, organizasyonun faaliyetleri ve hedefleri dikkate alınarak potansiyel tehlikelerin belirlenmesini sağlar. Ardından, riskler önceliklendirilerek en yüksek önceliğe sahip olanlara öncelik verilir ve riskleri azaltmak veya ortadan kaldırmak için uygun önlemler alınır. Bu çalışmada yeni bir gıda işleme tesisi için risk analizi uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda tesisin karşılaşması muhtemel riskler belirlenmiştir. Belirlenen riskler iş sağlığı ve güvenliği açısından olabileceği gibi yeni bir tesis üzerine çalışılması sebebiyle sektörden kaynaklanan riskler de olabilir. Çalışma kapsamında literatürde bulunan çeşitli risk değerlendirme yöntemlerine başvurulmuştur ve elde edilen sonuçlar ile hedeflendiği gibi risklerin yönetilmesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Risk analizi ve yönetimi, ALARP ilkesi, FMEA, FTA

Assessment of Risks for a New Food Processing Facility Using the ISO 31000 Risk Management Framework and ALARP Principle

Abstract

Risk analysis and management is the process of identifying potential hazards that businesses may face and responding effectively to these risks. Risk analysis and management enables organisations to make better decisions, increase operational efficiency and be prepared for crisis situations. In addition, identifying risks in advance and taking appropriate measures helps to reduce financial losses and protect reputation. It also ensures preparedness for crisis situations and protection of reputation. This process includes the steps of identifying, analysing, prioritising and taking appropriate measures. Risk analysis enables potential hazards to be identified, taking into account the activities and objectives of the organisation. Risks are then prioritised and those with the highest priority are prioritised and appropriate measures are taken to reduce or eliminate risks. In this study, a risk analysis application was carried out for a new food processing plant. In this context, the risks that the facility is likely to encounter have been identified. The identified risks may be in terms of occupational health and safety, as well as risks arising from the sector due to the work on a new facility. Within the scope of the study, various risk assessment methods in the literature were applied and the results obtained were used to manage the risks as targeted.

Keywords: Risk assessment and management, ALARP principle, FMEA, FTA.

¹ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği, Trabzon, Türkiye, karabetul661@gmail.com

² Karadeniz Teknik Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği, Trabzon, Türkiye, mnl.cnbz@gmail.com

³ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği, Trabzon, Türkiye, ezgisuded@gmail.com

⁴ Karadeniz Teknik Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği, Trabzon, Türkiye, ertugrulayildiz@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0009-0007-8707-8992>

²<https://orcid.org/0009-0000-1084-0415>

³<https://orcid.org/0009-0008-8923-5143>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-6358-7860>

1. Giriş

Risk yönetimi, günümüzün karmaşık iş dünyasında ve organizasyonlarda kritik bir öneme sahiptir (Power, 2004). Her tür işletme veya organizasyon, hedeflerine ulaşma yolunda karşılaştığı beklenen veya beklenmeyen durumlarla başa çıkmak zorundadır. Bu bağlamda, risk kavramı, organizasyonların başarısızlık olasılıklarını değerlendirmelerine ve olumsuz sonuçları minimize etmeye çalışmalarına rehberlik eder (Hopkin, 2017). Risk, genellikle bir olayın veya faaliyetin istenen sonuçlardan sapma olasılığı olarak tanımlanır. Bu sapma, organizasyonun hedeflerine ve faaliyetlerine etki edebilir. Riskler, olumsuz sonuçlar içeren kayıpları veya olumlu sonuçları içeren fırsatları içerebilir. Riskler pek çok biçimde olabilir hem olumsuz sonuçları içeren kayıpları hem de olumlu sonuçları içeren fırsatları ifade edebilir (Gjerdrum ve Peter, 2011).

Gıda işleme sektörü, hem işletme açısından hem de tüketiciler açısından büyük bir öneme sahiptir (Wilkinson, 2012). Gıda işleme tesislerinin işleyişi, kalite, güvenlik ve sürdürülebilirlik gibi faktörlere dayanırken, bir dizi riskle karşı karşıyadır. Finansal risklerden işletme süreçlerine, teknolojik sorunlardan hukuki zorluklara kadar birçok farklı risk alanı bu sektörü etkileyebilir. Bu bağlamda, gıda işleme tesislerinin risklerini belirleme, değerlendirme ve yönetme süreçlerini ele almak ve ISO 31000 ve ALARP (As Low As Reasonably Practicable), ilkesi gibi önemli yönetim araçlarının nasıl kullanılabileceğini belirlemek önemlidir. Bu çerçevede, organizasyonların sürdürülebilirliklerini artırmak ve risklere daha etkili bir şekilde yanıt vermek için kullanılan önemli bir yaklaşımdır. Bu makalenin amacı, gıda işleme tesislerinin karşılaştığı riskleri anlamalarına ve yönetmelerine yardımcı olmaktır.

Gıda işleme sektörünün hem iş dünyasında hem de tüketiciler arasında büyük bir öneme sahiptir. Gıda işleme tesislerinin işleyişi, gıda güvenliği, kalite standartları ve çevresel sürdürülebilirlik gibi kritik faktörlere dayanır. Bu faktörler, gıda işleme tesislerinin karşılaştığı çeşitli riskleri etkileyebilir. Özellikle gıda endüstrisinde, ürün kalitesini koruma, tüketici güvenini sürdürme ve yasal düzenlemelere uyum sağlama gibi öncelikli hedeflerin korunması gerekmektedir (Wang ve Alexander, 2018).

Wang vd. (2022) Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP) yöntemini kullanarak gıda ürünleri özelinde risk ataması yapmış ve en riskli ürünleri tespit etmişlerdir. Soltanali vd. (2023) gıda işleme tesislerinde risk ve güvenilirlik modellerini inceleyerek ve arıza davranış eğilimlerine dayalı yeni bir çerçeve kullanarak teorilerini geliştirmişlerdir. Hata Modu ve Etki Analizi (FMEA) ve Hata Ağacı Analizi (FTA) gibi risk tabanlı yaklaşımlar kullanılarak potansiyel arızaları belirlemişlerdir. Kurt ve Ozilgen (2013) süt ürünlerinin risk analizi için FMEA yöntemi uygulamışlardır. Arvanitoyannis ve Varzakas (2008) somon endüstrisine FMEA uygulamasını ISO 22000 ile bağlantılı olarak uygulamışlardır. Ayrıca ISO 22000 analizinin HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point -

Tehlike Analizleri ve Kritik Kontrol Noktaları) ile karşılaştırılması somon işleme ve paketleme üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda, risk yönetimi, gıda işleme tesislerinin başarısını etkileyen kritik bir bileşen haline gelir. Bu çalışmanın temel amacı, yeni bir gıda işleme tesisi kurma veya mevcut bir tesisin işleyişini iyileştirme sürecinde karşılaşılabilecek riskleri anlamak ve etkili bir risk yönetimi stratejisi geliştirmektir. Bu amacı gerçekleştirmek için ISO 31000 Risk Yönetimi Çerçevesi ve ALARP İlkesi gibi uluslararası standartları kullanarak risk değerlendirmesi yapılacaktır.

Gıda işleme tesislerinin iş sürekliliğini sağlamak ve olası risklere hazırlıklı olmalarını sağlamak günümüz dünyasında oldukça önemlidir. İş sürekliliği ve risk azaltma stratejileri, tesislerin müşteri memnuniyetini ve pazar rekabetçiliğini korumasına yardımcı olur. Bu nedenle, bu araştırma, gıda işleme tesislerinin risk yönetimi pratiğini geliştirmelerine katkıda bulunmayı hedefler. ISO 31000 ve ALARP İlkesi, bu amaç doğrultusunda kullanılan önemli araçlardır. Bu standartlar, organizasyonlara risk yönetimi süreçlerini daha sistematik ve etkili bir şekilde uygulama fırsatı sunar. Bu çalışma, bu iki kritik yaklaşımın gıda işleme tesislerinin risk yönetimi pratiğindeki uygulanabilirliğini ve etkisini incelemeyi amaçlar.

2. Risk Kavramı ve Tanımı

Risk, organizasyonlar, işletmeler ve bireyler için hayatın ayrılmaz bir parçasıdır. Risk, bir olayın veya faaliyetin beklenen sonuçlardan sapma olasılığı olarak tanımlanır. Özellikle iş dünyasında, risk terimi, bir organizasyonun hedeflerini veya iş sürekliliğini tehdit edebilecek durumların olasılığını ifade eder. Riskler, hem olumsuz sonuçları içeren kayıpları hem de olumlu sonuçları içeren fırsatları içerebilir.

Riskler, organizasyonlar ve işletmeler için farklı biçimlerde ortaya çıkabilir (Karaçar, 2000). Öncelikle, organizasyonların hedeflerini başarısızlığa uğratma veya olumsuz sonuçlar doğurma olasılığı olarak düşünülebilir. Örneğin, finansal bir kuruluş için risk, ekonomik dalgalanmalar nedeniyle mali kayıpların yaşanma ihtimalini ifade edebilir. Aynı zamanda, riskler pozitif sonuçları içerebilir; örneğin, yeni bir pazar fırsatı yakalama olasılığı da bir tür risk olarak kabul edilebilir. Risk kavramı, iş dünyasında ve organizasyonlarda çeşitli boyutlarda karşımıza çıkar. Bu boyutlar, finansal, operasyonel, teknolojik, çevresel ve stratejik riskler gibi çeşitli alanları içerebilir. Örneğin, finansal riskler, bir organizasyonun mali performansını etkileyen dalgalanmaları içerirken, teknolojik riskler organizasyonların bilgi sistemlerinin güvenliğini tehdit edebilir. Organizasyonlar, bu farklı risk türleriyle başa çıkmak için risk yönetimi stratejileri geliştirirler.

Risk yönetimi, organizasyonların riskleri anlama, öncelik verme ve uygun önlemleri belirleme sürecini içerir. Bu süreç, risklerin analiz edilmesi, değerlendirilmesi ve etkili önlemlerin alınmasını

içerir. Risk yönetimi, organizasyonların stratejik hedeflerine ulaşmalarına yardımcı olurken aynı zamanda potansiyel risklere karşı hazırlıklı olmalarını sağlar. Yaygın risk türlerinden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Finansal Risk: Finansal piyasalardaki dalgalanmalar, faiz oranları, döviz kurları ve yatırım değerlerindeki değişiklikler gibi faktörler nedeniyle ortaya çıkan, bir kuruluşun finansal performansı ile ilgili risklerdir (de Goede, 2004).

Operasyonel Risk: İşletme süreçleri, iç kontroller, iş gücü, teknoloji, hatalı işlemler veya dışsal etkenler nedeniyle ortaya çıkan risklerdir. Operasyonel risk, operasyonel sürekliliği, itibar kaybını ve maliyetleri etkileyebilir (Moosa, 2007).

Piyasa Riski: Finansal varlıkların değerinin pazar koşullarına bağlı olarak değişmesi sonucu ortaya çıkan risktir. Piyasa riski, hisse senetleri, tahviller, emtialar gibi finansal araçların değerinin dalgalanmasıyla ilişkilidir (Giot ve Laurent, 2003).

Teknolojik Risk: Teknolojik altyapı, bilgi sistemleri, veri güvenliği, siber saldırılar ve veri kaybı gibi teknolojiyle ilgili risklerdir. Bu riskler, organizasyonların bilgi teknolojisi sistemlerinin güvenliğini, veri bütünlüğünü ve iş sürekliliğini etkileyebilir (Covello, 1983).

Hukuki Risk: Yasal düzenlemelerin ihlali, hukuki anlaşmazlıklar, dava riskleri ve uyumluluk konularında ortaya çıkan risklerdir. Bu riskler, maliyetli yasal işlemlere, para cezalarına veya itibar kaybına yol açabilir (Pritchard, 2018).

İtibar Riski: Bir organizasyonun veya bireyin itibarını etkileyen risklerdir. Olumsuz medya haberleri, kötü müşteri deneyimi, etik dışı uygulamalar veya kalite sorunları gibi faktörler, itibarın zarar görmesine ve müşteri güveninin sarsılmasına neden olabilir (Eckert, 2017).

Çevresel Risk: Çevresel faktörler, iklim değişikliği, doğal afetler, çevresel kirlilik ve sürdürülebilirlikle ilgili faktörlerden kaynaklanan risklerdir. Bu riskler, çevresel etkilerin organizasyonlar üzerindeki potansiyel sonuçlarını içerir (Ayyıldız, 2021).

Risk analizi ise bir riskin doğası, olasılığı ve etkisi hakkında bilgi toplama, analiz etme ve değerlendirme sürecidir. Risk analizi, bir organizasyonun veya bireyin risklerini anlama, önceliklendirme ve uygun önlemleri belirleme sürecinde kullanılır.

Risk analizi genellikle şu adımları içerir: Riskin tanımlanması, riskin olasılığının belirlenmesi, riskin etkisinin belirlenmesi, riskin değerlendirilmesi, önlemlerin belirlenmesi (Usman ve Kaygusuz, 2019).

Risk tanımlanması: İncelenen faaliyet veya olayla ilişkili olası riskler tanımlanır. Bu adım, potansiyel tehlikelerin veya belirsizliklerin belirlenmesini içerir. Risk analizi, organizasyonlara veya bireylere riskleri belirleme, önceliklendirme ve risk yönetimi stratejileri geliştirme konusunda rehberlik eder. Bu analizler, potansiyel risklere karşı hazırlıklı olmayı sağlar ve kaynakların etkili bir şekilde yönlendirilmesini destekler.

3. Materyal ve Metot

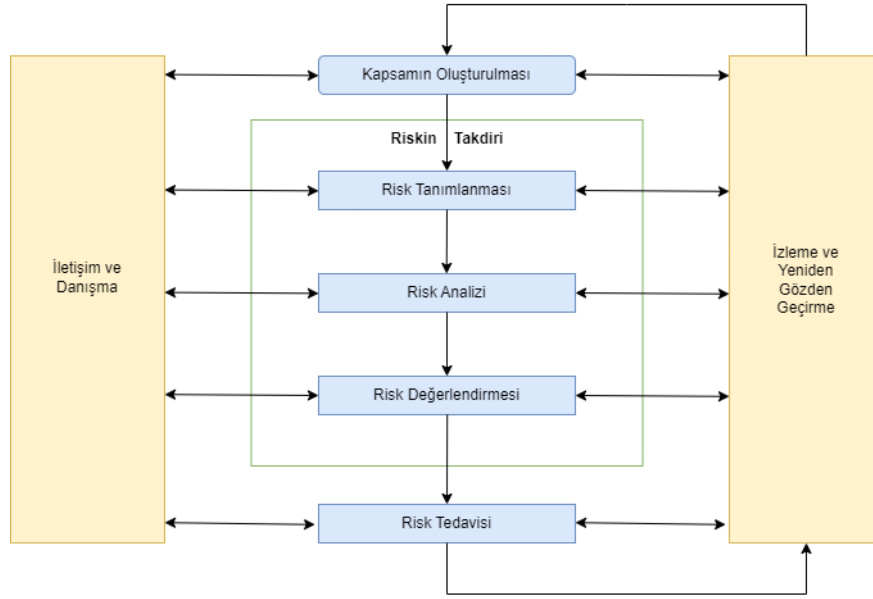
ISO 31000 Standardı, risk yönetimi alanında ISO kurumu tarafından yayınlanmış uluslararası bir standarttır (Uysal, 2021). Standart, risk yönetimi ile ilgili genel metodoloji ve kuralları sağlamayı amaçlar.

ISO 31000 Risk Yönetimi Standardı, işletmelerin risk yönetimi çalışmalarına standart oluşturması amacıyla ilk olarak 2009 yılında yayınlanmıştır ve 2018 yılında revize olmuştur. Standart, işletmelere; risklerini etkin ve etkili bir şekilde tanımlayabilme, risklerini minimize edecek etkili stratejiler geliştirebilme, riskleri anlama ve geliştirme yönünde adımların desteklendiği bir yönetim kültürü, risklerini izleme ve yönetmenin önemini farkında bir organizasyon yapısının geliştirilebilmesi gibi faydalar sağlamaktadır (Koç ve Sevim, 2021)

ISO 31000 Standardı: Risk Yönetim Sisteminin Faydaları:

- Risk Farkındalığını Artırma
- Karar Verme Süreçlerini Destekleme
- Risklerin Önceliklendirilmesi
- İyileştirilmiş Performans ve Verimlilik
- İtibar ve Güvenin Korunmasını Sağlama
- Süreçlere Uyum Sağlama

ISO 31000 Risk Yönetimi Standardının adımlarının genel şematik gösterimi Şekil 1’de gösterildiği gibidir (Baysan, 2019). ISO 31000 Risk Yönetimi kapsamında çalışılması durumunda ilk olarak çalışmanın kapsamının belirlenmesi gereklidir. Daha sonra risklerin tanımlanması ve bu riskler için analiz ve değerlendirme adımlarının uygulandığı Şekil 1’de görülmektedir (Baysan, 2019) Analiz ve değerlendirme adımlarında Hata Ağacı Analizi-Fault Tree Diagram (FTA), Olay Ağacı Analizi-Event Tree Analysis (ETA), Hata Türü ve Etkileri analizi-Failure Mode and Effects Analysis (FMEA), Tehlike ve İşletilebilirlik Analizi-Hazard and Operability Analysis (HAZOP) gibi çeşitli teknik yöntemlerden faydalanmak mümkündür. Son adım olarak da analiz ve değerlendirme adımlarından elde edilen sonuçlardan yola çıkarak iyileştirme önerilerinde bulunulur. İletişim ve danışma süreci ve izleme ve yeniden gözden geçirme süreçlerinin çalışmanın her adımında bulunduğu söylenebilir.



Şekil 1. ISO 31000 uygulama adımları şematik gösterimi

Risk yönetimi sürecinin tüm aşamalarında dış ve iç paydaşlarla iletişim kurulmalı ve gerek duyulursa danışmanlık hizmeti alınabilir (Baysan, 2019). Bu sebeple iletişim ve danışma adımının planlanması diğer adımlardan önce yapılmalıdır. Riskin gerçekleşme durumu, sebepleri ve sonucunda gerçekleşecek olaylar ve riskler için alınması gereken önlemler üzerine yapılacak çalışmalar için son derece gerekli bir adımdır. Risk yönetimi sürecinin sorunsuz ve etkili bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için iletişim ve danışma adımının iç ve dış olacak şekilde her adımda uygulanması şarttır. Gerekli görülmesi durumunda iş birliği içinde bulunmuş bir danışma ekibinin yapması gerekenler şunlar olabilir:

- Doğru bir kapsam oluşturulmasını sağlamak;
- Paydaşların çıkarlarının anlaşılmasını ve dikkate alınmasını sağlamak;
- Doğru ve sorunsuz risk tanımlamaları sağlamak;
- Risk analizi adımı içerisinde diğer uzmanlık alanlarında faydalanmak;
- Risk analizi ve değerlendirme adımlarında farklı görüşlerden faydalanmak;
- İyileştirme önerilerinin uygulanması sürecinde destek ve rehberlik sağlamak;
- İç ve dış iletişimi profesyonel bir şekilde gerçekleştirmek.

Kapsamın oluşturulması, kuruluş hedeflerini ifade eder, riski yönetirken göz önünde bulundurulacak dış ve iç parametreleri tanımlar ve kalan süreç için kapsam ve risk kriterlerini belirler (Baysan, 2019). Bundan sonraki adımlarda, belirlenmiş parametrelerden hareketle uygulamalar gerçekleştirilmelidir. Özellikle bir sonraki adım olan risk tanımlaması sürecinde kapsama uygun tanımlamalar yapılması daha sonraki süreçlerde de kapsama uygunluğun sağlanmasını kolaylaştırır. Risk yönetimi çerçevesinin kapsama göre oluşturulması ve kapsam dışına çıkılmaması önemlidir.

İşletme, risklerin kök nedenlerini, etki alanlarını, süreçte gerçekleşebilecek olayları, nedenlerini ve potansiyel sonuçlarını tanımlamalıdır. Bu adımın amacı, kapsama uygun bir risk listesi oluşturmaktır (Baysan, 2019). Kapsama uygun ancak geniş bir risk tanımlaması, ileriye dönük olarak karşılaşılması muhtemel bütün riskler için önlem alınması açısından önemlidir. İşletmede beklenmedik olaylara karşı hazırlıklı olunmasını sağlayacaktır. Risk tanımlaması için literatürde çeşitli yöntemler bulunmakta ve bu alanda çeşitli çalışma örnekleri bulunmaktadır.

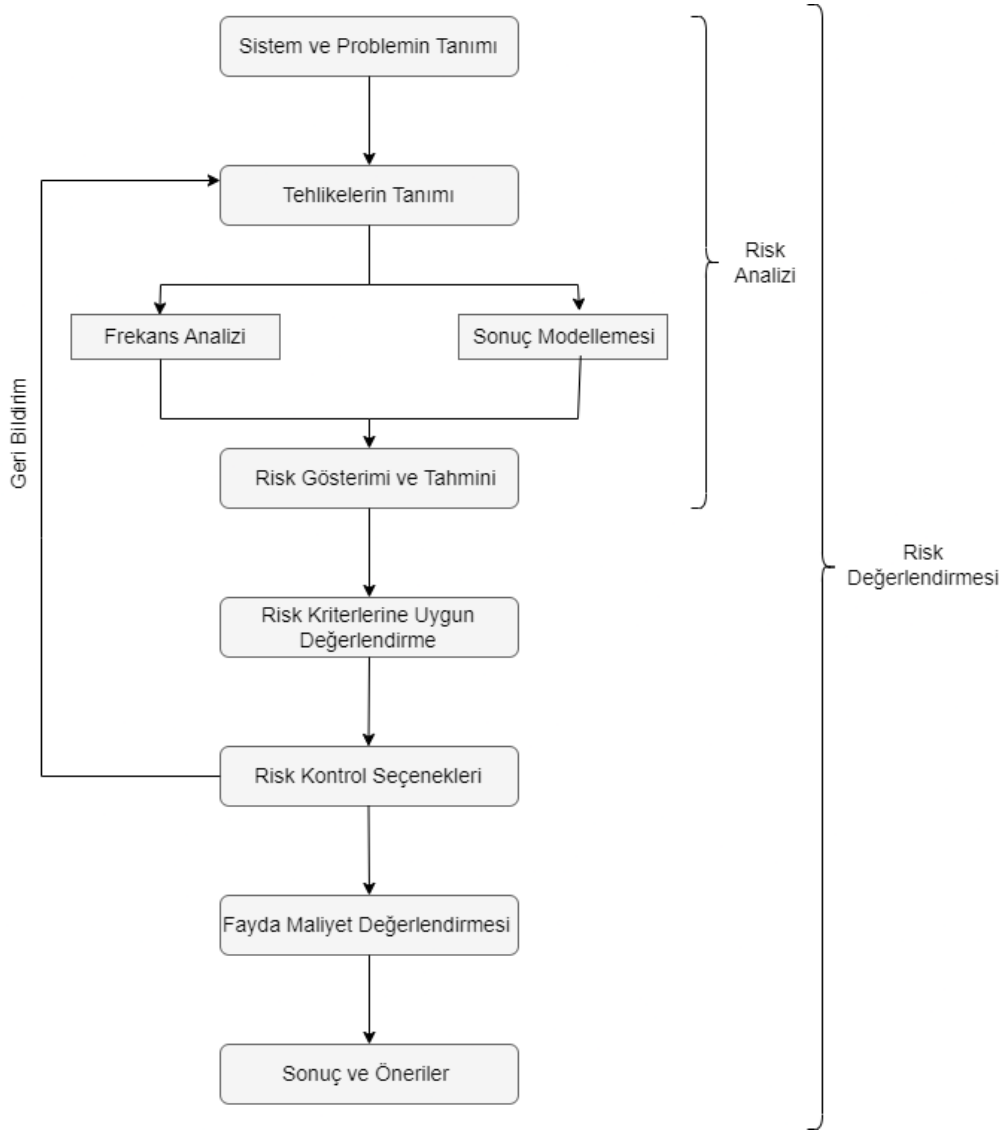
Risk tanımlaması yapıldıktan sonra bu riskler için daha ayrıntılı çalışmalarda bulunulan adım risk analizi adıdır. Tanımlanmış risklerin gerçekleşme olasılığı, potansiyel etkileri, sebepleri ve sonuçlarından hareketle risk düzeyi belirlenir. Risk düzeyine göre önlem alınması gerektiği ya da görmezden gelinmesi gerektiği kararına varılabilir (Baysan, 2019).

Risk analizi adımı önlem alınması gereken riskler belirlendikten sonra risk değerlendirme adımı ise alınması gereken önlemler ve işletmede yapılması gereken iyileştirmeler belirlenir. İyileştirmelerin uygulanma sırası ise risklerin seviyelerine göre belirlenir.

Bir sonraki adım iyileştirmelerin yani risk tedavilerinin uygulanmasıdır. Bu süreç döngüsel bir şekilde uygulanmaktadır.

- Risk tedavisinin değerlendirilmesi;
- Risk seviyelerinin tolere edilip edilemeyeceğine karar vermek;
- Tolere edilemezse, yeni bir risk tedavisi oluşturmak;
- Bu tedavinin etkinliğini değerlendirmek

ISO 31000 Risk Yönetimi Standardı kapsamında uygulama adımları Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir (Barafort vd., 2019; Rampini vd., 2019).



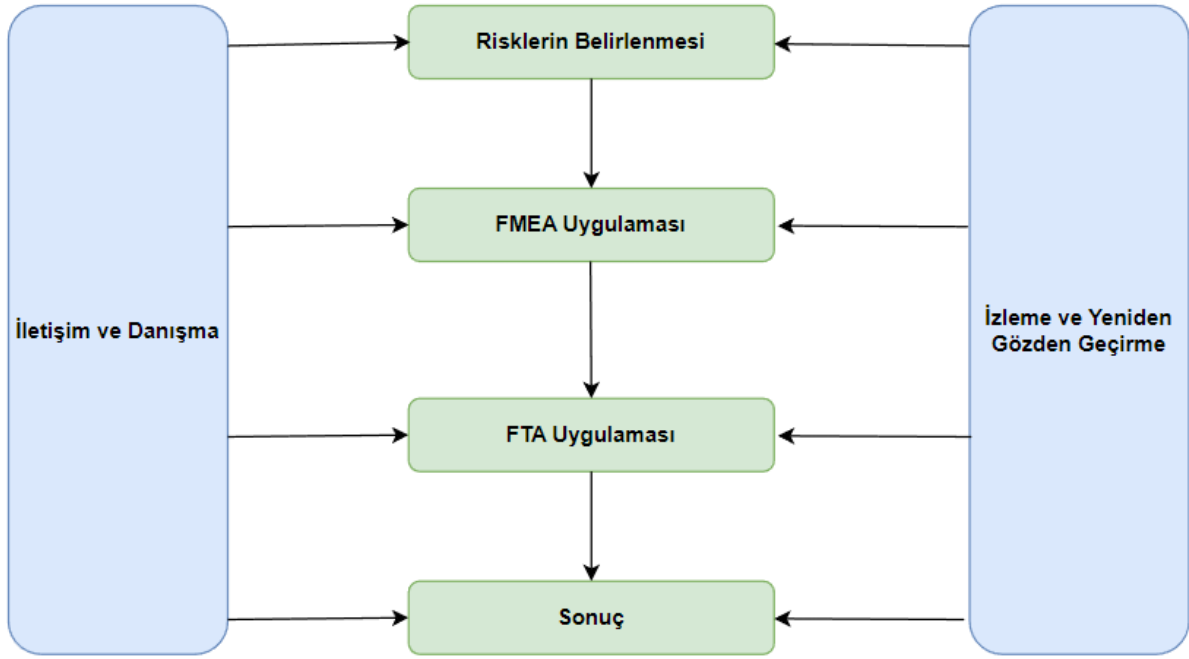
Şekil 2. ISO 31000 risk yönetimi uygulama adımları

İzleme ve yeniden gözden geçirme adımı iletişim ve danışma adımı gibi sürekli olarak uygulanması gereken bir adımdır. Periyodik bir şekilde uygulanmalı ve önceden planlanmalıdır. İzleme yeniden gözden geçirme çalışmaları kayıt altına alınmalı, raporlanmalı ve risk yönetimi çerçevesinin gözden geçirilmesinde bir girdi olarak kullanılmalıdır.

4. Yöntem

Literatürde bulunan çeşitli risk analizi ve değerlendirme metotlarından FMEA ve FTA yöntemleri seçilmiştir ve uygulanmıştır. Daha sonra iyileştirme yapılacak ve önlem alınacak riskin belirlenmesi aşamasında ise ALARP ilkesinden faydalanılmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılmasına karar verilen yöntemler ve uygulama sırası Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Uygulanan yöntem akışı

4.1. Hata Türü ve Etkileri Analizi (FMEA)

FMEA, bir ürünün veya sürecin potansiyel hata türlerini belirlemek, bu hataların olası etkilerini değerlendirmek ve önleyici veya düzeltici tedbirler almak için kullanılan bir sistematığe verilen isimdir. FMEA, ürün ve süreç tasarımında, kalite kontrol süreçlerinde, risk yönetiminde ve sürekli iyileştirme çabalarında kullanılır.

FMEA, ilk olarak 1949 yılında Amerikan Ordusu için bir güvenilirlik mühendisliği yöntemi olarak geliştirilmiştir. Bu yöntem, uzay ve havacılık sanayisinde kullanılan ve daha sonra diğer endüstriyel uygulamalara yayılan güvenilirlik mühendisliği tekniklerinden biridir. 1950'lerde NASA tarafından uzay programlarındaki riskleri analiz etmek için kullanılmıştır. FMEA, otomotiv endüstrisinde de kullanılmak üzere 1960'larda General Electric tarafından geliştirilmiştir. 1980'lerde ve 1990'larda FMEA, tıp endüstrisi, telekomünikasyon, elektronik ve diğer birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

FMEA'da olasılık, şiddet ve fark edilebilirlik gibi üç bileşenin çarpımı ile elde edilen RPN (Risk Öncelik Skoru) hesaplanmakta olup RPN değeri olasılık, şiddet ve tespit edilebilirlik değerlerinin çarpılmasıyla bulunur. Burada olasılık, tehlikeli durumun gerçekleşme ihtimalini göstermektedir. Şiddet, tehlikelerin olma ihtimalinde nasıl etki göstereceğini belirlemektedir. Fark edilebilirlik ise tehlikelerin olmadan önce ne kadar saptanılabildiğinin göstergesi olarak bilinmektedir. Şiddet, Olasılık ve fark edilebilirlik değerleri sırasıyla Tablo 1, 2, ve 3'te risk skorlarının gruplandırılması ölçeği Tablo 4' te verilmiştir (Ulu ve Şahin, 2020).

FMEA adımları:

1. Arıza modlarının belirlenmesi: Her proses girişi için, girişin hangi şekillerde yanlış gidebileceğini belirleyin.
2. Her hata modu için etkilerin belirlenmesi
3. Şiddet değerlerinin atanması: Her etki için bir önem düzeyi seçin.
4. Her bir arıza modunun potansiyel nedenlerinin belirlenmesi.
5. Olasılık değerlerinin atanması: Her neden için bir oluşum düzeyi seçin.
6. Her neden için mevcut kontrollerin listelenmesi.
7. Tespit edilebilirlik değerlerinin atanması: Her neden için bir algılama düzeyi seçin.
8. RPN'nin hesaplanması: Şiddet * Olasılık * Tespit Edilebilirlik = RPN
9. Yüksek RPN değerlerine öncelik verilerek önerilen eylemlerin geliştirilmesi: sorumlu kişiler görevlendirilir ve harekete geçilir.
10. Önerilen Şiddet, Olasılık ve Tespit Edilebilirlik değerlerinin atanması ve yeni RPN değerlerinin hesaplanması.

Tablo 1. Şiddet ölçeklendirmesi

Şiddet	Açıklama	Puan
Tehlikeli	Emniyetle ilgili arıza, yasalarla uyumsuz bir arıza. Hata herhangi bir ikaz olmadan meydana gelir.	10
Ciddi	Emniyetle ilgili arıza, yasalarla uyumsuz bir arıza. Hata herhangi bir ikazla meydana gelir.	9
Çok Büyük	Üretimin tümü hurdaya ayrılabilir. Ürün kullanılmaz hale gelip temel fonksiyonlarını kaybederler. Müşteri büyük hoşnutsuzluk duyar.	8
Büyük	Ürün/proses üzerinde büyük etki. Ürün kullanılamaz. Üretimin ayıklanması ve bir bölümünün (%100'den az) hurdaya ayrılması gerekir. Müşteri hoşnutsuzluk duyar.	7
Önemli	Parçanın yeniden işlenmesi/onarılmasına neden olur. Ürün performansının derecesi düşmüştür. Ürün çalışmaktadır fakat kolaylık/rahatlık sağlayan bazı parçalar çalışmaz. Müşteri hoşnutsuzluk duyar.	6
Orta	Ürün performansı veya proses üzerinde orta şiddette etki. Müşteri ürünün kullanımında bazı rahatsızlıklar duyar. Kolaylık/rahatlık sağlayan bazı parçalar düşük performansla çalışır.	5
Küçük	Ürün performansı veya proses üzerinde küçük şiddette etki. Hata müşteri tarafından fark edilir ve ürün kullanımında bazı rahatsızlıklar yaşanır.	4
Önemsiz	Ürün performansı veya proses üzerinde çok önemsiz etki. Hata müşteri tarafından fark edilir.	3
Çok Önemsiz	Ürün performansı veya proses üzerinde çok önemsiz etki. Hata müşteri tarafından fark edilmez.	2
Etki yok	Ürün performansı veya proses üzerinde hiç etkisi yok.	1

Tablo 2. Olasılık Ölçeklendirmesi

Hatanın Sınıflandırması ve Sıklığı	Kriter	Puan
Çok Yüksek: Kaçınılmaz hata	1/2' den az	10
	1/3	9
Yüksek: Tekrar tekrar hata	1/8	8
	1/20	7
Olası: Ara sıra olan hata	1/80	6
	1/400	5
Düşük: Nispeten az olan hata	1/2000	4
	1/15000	3
Çok Düşük: Olası olmayan hata	1/150000	2
	1/1500000' den düşük	1

Tablo 3. Tespit Edilebilirlik Ölçeklendirmesi

Fark Edilebilirlik Düzeyi	Açıklama	Puan
Fark edilmez	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği mümkün değil	10
Çok az	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği çok uzak	9
Az	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği uzak	8
Çok düşük	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği çok düşük	7
Düşük	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği düşük	6
Orta	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği orta	5
Yüksek ortalama	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği yüksek ortalama	4
Yüksek	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği yüksek	3
Çok yüksek	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği çok yüksek	2
Hemen hemen kesin	Potansiyel hatanın nedeninin ve takip eden hatanın fark edilebilirliği hemen hemen kesin	1

Tablo 4. Tehlikelerin Risk Puanlarına Göre Kategorileri

Risk Öncelik Skoru (RÖS)	Önlem Kararı
$RÖS < 40$	Önlem almaya gerek yok
$40 \leq RÖS \leq 100$	Önlem alınabilir
$RÖS > 100$	Önlem alınması gereklidir

4.2. Hata Ağacı Analizi (FTA)

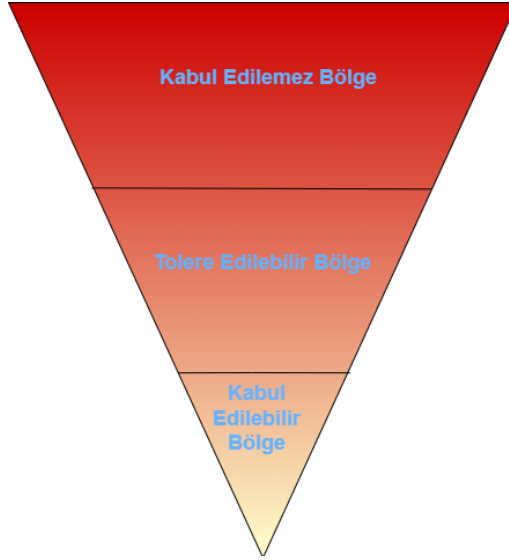
FTA, arıza analizine yönelik yukarıdan aşağıya bir yaklaşım olup, ÜST/TOP olay olarak adlandırılan potansiyel bir istenmeyen olayla (kaza) başlar ve ardından bunun gerçekleşebileceği tüm yolları belirler. Analiz, ÜST olayın bireysel veya birleşik alt düzey arızalar veya olaylardan nasıl kaynaklanabileceğini belirleyerek ilerler. En önemli olayın nedenleri mantık kapıları aracılığıyla "birbirine bağlanır". FTA, risk ve güvenilirlik çalışmalarında nedensel analiz için en yaygın kullanılan tekniktir.

FTA' da üst düzey bir olay veya tehlike tanımlanır ve üst düzey olaya katkıda bulunabilecek alt düzey olaylar veya bileşenler arasındaki mantıksal ilişkileri temsil etmek için ağaç benzeri bir diyagram oluşturulur. Bu, analistin en üst düzey olayın olası nedenlerini belirlemesine ve katkıda bulunan her bir olayın meydana gelme olasılığını değerlendirmesine olanak tanır. En üst düzey olayın genel olasılığı, katkıda bulunan her bir olayın olasılığı birleştirilerek tahmin edilebilir.

4.3. ALARP İlkesi

ALARP (As Low As Reasonably Practicable), risk yönetimi alanında sıklıkla kullanılan bir ilkedir. ALARP ilkesi, risklerin kabul edilebilir seviyelere indirilmesini ve yönetilmesini amaçlar.

ALARP, risk seviyelerinin belirlenmesi ve risk azaltma önlemlerinin alınması için rehberlik eder. Buradan yola çıkarak risk yönetiminin temel anlamda ALARP ilkesine dayanmakta olduğu söylenebilir. ALARP ile tüm risklerin minimize edilebilirliği kapsamında geniş bir pencerede yer almaktadır. ALARP ilkesi, risk değerlendirmelerinde kullanılarak organizasyonların riskleri yönetme stratejilerini belirlemelerine yardımcı olur (Gündoğdu ve Açıkbaş, 2017).



Şekil 4. ALARP ilkesi kategorileri

ALARP ilkesi riski 3 kategoride tanımlamaktadır. Kategorilerin şekilsel gösterimi Şekil 4'te gösterilmiştir (Baybutt, 2014).

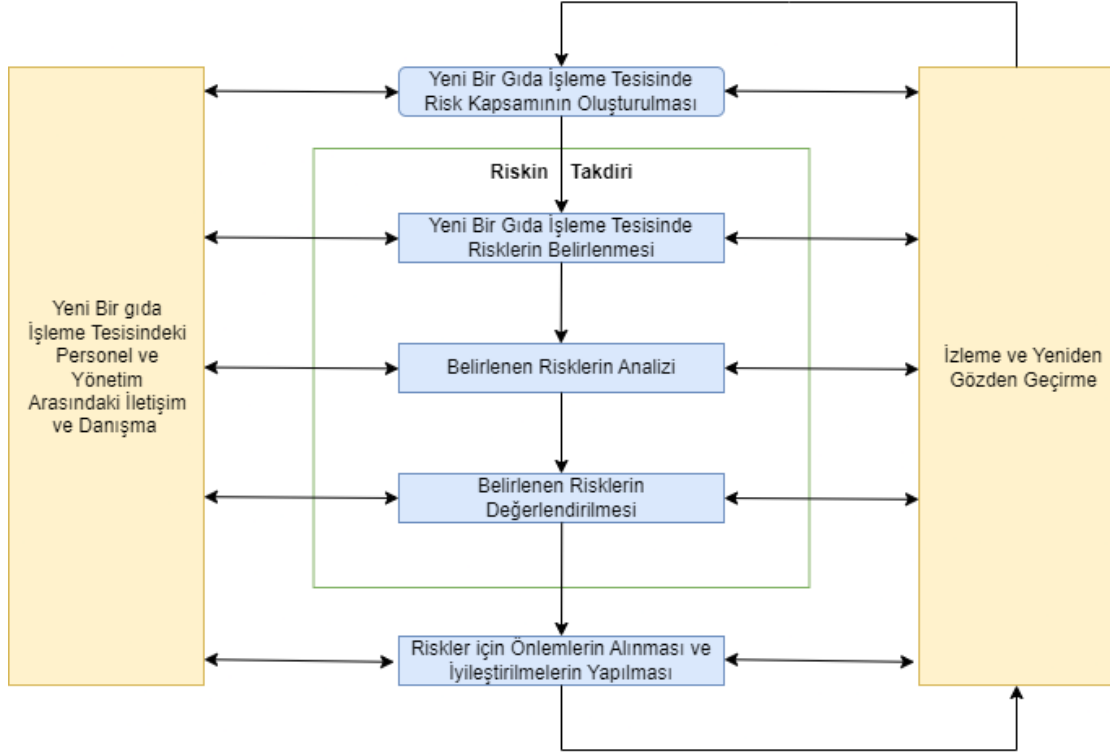
- **Kabul Edilemez Bölge:** Risk değerlendirmesi adımında elde edilen sıralamada üst sıralardaki riskler bu kategoriyi oluşturur. Bu kategorideki riskler acilen ortadan kaldırılmalı ya da bir alt kategoriye girecek şekilde azaltılmalıdır. Pratikte bu riskle devam etmek için çok çok istisnai bir durum olması gerekmektedir.

- **Tolere Edilebilir Bölge:** İnsanların kazançları uğruna tolere edebildikleri risklerdir. Bu kategorideki riskler ilerleyen zamanda ortadan kaldırılabilir ya da bir alt kategoriye girecek şekilde etkileri azaltılabilir.

- **Kabul Edilebilir Bölge:** Riskler, yeterince düşük ve iyi kontrol edilebilir olarak değerlendirilmektedir. Ancak, makul olan uygulanabilir önlemler ile düşürülmelidir. Genel olarak kabul edilebilir riskler, insanların günlük yaşantılarında önemsiz veya önemsiz saydıkları veya var olan ancak pratik hafifleticileri bulunmayan risklerdir.

5. Bulgular ve Tartışma

Çalışma kapsamında Yeni bir gıda işleme tesisi için ISO 31000 Risk Yönetimi standardı uygulanmıştır. Uygulama adımlarının çalışma konusuna uyarlanmış hali Şekil 5'te gösterilmiştir. (de Oliveira vd., 2017)



Şekil 5. Yeni Bir Gıda İşleme Tesisi İçin ISO 31000 Uygulama Adımları

Yeni bir gıda işleme tesisi için ISO 31000 Risk yönetim çerçevesinde kapsam oluşturulacaktır. Bu kapsamda yapılacaklar; tehlikeler ve bunlardan doğan risklerin neler olduğunu belirlemek, riskleri analiz etmek ve bu sonuçlara göre riskleri ortadan kaldırılabiliğini değerlendirmek, önlenemeyecek risklerin zararlarını en aza indirmektir.

Bu kapsamı gerçekleştirirken ALARP ilkesine paralel ilerleyen risklerin genelini içerecek Hata Türü ve Etkileri Analizi (FMEA) ve Hata Ağacı Analizi (FTA) tüm adımlarıyla uygulanacak ve sonuçlandırılacaktır.

Risk Analizi kapsamında oluşturulan ekip tarafından mühendis, tekniker, teknisyen, işçilerle, iş sağlığı ve güvenliği uzmanı ile toplantı yapılarak, ilgili sorular sorularak yeni gıda işleme tesisinde riskli olabilecek her türlü durum için görüşler alınıp toplanan bilgilerle çalışmalar yürütülmüştür. ISO 31000 de Risk sürecinin her aşamasında kullanılmalı ve süreklilik arz etmelidir.

5.1. Risklerin Belirlenmesi

ISO 31000 Risk Yönetimi standardı kapsamında bağlam belirlendikten sonra bu bağlamda risklerin belirlenmesi gerekmektedir. Bu aşamada iletişim ve danışma sürecinin önemini görmek mümkündür. Personel ve yönetim arasındaki iletişim ve danışmanın sorunsuz bir şekilde sağlanması durumunda işletme içinde karşılaşılan risklerin eksiksiz ve hatasız belirlenmesi de sağlanmış olur.

- Tehlike 1: Personelin mesleki yetersizliği → Risk 1: Hatalı üretime, iş aksamasına yol açılır.
- Tehlike 2: Ekipman arızaları → Risk 2: İşletme duraklaması ve üretim kaybına yol açar.
- Tehlike 3: Gıda kontaminasyonu → Risk 3: Böyle bir durumda, müşterilerin gıda zehirlenmesi veya enfeksiyon riski olur. Ayrıca işletme prestiji de zarar görür.
- Tehlike 4: Personel yetersizliği → Risk 4: Personelin yetersiz oluşu verilmek istenen hizmet için büyük eksiklik oluşturur.
- Tehlike 5: Yetersiz hijyen uygulamaları → Risk 5: Gıda ürünlerinin kalitesi düşebilir ve müşteri memnuniyetsizliği oluşabilir.
- Tehlike 6: Üretimi yapılmış gıdaların son kullanma tarihlerinin geçmesi → Risk 6: Gıdalar tüketilemez halde gelir, müşteri kaybına yol açar, maddi kayba da yol açar.
- Tehlike 7: Yanlış/Hatalı depolama → Risk 7: Gıdaların bozulmasına yol açar. Müşterilerin sağlığını tehdit eder, işletmeyi zora sokar.
- Tehlike 8: Hammadde sorunları (bozuk, tarihi geçmiş vb.) → Risk 8: Gıda üretiminde müşterilerde enfeksiyon riski artar ve sağlık sorunlarına yol açabilir. Üretim aksatır.
- Tehlike 9: Ekipman yetersizliği → Risk 9: Üretim aksamasına sebep olur. Müşteri ilişkilerinde sorunlara, ürün teslimlerinde gecikmelere yol açar.
- Tehlike 10: Yangın → Risk 10: Gıda işletmesi tesisinde çıkabilecek yangın ile işletme büyük maddi kayıp riski taşır. Üretim aksar, müşteri ilişkileri zarar görür.
- Tehlike 11: İş kazaları → Risk 11: İş kazaları üretim duraklamasına ve termin sürelerinde gecikmelere yol açabilir.
- Tehlike 12: Hammaddelerin yanlış kullanımı → Risk 12: Hammaddelerin yanlış kullanımı, yanlış ürün üretimine, kalite sorununa yol açabilir.
- Tehlike 13: Ürünlerin ambalajlanması ve işaretlenmesinde hatalar → Risk 13: Ambalajlama ve işaretleme hataları ürünlerin bozulmasına neden olabilir, yanlış sevkiyata yol açabilir ve müşteri memnuniyetsizliği yaratabilir.
- Tehlike 14: İşletmedeki havalandırmanın sorunları → Risk 14: İşletmenin kötü kokmasına, gıdalarda bakteri üremesine, işletmede marka zedelenmesine yol açar.

- Tehlike 15: Yönetim sorunları → Risk 15: Birden fazla yönetici olan işletmede işletme içinde kararsızlıklar başlar ve işletmenin itibarını riske sokar. Üretimde zaman kaybı yaratıp karışıklığa sebep olabilir.
- Tehlike 16: Soğutucu/soğuk ürün sorunları → Risk 16: Dondurma veya soğutma cihazları doğru şekilde çalışmaması veya yetersiz oluşu gıdaların bozulması, üretim aksamasına neden olur.
- Tehlike 17: Tedarik zinciri kesintileri → Risk 17: Malzeme ve hammadde eksikliği üretim problemine yol açar.
- Tehlike 18: Ürünlerin sevkiyat sorunları → Risk 18: Ürün teslimlerinde çıkan müşteriye yanlış ürün gönderme gibi durumlar prestij zedelenmesine yol açar.
- Tehlike 19: Kimyasal maddelerin yanlış kullanımı → Risk 19: Ürünlerin hatalı üretilmesine, ürün teslimlerinin gecikmesine yol açar.
- Tehlike 20: Enerji sorunları → Risk 20: Enerji kesintilerinden dolayı işletmede üretim durur. Tekrarlandıkça ve jeneratör ile bu sorun çözülmeye kadar üretimde gecikmeler yaşanır.

5.2. FMEA Uygulaması

Gıda işleme tesislerinde, gıda güvenliği ve kalite standardının sağlanması, işletmenin başarısı ve tüketicilerin güvenini koruma açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, risk değerlendirmesi ve yönetimi süreçleri, potansiyel tehlikeleri tanımlama ve bunlarla başa çıkma stratejileri geliştirme konusunda vazgeçilmezdir. Bir önceki adımda, gıda işleme tesislerinde 20 farklı tehlike tanımlanmıştır. Bu tehlikeler, tesisin faaliyetlerini etkileyebilecek ve gıda ürünlerinin güvenliği ve kalitesi üzerinde olumsuz etkilere neden olabilecek faktörleri içermektedir. Bu tehlikelerle başa çıkmak ve riskleri azaltmak için bir yöntem olarak, FMEA uygulanmıştır. FMEA, potansiyel tehlikelerin önceliklendirilmesine ve uygun risk azaltma önlemlerinin belirlenmesine yardımcı olan bir sistemdir. İlk adımda, gıda işleme tesislerinde potansiyel tehlikelerin tanımlanması gerçekleştirilmiştir. Bu, işletmenin her aşamasını dikkatle inceleyerek belirlenen 20 tehlikenin belirlenmesini içermiştir. Daha sonra her bir tehlikenin olasılığı ve etkisi FMEA yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bu adımda, her tehlikenin gerçekleşme olasılığı ve olası etkileri sayısal bir ölçekte değerlendirilmiştir. Tehlikelerin tespit edilebilirlik seviyeleri uzman mühendislerle görüşülerek belirlenmiştir. Tehlikelerin olasılığı, etkisi ve tespit edilebilirliğinin çarpımı ile risk önceliği sırası belirlenmiştir. Bu, organizasyonun hangi tehlikelere öncelik vermesi gerektiğini belirlemek için kullanılan kritik bir adımdır. FMEA adımlarının uygulanması sonucu elde edilen FMEA tablosu Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. FMEA Uygulaması

Girdi	Potansiyel Arızalar	Potansiyel Etkiler	Ş	Potansiyel Nedenler	O	Mevcut Durum Analizi	T	RPN	Önlem Önerisi	Ş	O	T	RPN
1) Hatalı üretim ve iş aksamaması riski	Ekipman arızası	Maddi hasar	6	Ekipmanların yanlış kullanılması, bakımlarının yetersiz yapılması.	8	Ekipman bakımlarının, kontrollerinin yapılması	5	240	Ekipmanların doğru kullanımı için eğitimlerin verilmesi, ekipman bakımlarının düzenli ve sıklıkla yapılması	4	5	5	100
2) Üretimin durması riski	Personel hatası	Maddi hasar, personel kaybı	5	Yetersiz eğitim, işçi alımında yanlış yol izlenimi	7	Çalışan eğitimleri	6	210	Çalışanların eğitilmesi, işçi alım prosedürünün güncellenmesi ve uygulanması	3	4	6	72
3) Gıda zehirlenmesi riski	Gıda kontaminasyonu	Hastalık ve can kaybı	9	Tesis temizliğinin düzensizliği	5	Tesis temizliğinin uzun aralıklarla yapılması	5	225	Tesis temizliğinin düzenli ve sistematik bir şekilde yapılması, çalışanların hijyenik ekipman kullanması	7	3	5	105
4) Hizmet yetersizliği riski	Personel eksikliği	Marka itibarının zedelenmesi	6	Maddi yetersizlik sebebiyle eksik personel istihdamı	4	Personel alımı	5	120	Tesiste iyileştirmelere gidilerek maddi olarak gelişmek ve yeterli personel alımı	5	2	5	50
5) Ürün kalite düşüklüğü riski	Yetersiz hijyenik koşullar	Kalitesiz, kusurlu ürün üretimi, marka itibarının zedelenmesi	7	Tesis temizliğinin düzensizliği, dikkatsizlik	5	Hijyenik ekipman kullanımı	4	140	Tesis temizliğinin düzenli ve sistematik bir şekilde yapılması, çalışanların hijyenik ekipman kullanması, çalışanların temizlik konusunda eğitilmesi	6	2	4	48
6) Maddi kayıp riski	Son kullanma tarihi geçmiş ürünler	Kalitesiz, kusurlu ürün üretimi, marka itibarının zedelenmesi	6	Planlama hatası	3	Planlama departmanı dikkat eksikliği	4	72	Planlama konusunda yetkin personel alımı	5	1	4	20
7) Gıdaların bozulması riski	Yanlış depolama	Müşterilerin sağlığının tehdit edilmesi	8	Dikkatsizlik, eğitimsizlik	4	Depo kontrol edeni olmaması	5	160	Çalışanların eğitilmesi, enerji kesintisi için önlemler alınması	7	2	5	70

8) Enfeksiyon ve sağlık sorunları riski	Sorunlu hammadde kullanımı	Müşterilerin sağlığının tehdit edilmesi	9	Tedarikçi ile iletişimsizlik, dikkatsizlik	3	Hammadde kullanımının doğru aktarılmaması	6	162	Çalışanların eğitilmesi, tedarikçilerin gözden geçirilmesi	8	2	6	96
9) Ürün teslim gecikmeleri riski	Ekipman yetersizliği	Maddi hasar	4	Yönetimin cimriliği ve yanlış koordinasyon	4	Cihazlar için tedarik ihtiyacı	5	80	Toplu ekipman alımı için tedarikçi bağlantıları kurulması	4	2	5	40
10) Yangın riski	Çalışan dikkatsizliği, elektrik kontak arızası	Maddi hasar	9	Eksik bakım ve dikkatsizlik	3	Düzensiz bakım, yangın söndürme cihaz yetersizliği	8	216	Enerji kaynaklarında bakım-onarım sürelerini sıklaştırmak, haftalık arıza çizelgesi oluşturmak	8	2	8	128
11) İş kazaları riski	Düşme, yanma, kesilme vs.	İşçi yaralanması, üretim duraklaması, maddi hasar	7	Kaygan zemin, keskin kenarlar, yetersiz eğitim	3	Koruyucu giysilerin kullanımı	6	126	Kesici ekipmanların bakımı, koruyucu giysilerin kullanımı, eğitimleri arttırmak	6	2	6	72
12) Yanlış/hatalı hammadde kullanımı riski	Hammadde kullanım hataları	Kalitesiz, kusurlu ürün üretimi, marka itibarının zedelenmesi	6	Dikkatsizlik, eğitimsizlik	2	Çalışanların eğitilmesi	5	60	Hammadde kullanım eğitimi vermek ve çalışan önüne kolaylık için aşama tabloları yerleştirmek	4	1	5	20
13) Müşteri memnuniyetsizliği	Ambalajlama hataları	Kalitesiz, kusurlu ürün üretimi, marka itibarının zedelenmesi	2	Dikkatsizlik, eğitimsizlik	4	Ambalajlama bölümü kontrolüne kişi koyulması	4	32	Ambalajlama için kontrol edici kişiler atamak ve sevkiyattan önce doğruluğunu onaylatmak	2	3	4	24
14) Bakteri üremesi riski	Havalandırma sorunları	Müşterilerin sağlığının tehdit edilmesi	7	Eksik bakım ve enerji kesintisi	4	Havalandırma bakım işlemleri	8	224	Cihazların bakımlarını aksatmamak ve belirli bir kullanımdan sonra yenileri ile değiştirmek	6	3	8	144
15) Yönetici anlaşmazlıklarından gelişen riskler	Üretim aksatmaları ve personel memnuniyetsizliği	İşçi memnuniyetsizliği, üretim aksamaları	5	Çıkar çatışmaları	2	Durum değişikliği planlaması	3	30	Bağımsız bir yönetici atamak ve eşit koşullarda öneriler sunmasını sağlamak	4	1	3	12

16) Soğutma cihazlarından oluşan riskler	Gıda bozulmaları	Müşterilerin sağlığının tehdit edilmesi	8	Eksik bakım ve enerji kesintisi	3	Cihaz bakımlarını gerçekleştirme işlemleri	8	192	Cihazların bakımlarını aksatmamak ve belirli bir kullanımdan sonra yenileri ile değiştirmek	6	2	8	96
17) Malzeme ve hammadde eksikliği riski	Tedarik zincirinde kesintiler	Üretim gecikmelerine sebeptir	7	Tedarik planlama hataları	4	Düzensiz tedarik	7	196	Tedarikçi ilişkilerini güçlendirmek ve birden fazla tedarikçi edinmek	5	3	7	105
18) İmaj zedelenmesi riski	Yanlış sevkiyat gerçekleşmesi	İşletmenin müşteri kaybına yol açar.	4	Lojistik planlama hataları	2	Düzensiz sevkiyat	9	72	Sevkiyat çizelge takibi sıklığı arttırmak ve daha dikkatli olmak	4	2	9	72
19) Hatalı ürün üretme riski	Kimyasal maddelerin hatalı kullanımı	İşletmenin mühürlenmesine ve batma ihtimaline yol açar.	8	Dikkatsizlik, eğitimsizlik	2	Yetkin personel alımı	7	112	Kimyasal madde tabloları oluşturmak ve bunlar üzerine işçilere eğitim vermek	6	2	7	84
20) Enerji kesintisiyle olan riskler	Elektrik kesintisi	Üretim gecikmelerinin yanında iş kazalarına sebep olur.	7	Bakım onarım eksikliği, plansızlık	6	Düzenli bakım-onarım	7	294	Bakım-onarım sürelerini sıklaştırmak, haftalık arıza çizelgesi oluşturmak	6	5	8	240

5.3. FTA Uygulaması

Çalışma kapsamında FTA uygulaması süreci için Tablo 5’de 2 numaralı risk olarak verilmiş olan Üretim Durması riski tepe olay olarak seçilmiştir. Bir işletme için en büyük sorunlardan biri üretimin durması riskidir. Ayrıca yeni bir gıda işleme tesisi söz konusu olduğunda bu riskle karşılaşma olasılığı daha yüksek olabilir. Bu durumun çeşitli etkenleri olabilir. Üretim durması riskinin tepe olay olarak seçildiği bir Hata Ağacı Analizi ile bu riskin kök nedenlerine ulaşmak ve alınabilecek önlemlerin önceden belirlenmesi mümkündür. Böylelikle bu riskin etkilerinin olabilecek en düşük seviyeye indirilmesi sağlanmış olacaktır.

Tepe olay 6 farklı olaya veya kapısı ile bağlanmış ve bu olaylar da çeşitli alt olaylara bağlanmıştır. Üretim durması riski için çok çeşitli kök nedenlere ulaşılmıştır. Bunlara örnek olarak güvensizlik, yetersiz planlama çalışmaları, eğitimsizlik, düzensizlik, ihmâl, iletişimsizlik ve çıkar çatışması olarak verilebilir ve bu kök nedenlerin tamamı EK’te görülmektedir. Kök nedenler üzerine çalışıldığı ve bu durumların gerçekleşmesi engellendiği takdirde tepe olayın da gerçekleşme ihtimali düşmüş olacaktır. İşletmede çalışanlar için düzenli eğitimler verilmesi ve dikkatsiz davranışları engelleyecek çalışmalarda bulunulması, planlama çalışmalarında daha özverili olunması gibi önlemler alınması önerilebilir.

6. Sonuçlar ve Öneriler

Çalışmada, yeni bir gıda işleme tesisinin risk analizi ISO 31000 Risk Yönetimi standardında ve ALARP ilkesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Risk analizi ve yönetimi, bir organizasyonun karşılaşabileceği olası tehlikeleri ve riskleri belirlemek, analiz etmek, değerlendirmek ve bu risklere uygun önlemler alarak yönetmeyi amaçlayan bir süreçtir. Bu amaçla tesisin karşılaşması muhtemel riskler belirlenmiş ve bu riskler üzerinde çalışmalara devam edilmiştir. Risklerin değerlendirilmesi sürecinde FMEA ve FTA yöntemleri kullanılmıştır. Değerlendirme aşaması için literatürde çeşitli yöntemler ve örnek çalışmalar mevcuttur. Belirlenmiş olan riskler için öncelikle FMEA yöntemi uygulanmıştır. Her risk için belirli puanlamalara dayanan bu yöntem sonucunda üzerinde çalışılması gereken riskin hangileri olduğuna karar verilmiştir. ALARP ilkesi gereğince de risklerin kategorilere ayrılması söz konusudur. Bu durumda risklerden 2 tanesi “önlem almaya gerek yok” 4 tanesi “önlem alınabilir” ve kalan 14 tanesi de “önlem alınması gereklidir” grubuna girmiştir. Önlem alınması gereklidir kategorisinde bulunan riskler için acilen önlemlerin alınması ve Risk Skorlarının düşürülmesi önerilmiştir. Ayrıca iyileştirmelerin rutin bir şekilde gerçekleştirilmesi ve Risk Puanlarının sürekli olarak düşürülmesi önerilmektedir. Değerlendirme aşaması için kullanılan bir diğer yöntem ise FTA olmuştur. FTA, arıza analizine yönelik bir yaklaşımdır ve tepe olay olan

arızanın kök nedenini bulmayı amaçlar. Çalışmada, bir tesis için büyük bir sorun olarak görülen üretimin durması riski tepe olay olarak seçilmiş ve buradan hareketle Hata Ağacı Analizi uygulaması gerçekleştirilmiştir. Tepe olayın kök nedenlerinin neler olduğu saptanmıştır. Kök nedenler üzerine iyileştirmeler yapılması durumunda tepe olayın gerçekleşme durumunun azaltılması mümkündür. Kök nedenler ile karşılaşılma durumunu minimum hale getirmek için öneriler, işletmede çalışanlar için düzenli eğitimler verilmesi, dikkatsiz davranışları engelleyecek çalışmalarda bulunulması ve planlama çalışmalarında daha özverili olunması gibi belirlenmiştir. Bu önerilerin artırılması ve çeşitlendirilmesi mümkündür.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Arvanitoyannis, I.S., Varzakas, T.H., 2008. Application of ISO 22000 and Failure Mode and Effect Analysis (FMEA) for industrial processing of salmon: A case study. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 48, 411–429. <https://doi.org/10.1080/10408390701424410>
- Ayyildiz, E., 2021. Interval valued intuitionistic fuzzy analytic hierarchy process-based green supply chain resilience evaluation methodology in post COVID-19 era. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16972-y>
- Barafort, B., Mesquida, A.L., Mas, A., 2019. ISO 31000-based integrated risk management process assessment model for IT organizations, içinde: *Journal of Software: Evolution and Process.* <https://doi.org/10.1002/smr.1984>
- Baybutt, P., 2014. The ALARP principle in process safety. *Process Saf. Prog.* 33. <https://doi.org/10.1002/prs.11599>
- Baysan, F., 2019. İşletmedeki hidroelektrik santrallerde kaza risklerinin değerlendirilmesinde Finne Kinney ve ISO 31000 yöntemlerinin uygulanması.
- Covello, V.T., 1983. The perception of technological risks: A literature review. *Technol. Forecast. Soc. Change* 23. [https://doi.org/10.1016/0040-1625\(83\)90032-X](https://doi.org/10.1016/0040-1625(83)90032-X)
- de Goede, M., 2004. Repoliticizing financial risk. *Econ. Soc.* 33. <https://doi.org/10.1080/03085140410001677120>
- de Oliveira, U.R., Marins, F.A.S., Rocha, H.M., Salomon, V.A.P., 2017. The ISO 31000 standard in supply chain risk management. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.054>

- Eckert, C., 2017. Corporate reputation and reputation risk: Definition and measurement from a (risk) management perspective. *J. Risk Financ.* 18. <https://doi.org/10.1108/JRF-06-2016-0075>
- Giot, P., Laurent, S., 2003. Market risk in commodity markets: A VaR approach. *Energy Econ.* 25. [https://doi.org/10.1016/S0140-9883\(03\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0140-9883(03)00052-5)
- Gjerdrum, Peter, 2011. The new international standard on the practice of risk management—A comparison of ISO 31000: 2009 and the COSO ERM framework. *Risk Manag.* 31.
- Gündoğdu, F., Açıkbaş, S., 2017. Rayli Sistemlerde Emniyet Standartları ve Makas Otomasyon Sistemine Uygulaması.
- Hopkin, P., 2017. *Fundamentals of Risk Management : Understanding, evaluating and implementing effective risk management, Managing Risks in Commercial and Retail Banking.*
- Karaçar, P., 2000. Türk İnşaat sektöründe ihale sürecine yönelik risk yönetimi kapsamında alan çalışması.
- Koç, K., Sevim, Ş., 2021. Çağdaş Risk Yönetimi Standartları Çerçevesinde Sanayi İşletmelerinde Risk Yönetimi Algısı Üzerine Bir Araştırma (A Research on Risk Management Perception in Industrial Enterprises within the Framework of Contemporary Risk Management Standards). *J. Bus. Res. - Turk* 13. <https://doi.org/10.20491/isarder.2021.1154>
- Kurt, L., Ozilgen, S., 2013. Failure mode and effect analysis for dairy product manufacturing: Practical safety improvement action plan with cases from Turkey. *Saf. Sci.* 55, 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2013.01.009>
- Moosa, I.A., 2007. Operational risk: A survey. *Financ. Mark. Institutions Instruments.* <https://doi.org/10.1111/j.1468-0416.2007.00123.x>
- Power, M., 2004. The risk management of everything. *J. Risk Financ.* 5. <https://doi.org/10.1108/eb023001>
- Pritchard, D., 2018. Legal risk, legal evidence and the arithmetic of criminal justice. *Jurisprudence* 9. <https://doi.org/10.1080/20403313.2017.1352323>
- Rampini, G.H.S., Takia, H., Berssaneti, F.T., 2019. Critical success factors of risk management with the advent of ISO 31000 2018 - Descriptive and content analyzes, içinde: *Procedia Manufacturing.* <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.01.400>
- Soltanali, H., Khojastehpour, M., Torres Farinha, J., 2023. An improved risk and reliability framework-based maintenance planning for food processing systems. *Qual. Technol. Quant. Manag.* 20, 256–278. <https://doi.org/10.1080/16843703.2022.2093565>
- Ulu, M., Şahin, H., 2020. Hata türü ve etkileri analizi tekniği ile bir mühendislik fakültesinde risk değerlendirmesi. *Electron. Lett. Sci. Eng.* 16, 63–76.
- Usman, Ö., Kaygusuz, S.Y., 2019. KURUMSAL RİSK YÖNETİMİNDE UYGULANMASI GEREKEN ADIMLAR. *Muhasebe ve Denetime Bakış* 18, 109–128.
- Uysal, M.C., 2021. ISO 31000 ve COSO Kurumsal Risk Yönetimi Karşılaştırması: Çerçeveleri Anlamak. *Denetim* 11, 55–68.
- Wang, S., Alexander, P., 2018. The factors of consumer confidence recovery after scandals in food supply chain safety. *Asia Pacific J. Mark. Logist.* 30. <https://doi.org/10.1108/APJML-10-2017-0232>
- Wang, Y., Zhang, X., Sun, Q., Xie, M., Luo, W., Chen, Z., 2022. Comprehensive Risk Assessment of Food-related Products Based on Supervision and Sampling Inspection. *Sci. Technol. Food Ind.* 43, 18–26. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022010082>
- Wilkinson, J., 2012. The food processing industry, globalization and developing countries, içinde: *The Transformation of Agri-Food Systems: Globalization, Supply Chains and Smallholder Farmers.* <https://doi.org/10.4324/9781849773331>

Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Persülfat Aktivasyonu için Aktif Karbon Destekli Demir ve Kobalt Bazlı Katalizör Sentezi ve Eritromisin Degradasyonu için Uygulaması

Hatice ERDEM¹ , Mehmet ERDEM^{2*} 

Öz

Kalıcı organik kirleticilerin sucul ortamlardan ileri oksidasyon yöntemleriyle giderimi için etkili, ekonomik ve çevre dostu heterojen katalizörlerin geliştirilmesi son zamanlarda oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmada, aktif karbon (AC) destekli demir (CP-Fe) ve kobalt (CP-Co) bazlı katalizörler kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler FTIR, FESEM, EDX-haritalama, XRD, pH_{pzc} , Boehm titrasyonu ve BET yüzey alanı teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. AC destekli CP-Fe ve CP-Co katalizörlerin spesifik yüzey alanlarının sırasıyla 396.42 ve 441.76 m^2/g olduğu ve her iki katalizörün de mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Demir ve kobaltın AC yüzeyine homojen bir şekilde yayılmış olduğu, demirin manyetit (Fe_3O_4) ve kobaltın ise amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri, persülfat aktivasyonu ile eritromisin (ERY) degradasyonunda test edilmiştir. CP-Fe katalizör varlığında ERY 60 dk'da %96 oranında degrede olurken, CP-Co katalizör varlığında 30 dk içinde tamamen degrede olmuştur. Her iki katalizörün de adsorpsiyon ve degradasyonun birlikte sinerjik etkisiyle ERY'yi parçalamada ve gidermede yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Destek materyali, Katalizör sentezi, İleri oksidasyon, Bozunma, Kalıcı organik kirletici.

Synthesis of Activated Carbon-Supported Iron and Cobalt Based Catalysts by Chemical Precipitation Route for Persulfate Activation and Its Application for Erythromycin Degradation

Abstract

The development of efficient, economical and environmentally friendly heterogeneous catalysts for the removal of persistent organic pollutants from aquatic environments has recently become important. In this study, the activated carbon (AC) supported iron (CP-Fe) and cobalt (CP-Co) based catalysts were successfully prepared by the chemical precipitation method. The prepared catalysts were characterized using FTIR, FESEM, EDX-mapping, XRD, pH_{pzc} , Boehm titration and BET surface area. It was determined that the specific surface areas of CP-Fe and CP-Co catalysts were 396.42 and 441.76 m^2/g , respectively, and both catalysts had a mesoporous structure. SEM-EDX and XRD analysis showed that the iron and cobalt were uniformly dispersed on the AC support surface and iron in the structure was in the form of magnetite (Fe_3O_4) and the cobalt was in the amorphous form. The catalytic activities of the catalysts were evaluated for degradation of erythromycin (ERY) by persulfate activation. While 96% of ERY was decomposed for 60 min in the presence of CP-Fe catalyst, it was completely decomposed within 30 min in the presence of CP-Co catalyst. It was determined that both catalysts showed high catalytic activity for ERY removal with the synergistic effect of adsorption and degradation.

Keywords: Activated carbon, Supporting material, Catalyst synthesis, Advanced oxidation, Degradation, Persistent organic pollutant.

¹Muş Alparslan Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 49250, Muş, Türkiye, h.erdem@alparslan.edu.tr

²Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara, Türkiye, merdem@hacettepe.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7666-8301>

²<https://orcid.org/0000-0002-3544-7203>

1. Giriş

Antropojenik faaliyetlerin bir sonucu olarak; çoğunluğu farmasötik bileşikler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonlar, pestisitler, boyar maddeler, alev geciktiriciler gibi birçok endüstriyel kimyasaldan oluşan kirleticiler sucul sistemlerde önemli çevre kirliliğine neden olmaktadır (He ve ark., 2022; Li ve ark., 2022). Yüksek toksisite, düşük biyobozunurluk ve kararlı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle bu kirleticiler kalıcı veya refrakter organik kirleticiler olarak adlandırılmakta, bunların giderimi için dizayn edilmemiş olan mevcut atıksu arıtma tesislerinde arıtılmadığından çıkış sularıyla birlikte başta yüzey suları olmak üzere, yeraltı suları ve hatta içme sularına kadar karışabilmektedir (Kolpin ve ark., 2002; Snyder, 2008; Benotti ve ark., 2009; Huerta-Fontela ve ark., 2011; Loos ve ark., 2007). Bu nedenle, bu tür organik kirleticilerin giderilmesi için çevre dostu ve etkili arıtım tekniklerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Refrakter organik kirleticilerin giderilmesinde ileri oksidasyon prosesleri (İOP) en etkin metot olarak uygulanmaktadır. Yüksek etkinlikleri, çevre dostu olmaları, ekonomik açıdan uygunlukları ve mineralizasyon potansiyellerinin yüksekliğine rağmen İOP'lar üzerinde hala yaygın araştırmaların yapıldığı bir arıtma prosesidir (Hassani ve ark., 2020). Son yıllarda, sülfat radikali-bazlı İOP'ler (SR-İOP) klasik hidroksil radikali-bazlı İOP'lerden (HR-İOP) daha etkili ve gelecek vaat eden teknolojiler olarak kabul edilmiştir. SR-İOP'lerde organik kirleticileri CO₂, H₂O ve diğer ürünlere indirgemek için hidroksil radikali (\bullet OH), sülfat radikali (SO₄⁻), süperoksit anyonu (O₂⁻) ve singlet oksijen (¹O₂) dahil olmak üzere çok çeşitli oksidatif reaktif türler üretilir. HR-İOP'ler ile karşılaştırıldığında, SR-İOP'lerin daha geniş bir pH aralığında (2-8) uygulanabilmeleri, daha yüksek redoks potansiyeli (2.5-3.1 V), daha uzun yarı ömür (30-40 µs), daha yüksek seçicilik, mineralizasyonda yüksek verimlilik, nispeten çevreyle uyumlu kimyasalların kullanımı (kalıntı ürün olarak sadece sülfat) ve maliyet etkinliği gibi üstünlükleri vardır (Tian ve ark., 2023; Zhao ve ark., 2023). SO₄⁻ genellikle peroksimonosülfat (PMS) veya persülfatın (PS) aktivasyonu ile üretilir. PMS'ye göre PS daha yüksek stabilite, kolay taşıma ve nispeten düşük maliyet gibi avantajlı özelliklere sahiptir. PS nispeten yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmasına rağmen, organik kirleticiler ve PS arasındaki reaksiyon hızı yavaştır ve bu nedenle PS'nin aktivasyonu gereklidir (Fan ve ark., 2022). PS; geçiş metalleri, karbon, ultraviyole (UV) ışık, ultrason (US), ısı, baz ve elektrokimyasal işlemler gibi çeşitli yöntemlerle katalitik olarak aktive edilebilir (Kiani ve ark., 2020). Aktivatörler arasında geçiş metallerinin (demir (Fe), mangan (Mn), bakır (Cu), nikel (Ni) ve kobalt (Co) vb.) PS aktivasyonunda oldukça etkili olduğu ispatlanmıştır. Ancak degradasyon veriminin düşük olması, çözeltilde kalması ve ileri arıtım gerektirmesi, ikincil kirlilik ve ayırma sorunları gibi bazı dezavantajlar geçiş metallerinin homojen formda uygulanmasını kısıtlamıştır. Ayrıca, alkali pH ortamında metal hidroksitlerin çökmesi de homojen katalizör-bazlı PS aktivasyon sistemlerinde ciddi bir sorun olarak gösterilmiştir (Olfatmehr

ve ark., 2022). Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, heterojen katalitik sistemleri denemek ve özellikle reaksiyonları daha etkin ve kısa sürede gerçekleştirmek için yüzey alanı genişletilmiş destekli katalizörlerin geliştirmesine önem verilmiştir. Ayrıca, dar bir pH aralığı, tek ve bimetalik nano partiküllerin aglomerasyonu, kirleticilerin katalizör yüzeyine daha az adsorpsiyonu gibi dezavantajların ortadan kaldırılması için destekli katalizörlerin kullanımına olan ilgi son yıllarda oldukça artmıştır. Şimdiye kadar, kirleticileri yüzeylerinde yoğunlaştırarak radikallerin kirleticilerle kolayca reaksiyona girmesini ve böylece reaksiyon hızının artmasını sağlayabilecek zeolitler, grafen oksit, aktif karbon, karbon fiberler ve biyoçar gibi gözenekli katı desteklerin kullanımı araştırılmıştır (Gopinath ve ark., 2022). Farklı destek türleri arasında karbon-bazlı malzemeler; düşük maliyet, geniş spesifik yüzey alanı, bolluğu, asidik/alkali koşullara karşı dirençliliği, spesifik reaksiyonlar için uyarlanmış gözenek boyut dağılımı ve düşük çevresel etkiye neden olacak değerli metallerin kolay geri kazanımı gibi benzersiz özelliklerinden dolayı heterojen kataliz için destekleyici malzemeler olarak geniş çapta kabul görmüştür (Scaria ve ark., 2022; Serp ve ark., 2003; Yang ve ark., 2023). Aktif karbon (AC), yüksek yüzey gözenekliliğine ve geniş yüzey alanına ($\geq 800 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip amorf karbonlu bir malzemedir. AC nispeten yüksek kimyasal inertliğe de sahiptir. Bu nedenle heterojen katalitik reaksiyonlarda katalizör desteği olarak kullanım için kimyasal olarak kararlı bir malzemedir (Liew ve ark., 2018). Bu özellikleri nedeniyle AC'ler ayırma ve arıtma proseslerinde en yaygın kullanılan adsorbentlerdendir. Hammadde ve üretim yöntemlerine bağlı olarak nispeten pahalı olan AC'lerin üretim maliyetlerini düşürmek için de yaygın araştırmalar yapılmaktadır (Muttill ve ark., 2023; Somyanonthanakun ve ark., 2023). Özellikle karbon esaslı tarımsal atıklar ve biyokütleler gibi ucuz ve bol bulunan ham maddelerden AC üretilmesi ve katalizör sentezinde kullanılması ve bu sayede İOP'lerin de arıtım maliyetlerinin düşürülmesini sağlamak amacıyla da çalışmalar yapılmaktadır. Erdem ve Erdem tarafından yapılan bazı çalışmalarda; kimyasal aktivasyon-piroliz yöntemiyle tarımsal atıklardan doğrudan büyük yüzey alanına sahip AC-destekli Fe-bazlı (Erdem ve Erdem, 2021a, 2021b) ve AC-destekli Co-bazlı (Erdem ve Erdem, 2022a, 2022b, 2022c) katalizörler sentezlenmiş ve fenoprofen, tetrasiklin ve ciprofloksasinin sulardan SR-İOP ile giderilmesi için etkinlikleri incelenerek doğrulanmıştır. Aktivatör maddesinin impregnasyonu sonrasında kimyasal aktivasyon ve piroliz yöntemi ile doğrudan AC-destekli katalizör sentezinin yanı sıra, benzer hammaddelerden büyük yüzey alanına sahip ucuz AC eldesi ve sonrasında kimyasal aktivatörün impregnasyonu ile da katalizör sentezlenebilmektedir. İşte bu çalışmada; önce destek malzemesi olarak kullanılacak olan tarımsal atıklardan elde edilmiş AC üzerine doğrudan kimyasal çöktürme yöntemiyle AC destekli metal-bazlı katalizörler (CP-Fe ve CP-Co) hazırlanmış ve XRD, SEM, EDX, BET, pH_{pzc} , FTIR ve Boehm titrasyonları karakterize edilmiştir. Daha sonra, CP-Fe ve CP-Co katalizörler varlığında PS aktivasyonu ile yaygın kullanım alanına sahip olan eritromisin (ERY,

antibiyotik) (Barbosa ve ark., 2016) bozunabilirliği incelenmiş ve her iki katalizörün katalitik etkinliği karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada; katalizör sentezi için gerekli Fe(II) ve Co(II) çözeltilerinin hazırlanmasında $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 1.03965) ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, 439355); çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında hidroklorik asit (HCl, Merck, 10.0317) ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck, 10.6462); Boehm titrasyonlarında HCl, NaOH, fenolftalein, sodyum bikarbonat (NaHCO_3 , Carlo Erba, 478537), sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Merck, 10.6392); ileri oksidasyon çalışmalarında hedef kirletici olarak eritromisin (ERY, ABCR GmbH, AB251852), sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Carlo Erba, 482367) ve numuneler alındığı anda reaksiyonun durdurulması için sodyum nitrit (NaNO_2 , Merck, 1.06544.1000) kimyasalları kullanılmıştır. Ayrıca, ERY analizleri için mobil fazların hazırlanmasında amonyum dihidrojen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Merck, 1.01126.0500), asetonitril (CH_3CN , Merck, 1.0030.2500), ortofosforik asit (H_3PO_4 , Carlo Erba, 304062) ve dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4 , Sigma-Aldrich, Supelco, 59678) kimyasalları kullanılmıştır. Tüm çözeltiler analitik saflıktaki kimyasallar kullanılarak ultra saf su ile hazırlanmıştır.

2.2. Katalizörlerin Sentezi

AC destekli CP-Fe ve CP-Co katalizörler, birer tarımsal artık olan badem kabuğu, kayısı ve seftali çekirdeği karışımlarından ZnCl_2 aktivasyonu ile elde edilmiş olan, yaklaşık $1982 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ve $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ toplam gözenek hacmine sahip AC (Akçakal ve ark., 2019) numunelerinin yüzeyine Fe(II) veya Co(II)'nin kimyasal olarak çökeltilmesiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, önce 50 g AC numunesi alınmış ve 500 ml saf suda süspansiyon edilmiştir. 1000 ml saf suda 20 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veya 5 g CoCl_2 çözülerek hazırlanan Fe(II) ve Co(II) çözeltileri, ayrı ayrı AC süspansiyonuna karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmiş ve iyi bir temas için oda sıcaklığında 30 dk karıştırılmıştır. Metallerin çökmesi için her bir karışıma 10 M NaOH çözeltisinden son pH 10-11 aralığına gelinceye kadar damla damla ilave edilmiştir. pH bu aralıkta sabitlendikten sonra karışım, 60 dk daha karıştırılmış ve daha sonra oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. 24 saatlik sürenin sonunda karışım süzülmüş, önce nötr pH'a kadar saf su ile, ardından etanol ile yıkanmış, süzülmüş ve 105°C 'de 24 saat kurutulmuştur.

2.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörlerin yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu Micromeritics ASAP 2020 analiz cihazı kullanılarak 77 K'de azot adsorpsiyon analizi ile incelenmiştir. Spesifik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduna göre belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (VT), 0.99 nispi basınçta (P/P^0) adsorbe edilen N_2 miktarından elde edilmiştir. Gözenek boyutu, $4VT/BET$ -yüzey alanı ilişkisinden hesaplanmıştır. Katalizörlerin yüzey morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Sigma 300 VP, FESEM) ile, demir ve kobalt içeriği ve dağılımı EDX analizi ile yapılmıştır. Katalizörlerin mineralojik ve kristal yapıları X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Ultima IV) ile belirlenmiştir. Desenler 30 mA'lık bir emisyon akımı ile 40 kV'lık bir hızlanma voltajında $3-90^\circ$ (2θ) bölgesinde kaydedilmiştir. Yüzey fonksiyonel grupları, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi (Bruker Tensor II) analizi ve Boehm titrasyonu ile (Boehm, 2002) kalitatif ve kantitatif olarak analiz edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) değeri Carrott ve ark. tarafından açıklanan metodoloji kullanılarak belirlenmiştir (Carrott ve ark., 2001).

2.4. Katalitik Deneyler

Hazırlanan katalizörlerin PS aktivasyonundaki etkinliğini incelemek için yaygın kullanılan bir antibiyotik türü olan ERY ile degradasyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler; ışığa karşı izole edilmiş, sıcaklık kontrollü ve çalkalamalı bir su banyosuna daldırılan 250 mL'lik erlenler içerisinde kesikli olarak yürütülmüştür. Bu amaçla, 50 μ M konsantrasyonunda doğal pH değerindeki (7.75) ERY çözeltilerini içeren kesikli reaktörlere PS ve katalizör ilave edilmiş ve reaktörler çalkalamalı su banyosunda (GFL 1083) 150 dev/dk sabit çalkalama hızında farklı temas sürelerinde oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Belirli zaman aralıkları sonunda reaktörlerden 5 ml örnek alınmış ve her numuneye hızlıca kalıntı PS'yi nötralize ederek oksidasyon reaksiyonunu durdurmak için 1:1 oranında $NaNO_2$ ilave edilmiştir. Alınan her örnek, 0.45 μ m PTFE şırınga filtre ile süzölmüş ve filtratlar ERY konsantrasyonlarını belirlemek için bekletilmeden analiz edilmiştir. Katalizörlerin adsorpsiyon etkinliklerini ve ERY'nin kararlılığını belirlemek için de yalnız katalizör ve yalnız PS varlığında ERY ile bazı kontrol deneyleri de yapılmıştır.

2.5. Analitik Metotlar

ERY analizi için alınan örnekler Inert Sustain C18 kolonu (5 μ m, 250 x 4.6 mm) kullanılarak Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinde (HPLC, Shimadzu) analiz edilmiştir. ERY analizi için mobil faz olarak K_2HPO_4 /asetonitril kullanılmış ve numuneler 215 nm detektör dalga boyunda, 1.5

mL/dk akış hızında ve 100 µL enjeksiyon hacminde 40°C kolon sıcaklığında analiz edilmiştir. Uygulanan metoda göre ERY için alıkonma süresi 6.30 dk olarak belirlenmiştir. Çözeltilerdeki toplam organik karbon (TOC) konsantrasyonları TOC-VCPN Analyzer (Shimadzu) ile ölçülmüştür. Katalizörlerden çözünerek çözeltiliye geçen demir ve kobalt konsantrasyonları ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 800) ile belirlenmiştir. Çözeltilerin pH'sı Orion 4star marka pH metre ile ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.1.1. Morfolojik ve Yapısal Özellikler

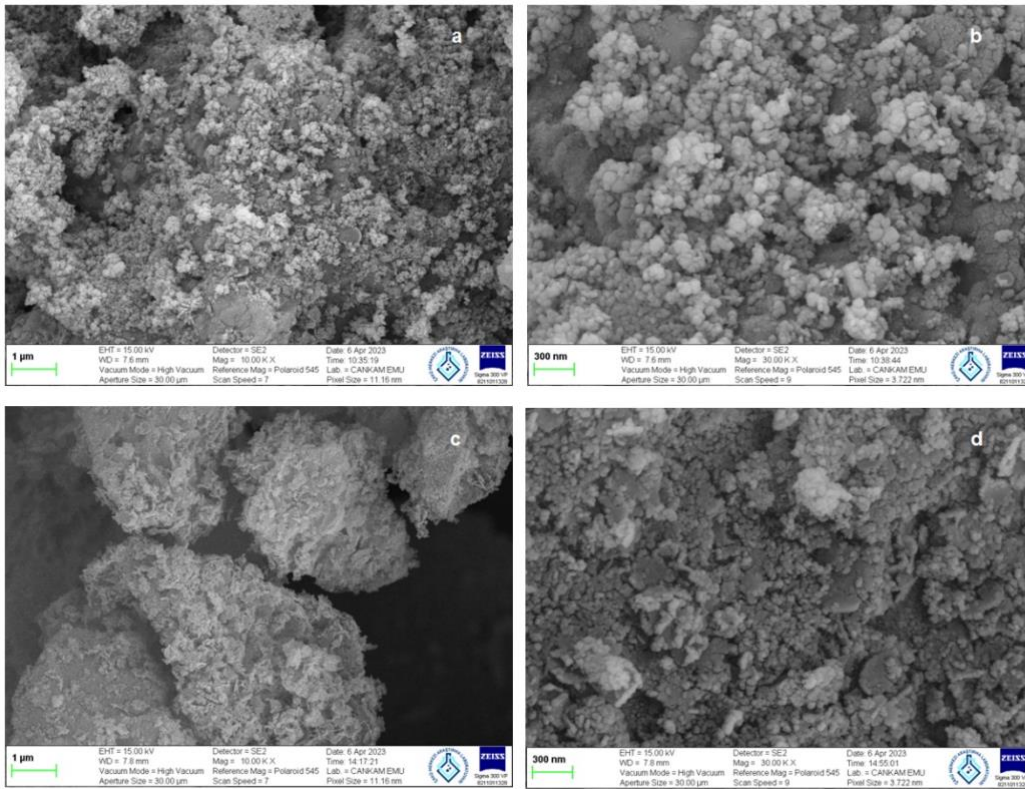
Tablo 1 sentezlenen AC-destekli CP-Fe ve CP-Co katalizörlerinin BET spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu değerlerini göstermektedir. Her iki katalizörün geniş yüzey alanına sahip olduğu fakat CP-Co katalizörün yüzey alanı değerinin CP-Fe'ninkine göre nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. İlaveten, CP-Fe ve CP-Co katalizörlerin yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin destek olarak kullanılan AC'nin yüzey alanından ve gözenek hacminden daha düşük olması da AC yüzey gözeneklerine demir ve kobaltın başarıyla yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. CP-Fe ve CP-Co katalizörlerin gözenek boyutunun sırasıyla 2.4205 ve 2.1124 nm olduğu ve her iki katalizörün gözenek yapısının da AC desteğin mikro gözenekli (< 2 nm) yapısından mezo gözenekli (2-50 nm) yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir (Everett, 1972). Mikro gözeneklerin mezo gözeneklere doğru genişlemesi, katalizörlerin hazırlanması sırasında gözenek duvarlarının çökmesine veya karbonlu yapıda oluşan yeni yüzey gruplarının neden olduğu tıkanıklığa bağlanabilir (Giraldo ve ark., 2020; Li ve ark., 2014).

Heterojen katalitik sistemlerde reaksiyonun gerçekleştiği etkin temas yüzeyi oldukça önemlidir. Temas yüzeyi ne kadar büyük olursa reaktanların çarpışma ihtimali arttığından reaksiyon daha kısa sürelerde ve daha etkin bir şekilde cereyan edecektir. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerde yüzey alanı, gözeneklerin boyutu ve hacmi ayrı bir öneme sahiptir (Al-Hazmi ve ark., 2022). Sentezlenen katalizörlerin bu özellikleri, Fe⁰: 2.1518 m²/g ve Fe⁰@Fe₃O₄: 3.2174 m²/g (Li ve ark., 2016), nZVI: 40–60 m²/g ve nano-Fe₃O₄: 50–70 m²/g (Li ve ark., 2015), Co₃O₄: 4.9 m²/g ve nano-Co₃O₄: 18.1 m²/g (Zhang ve ark., 2016), Co₃O₄ nano küpler: 55.95 m²/g (Yang ve ark., 2020), CoOOH: 50.33 m²/g (Lyu ve ark., 2019) gibi destek materyali içermeyen demir ve kobalt katalizörler ve bunların oksitleri ile kıyaslandığında elde edilen AC-destekli her iki katalizörün de yüzey alanı, gözenek yapısı ve gözenek hacmi bakımından uygun katalizörler olacağı söylenebilir.

Tablo 1. AC-destekli CP-Fe katalizör ve AC-destekli CP-Co katalizörün yapısal özellikleri

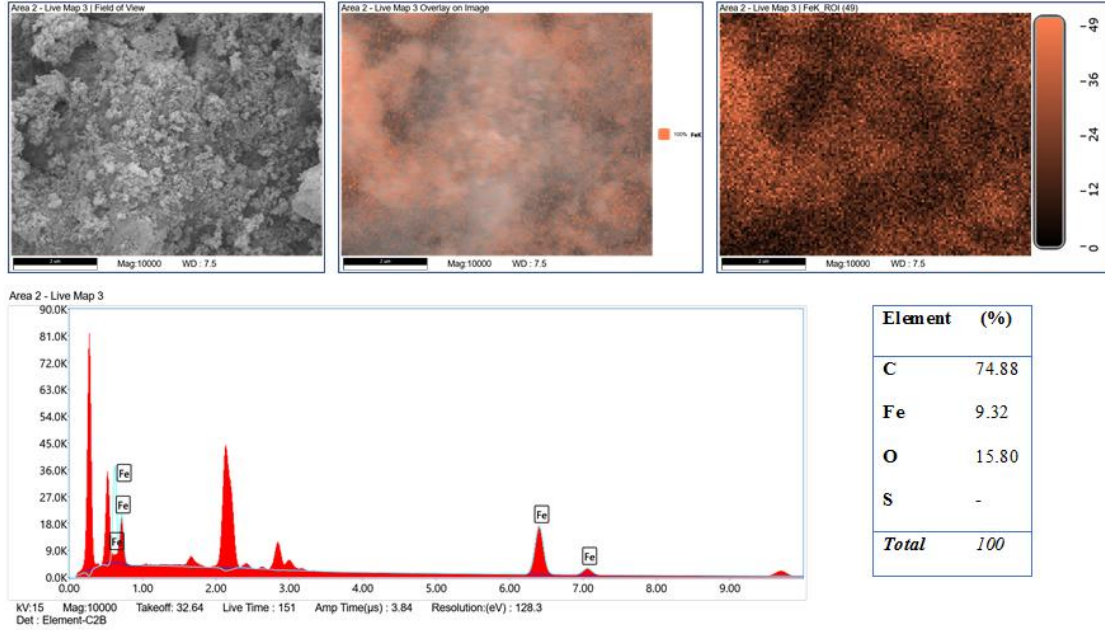
	BET-yüzey alanı, m ² /g	Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g	Gözenek boyutu, nm
AC	1982.24	1.0918	1.8332
AC-destekli CP-Fe	396.42	0.2540	2.4205
AC-destekli CP-Co	441.76	0.2703	2.1124

AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörlerin yüzey morfolojisi SEM görüntüleri ile incelenmiştir. SEM görüntüleri her iki katalizörün de gözenekli bir yüzeye sahip olduğunu ve yüzeylerinde küre şeklinde katalizör partiküllerinin oldukça uniform bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 1).

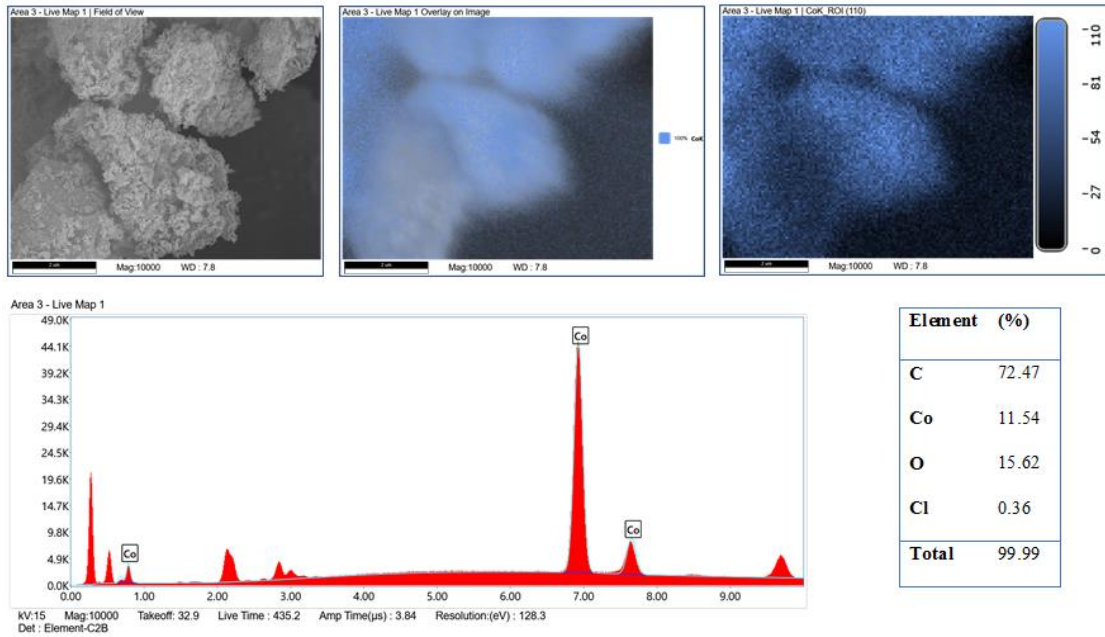
**Şekil 1.** AC-destekli CP-Fe (a-b) ve AC-destekli CP-Co (c-d) katalizörlerin SEM görüntüleri.

Destek malzemesi üzerine kaplanmış bir katalizörde asıl katalitik etkiyi gösterecek katalizör malzemesinin yüzeyde homojen bir şekilde dağılması arzu edilir. Bu durumun sentezlenen katalizörlerde ne denli sağlandığını tespit etmek amacıyla her iki katalizör EDX ile taranmış ve katalizörlerin yüzeydeki konumu/durumu SEM-EDX haritalama tekniği ile incelenmiştir. Şekil 2 ve Şekil 3 sırasıyla AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörlerindeki demir (turuncu) ve kobaltın (mavi) yüzeysel dağılımını göstermektedir. Renklerdeki homojen dağılım her iki metalin de katalizör yüzeyinde homojen dağıldığını doğrulamaktadır. EDX analiz sonuçları, katalizörlerin ana bileşenlerinin AC-destekli CP-Fe için karbon (C), oksijen (O) ve Fe ve AC-destekli CP-Co için C, O ve Co olduğunu göstermiştir. AC-destekli CP-Fe katalizörün %74.88 C, %15.80 O and %9.32 Fe

içerdiği, AC-destekli CP-Co katalizörünün ise %72.47 C, %15.62 O ve %11.54 Co içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 2-3). C ve O, AC yapısındaki ana elementlerdir. Fe ve Co ise Fe(II) ve Co(II)'nin AC desteğe kimyasal olarak çöktürülen katalizör malzemesinden gelmektedir. AC desteğin karbon içeriğine (%96.21) göre her iki katalizörün karbon içeriğinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, yapıya katalizör etken maddesi olan demir ve kobaltın girmesi ve oksijen komplekslerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. AC-destekli CP-Fe katalizörün SEM-EDX analizi, EDX spektrumu ve elementel bileşimi.

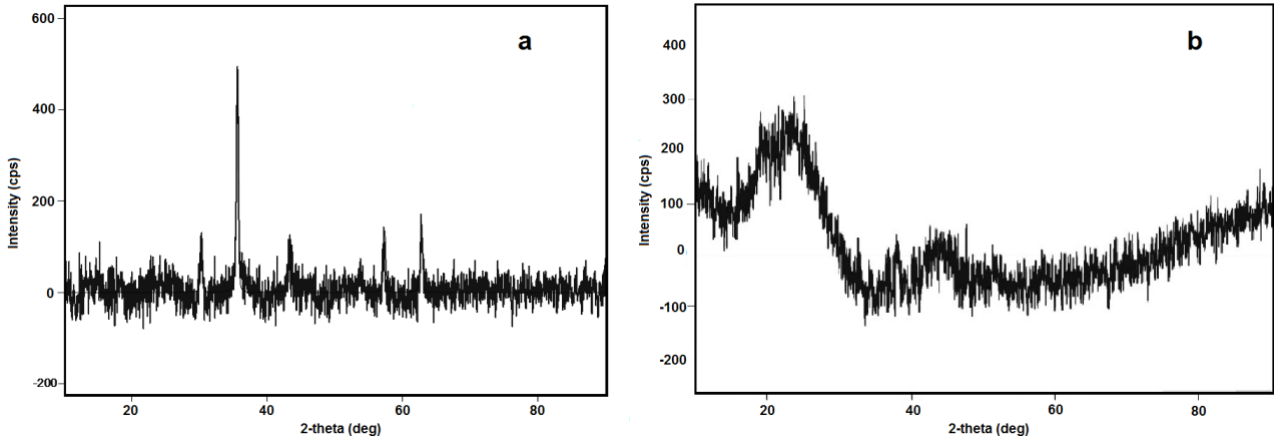


Şekil 3. AC-destekli CP-Co katalizörün SEM-EDX analizi, EDX spektrumu ve elementel bileşimi.

3.1.2. Mineralojik Özellikler

Katalizörlerde asıl katalitik etkiyi gösterecek olan demir ve kobaltın katalizör yapısında hangi kristal yapıda olduğunu belirlemek için örnekler XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 4a ve 4b sırasıyla AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörün XRD desenlerini göstermektedir. AC-destekli CP-Fe katalizörünün XRD deseninde 30.09° , 35.42° , 43.05° , 53.39° , 56.94° karakteristik manyetite (Fe_3O_4) ait difraksiyon piklerinin olduğu görülmektedir. Bunlar sırasıyla (220), (311), (400), (422) ve (511) düzlemlerine karşılık gelen manyetite (Fe_3O_4) ait düzlemlerdir (Swanson, 1967). XRD deseninde gözlenen farklı 2θ açısında manyetite ait olan beş belirgin difraksiyon piki, katalizörde tek kristal yapının olduğunu ve bunun da katalitik bileşenin Fe_3O_4 kimyasal yapısına sahip manyetit olduğunu göstermektedir.

AC-destekli CP-Co katalizörünün XRD deseni ise yapının amorf halde olduğunu göstermektedir (Şekil 4b). Katalizör sentezinde katalitik metal, AC destek yüzeyi üzerine hidroksiti halinde kimyasal olarak çöktürülerek kaplanmıştır. Amorf hidroksit yapısının bozunması yani hidrate suyun uzaklaştırılarak oksitlere dönüştürülmesi için herhangi bir yüksek ısıl işlem uygulanmadığından ve yeterli uzun bir yaşlandırma süreci geçirilmediğinden kobalt yapıda amorf hidroksiti olarak kalmış ve bu nedenle yapıda kristal bir form oluşmamıştır. Her iki katalizörde de başka kristal yapıların olmadığı gözlenmiştir.

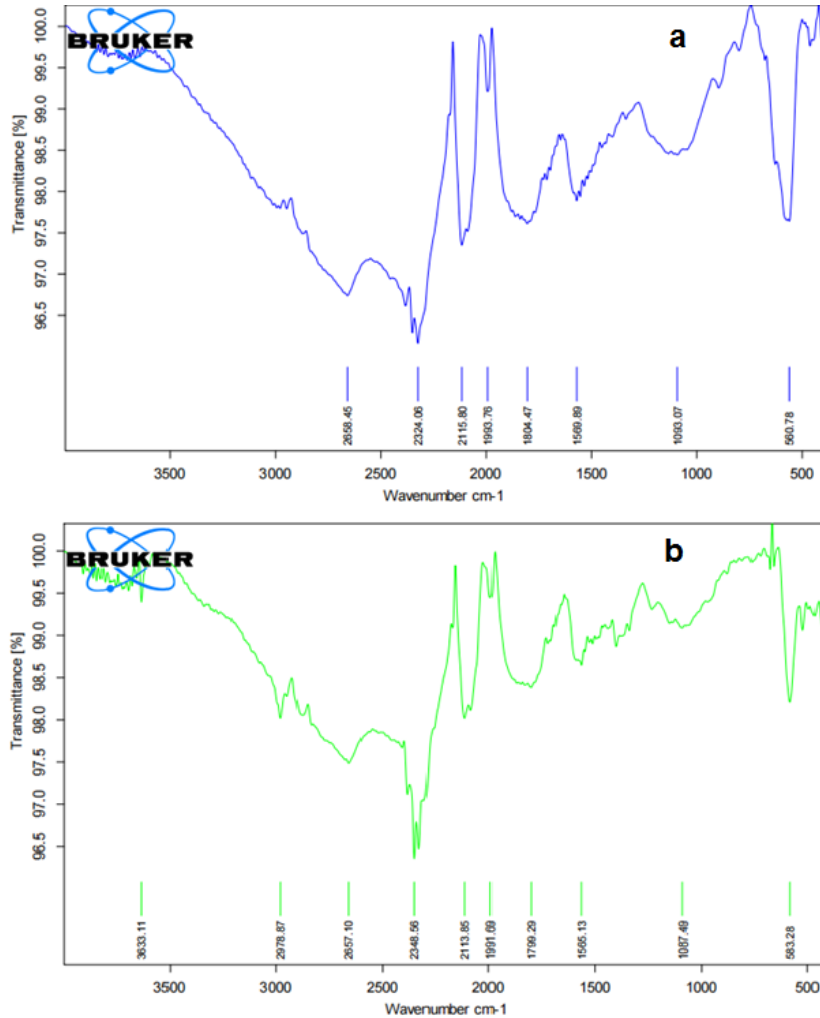


Şekil 4. AC-destekli CP-Fe (a) ve AC-destekli CP-Co (b) katalizörlerin XRD desenleri.

3.1.3. Yüzey Fonksiyonel Gruplar

Sentezlenen her iki katalizör yüzeyinde hangi fonksiyonel gruplarının bulunduğu FTIR analizi ile, türlerin miktarı ise Boehm titrasyonu ile belirlenmiştir. Şekil 5'te verilen FTIR grafikleri her iki katalizörün farklı fonksiyonel gruplar içerdiğini göstermektedir. Her iki katalizörde 1093.07 ve 1087.49 cm^{-1} pikleri alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C–O gerilme titreşimlerine, 1569.89 ve

1565.13 cm^{-1} pikleri sp^2 grafit karbonun kendine özgü bir özelliği olan aromatik halkaların C=C gerilme titreşimine, 2115.80 ve 2113.85 cm^{-1} pikleri alkin gruplarındaki C≡C titreşimlerine ve 2324.06 ve 2348.56 cm^{-1} pikleri -COOH yapısının titreşimine karşılık gelmektedir. AC-destekli CP-Fe katalizöründen farklı olarak, Şekil 5b'deki FTIR spektrumundaki 2978.87 ve 3633.11 cm^{-1} absorpsiyon bantları, AC-destekli CP-Co katalizörün yüzeyindeki sırasıyla metil gruplarının çeşitli C-H titreşimleriyle ve alkol, fenol, karboksilik asit gibi O-H gruplarının gerilme titreşimleriyle ilgilidir (Altıntığ ve ark., 2017; Lua & Yang, 2005; Mensah ve ark., 2022; Mohan ve ark., 2011; Shokry ve ark., 2019). Şekil 5a'daki 560.78 cm^{-1} ve Şekil 5b'deki 583.28 cm^{-1} karakteristik pikleri ise sırasıyla Fe-O ve Co-O bağının gerilme titreşimlerine atfedilir ve bu da aktif karbon desteğe demir ve kobaltın başarılı bir şekilde bağlanmış olduğunu göstermektedir (Lei ve ark., 2009; Sharma ve ark., 2021).



Şekil 5. AC-destekli CP-Fe (a) ve AC-destekli CP-Co (b) katalizörlerin FTIR spektrumları.

Boehm metodu, farklı asidik gruplarının farklı güçteki bazlarla nötrale edilebileceğini varsayarak karbonlu malzemelerin yüzeyindeki oksijenli gruplarla ilgili niteliksel ve niceliksel önemli bilgi sağlar. Bu metoda göre, NaOH tüm asit gruplarını (karboksilik, laktonik ve fenolik),

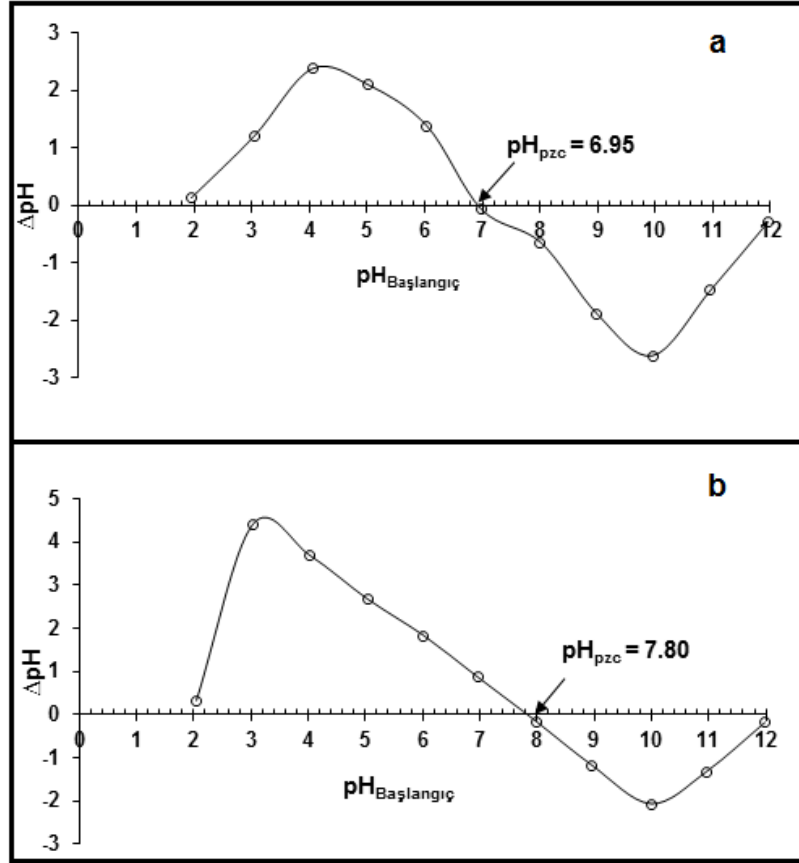
Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları, NaHCO_3 ise sadece karboksilik grupları nötralize eder. HCl ise tüm bazik grupları nötralize eder (Martins ve ark., 2015). Sentezlenen her iki katalizörün yüzey fonksiyonel grupları Boehm metodu ile belirlenmiş ve katalizörlerin yüzeyindeki toplam asidik (karboksil, laktonik ve fenolik) ve toplam bazik grupların miktarları Tablo 2’de verilmiştir. Elde edilen veriler AC-destekli CP-Fe katalizörün yüzeyinde 0.3767 meşg/g asidik ve 0.2633 meşg/g bazik grupların ve AC-destekli CP-Co katalizörün yüzeyinde ise 0.3767 meşg/g asidik ve 0.4300 meşg/g bazik grupların mevcut olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, AC-destekli CP-Fe katalizör yüzeyinde asidik fonksiyonel grupların miktarı daha fazla olmasına karşılık, AC-destekli CP-Co yüzeyindeki bazik fonksiyonel grupların fazla olduğunu göstermektedir. Bu farkın amorf yapılı AC-destekli CP-Co katalizör yüzeyinde baskın hidroksit yapısından ileri geldiği söylenebilir.

Tablo 2. Katalizörlerin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları.

Katalizör	Asidik Gruplar, meşg/g				Toplam Bazik Gruplar, meşg/g
	Fenolik	Laktonik	Karboksilik	Toplam Asidik	
AC-destekli CP-Fe	0.1367	0.1867	0.0533	0.3767	0.2633
AC-destekli CP-Co	0.1600	0.1700	0.0467	0.3767	0.4300

3.1.4. pH_{pzc} Değerleri

Katalitik sistemlerde moleküler yönelim açısından katalizör yüzey yükü ve molekülün polaritesi önemli bir etkiye sahiptir. Bu etkinin varlığını belirlemek için katalizör yüzeyindeki net yükün sıfır olduğu noktadaki pH değeri olan pH_{pzc} değerleri hesaplanmıştır. Her iki katalizör için elde edilen pH_{pzc} grafikleri Şekil 6’da verilmiştir. Çözelti pH’sı $< \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğunda katalizör yüzeyi pozitif, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ ’de negatif yüklü ve $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pzc}}$ ’de ise nötral durumdadır. AC-destekli CP-Fe ve AC-destekli CP-Co katalizörlerinin pH_{pzc} değerlerinin sırasıyla 6.95 ve 7.80 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6). Bu sonuçlar, Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarıyla da uyumludur. Elde edilen pH_{pzc} değerleri ile baskın olan yüzey fonksiyonel grupları karşılaştırıldığında, her iki katalizörün pH_{pzc} değerinin yüzeydeki asidik ve bazik gruplarla ilişkili olarak değerler aldığı görülmektedir.



Şekil 6. AC-destekli CP-Fe (a) ve AC-destekli CP-Co (b) katalizörlerin pH_{pzc} değerleri.

3.2. Sentezlenen Katalizörlerin PS Aktivasyonundaki Etkinliği

Sentezlenen katalizörlerin PS bazlı İOP'taki etkinliği antibiyotik grubu bir kimyasal olan ERY seçilerek incelenmiştir. Katalitik etkinin net belirlenmesi için ERY+katalizör+PS'den oluşan üçlü sisteme ilaveten, molekülün deneysel şartlardaki stabilitesi, molekülün sadece katalizör varlığındaki stabilite ve adsorpsiyon eğilimi ve molekülün katalizör içermeyen ortamlarda PS ile etkileşimi de dikkate alınmış ve bunların her biri için ayrı ikili sistemler kurularak deneyler yürütülmüştür.

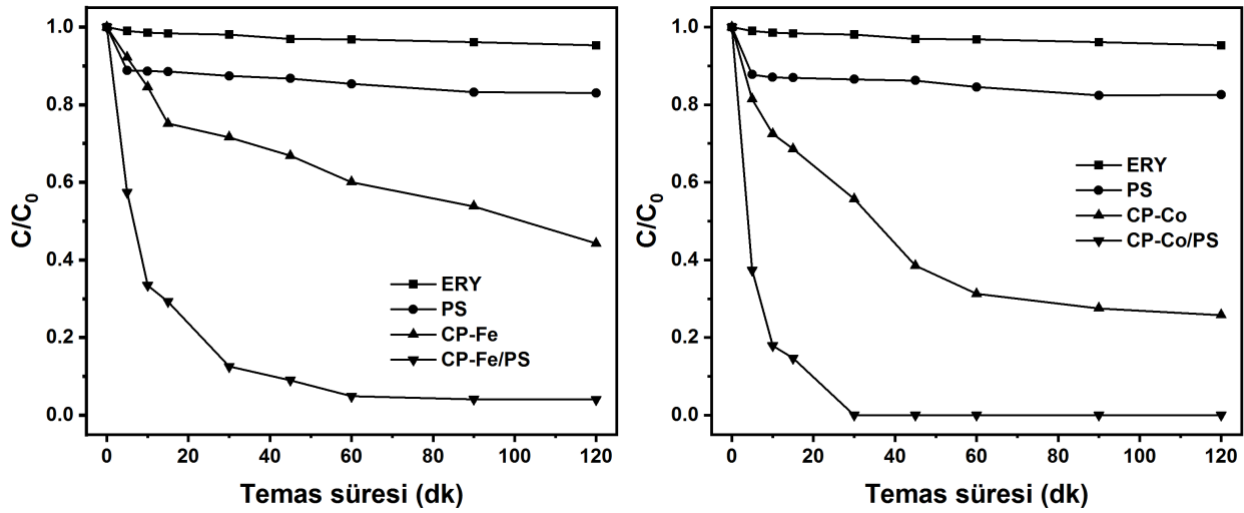
İncelenen heterojen katalizli sistemde her iki katalizörü kolay kıyaslayabilmek için çözelti pH'sı (doğal pH:7.75), ERY konsantrasyonu (50 μM) ve sıcaklık (25°C) sabit tutulmak üzere katalizörlerin metal içerikleri dikkate alınmıştır. Bu amaçla; deneyler 0.75 g/L AC-destekli CP-Fe ve 1 g/L AC-destekli CP-Co varlığında temas süresine bağlı olarak incelenmiştir.

Şekil 7 bu şartlarda işletilen reaktörlerden elde edilen verilerin katalizör türüne bağlı olarak değişimlerini göstermektedir. Molekülün deneysel şartlarda stabilitesinin incelendiği tekli sistemlerde ERY'nin incelenen periyotta neredeyse değişmediği görülmektedir (Şekil 7). C/C_0 değerlerinin hemen hemen 1'e yakın olması molekülün deneysel şartlarda hemen hemen stabil kaldığının bir kanıtıdır. ERY+PS varlığında ise ERY'nin %17 oranında parçalandığı tespit edilmiştir. Sadece PS içeren ikili sistemlerde PS'nin katalizörsüz ortamda SO_4^{2-} radikalleri üretme hızının

oldukça düşük olması nedeniyle ERY konsantrasyonlarında çok anlamlı değişimlerin olmadığı gözlenmiştir. Katalizörün olmadığı ortamda bu kısmi degradasyonun PS'nin yalnız başına zayıf aktivitesinden ileri geldiği söylenebilir (Hadi ve ark., 2022; Lin ve ark., 2014).

ERY+katalizör varlığında kurulan reaktörlerde katalizörlerin adsorpsiyon etkinliği test edilmiştir. Her iki katalizör varlığında ERY konsantrasyonlarında önemli bir azalmanın var olduğu görülmektedir (Şekil 7). AC-destekli CP-Fe katalizörün ERY'yi %55.75, AC-destekli CP-Co'nun ise %74.22 oranında giderdiği tespit edilmiştir. AC-destekli CP-Fe katalizöre göre daha büyük yüzey alanına sahip olan kobalt esaslı katalizör daha yüksek bir moleküler giderim sağlamıştır. Katalitik tepkimelerin katalizör yüzeyinde cereyan etmesi gerçeği ile avantajlı bir durum olan yüksek adsorpsiyon etkinliğinin katalizöre büyük yüzey alanı sağlayan AC'den kaynaklandığı söylenebilir.

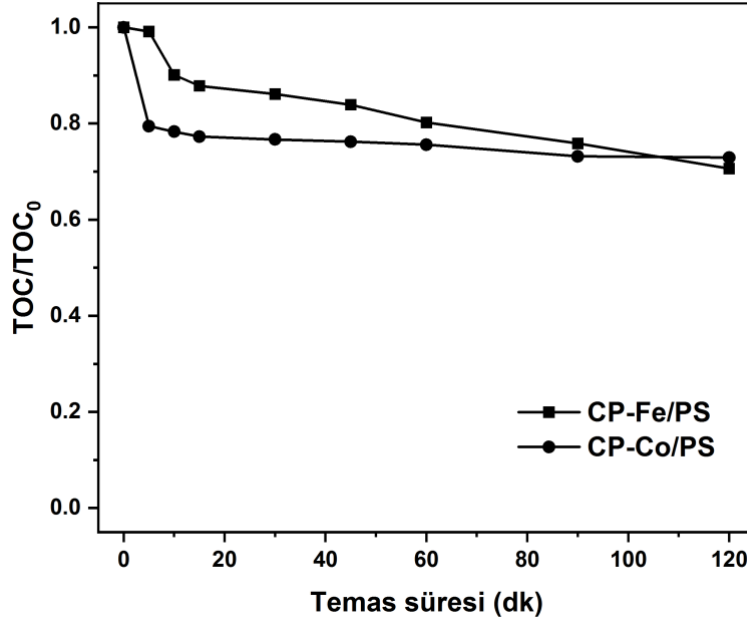
PS aktivasyonu ve buna bağlı organik moleküllerin degradasyonunda katalizörlerin ne denli etkin olduğunu gösteren ERY+katalizör+PS üçlü sisteminde ise ERY giderim veriminin AC-destekli CP-Fe katalizör varlığında %96 oranında gerçekleştiği, AC-destekli CP-Co katalizör varlığında ise 30 dk içinde tamamen giderildiği tespit edilmiştir. Kobalt bazlı katalizördeki yüksek giderimde katalizörün yüksek adsorpsiyon kapasitesinin de sinerjik etkisinin olduğu ifade edilebilir. ERY+PS ikili sistemlerle karşılaştırıldığında; moleküler giderimde katalizörün hayli etkin olduğu, daha kısa sürede gerçekleşen giderimde katalizörlerin PS'yi etkin bir şekilde aktive ettiği ve oluşan $SO_4^{\cdot-}$ radikalleri sayesinde reaksiyonu hızlandırdığı ve molekülleri degrade ettiği söylenebilir.



Şekil 7. AC-destekli CP-Fe katalizör ve AC-destekli CP-Co katalizör ile ERY giderimi.

Moleküler giderimin bir degradasyonla gerçekleştiğinin en önemli ispatı çözelti ortamında TOC değişimlerinin incelenmesiyle mümkündür. Bu nedenle çözeltilerde incelenen şartlarda TOC değişimleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. 120 dk temas süresi sonunda ERY için AC-destekli CP-Fe+PS sisteminde sırasıyla %29.41 ve AC-destekli CP-Co+PS sisteminde

ise %27.08 gibi düşük oranlarda TOC gideriminin olduğu tespit edilmiştir. Her iki sistemde moleküler giderim yüksek olmasına rağmen düşük TOC giderimleri, molekülün yapısal olarak bozunduğunu, TOC gideriminden ileri gelen farkın muhtemelen mineralize olduğunu ve degradasyon sırasında farklı oksidasyon ara ürünlerinin oluştuğunu ifade eder. Katalizörlerin PS varlığında hızlı bir kinetikle giderim sağlaması bunların PS için etkin aktivatörler olduğunu göstermektedir. Tam bir TOC giderimi için PS derişimi ve katalizör dozajlarının optimize edilmesi gerekir (Guo ve ark., 2018).



Şekil 8. Sentezlenen katalizörlerin TOC giderim kabiliyeti: (a) AC-destekli CP-Fe ve (b) AC-destekli CP-Co.

Katalizör metalinin liç olan miktarının belirlenmesi; katalizörlerin stabilitesi, ekosistemlere olası etkilerinin değerlendirilmesi ve heterojen oksidatif mekanizmanın doğrulanması için oldukça önemlidir (Liu ve ark., 2023). Sıvı ortamdaki heterojen katalizörlerden metal liçi ile ilgili üç farklı senaryo olduğu belirtilmiştir: a) sistemde metal liçi yoksa gözlemlenen kataliz heterojendir, b) metal liçi var fakat aktif katalizör değilse gözlemlenen kataliz ağırlıklı olarak heterojendir ve c) metal liçi varsa katalizör oldukça aktif homojen bir katalizördür ve gözlemlenen kataliz homojen yapıdadır (Arends & Sheldon, 2001). CP-Fe ile PS aktivasyonu deneyleri sonrasında katalizörden çözünmüş demir konsantrasyonunun tayin limitlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlardaki değer USEPA ve WHO tarafından demir için belirlenen su kalite standart limit değerlerini (0.3 mg/L) aşmamaktadır (Haldar ve ark., 2020). Bu durum CP-Fe/PS sisteminin heterojen kataliz sistemi olduğunu, hazırlanan katalizörün aktif element demiri katı fazda muhafaza ettiğini ve yapısal stabilitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Benzer şekilde CP-Co katalizörden çözünerek çözeltiliye geçen kobalt konsantrasyonu da incelenmiş ve ortama 47.72 mg/L konsantrasyonunda kobaltın geçtiği tespit edilmiştir. CP-Co

katalizörün %11.24 olan kobalt içeriği dikkate alındığında, 1 g/L katalizörün 0.1124 g yani 112.4 mg kobalt içerdiği hesaplanabilir. Çözünen miktarla oranlandığında 120 dk'lık reaksiyon süresi sonunda kobaltın %42.45'nin çözeltiliye geçtiği bulunur. Heterojen katalitik bir istem için istenmeyen bu durum degredasyonda hem homojen hem de heterojen katalizin etkin olduğu anlamına gelmektedir. Her iki katalizörden çözünen miktarlar dikkate alındığında, AC destekli CP-Fe katalizörün daha çevre dostu bir katalizör olduğu söylenebilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Aktif karbon destekli metal-bazlı heterojen katalizörler olan AC destekli CP-Fe ve CP-Co başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları; her bir katalizörün oldukça geniş yüzey alanına (CP-Fe 396.42 m²/g ve CP-Co 441.76 m²/g) ve iyi gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve katalitik etki gösteren demir ve kobaltın AC destek yüzeyi üzerine homojen bir şekilde yüklenmiş olduğunu göstermiştir. CP-Fe/PS ve CP-Co/PS sistemlerinin hedef kirletici ERY'yi oldukça hızlı ve etkili şekilde giderebildiği belirlenmiştir. ERY'nin CP-Fe katalizörü varlığında 60 dk temas süresi sonunda %96'sının, CP-Co katalizör varlığında ise 30 dk'da %100'ünün degrede olduğu tespit edilmiştir. Etkin giderimde katalizörün yüksek adsorpsiyon kapasitesinin de sinerjik bir etki gösterdiği, giderimde heterojen katalizin etkin olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon süresince çözeltiliye geçen demir ve kobalt miktarları göz önüne alındığında AC destekli CP-Fe katalizörün ekolojik açıdan daha çevre dostu olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, ucuz materyallerden elde edilecek aktif karbonlarla kimyasal çöktürme yöntemiyle AC-destekli metal-bazlı heterojen katalizörlerin kolaylıkla sentezlenebileceği ve heterojen katalizli sistemlerde PS aktivasyonu ile organik kirleticileri parçalamada kullanılabileceği söylenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma 117Y300 numaralı proje ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Akçakal, Ö., Şahin, M., & Erdem, M. (2019). Synthesis and characterization of high-quality activated carbons from hard-shelled agricultural wastes mixture by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Communications*, 206(7), 888-897. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1534231>
- Al-Hazmi, G. A. A., El-Zahhar, A. A., El-Desouky, M. G., El-Bindary, M. A., & El-Bindary, A. A. (2022). Adsorption of industrial dye onto a zirconium metal-organic framework: synthesis, characterization, kinetics, thermodynamics, and DFT calculations. *Journal of Coordination Chemistry*, 75(9-10), 1203-1229. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2114349>
- Altıntig, E., Altundag, H., Tuzen, M., & Sari, A. (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 151-163. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.035>
- Arends, I. W. C. E., & Sheldon, R. A. (2001). Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Applied Catalysis A: General*, 212(1), 175-187. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00855-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00855-3)
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257-279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- Carrott, P. J. M., Nabais, J. M. V., Carrott, M. M. L. R., & Menéndez, J. A. (2001). Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47(2), 243-252. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00384-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00384-5)
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2021a, 20-22 May 2021). Efficient Degradation of Fenoprofen from Aquatic Environments Using an Activated Carbon-Supported Iron-Based Catalyst, *II. International Conference on Innovative Engineering Applications (CIEA' 2021)*, Muş Alparslan University, Muş, Türkiye.
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2021b, 20-22 May 2021). Tetracycline Degradation by Persulfate Activation Using an Efficient Heterogeneous Catalyst, *II. International Conference on Innovative Engineering Applications (CIEA' 2021)*, Muş Alparslan University, Muş, Türkiye.
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2022a). Ciprofloxacin Degradation with Persulfate Activated with the Synergistic Effect of the Activated Carbon and Cobalt Dual Catalyst. *Arabian Journal for Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06907-1>
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2022b). Persülfatın Heterojen Aktivasyonu için Aktif Karbon Destekli Kobalt-Bazlı Katalizör Kullanılarak Fenoprofenin Degradasyonu, *Muş Alparslan Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 3(2), 71-81.
- Erdem, H. ve Erdem, M. (2022c). Synthesis and characterization of a novel activated carbon-supported cobalt catalyst from biomass mixture for tetracycline degradation via persulfate activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(8), 3513-3524. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00963-z>
- Everett, D. (1972). Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem*, 31(4), 577-638.
- Fan, H., Chen, C., Huang, Q., Lu, J., Hu, J., Wang, P., Liang, J., Hu, H., & Gan, T. (2022). Zinc-doped and biochar support strategies to enhance the catalytic activity of CuFe₂O₄ to persulfate for crystal violet

- degradation. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24929-y>
- Giraldo, L., Vargas, D. P., & Moreno-Piraján, J. C. (2020). Study of CO(2) Adsorption on Chemically Modified Activated Carbon With Nitric Acid and Ammonium Aqueous. *Front Chem*, 8, 543452. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.543452>
- Gopinath, A., Pisharody, L., Popat, A., & Nidheesh, P. V. (2022). Supported catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: Recent trends and future directions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 26(2), 100981. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.100981>
- Guo, Y., Zeng, Z., Li, Y., Huang, Z., & Cui, Y. (2018). In-situ sulfur-doped carbon as a metal-free catalyst for persulfate activated oxidation of aqueous organics. *Catalysis Today*, 307, 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.080>
- Hadi, S., Taheri, E., Amin, M. M., Fatehizadeh, A., & Khayet, M. (2022). Magnetized Activated Carbon Synthesized from Pomegranate Husk for Persulfate Activation and Degradation of 4-Chlorophenol from Wastewater. *Applied Sciences*, 12(3).
- Haldar, D., Duarah, P., & Purkait, M. K. (2020). MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review. *Chemosphere*, 251, 126388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388>
- Hassani, A., Eghbali, P., Kakavandi, B., Lin, K.-Y. A., & Ghanbari, F. (2020). Acetaminophen removal from aqueous solutions through peroxymonosulfate activation by CoFe₂O₄/mpg-C₃N₄ nanocomposite: Insight into the performance and degradation kinetics. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101127. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101127>
- He, Y., Wang, Z., Wang, H., Almatrafi, E., Qin, H., Huang, D., Zhu, Y., Zhou, C., Tian, Q., Xu, P., & Zeng, G. (2022). Confinement of ZIF-derived copper-cobalt-zinc oxides in carbon framework for degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 440, 129811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129811>
- Kiani, R., Mirzaei, F., Ghanbari, F., Feizi, R., & Mehdipour, F. (2020). Real textile wastewater treatment by a sulfate radicals-Advanced Oxidation Process: Peroxydisulfate decomposition using copper oxide (CuO) supported onto activated carbon. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101623. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101623>
- Lei, Z., Pang, X., Li, N., Lin, L., & Li, Y. (2009). A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated Fe₃O₄/SiO₂ microspheres. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(7), 3218-3225. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.07.044>
- Li, B., Dai, L.-Y., Wang, W.-S., & Xu, H.-Y. (2022). Urchin-like Co₃O₄ as a heterogenous peroxymonosulfate catalyst for crystal violet degradation: Reaction kinetics and process optimization. *Materials Today Communications*, 33, 104388. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104388>
- Li, H., Wan, J., Ma, Y., & Wang, Y. (2016). Synthesis of novel core-shell Fe₀@Fe₃O₄ as heterogeneous activator of persulfate for oxidation of dibutyl phthalate under neutral conditions. *Chemical Engineering Journal*, 301, 315-324. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.147>
- Li, R., Jin, X., Megharaj, M., Naidu, R., & Chen, Z. (2015). Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 264, 587-594. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.128>
- Li, Y., Shao, J., Wang, X., Deng, Y., Yang, H., & Chen, H. (2014). Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption. *Energy & Fuels*, 28(8), 5119-5127. <https://doi.org/10.1021/ef500725c>
- Liew, R. K., Chong, M. Y., Osazuwa, O. U., Nam, W. L., Phang, X. Y., Su, M. H., . . . Lam, S. S. (2018). Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation. *Research on Chemical Intermediates*, 44(6), 3849-3865. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3388-y>
- Lin, H., Zhang, H., & Hou, L. (2014). Degradation of C. I. Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 182-191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.021>
- Liu, X., Yao, Y., Lu, J., Zhou, J., & Chen, Q. (2023). Catalytic activity and mechanism of typical iron-based catalysts for Fenton-like oxidation. *Chemosphere*, 311, 136972. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136972>
- Lua, A. C., & Yang, T. (2005). Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2), 505-513. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.063>

- Lyu, C., He, D., Chang, Y., Zhang, Q., Wen, F., & Wang, X. (2019). Cobalt oxyhydroxide as an efficient heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for oil-contaminated soil remediation. *Science of The Total Environment*, 680, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.324>
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A. S., Bandoch, G. F. G., Asefa, T., Visentainer, J. V., & Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>
- Mensah, K., Mahmoud, H., Fujii, M., & Shokry, H. (2022). Novel nano-ferromagnetic activated graphene adsorbent extracted from waste for dye decolonization. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102512. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102512>
- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V. K., Alexandre-Franco, M., & Pittman, C. U. (2011). Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 172(2), 1111-1125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.054>
- Muttill, N., Jagadeesan, S., Chanda, A., Duke, M., & Singh, S. K. (2023). Production, Types, and Applications of Activated Carbon Derived from Waste Tyres: An Overview. *Applied Sciences*, 13(1).
- Olfatmehr, N., Kakavandi, B., & Khezri, S. M. (2022). Peroxydisulfate activation by enhanced catalytic activity of CoFe₂O₄ anchored on activated carbon: A new sulfate radical-based oxidation study on the Cefixime degradation. *Separation and Purification Technology*, 302, 121991. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121991>
- Scaria, J., Gopinath, A., Ranjith, N., Ravindran, V., Ummar, S., Nidheesh, P. V., & Kumar, M. S. (2022). Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water. *Journal of Cleaner Production*, 350, 131319. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131319>
- Serp, P., Corrias, M., & Kalck, P. (2003). Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253(2), 337-358. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00549-0)
- Sharma, S., Kaur, M., Sharma, C., Choudhary, A., & Paul, S. (2021). Biomass-Derived Activated Carbon-Supported Copper Catalyst: An Efficient Heterogeneous Magnetic Catalyst for Base-Free Chan-Lam Coupling and Oxidations. *ACS Omega*, 6(30), 19529-19545. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01830>
- Shokry, H., Elkady, M., & Hamad, H. (2019). Nano activated carbon from industrial mine coal as adsorbents for removal of dye from simulated textile wastewater: operational parameters and mechanism study. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4477-4488. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.061>
- Somyanonthanakun, W., Greszta, A., Roberts, A. J., & Thongmee, S. (2023). Sugarcane Bagasse-Derived Activated Carbon as a Potential Material for Lead Ions Removal from Aqueous Solution and Supercapacitor Energy Storage Application. *Sustainability*, 15(6).
- Swanson, H. E., McMurdie, H.F., Morris, M.C. and Evans, E.H. (1967). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns: Section 5. Data for 80 Substances*. N. B. o. S. U.S. Department of Commerce.
- Tian, N., Giannakis, S., Akbarzadeh, L., Hasanvandian, F., Dehghanifard, E., & Kakavandi, B. (2023). Improved catalytic performance of ZnO via coupling with CoFe₂O₄ and carbon nanotubes: A new, photocatalysis-mediated peroxymonosulfate activation system, applied towards Cefixime degradation. *Journal of Environmental Management*, 329, 117022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117022>
- Yang, Q., Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, L., Sun, S., Dong, K., Luo, Y., Wu, J., Kang, X., Liu, Q., Hamdy, M.S., & Sun, X. (2023). Highly efficient activation of peroxymonosulfate by biomass juncus derived carbon decorated with cobalt nanoparticles for the degradation of ofloxacin. *Chemosphere*, 311, 137020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137020>
- Yang, W., Li, X., Jiang, Z., Li, C., Zhao, J., Wang, H., & Liao, Q. (2020). Structure-dependent catalysis of Co₃O₄ crystals in persulfate activation via nonradical pathway. *Applied Surface Science*, 525, 146482. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146482>
- Zhang, J., Chen, M., & Zhu, L. (2016). Activation of persulfate by Co₃O₄ nanoparticles for orange G degradation. *RSC Advances*, 6(1), 758-768. <https://doi.org/10.1039/C5RA22457H>
- Zhao, Y., Zhan, X., Sun, Y., Wang, H., Chen, L., Liu, J., & Shi, H. (2023). MnOx@N-doped carbon nanosheets derived from Mn-MOFs and g-C₃N₄ for peroxymonosulfate activation: Electron-rich Mn center induced by N doping. *Chemosphere*, 310, 136937. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136937>

Ag/pentacen/Cu MIM Yapısının Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Fatih ÜNAL^{1*} 

Öz

Ag/pentacen/Cu MIM yapısı (metal-insulator-metal) termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen yapının temel I-V karakterizasyonu karanlık ve 20, 40, 60, 80, 100 mW.cm⁻² ışık şiddetinde incelenmiştir. MIM yapısının diyot parametreleri; idealite faktörü (n), engel yüksekliği (ϕ_b), ters doyma akımı (I_0), seri direnç (Rs) ve Shunt direnç (Rsh) değerleri hem karanlık hem de farklı ışık şiddetlerinde belirlenmiştir. Karanlık ortamda sırasıyla n, ϕ_b , I_0 , Rs ve Rsh değerleri 7.95, 0.31 eV, 1.95×10^{-6} A, $3.13 \times 10^4 \Omega$ ile $3.85 \times 10^4 \Omega$ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üretilen MIM yapısının fotodedektör parametreleri; fotoakım (I_{ph}), duyarlılık (R) ve özgül dedektiflik (D*) değerleri de farklı ışık şiddetlerinde incelenmiştir ve maksimum değerlerin sırasıyla 7.85×10^{-5} A, 6.09×10^{-3} A.W⁻¹ ve 1.86×10^7 Jones olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal-insulator-metal, MIM, pentasen, optoelektronik.

Investigation of Optoelectronic Properties of Ag/Pentacene/Cu MIM Structure

Abstract

Ag/pentacene/Cu MIM structure (metal-insulator-metal) was successfully produced using thermal evaporation method. The basic I-V characterization of the produced structure was investigated at dark and 20, 40, 60, 80, 100 mW.cm⁻² light intensity. Diode parameters of MIM structure; the ideality factor (n), barrier height (ϕ_b), reverse saturation current (I_0), series resistance (Rs) and Shunt resistance (Rsh) values were determined at both dark and different light intensities. In dark environment, n, ϕ_b , I_0 , Rs and Rsh values were determined as 7.95, 0.31 eV, 1.95×10^{-6} A, $3.13 \times 10^4 \Omega$ and $3.85 \times 10^4 \Omega$, respectively. In addition, the photodetector parameters of the produced MIM structure; photocurrent (I_{ph}), sensitivity (R) and specific detective (D*) values were also investigated at different light intensities and the maximum values were determined to be 7.85×10^{-5} A, 6.09×10^{-3} A.W⁻¹ and 1.86×10^7 Jones, respectively.

Keywords: Metal-insulator-metal, MIM, pentacene, optoelectronic.

¹Giresun Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama Araştırma Merkezi Giresun, Türkiye, faith.unal@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6155-7051>

1. Giriş

Metal-insulator-metal (MIM) fotodedektörler yarı iletken bant kenarının çok altındaki foton enerjisini algılama, oda sıcaklığında çalışma ve kontrol edilebilir algılama avantajları nedeniyle son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir (Goykhman, Desiatov, Khurgin, Shappir, & Levy, 2011; Lin, Chen, Lai, & Yu, 2014; Missoni, Ortiz, & Martínez Ricci, 2023; Scales & Berini, 2010; Siddik, Haldar, Das, Roy, & Sarkar, 2023; C. Zhang, Wu, Zhan, Giannini, & Li, 2016). MIM yapılarının foton algılama özelliğinin yanı sıra fotokataliz, yüzey görüntüleme ve fotovoltaj gibi uygulama alanlarında da kullanılmaktadır (C. Zhang et al., 2016).

Çeşitli organik malzemeler arasında, polisiklik aromatik hidrokarbon ailesinden olan pentasen ($C_{22}H_{14}$), yüksek hol hareketliliği nedeniyle en umut verici organik yarı iletkenlerden biridir (Gundlach, Kuo, Nelson, & Jackson, 1999). Fakat yüksek foto duyarlılığa sahip olmasına rağmen pentasen üzerine oldukça az çalışma yapılmıştır (Kim, Choi, Kim, Kim, & Im, 2003). Pentasen üzerine yapılan ilk çalışma termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak transparan Au ile Al metalleri arasına sandviç şeklinde gerçekleştirilmiştir (Lee, Hwang, Park, Kim, & Im, 2004). Ancak çalışmalar oldukça sınırlıdır (Lee et al., 2004).

İnce film bazlı optoelektronik cihaz üretiminde oldukça yaygın kullanılan yöntemler vardır (Mahmoud, Ibrahim, & Riad, 2000). Bu yöntemler arasında termal buharlaştırma yöntemi, temiz ve pürüzsüz filmler üretmek, üretilen filmin kalınlığının kontrol edilebilir olması, vakum ortamında gerçekleştiğinden dolayı ekstra kirliliklerin önüne geçilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı oldukça yaygın kullanılmaktadır (Ünal, 2021).

Bu yüzden bu çalışmada Ag ve Cu metalleri arasına pentasen kaplanarak MIM yapısı oluşturulmuş, temel diyot ve fotodiyot parametreleri karanlık ve farklı ışık şiddetlerinde karakterize edilmiş ve pentasen bazlı cihaz uygulamalarına bir alternatif sunmak amaçlanmıştır.

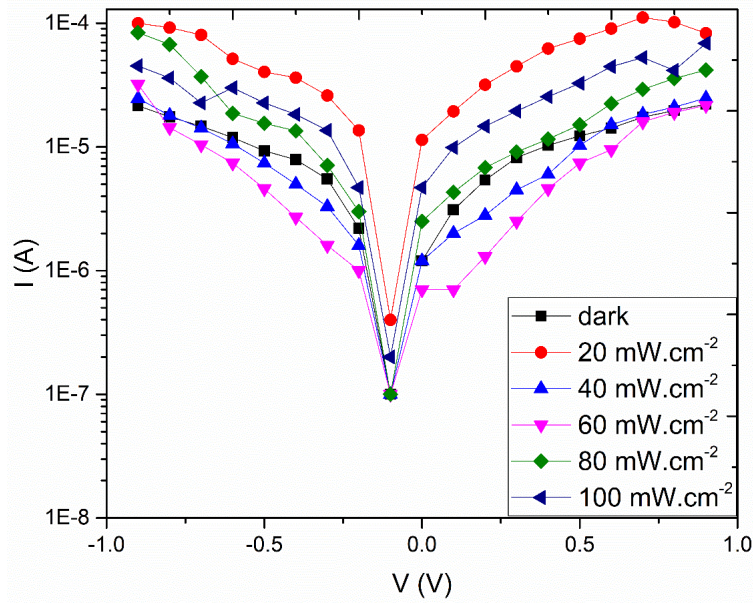
2. Materyal ve Metod

Kaplama prosesinin tümü Vaksis marka (PVD- MT/2M2T) model termal buharlaştırma sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Alt kontak olarak 200 nm kalınlığındaki Cu metali 1 cm² lik cam alt taban üzerine $\approx 10^{-6}$ torr basınç altında buharlaştırılmıştır. Daha sonra yaklaşık 100 nm kalınlığında pentasen yalıtkan (insulator) tabakası $\approx 10^{-6}$ torr basınç altında Cu plaka üzerine büyütülmüştür. Üst kontak olarak Ag metali çapı 0.77 mm olan dairesel boşluklara sahip maske kullanılarak penatcene üzerine yine $\approx 10^{-6}$ torr basınç altında kaplanmıştır ve Ag/pentasen/Cu MIM yapısı üretilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Ag/pentase/Cu MIM yapısının optoelektronik özelliklerinin belirlenmesi

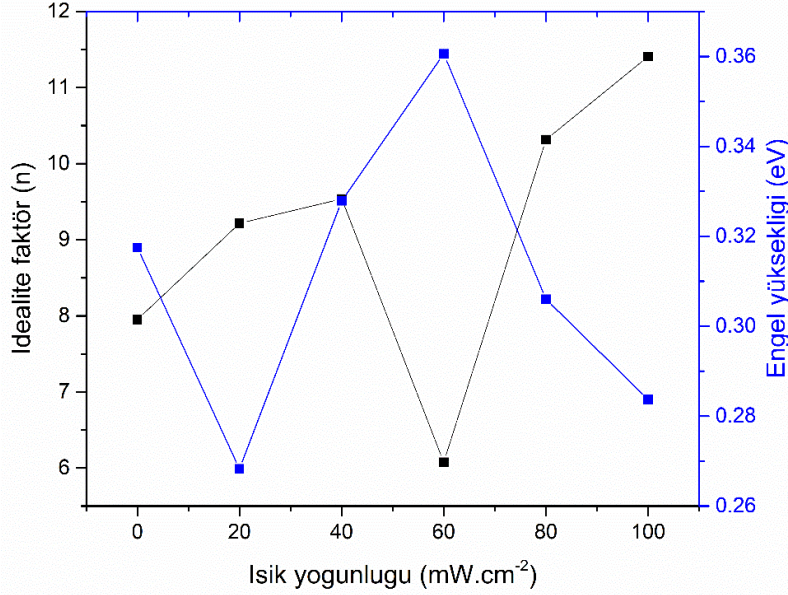
Ag/pentase/Cu MIM yapısının elektriksel analizi ± 0.9 V potansiyelde karanlık ve 20, 40, 60, 80, 100 mW.cm^{-2} ışık şiddetleri altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 1’de Ag/pentase/Cu yapısının yarılogaritmik I-V grafiği verilmiştir. Ters ve düz beslem altında akım değerlerinin bir asimetric davranış sergilediği ve yapının ışığa duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. 0.1 V değerinde ve karanlıkta cihazın doğrultma oranı (RR) 3.1×10^1 iken sırasıyla 20, 40, 60, 80 ve 100 mW.cm^{-2} ışık şiddetlerinde 4.85×10^1 , 2.0×10^1 , 7×10^0 , 4.3×10^1 ve 4.9×10^1 dir. Yüksek voltaj bölgesine doğru gidildikçe RR değeri exponansiyel bir şekilde azalmaktadır ve 1’e yaklaşmaktadır. Yüksek voltaj bölgesindeki heteroeklemlerin RR değerlerinin azalması metal ile organik tabaka arayüzdeki yük birikimine bağlanabilir (Saron, Hashim, Naderi, & Allam, 2013; Unal, 2023; Xu, Zhang, He, Wang, & Xie, 2011).



Şekil 1. Ag/pentase/Cu MIM yapısının I-V karakterizasyonu

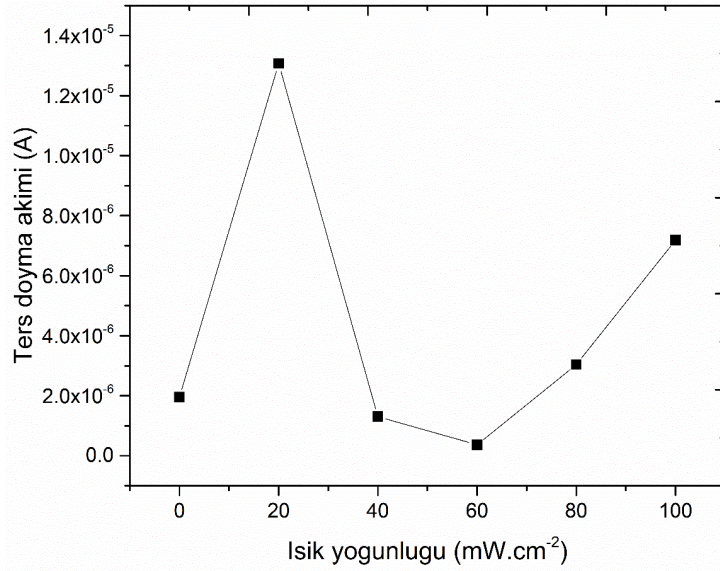
Asimetric davranış sergileyen heteroeklemler termiyonik emisyon teorisiyle analiz edilebilir (Sze, Li, & Ng, 2021). Ag/pentase/Cu yapısının termiyonik emisyon teorisiyle hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliği ϕ_b değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimleri Şekil 2’de verilmiştir. Karanlık ortamda Ag/pentase/Cu yapısının n değeri 7.95 iken ϕ_b değeri 0.31 eV’dir. Işık şiddetinin artmasıyla n ve ϕ_b değerleri dalga bir şekilde değerler almaktadır ve aralarında ters bir korelasyon vardır. Dalgalı değişim ışığın etkisiyle organik tabakadaki moleküllerin yeniden düzenlenmesi ile

açıklanabilir. Yüksek ϕ_b değeri n değerini ideale yaklaştırmaktadır ve en düşük n değeri 6.07 ile 60 mW.cm^{-2} de 0.36 eV ϕ_b değerinde gözlemlenmiştir. Termoyonik emisyon teorisiyle hesaplanan n değerleri ideal değer olan 1'den oldukça uzaktır. Bunun nedeni, tabakalarda istenmeyen oksit oluşumu, arayüz durumlarının varlığı, kirlilik oluşumu ve seri direnç etkisidir (Çakar & Türüt, 2003).



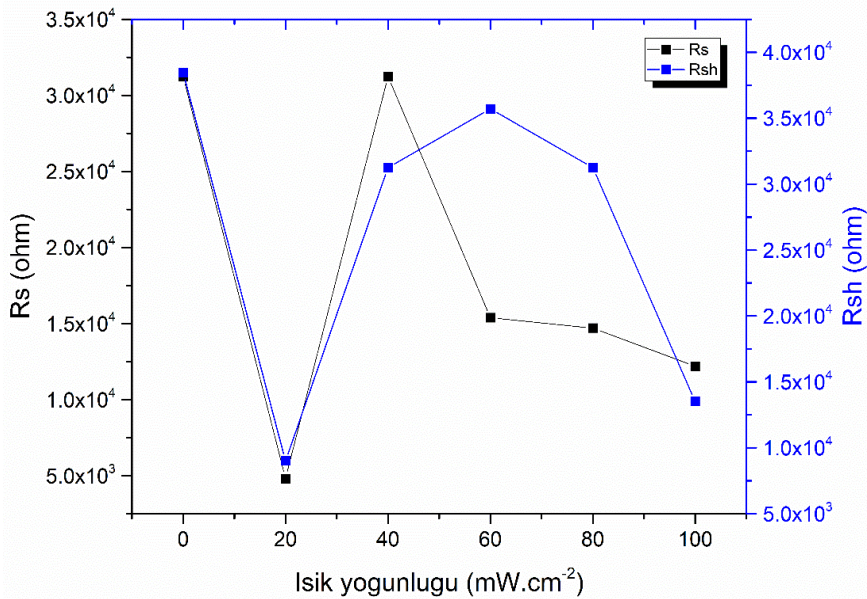
Şekil 2. Ag/pentase/Cu MIM yapısının idealite faktörü ve engel yüksekliğinin ışık şiddetine bağlı değişimi

Ag/pentase/Cu MIM yapısının ters doyma akımı (I_0) değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi Şekil 3'te verilmiştir. Karanlık ortamda I_0 değeri 1.95×10^{-6} A iken en yüksek I_0 değeri 20 mw.cm^{-2} ışık şiddetinde 1.3×10^{-5} A olarak en düşük I_0 değeri 60 mw.cm^{-2} ışık şiddetinde 3.68×10^{-7} A olarak belirlenmiştir. Engel yüksekliğinin en düşük olduğu ışık yoğunluğunda ters doyma akımı maksimum, engel yüksekliğinin maksimum olduğu değerde ters doyma akımı minimum değere ulaşmıştır. Engel yüksekliği değerinin büyük olması sızıntı akımlarının metal ile organik tabaka arasında geçişi engellemektedir.



Şekil 3. Ag/pentaseen/Cu MIM yapısının ters doyma akımının ışık şiddetine bağlı değişimi

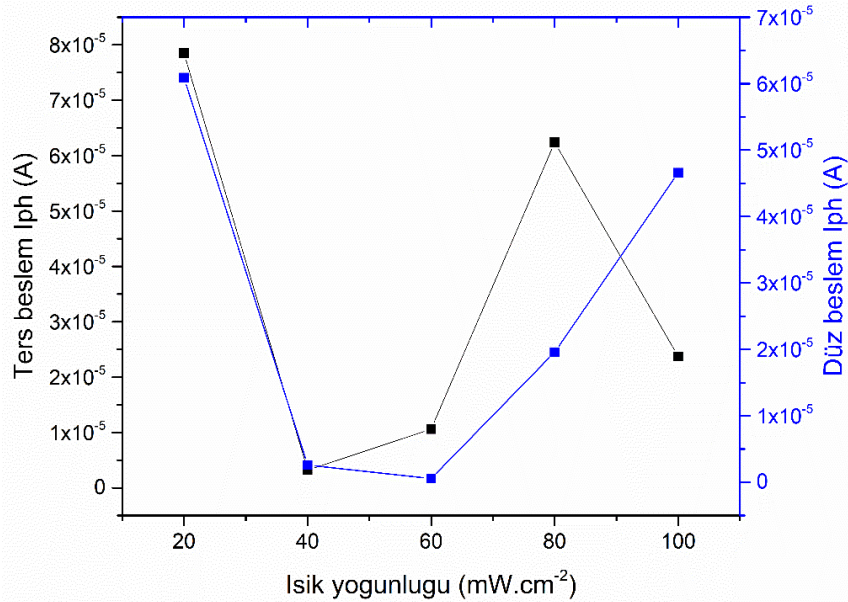
Seri direnç (R_s) ve shunt direnç (R_{sh}) asimetric davranış sergileyen yapılarda oldukça önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin belirlenebilmesi için eklem direnci ohm kanunundan yola çıkılarak R_j ($R_j = dV/dI$) nin uygulama potansiyeline karşı çizilen grafiğinden belirlenebilir. Yüksek ters beslem voltaj bölgesinde neredeyse sabit kalan R_j değeri bize R_{sh} değerini verirken düz beslemin yüksek voltaj bölgesinde neredeyse sabit kalan R_j değeri bize R_s değerini verir (Çaldıran, Şinoforoğlu, Metin, Aydoğan, & Meral, 2015; Zurnacı et al., 2021). Şekil 4'te Ag/pentaseen/Cu MIM yapısının R_s ve R_{sh} değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi verilmektedir. Karanlık ortamda R_s ve R_{sh} değerleri sırasıyla $3.13 \times 10^4 \Omega$ ile $3.85 \times 10^4 \Omega$ olduğu belirlenmiştir. En düşük R_s ve R_{sh} değerleri engel yüksekliğinin en düşük olduğu 20 mW.cm^{-2} de gözlemlenmiştir ve bu değerler sırasıyla $4.8 \times 10^3 \Omega$ ile $9 \times 10^3 \Omega$ dur.



Şekil 4. Ag/pentaseen/Cu MIM yapısının seri ve shunt direnç değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi

Işık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren cihazlara fotodedektörler denir. Fotodedektörlerin çalışması; ışıkla taşıyıcıların üretilmesi, bu taşıyıcıların transferi ve yük taşıyıcı çıkış sinyalini sağlamak için uç elektrotta ekstraksiyondur ("Photodetectors and Solar Cells," 2006). Ag/pentase/Cu MIM yapısının fotodedektör parametreleri; fotoakım I_{ph} ($I_{ph}=I_{ill}-I_{dark}$), üretilen fotoakımın gelen optik gücün oranı olan Responsivity ($R=I_{ph}/P_{inc.A}$) ve dedektör gürültüsüne kıyasla zayıf bir sinyalin ne kadar iyi tespit edilebileceğini karakterize eden özgül dedektiflik $D^*=R\sqrt{A}\cdot(A/2qI_{dark})^{1/2}$ ile hesaplanmıştır (Aktas et al., 2023; Gündüz, Turan, Kaya, & Çolak, 2013; Kaur & Kumar, 2021; Patel et al., 2019; X. Zhang et al., 2013). Burada I_{ill} ışık altında akım, I_{dark} karanlık ortamdaki akım, P_{inc} ışık şiddeti, A aktif alandır.

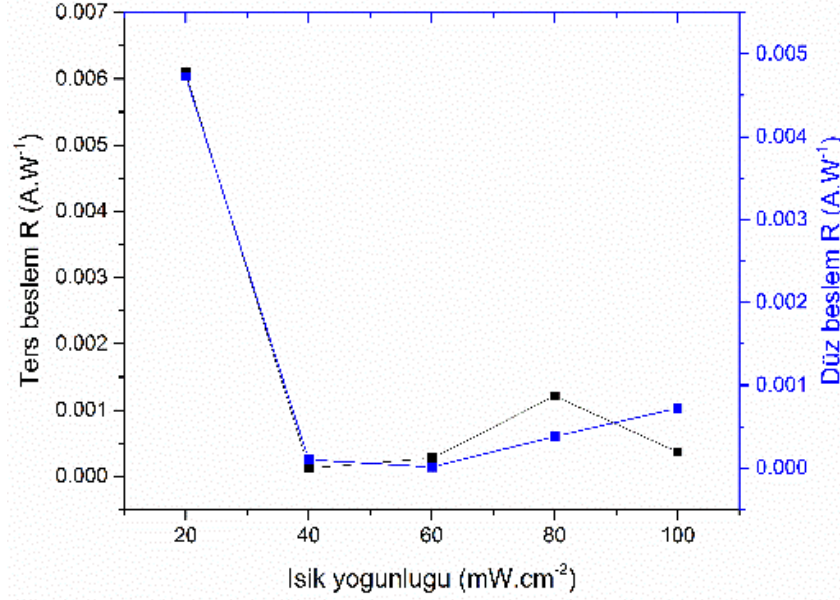
Şekil 5'te Ag/pentase/Cu MIM yapısının I_{ph} değerinin ters ve düz beslemde ışık şiddetine bağlı değişimi verilmektedir. Hem ters hem de düz beslemde maksimum I_{ph} değerleri $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ışık şiddetinde gözlemlenmiştir. Ters beslemde maksimum I_{ph} değeri $7.85\times 10^{-5} \text{ A}$ iken düz beslemde maksimum I_{ph} değeri $6.09\times 10^{-5} \text{ A}$ 'dir. Seri direncin düşük olması I_{ph} değerlerinin yüksek olmasına sebep olmuştur. Ayrıca $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ışık şiddeti Ag/pentase/Cu MIM yapısının maksimum fotojenere olduğu ve doyumluğa ulaştığı ışık şiddetidir. Ters beslemde minimum I_{ph} değeri $40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ışık şiddetinde gözlemlenmişken, düz beslemde minimum I_{ph} değeri $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ışık şiddetinde gözlemlenmiştir. Bu değerler sırasıyla $3.2\times 10^{-6} \text{ A}$ ve $5.57\times 10^{-7} \text{ A}$ dir.



Şekil 5. Ag/pentase/Cu MIM yapısının $\pm 0.9 \text{ V}$ 'ta I_{ph} değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi

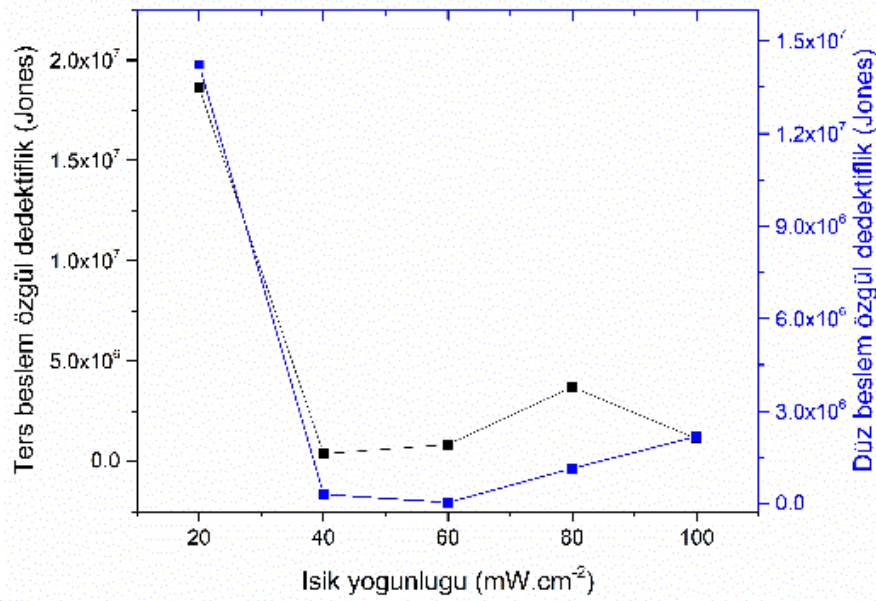
Şekil 6'da Ag/pentase/Cu MIM yapısının R değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi verilmektedir. Hem ters hem de düz beslemde maksimum R değeri $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ışık şiddetinde gözlemlenmiştir. Ters beslemde maksimum R değeri $6.09\times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ iken düz beslemde maksimum

R değeri $4.72 \times 10^{-3} \text{ A.W}^{-1}$ 'dir. Işık şiddetinin artmasıyla hem ters hem de düz beslemde R değerleri neredeyse exponansiyel bir şekilde azalmıştır. Bu azalışın sebebi ışık yoğunluğunun radyal değişimiyle ışık soğurulmasının azalmasıdır (Patel et al., 2019). Ters beslemde en düşük R değeri 40 mW.cm^{-2} ışık şiddetinde iken düz beslemde en düşük R değeri 60 mW.cm^{-2} ışık şiddetindedir. Bu değerler sırasıyla $1.24 \times 10^{-4} \text{ A.W}^{-1}$ ve $1.29 \times 10^{-5} \text{ A.W}^{-1}$ 'dir.



Şekil 6. Ag/pentase/Cu MIM yapısının $\pm 0.9 \text{ V}$ 'ta R değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi

Şekil 7 de Ag/pentase/Cu MIM yapısının D^* değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi verilmektedir. Maksimum D^* değeri hem ters hem de düz beslemde 20 mW.cm^{-2} ışık şiddetinde gözlemlenmiştir. Bu değerler sırasıyla 1.8×10^7 Jones ile 1.42×10^7 Jones'tur. Işık şiddetinin yükselmesiyle D^* değerleride R ye benzer şekilde trend sergilemişlerdir. Ters beslemde en düşük D^* değeri 3.8×10^5 Jones iken düz beslemde en düşük D^* değeri 0.4×10^5 Jones'tur.



Şekil 7. Ag/pentaseen/Cu MIM yapısının ± 0.9 V'ta D^* değerlerinin ışık şiddetine bağlı değişimi

3. Sonuçlar ve Öneriler

İki metal arasına organik pentaseen bileşiği termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde büyütülmüştür ve MIM yapısı üretilmiştir. Üretilen yapının I-V karakteristiğinden asimetric davranış sergilediği ve ışığa duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. Karanlık ve ışık altında MIM yapısının hem diyot parametreleri hem de fotodedektör parametreleri belirlenmiştir. Karanlık ortamda sırasıyla n , ϕ_b , I_0 , R_s ve R_{sh} değerleri 7.95, 0.31 eV, 1.95×10^{-6} A, $3.13 \times 10^4 \Omega$ ile $3.85 \times 10^4 \Omega$ olduğu görülmüştür. Işık altında diyot ve fotodedektör parametrelerinin değişimi sebepleriyle birlikte tartışılmış ve açıklanmıştır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Aktas, S., Ünal, F., Kurt, M. S., Koç, M. M., Arslan, T., Aslan, N., & Coşkun, B. (2023). Investigation of fundamental electrical and optoelectronic properties of an organic- and carbon-based MnPc/GC photodiode with high photosensitivity. *Physica Scripta*. Retrieved from <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1402-4896/aceb41>
- Çakar, M., & Türüt, A. (2003). The conductance and capacitance-frequency characteristics of the organic compound (pyronine-B)/p-Si structures. *Synthetic Metals*, 138(3), 549-554. doi:10.1016/S0379-6779(02)01249-3
- Çaldıran, Z., Şinoforoğlu, M., Metin, Ö., Aydoğan, Ş., & Meral, K. (2015). Space charge limited current mechanism (SCLC) in the graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposites/n-Si heterojunctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 631, 261-265. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.117>

- Goykhman, I., Desiatov, B., Khurgin, J., Shappir, J., & Levy, U. (2011). Locally oxidized silicon surface-plasmon Schottky detector for telecom regime. *Nano Letters*, 11(6), 2219-2224.
- Gundlach, D., Kuo, C.-C., Nelson, S., & Jackson, T. (1999). *Organic thin film transistors with field effect mobility > 2 cm²/Vs*. Paper presented at the 1999 57th Annual Device Research Conference Digest (Cat. No. 99TH8393).
- Gündüz, B., Turan, N., Kaya, E., & Çolak, N. (2013). The photo-electrical properties of the p-Si/Fe(II)-polymeric complex/Au diode. *Synthetic Metals*, 184, 73-82. doi:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.10.002>
- Kaur, D., & Kumar, M. (2021). A strategic review on gallium oxide based deep-ultraviolet photodetectors: recent progress and future prospects. *Advanced optical materials*, 9(9), 2002160.
- Kim, S., Choi, Y., Kim, K., Kim, J., & Im, S. (2003). Fabrication of p-pentacene/n-Si organic photodiodes and characterization of their photoelectric properties. *Applied Physics Letters*, 82(4), 639-641.
- Lee, J., Hwang, D. K., Park, C. H., Kim, S. S., & Im, S. (2004). Pentacene-based photodiode with Schottky junction. *Thin Solid Films*, 451-452, 12-15. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.086>
- Lin, K.-T., Chen, H.-L., Lai, Y.-S., & Yu, C.-C. (2014). Silicon-based broadband antenna for high responsivity and polarization-insensitive photodetection at telecommunication wavelengths. *Nature Communications*, 5(1), 3288.
- Mahmoud, S. A., Ibrahim, A. A., & Riad, A. S. (2000). Physical properties of thermal coating CdS thin films using a modified evaporation source. *Thin Solid Films*, 372(1), 144-148. doi:[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01053-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01053-1)
- Missoni, L. L., Ortiz, G. P., & Martínez Ricci, M. L. (2023). Understanding the coupling between MIM cavities due to single and double Tamm plasmon polaritons. *Optical Materials: X*, 20, 100273.
- Patel, A., Pataniya, P., Solanki, G. K., Sumesh, C. K., Patel, K. D., & Pathak, V. M. (2019). Fabrication, photoresponse and temperature dependence of n-VO₂/n-MoSe₂ heterojunction diode. *Superlattices and Microstructures*, 130, 160-167. doi:<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.04.032>
- . Photodetectors and Solar Cells. (2006). In *Physics of Semiconductor Devices* (pp. 663-742).
- Saron, K. M. A., Hashim, M. R., Naderi, N., & Allam, N. K. (2013). Interface properties determined the performance of thermally grown GaN/Si heterojunction solar cells. *Solar Energy*, 98, 485-491.
- Scales, C., & Berini, P. (2010). Thin-film Schottky barrier photodetector models. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 46(5), 633-643.
- Siddik, A., Haldar, P. K., Das, U., Roy, A., & Sarkar, P. K. (2023). Organic-inorganic FAPbBr₃ perovskite based flexible optoelectronic memory device for light-induced multi level resistive switching application. *Materials Chemistry and Physics*, 297, 127292.
- Sze, S. M., Li, Y., & Ng, K. K. (2021). *Physics of semiconductor devices*: John wiley & sons.
- Unal, F. (2023). Production of coronene/2–3% Al:CdO nanocomposite heterojunctions by hybrid methods and comparison of optoelectronic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(4), 279. doi:10.1007/s10854-022-09745-x
- Ünal, F. (2021). *DETERMINATION OF THE STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF InSe/RUBRENE, CIS/RUBRENE, CIGS/RUBRENE, InSe/CORONENE, CIS/CORONENE, CIGS/CORONENE HETEROJOINTS GROWTH ON ITO GLASS*. (Doctoral). Inonu University, Turkey.
- Xu, Z., Zhang, L., He, H., Wang, J., & Xie, M. (2011). Growth of GaN on Si (111): Surfaces and crystallinity of the epilayers and the transport behavior of GaN/Si heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 110(9), 093514.
- Zhang, C., Wu, K., Zhan, Y., Giannini, V., & Li, X. (2016). Planar microcavity-integrated hot-electron photodetector. *Nanoscale*, 8(19), 10323-10329. doi:10.1039/C6NR01822J
- Zhang, X., Zhang, X., Wang, L., Wu, Y., Wang, Y., Gao, P., . . . Jie, J. (2013). ZnSe nanowire/Si p-n heterojunctions: Device construction and optoelectronic applications. *Nanotechnology*, 24(39). doi:10.1088/0957-4484/24/39/395201
- Zurnacı, M., Ünal, F., Demir, S., Gür, M., Şener, N., & Şener, İ. (2021). Synthesis of a new 1,3,4-thiadiazole-substituted phenanthroimidazole derivative, its growth on glass/ITO as a thin film and analysis of some surface and optoelectronic properties. *New Journal of Chemistry*, 45(48), 22678-22690. doi:10.1039/D1NJ04375G

Şerit Döküm Yöntemiyle Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı Yapıda Malzeme Üretimi

Emine Özlem DENGİZ^{1*}, Mevlüt GÜRBÜZ²

Öz

Şerit döküm yöntemi seramik, metal ve plastik malzemeler için ince şerit yapıların üretiminde kullanılan bir imalat tekniğidir. Sıvı faz üretim tekniği olarak sınıflandırılan şerit döküm yöntemi, diğer döküm yöntemlerinden teknik olarak ayrılmaktadır. Yöntemin işleyişi, havası alınmış döküm sıvısının altlık yüzey üzerine dökülerek Doctor Blade olarak da bilinen sıyrıcı bıçak yardımıyla istenen kalınlıkta katmanlar oluşturulmak üzere yüzeye yayılmasına dayanır. Döküm sürecince ya altlık yüzey hareketlidir ya da sıyrıcı bıçak hareketlidir. Döküm sıvısı; toz malzeme, çözücü, dağıtıcı, plastikleştirici ve bağlayıcı gibi sıvı içerisindeki dengeyi sağlayan bileşenlerden oluşur. Yüksek eş dağılımlı bir katman oluştuktan sonra çözücü buharlaştırılır ve geriye sağlam bir şerit kalır. Bu aşamada istenen özelliklere ya da kullanıma amacına göre şerit malzeme farklı işlemlerden geçirilerek süreç tamamlanır. Tek katmanlı ve çok katmanlı kompozit malzemelerin hazırlanmasında şerit döküm yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, kolay uygulanabilir ve düşük maliyetli olması dolayısıyla, cazip bir uygulama metodu konumundadır. Bu çalışmada şerit döküm yöntemiyle tek katmanlı ve çok katmanlı ince malzemeler oluşturmak üzere yapılmış çalışmalar irdelenmiştir. Ayrıca Ti64 malzeme kullanılarak şerit döküm yöntemiyle ince katmanların üretilmesi için döküm sıvısının optimizasyonu ve döküm parametrelerinin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şerit döküm, tek katmanlı malzemeler, çok katmanlı malzemeler, Doctor Blade

Production of Single-Layer and Multi-Layer Structures by Tape Casting Method

Abstract

The tape casting method is a technique used to produce thin films for ceramic, metal, and plastic materials. The tape casting method, classified as a liquid phase production technique, is technically different from other casting methods. The process is based on pouring the deaerated casting liquid onto the substrate and spreading it on the surface with the help of a scraper blade, also known as Doctor Blade, to form films of the desired thickness. During the casting process, either the substrate surface or the scraper blade is movable. Casting fluid; powder material consists of several components that balance the liquid, such as solvent, dispersant, plasticizer, and binder. The solvent evaporates after forming a uniform layer, and a solid tape remains. At this stage, the tape material is processed differently depending on the desired properties or the purpose of use, and the process is completed. Tape casting method is widely used in the preparation of single-layer and multi-layer composite materials. This method is an attractive application method because it is easily applicable and low-cost. In this study, studies carried out to create single-layer and multi-layer thin materials by tape casting method were examined. In addition, optimization of the casting fluid and determination of casting parameters were carried out to produce thin layers by tape casting method using Ti64 material.

Keywords: Tape casting, single-layer structures, multi-layer structures, Doctor Blade

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Samsun Türkiye, eoalem.dengiz@samsun.edu.tr

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, mgurbuz@omu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-2889-008X>

²<https://orcid.org/0000-0003-2365-5918>

1. Giriş

Tek katmanlı ve çok katmanlı ince tabaka malzemeler elektrik-elektronik uygulamaları, havacılık ve uzay sektörü, otomotiv sektörü, biyomedikal uygulamalar ve daha birçok alanda kullanım yeri bulmaktadır. Metaller, seramik malzemeler ve plastik malzemeler istenen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olarak ince katmanlar şeklinde üretilir ve ilgili alanlarda kullanılır. Birkaç yüz nanometreden milimetre boyutuna kadar olan kalınlıklardaki malzemeler ince katmanlar olarak nitelendirilirler. Bu tür tabakaların üretimi için sıvı faz ve katı faz üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin hepsinde bir altlık yüzey üzerine ya da bir kalıp içerisine sıvı veya katı fazdaki malzemenin uygulanması süreçleri gerçekleştirilir. Bu yöntemlerin başında geleneksel döküm yöntemi, şerit döküm yöntemi, kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme, plazma sprey ve spin kaplama yöntemleri gelmektedir.

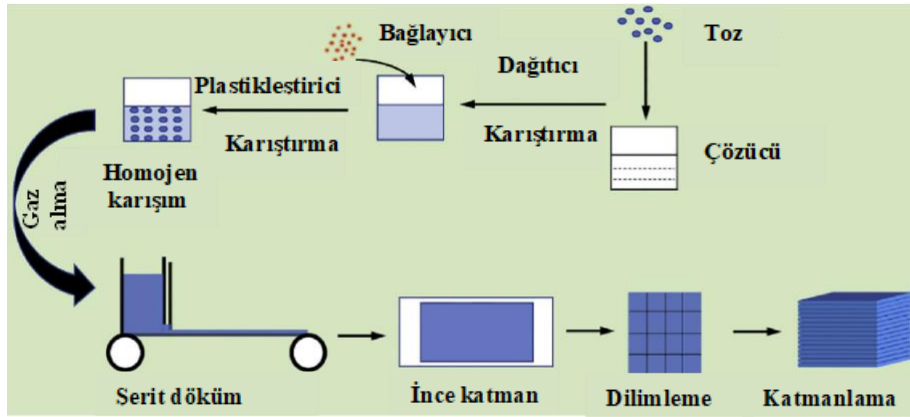
Şerit döküm yöntemi seramik malzemeler başta olmak üzere metaller, metal alaşımları ve plastikler gibi birçok malzemenin tek veya çok katmanlı ince yapıda üretimine olanak tanıyan bir üretim tekniğidir. Oda koşullarında döküm yapmanın mümkün olduğu yöntemde, katı fazdaki toz malzeme ve diğer birtakım elemanlar ile hazırlanan döküm bulamacı içerisinde bir altlık üzerine Doctor Blade olarak adlandırılan sistem yardımıyla dökülür. Kurutma, yardımcı elemanların ayrıştırılması ve gerekiyorsa ısıl ve mekanik işlemlerin ardından nihai ürün elde edilmiş olur. Sıvı faz üretim yöntemi olarak sınıflandırılan şerit döküm yöntemi, geleneksel döküm yöntemlerine kıyasla yaşanan malzeme kayıplarının en aza indirilmesini sağlamaktadır. İnce katman üretim yöntemlerinden plazma sprey, spin kaplama ve bunlar gibi diğer yöntemler pahalı ve uygulaması zordur. Buna karşın şerit döküm yöntemi kolay uygulama tekniği içeren ucuz bir yöntemdir. Katı faz üretim yöntemlerinin başında gelen toz metalurjisi yöntemi ile kıyaslandığında ise tozların topaklanma eğilimi ve dolayısıyla mekanik özelliklere olumsuz etkisi gibi bazı dezavantajların önüne geçilmesi sağlanmaktadır.

Titanyum (Ti) ve alaşımları yüksek özgül mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek kimyasal direnç ve aynı zamanda iyi biyouyumluluk sergiler, bu da onları hem havacılık araçları hem de biyomedikal implantlar için temel yapısal malzeme konumuna getirmiştir (Daudt vd., 2019). Günümüzde Ti6Al4V (Ti64) en yaygın kullanılan titanyum alaşımıdır (Boyer, 1996; Niinomi, 1998). Farklı formlarda ve geometrilere üretilen Ti alaşımı malzemelerin, levhalar halinde kullanımı da oldukça yaygındır. Ti alaşımlarından tek katmanlı ve çok katmanlı kompozit levhalar üretilirken kullanım alanına göre farklı üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerden biri olan şerit döküm yöntemi henüz literatürde geniş bir yer bulamamıştır. Ti64'ün kullanım alanının yaygın olması, şerit döküm yönteminin de kolay uygulanabilir ve uygun maliyetli olması, ancak literatürde az rastlanır bir örnek olması nedeniyle Ti64 katmanlarının şerit döküm yöntemiyle üretilmesi bu çalışmaya konu olmuştur.

2. Şerit Döküm Yöntemi

Şerit döküm ilk olarak ince piezoelektrik malzemelerin üretimi için İkinci Dünya Savaşı sırasında 1940'ların ortalarında Glen N. Howatt tarafından tanıtılmıştır. 1947'de Howatt, kapasitörler için ince seramik levhaların imalatı üzerine ilk makalesini yayınlamış, 1952'de bu yöntem, yüksek dielektrik yüksek yalıtımlı seramik plakalar üretmek için ABD'de patentlenmiştir (Hubadillah vd., 2018).

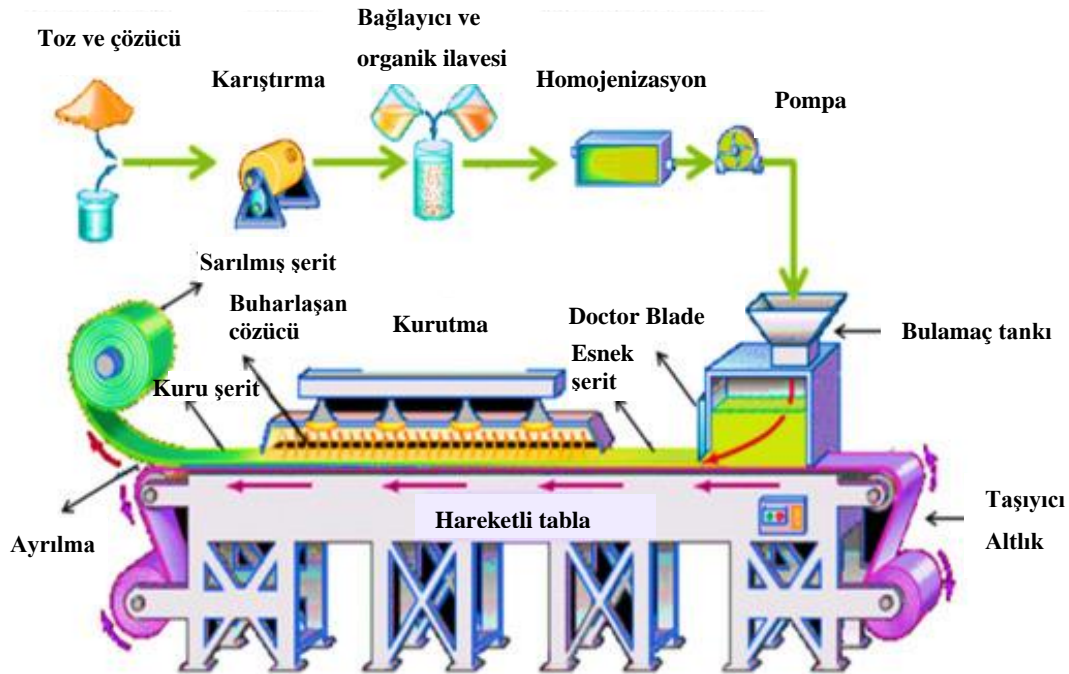
Şerit döküm yönteminde toz, çözücü, dağıtıcı, polimer (bağlayıcı), plastikleştirici ve diğer birtakım bileşenlerden oluşan macun benzeri bir süspansiyon, alt tabakaya sabit bir mesafede hareket eden bir bıçak tarafından bir alt tabaka üzerine dökülür (Tian vd., 2007). Doctor Blade olarak da bilinen bu cihaz yardımıyla kayar bant üzerine dökülen bulamaç yayılır (Rak & Walter, 2006). Daha sonra kurutma ve sinterleme işlemi uygulanır. Sinterlemeden önce, esnek levhalar istenen şekil ve boyutlarda kesilebilir ve genellikle levhalar çok katmanlı yapıları üretmek için istiflenir (Şekil 1). Bu yöntemle, sürekli olarak 10 ile 1000 µm arasında kalınlıklara sahip ince seramik levhalar üretilebilir (Trunec & Maca, 2014).



Şekil 1. Şerit döküm prosesi (Cheng vd., 2018)

Şerit döküm teknolojisinde çözücü olarak en sık kullanılanlar su, metil alkol, etil alkol, izopropil alkol, toluen, aseton, etil asetat olarak verilebilir. Sıvı içerisinde oluşabilecek çökelme ve topaklanma süreçlerinden kaçınmak amacıyla fosfat esterler, Menhaden balık yağı, gliseril trioleat gibi dağıtıcıların kullanılmaktadır. Bağlayıcı olarak kullanılan tipik organik bileşikler polisakkaritler, polivinil alkol, polivinil butiral, polimetil metakrilatlar ve diğerleridir. Tipik plastikleştiriciler, polietilen glikol (PEG), dioktil ftalat, trietilen glikol, dietil oksalat ve diğerleridir. Döküm süspansiyonunun organik bileşenleri sinterleme işlemi sırasında tamamen yanar. Nihai üründe bulunmazlar ancak nihai ürünün kalitesi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptirler. Bu nedenle, şerit döküm işlemi için kaliteli bir döküm süspansiyonunun hazırlanması önemlidir (Rak & Walter, 2006).

Şerit döküm yöntemi, seramikler için yaygın olarak kullanılan bir üretim tekniğidir. Ancak metaller için literatürde çok yaygın kullanım alanı bulamamıştır. Literatürde bakır, titanyum, magnezyum ve alüminyum gibi metallerin şerit döküm yöntemiyle üretimi için örnekler bulunmakta ancak nicelik olarak yetersiz seviyede kalmaktadır. Metallerin şerit dökümü, neredeyse küçük seviyeli çelik sac üretimi ile sınırlıdır ve bunların üretimi genellikle diğer geleneksel biçimlendirme işlemleriyle yapılmaktadır. Buna karşın şerit döküm yönteminin diğer yöntemlere göre birtakım üstünlükleri bulunmaktadır. En az malzeme kaybı, düşük maliyetli ve basit üretim prosesleri içermesi ve bu sayede üretim maliyetlerinin az olması, üretim sonrası işleme maliyetlerinin bulunmaması ve döküm sürecinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşme zorunluluğunun bulunmaması bu yöntemin diğer yöntemlere göre avantajlarından bazılarıdır. Uygulama kolaylığı ve düşük maliyet özellikleri göz önünde bulundurulursa şerit döküm yöntemi nano seviyeden milimetre seviyesine kadar geniş aralıkta kalınlığa sahip malzemeler üretimi için uygun bir yöntemdir. Üretilen şeritler güçlü ve sağlamdır, aynı zamanda kolay kullanım ve depolama için rulo haline getirilecek kadar da esnek ve elastiktir (Şekil 2). Metal levha üretimi için kullanılan diğer geleneksel yöntemlerle çok ince kalınlıklara ulaşmak mümkün olmayabilir. Ancak şerit döküm yönteminde istenen incelikte levha üretimi mümkündür. Şerit döküm, geleneksel metal şekillendirme yöntemiyle işlenmesi zor olan titanyum ve alaşımları gibi daha az sünek metaller için istenen mekanik özelliklere sahip olarak üretim olanağı sağlayan çekici bir üretim yoludur.



Şekil 2. Şerit döküm ünitesi (Srinivasan vd., 2023)

Çok katmanlı kompozit malzemeler sergiledikleri yüksek mekanik özellikler nedeniyle yine biyomedikal ve havacılık gibi ağırlık/mekanik özellik oranının önemli olduğu sektörlerde sıklıkla

kullanılmaktadır. Çok katmanlı metal veya seramik malzemelerin oluşturulması için her bir katmanın mikrometre düzeyinde bir incelikte üretilmesi gerekmektedir. İnce tabaka üretimi için farklı yöntemler kullanılsa da, şerit döküm yöntemi tek katmanlı ve çok katmanlı kompozit malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan düşük maliyetli ve kolay üretim süreci içeren bir yöntemdir (Gadow & Kern, 2014).

Şerit döküm yöntemi, yalnızca ince şeritler üretmek için değil, aynı zamanda bir malzemenin üzerini kaplamak için de kullanılabilir. Yine hem gözenekli hem de yoğun şeritler ve kaplamalar üretilebilir (Buekenhoudt vd., 2010).

3. Şerit Döküm Yöntemiyle Malzeme Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Şerit döküm yöntemi kullanılarak ince katmanlı malzeme üretimi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, özellikle son yıllarda seramik malzemeler, plastik malzemeler, metaller ve alaşımlarının istenen özelliklere sahip şekilde üretildiği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda döküm bulamacındaki bileşenlerin optimizasyonu, döküm koşullarının optimizasyonu ve kurutma, sinterleme gibi döküm sonrası süreçlerin optimizasyonu çalışılmıştır.

Chen vd, yaptıkları çalışmada şerit döküm yöntemiyle yüksek yoğunluklu katmanlar üretmişlerdir. Yardımcı olarak Y_2O_3 ve SiO_2 katkıları kullanılmıştır. Şerit döküm yöntemiyle döküldükleri malzemelerin dilimlenmesinin ardından $600^\circ C$ ve $1200^\circ C$ 'de kademeli olarak organiklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. $1650^\circ C$ 'de 2 saat süre ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş ve ısıtma işlemi sonrası %96.5 teorik yoğunluk elde edilmiştir. Daha sonra argon atmosferinde $1650^\circ C$ 'de ve 207 MPa'da sıcak izostatik presleme işlemi uygulanmış, böylece tam yoğunluk elde edilmiştir. Numunelerin elektriksel iletkenlik davranışı incelenmiş ve hem düşük kayıp hem de düşük dielektrik sabiti MgO 'nun mikroelektronik, optoelektronik ve mikrodalga uygulamalarının çoğu için mükemmel bir malzeme olduğunu göstermiştir. $100-1400^\circ C$ aralığındaki termal davranış incelenmiştir. Sonuçlar, literatür değerleriyle uyumlu termal iletkenlik davranışı elde edildiğini göstermiştir (Chen vd., 2020).

Du vd, yaptıkları çalışmada Al_2O_3 ve AlN tozları kullanarak şerit döküm yöntemiyle şeffaf alüminat oksinitrid (AION) seramik levhalar üretmişlerdir. Döküm bulamacının altlık üzerine dökülmesi, kurutma işlemi, dilimleme ve sıcak preslemenin ardından organiklerin uzaklaştırılması süreçleri tamamlanmıştır. Nitrojen atmosferi altında $1950^\circ C$ 'de 10 saat süre ile sinterleme işlemi tamamlanmıştır. Çalışmada presleme süresinin delaminasyon ve yoğunluk üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla farklı sürelerde pres uygulanmıştır. Sonuç olarak bu çalışma, şeffaf AION seramiğinin şerit döküm yöntemiyle büyük ve ince şekillerde imal edilmesi için etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır (Du vd., 2023).

Huang vd bu çalışmada, BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb) elektrolitli anot destekli çok katmanlı PCFC'leri şerit döküm yöntemiyle üretmişlerdir. Üretim sürecinde sıcak pres laminasyon teknolojisi ile birleştirilen optimize edilmiş bir sinterleme işlemi kullanılmıştır. Sinterleme büzülmesi ve termal genişleme davranışı optimize edilerek, yoğun BZCYYb elektrolitli anot destekli geniş alanlı PCFC'ler elde edilmiştir. Yakıt olarak H₂ kullanan hücrenin maksimum güç yoğunluğu 700°C'de 400 mW/cm²'ye ulaşmıştır. Hücre ayrıca 425 saatlik testte iyi bir termal döngü performansı ve dayanıklılık göstermiştir. Ön deneysel sonuçlar, çok katmanlı şerit döküm teknolojisinin, hücre üretim verimliliğini artırabilen ve geniş alanlı PCFC'ler için başarılı olduğunu göstermektedir (Huang vd., 2023).

Ghannadi vd, yaptıkları çalışmada şerit döküm bulamaç formülasyonunun ve sinterleme koşullarının, gözenekli titanya levhaların mikro yapısı ve geçirgenliği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. En düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip optimum katı konsantrasyonu 0,61 g/cm³'te elde edilmiştir. Sıcaklık ve sinterleme süresinin nihai ürünün açık gözenekliliği ve kristal yapısı üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 1000°C'den 1100°C'e yükseltilmesi, gözenek boyutunun 170 nm'den 264 nm'ye çıkarılmasına ve açık gözenekliliğin azalmasına neden olmuştur. Son olarak, geçirgenlik akısını ve maksimum çalışma basıncını değerlendirmek için gözenekli titanya levhalarının su geçirgenliği incelenmiştir. Sonuçlar, gözenekli titanya tabakasının geçirgenliğinin sadece açık gözenekliliğin artırılmasıyla değil, aynı zamanda gözenek boyutunun da artırılmasıyla yükseldiğini ortaya koymuştur. Şerit döküm yönteminin gözenekli ince tabakaların üretilmesinde pratik ve etkili bir yöntem olduğu görülmüştür (Ghannadi vd., 2020).

Stastny vd, yaptıkları çalışmada ince ve esnek alümina katmanların şerit döküm yöntemiyle üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yüksek yoğunluklu ve ince taneli alümina katmanların mukavemetini ve esnekliğini incelemiş ve tartışmışlardır. Hacimce %42 alümina tozu içeren düşük viskoziteli bulamaç, taşıyıcı üzerine şerit döküm yöntemiyle 0,08 ile 0,4 mm kalınlık aralığında döküldükten sonra kontrollü bir sıcaklık ve atmosferde kurutularak sinterlenmiştir. Nihai ürün son derece pürüzsüz ve kusursuz olarak gözlenmiş ve bağıl yoğunluğunun %99.4 olduğu ölçülmüştür. Yapılan testler neticesinde yüksek mukavemete ve esnekliğe sahip olduğu ölçülmüştür (Stastny vd., 2020).

Daudt vd, şerit döküm yöntemiyle Ti ve %10 Nb tozları kullanarak 400 µm kalınlığında malzemeler üretmişlerdir. Dilimleme işleminin ardından, Argon atmosferinde 500°C'de 30 dakika organik malzemeler uzaklaştırılmıştır. 1100-1300°C'de 180 dakika vakum altında sinterleme yapılmıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte gözeneklilikte azalma görülmüştür. 1100 ve 1150°C sıcaklıklarda Ti matris içinde Nb parçacıkları tamamen çözünmezken sinterleme sıcaklığı 1200 ve 1300°C'ye çıkarıldığında tamamen çözülmüştür (Daudt vd., 2019).

Hackemüller vd, küresel gaz atomize (GA) titanyum tozları ve açısız hidrojenasyon-dehidrojenasyon (HDH) titanyum tozları kullanarak şerit döküm yöntemiyle 300 µm kalınlığında

plakalar üretmiş ve iki farklı yapıdaki tozun nihai ürün üzerindeki gözeneklilik etkilerini incelemişlerdir. Şerit döküm ile dökülen malzemelerden bağlayıcı uzaklaştırılması için argon atmosferinde 500°C'de 15 mbar basınç altında 30 dakika ısıtım uygulanmıştır. Sinterleme işlemi vakum altında 800, 900, 1000, 1200°C'lerde 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Ti-HDH tozları, gaz atomize tozlara kıyasla daha düşük maliyetleri nedeniyle tercih edilebilir. Bununla birlikte Ti-HDH tozundan oluşan malzemeler (belirli bir sinterleme sıcaklığında) Ti-GA tozundan oluşanlardan önemli ölçüde daha yüksek gözeneklilik sergilemiştir. Ayrıca, artan şerit kalınlığıyla kalıntı gözenekliliğin azaldığı görülmüştür (Hackemüller vd., 2019).

Rauscher vd yaptıkları bir çalışmada, şerit döküm yöntemiyle A316L çeliği kullanarak 350 µm kalınlığında tabakalar üretmişlerdir. Döküm sonrası kurutma, kesme ve 10 MPa basınç altında 10 dakika 70°C'de laminasyon gerçekleştirilmiştir. N₂ atmosferinde 700°C'de bağlayıcı uzaklaştırma işlemi yapılmış ve ardından 1000, 1100, 1150, 1250, ve 1300°C'de 3 saat N₂ atmosferinde sinterleme işlemi yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi uygulanmış ve üretilen ürünlerin özellikleri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki artış ile tabaka yoğunlukları artmıştır. Lamine çelik saclar için maksimum sinterlenmiş yoğunluk değerleri 1250°C'de elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının 1300°C'ye yükselmesi homojen olmayan yüzeylere ve tabakaların eğilmesine yol açmıştır. Tek katman tabakanın yoğunluğu 7.26 g/cm³ iken, çok katmanlı tabaka yoğunluğu 7.51 g/cm³ olmuştur. Çelik saclardaki gözeneklilik seviyesi artan sinterleme sıcaklığı ile azalmıştır. Tek katmanlı ve çok katmanlı numunelerde yapılan mikroyapı incelemeleri sonucu çok benzer sonuçlar elde edildiği, katman sayısının mikroyapıya bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Katmanların ara yüzeyleri delaminasyon içermemektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte tane büyümesinin artışı ve bununla birlikte gözeneklilikte azalış meydana gelmiştir. Aşırı sinterlemenin bir sonucu olarak, 1300°C'de sinterlenen lamine levhaların mikroyapısı, önemli ölçüde tane büyümesi göstermiştir. Tipik bir 316L çeliğinin sertliği 126-187 HV arasındadır. 1250°C'de sinterlenmiş numunelerin sertliği 182 HV iken 1300°C'de sinterlenen numunelerde 280 HV ölçülmüştür. Tipik bir 316L çeliğinin çekme dayanımı 490-690 MPa arasındadır. Boyuna döküm yönünde ölçülen gerilme mukavemeti 495 MPa ve enine döküm yönünde ölçülen gerilme mukavemeti 475 MPa olarak ölçülmüştür. Elastisite modülü değerlerinin sırasıyla 140 GPa ve 139 GPa olduğu görülmüştür. Dolayısıyla mekanik özellikler izotropiktir (Rauscher vd., 2008).

Rak vd, titanyum tozuna ve TiH₂ katkısı yaparak şerit döküm yöntemi ile gözenekli katmanlar üretmişlerdir. Hazırlanan bulamaç şerit döküm yöntemiyle cam altlık üzerine 1 mm kalınlığında dökülmüştür. Üretilen katmanlar atmosfer koşullarında 24 saat kurumaya bırakılmıştır. 60°C'de 1 saat ısıtım işlemi sokularak kesme işlemleri gerçekleştirilmiş ve ardından organik maddeler uzaklaştırılmıştır. Sinterleme öncesi mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler 600°C'de 1 saat argon ortamında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Karışım içerisine ağırlık %0,15 oranında

eklenen TiH₂ molekülleri 288°C ve daha düşük sıcaklıklarda vakumda elementlerine ayırır, yapı içinde bulunan TiO₂ tabaksı ile tepkimeye girerek Ti ve su buharı oluşumları gözlenir. Sinterleme sonrası gözeneklilik oranı %36,2 olarak ölçülmüştür. Ortalama gözenek boyutu ise 22 µm'dir. 20 ile 1000°C arasında ısıl genleşme katsayısı $8,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Rak & Walter, 2006).

Bidaux vd, şerit döküm yöntemiyle TiH₂ tozu kullanarak ince katmanlı malzeme üretmişlerdir. Silikon kaplı Mylar folyo üzerine döküm işlemi uygulanmıştır. Tabakalar kurutulduktan sonra altlık üzerinden soyulmuş ve istenen boyutta kesilmiştir. Numunelerden bağlayıcı madde uzaklaştırılmış ve dehidrojenize edilmiştir. Ardından argon atmosferinde 1000°C'de 1 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen malzemeler çeşitli özellikleri yönünden incelenmiştir. Isıl işlemler sonrası numunelerdeki çekme miktarı, döküm yönünde yaklaşık %18, enine yönde %15 ve kalınlıkta %17 olmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu gözlemleri, homojen olarak dağılmış bir gözenekliliği ortaya koymaktadır. Çekme dayanımı 150-320 MPa aralığında ve uzama %1'in altında ölçülmüştür. Düşük uzamaya rağmen levhalar bükülerek plastik olarak deforme edilebilmektedir. Titanyum hidrit tozu, saf titanyum tozuna kıyasla düşük maliyetli olması ve iyileştirilebilir özellikleri özellikleri nedeniyle yaygın kullanım alanı bulabilir (Bidaux vd., 2011).

Snel, yaptığı çalışmada titanyum oksit, nikel oksit ve saf titanyum tozu kullanarak şerit döküm yöntemiyle kompozit üretmiştir. Hidrofobizasyon davranışı ve mekanik özellikler bakımından incelenen kompozit malzemelerin biyomedikal olarak kullanılabilirliği tartışılmıştır. Toz karışım 8 saat boyunca aseton eklenerek bilyalı değirmende öğütülmüş ve stearik asit ile hidrofobizasyon işlemi uygulanmıştır. Organik maddeler ilave edilerek bilyalı değirmende 10 dakika karıştırılarak döküm bulamacı hazırlanmıştır. Şerit döküm yöntemiyle döküm işlemi gerçekleştirilmiş ve atmosferde kurumaya bırakılmıştır. 500°C'de organiklerin uzaklaştırılmasının ardından 2 saat süre ile 1350°C'de vakum ortamında sinterleme yapılmıştır. Hidrofobizasyon işlemi için ağırlıkça %0, 0.5, 1, 2, 4, 7 oranlarında stearik asit kullanılmış, en uygun sonuç %2 oranında elde edilmiştir. En iyi özelliklerin elde edildiği viskozite değeri incelenmiş ve hacimce %28 oranında toz içeren karışımın en iyi elastik modülü ve en iyi gerilme mukavemetini verdiği gözlenmiştir. Artan toz oranı için bu özelliklerde azalış görülmüştür. Ayrıca artan toz oranına bağlı olarak malzeme içerisinde kusurların oluştuğu gözlenmiştir. Akışkanın viskozitesi 4 Pa.s olarak ölçülmüştür. XRD analizlerine göre toz karışımında Ti, TiO₂ ve NiO fazları görülmüş, herhangi bir reaksiyona rastlanmamıştır. Sinterlenmiş numunelerin XRD analizine göre TiO, NiTi₂, Ni₃Ti fazları gözlenmiştir. Serbest Ni gözlenmemiştir ve bu da biyomedikal uygulamaların temel şartını oluşturmaktadır. Kompozitin üç nokta eğilme mukavemeti 121 MPa olarak ölçülmüştür. Bu da femur kemiğinin mukavemetine eşdeğerdir (Snel vd., 2008).

Zuo tarafından yapılan çalışmada susuz şerit döküm ile nanometrik TiO₂ levhaların üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Stabil düşük viskoziteli bulamaçlar elde etmek için çözücü, dağıtıcı ve katı içeriğin reolojik özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Polipropilen altlık üzerine 500 µm

kalınlığında tabakalar dökülmüştür. Oda sıcaklığında ve atmosfer şartlarında kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. 500°C’de vakum ortamında bağlayıcı uzaklaştırılmıştır. Spark plazma sinterleme yöntemiyle 35 MPa basınç altında ve 700°C’de 3 dakika boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. TiO₂ filmler, bileşimin homojenliği, yüzey pürüzsüzlüğü, gözenek ve çatlak içermemesi gibi iyi nitelikler sergiler ve bu da döküm bulamacının kaliteli olduğunu göstermiştir. Sonuçlar; katı içeriğine, sinterleme sıcaklığına ve sinterleme basıncına bağlı olarak yoğunluğun arttığını göstermektedir (Zuo vd., 2007).

Zeng vd, şerit döküm yöntemiyle katmanlı alümina-titanyum karbür malzemelerin üretimini yapmışlardır. Cam altlık üzerine şerit döküm yöntemiyle 200 µm kalınlığında tabakalar dökülmüştür. Vakum altında oda sıcaklığında kurutma katmanlama, organik maddelerin uzaklaştırılması, sıcak presleme ve sinterleme sonrası dilimleme işlemi ve analizler yapılmıştır. Pres değeri 50-200 MPa arasındaki değişken değerlerde numune üretilmiş ve yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Basınç arttıkça yoğunluk artmıştır. TiC içeriğinin numune yoğunluğuna olan etkisi incelenmiştir. TiC içeriği arttıkça kompozitin yoğunluğunda azalma görülmüştür (Zeng vd., 2000).

Rincon vd, şerit döküm yöntemiyle grafen oksit katkılı alümina/zirkonya kompozitlerinin üretimini gerçekleştirmişler, grafen oksit katkısının etkilerini, karışım oranının etkilerini ve karıştırma parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Alümina ve zirkonya tozlar 95:5 oranında olacak şekilde ayrı ayrı çözücüler içinde karıştırılmıştır. Hacimce %2 oranında grafen oksit tozu takviye edilmiştir. Mylar film üzerine şerit döküm yöntemiyle katmanlar dökülmüştür. Oda koşullarında 24 saat kurumaya bırakılan katmanlar kurumanın ardından dilimlenmiştir. Grafen oksit katkılı alümina-zirkonya (AZGO) ve grafen oksit katkısız alümina zirkonya olarak iki farklı numune üretmişlerdir. Kararlı bulamaçlar elde etmek için eklenen optimum dağıtıcı miktarı, alümina için ağırlıkça %0.8 ve zirkonya için ağırlıkça %1 olarak bulunmuştur. Grafen oksit için dağıtıcıya gerek olmadığı yapılan çalışmalarda saptanmış, yalnızca su içerisinde karıştırılmıştır. Süspansiyonların en iyi dağılım durumunu saptamak için darbeleri ve düz ultrasonik karıştırma yapılmıştır. En iyi dağılım gösteren karıştırma biçimi 0,5döngü/s’lik darbeleri modda elde edilmiştir. Homojen süspansiyonların katı madde/sıvı madde oranına bağlılığının saptanması için %47, 50, 53 ve 55 oranlarında katı madde içeren süspansiyonlar hazırlanmıştır. Bunlardan en iyi sonuç veren %55’lik süspansiyondur. AZ ve AZGO süspansiyonlarının bağlayıcı öncesi ve sonrası akışları incelenmiştir. AZ süspansiyonu için bağlayıcı ilavesi viskozitenin azalmasına neden olurken, AZGO süspansiyonuna bağlayıcı ilavesi viskozitenin çok daha az oranda düşmesine neden olmuştur. Şerit döküm yönteminin uygulanmasında GO ilavesinin olumsuz bir etkisinin olmadığı ortaya konmuştur (Rincón vd., 2014)

Cans vd, yaptıkları çalışmada grafit takviyeli bakır alaşımlarının şerit döküm yöntemiyle üretilerek tribolojik özelliklerinin incelenmesini sağlamışlardır. İki ayrı kombinasyon için (Cu/grafit ve Cu/MoS₂) çalışmalar yapmış ve iki takviye elemanın kıyaslamasını yapmışlardır. Bu çalışmaya

göre; grafitin katı yağlayıcı özelliği ve malzeme içinde homojen dağılımı ile kompozit malzeme iyi tribolojik özellikler göstermiştir. Altlık malzeme ile kaplama malzemesi arasında sıcak preslemeden dolayı iyi bir yapışma gözlenmiştir. Kaplama ve altlık arasında ayrıca difüzyon gözlenmiştir. Grafit katkısı tribolojik özelliklerin iyileşmesini sağlamıştır. %15'lik grafit katkısı saf bakıra göre sürtünme katsayısını yarıya indirmiştir. Grafit katkısı sayesinde aşınma direncinde artış görülmüştür. Saf bakıra göre Cu-grafit malzemelerin kütle kaybı yaklaşık %10'dur. Cu-MoS₂ kompozit malzemelerinde ise Cu-grafit ile çok yaklaşık sonuçlar gözlenmiştir (Cans vd., t.y.).

Arunkumar vd, şerit döküm yöntemiyle TiO₂ malzemelerin katmanlı üretimini yapmış ve en iyi çözücü sisteminin tespit edilmesi için çökeltme davranışını incelemişlerdir. Ksilen-etanol, metil etil keton-etanol ve toluen-etanol çözücü kombinasyonları ile döküm bulamaçları hazırlanmıştır. 250 µm tabaka kalınlığında tabakalar halinde döküm yapılmış, kuruma öncesi kesme ve 80°C'de katmanların dizilmesi gerçekleştirilmiştir. 1,6 ton/cm² basınçla presleme işleminin ardından, 600°C'de organiklerin uzaklaştırılması işlemi yapılmıştır. 2 saat süre ile 1200, 1250, 1300,1350°C'de sinterleme yapılmıştır. 24 saat sonunda sedimantasyon yüksekliğine bakıldığında ksilen-etanol çözücü sisteminin metil etil keton-etanol veya toluen-etanol sisteminden daha iyi olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışma için çözücü sistemi olarak ksilen-etanol seçilmiştir. Dağıtıcı olarak PE ve MFO malzemelerin kıyaslanması için viskozite ölçümüne bakıldığında MFO'lu bulamaçların, PE'ninkine kıyasla düşük viskozitelere sahip olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle bu çalışma için dispersan olarak MFO seçilmiştir. Dağıtıcı MFO konsantrasyonunun etkisinin gözlenmesi için minimum çökeltme ve minimum viskozite etkisi yaratan ağ.%0,1 MFO katkısı uygun bulunmuştur. Optimum dispersiyon elde etmek için 50:50 oranında ksilen-etanol zeotropik çözücü sistemi ve dağıtıcı olarak ağırlıkça %1 MFO kombinasyonu kullanılmıştır. MFO, sterik bir dağıtıcı görevi görür ve TiO₂'yi susuz ortamda etkili bir şekilde dağıttığı görülmüştür (Arunkumar vd., 2010).

Bitterlich ve Heinrich, Si₃N₄ (silikonitrid) tozunu kullanarak, şerit döküm yöntemiyle malzeme oluşturmak üzere çalışma yapmışlardır. Bulamaç bileşiminin şerit malzeme özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için farklı oranlarda bağlayıcı içeriği ile bulamaç hazırlamışlardır. Döküm sıvısı için elektrokinetik davranış ölçümü ve viskozite ölçümü gerçekleştirmişlerdir. Yapılan ölçümler şerit döküm bulamacındaki toz parçacıklarının iyi bir elektrostatik stabilizasyona sahip olduğunu göstermiştir. Altlık üzerine dökülen şerit malzeme oda sıcaklığında kurutulmuş ve ardından 14 MPa altında 20 saniye sıkıştırılmıştır. Isıl işlem olarak 750°C'de piroliz işlemi uygulanmış, ardından 1800°C'de 60 dakika azot atmosferinde sinterleme yapılmıştır. Şerit malzemenin ham yoğunluğu ve ısıl işlem sonrası yoğunluğu ölçülmüştür. Düşük bileşim varyasyonları viskozite üzerinde nispeten büyük bir etkiye sahiptir. Zamana bağlı etkiler gözlenmemiştir. Bağlayıcı içeriği ağırlıkça %13-15 olan yaklaşık 250 mm maksimum kalınlığa sahip çatlaksız yeşil bantlar elde etmek mümkün olmuştur. Optimize edilmiş bantların sinterleme sonrası yoğunluğu oldukça yüksektir. Şerit

katmanlar, oda sıcaklığında sıkıştırılarak kolayca lamine edilme davranışı göstermiştir. Laminasyon sonrası mükemmel bir bağlantı elde edilmiş, sinterlenmiş lamine bileşenlerde ayrılmış katmanlar tespit edilmemiştir (Bitterlich & Heinrich, 2002).

Tian vd, yaptıkları çalışmada şerit döküm bulamacındaki dağıtıcı pH'nın hidroksiapatit (HA) parçacıklarının dağılıma kabiliyetine, bulamaçların reolojik davranışına ve bant döküm performansına olan etkileri incelemişlerdir. Sinterlenmiş HA numunelerinin mekanik ve mikroyapısal özellikleri de incelenmiştir. Şerit döküm ile üretilen tabakalardan 600°C'de 1 saat süre ile organiklerin uzaklaştırılmasının ardından 1300°C'de 1 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Çeşitli ölçümler ve incelemelerin ardından tekdüze kalınlık ve esnekliğe sahip, yüksek yoğunluklu, yüksek mekanik dayanıma ve yüksek sertliğe sahip HA levhaların hazırlanabileceği ortaya konmuştur. Sonuç olarak, yeni tip biyomalzemelerin üretimi için şerit döküm tekniği kullanılması elverişli bir uygulamadır (Tian vd., 2007).

Jingxian vd, yaptıkları çalışmada şerit döküm bulamacında TiO₂ tozlarının dağılımı için farklı çözücü, dağıtıcı ve bağlayıcı elemanların etkisini incelemişlerdir. Etanol/metil etil keton, etanol/toluen, izopropanol/metil etil keton ve izopropanol/toluen bazlı dört azeotropik ikili çözücü karışımı incelenmiştir. Dağıtıcı ve bağlayıcı olarak iki farklı polivinil bütiral polimer (PVB79 ve PVB98) seçilmiş ve plastikleştirici olarak dibütil ftalat (DBP) kullanılmıştır. TiO₂ süspansiyonlarının dağılımlılığı, reolojik ölçümler ve sedimantasyon testleri ile karakterize edilmiştir. Şerit dökümünden sonra ham malzeme özellikleri yoğunluk, yüzey pürüzlülüğü ve mukavemet açısından test edilmiştir. Sonuçlar, azeotropik EtOH/MEK karışımının TiO₂ levhaların şerit dökümü için etkili solvent sistemi olduğunu göstermiştir. Çok katmanlı seramik/metal kompozit malzeme üretimi için şerit döküm yönteminin olumlu sonuçlar verdiği olduğu ortaya koyulmuştur (Jingxian vd., 2004).

Lobley ve Quo, Ti tozu kullanarak şerit döküm yöntemiyle farklı kalınlıklarda tabakalar üretmiştir. Döküm hızının ve ısıl işlem süreçlerinin optimizasyonu için incelemeler gerçekleştirmişlerdir. Üretilen katmanlar 100°C ve 420°C'de 1'er saat ısıl işleme tabi tutulup soğutulmuştur. Konsolidasyon, 3 saat boyunca 350°C'de bir yanmanın ardından 900°C'de ve 45 MPa'da bir vakumlu sıcak preste 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Optimum döküm hızı 0,25m/s olarak belirlenmiştir. Organik maddelerin uzaklaşma sıcaklığı 185-370°C aralığında olduğu belirlenmiştir. Kompozit içindeki fiber dağılımının homojen olduğu görülmüştür (Lobley & Quo, 1998).

4. Ti64 Katmanlarının Şerit Döküm Yöntemiyle Üretimi

Bu çalışmada, tek katmanlı ve çok katmanlı levhaların üretimi toz formdaki Ti64 kullanılarak şerit döküm yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Döküm bulamacının optimizasyon çalışmaları yapılmış ve şerit döküm prosesi uygulanmıştır.

Şerit döküm yönteminde toz malzeme, çözücü, dağıtıcı, plastikleştirici ve bağlayıcıdan oluşan bir çamur kullanılır. Bu döküm çalışmasında matris malzeme olarak Ti64 kullanılmıştır. Plastikleştirici ve bağlayıcı olarak polivinil bütiral (PVB), ayrıca yine bağlayıcı olarak polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır. Çözücü olarak etanol, metiletilketon (MEK) ve ksilen, dağıtıcı olarak balık yağı kullanılmıştır.

Tablo 1’de kullanılan bileşenler ve çalışılan farklı kompozisyonlardaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri verilmiştir. Döküm bulamacının optimizasyon çalışmaları sürecinde homojen çözünme, homojen dağılım ve optimum viskozite unsurları göz önünde bulundurulmuştur.

Tablo 1. Şerit döküm bulamacında kullanılan bileşenler ve ağırlıkça yüzdeleri

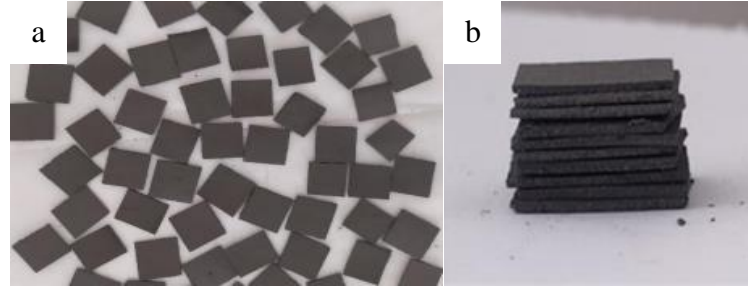
Bileşen	Ağırlıkça Yüzde (ağ.%)						
	1. Komp	2. Komp	3. Komp	4. Komp	5. Komp	6. Komp	7. Komp
Ti64	65	70	47	60	60	60	60
Etanol	15	12,5	23	15	20	10	10
Ksilen	15	12,5	23	-	-	5	10
PVB	2,5	2,5	3,5	3	3	3	3
PEG	2	2	3	1	1	2	1
Balık Yağı	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-
MEK	-	-	-	16	16	20	16

Döküm bulamacı için optimizasyon işlemleri ile eş zamanlı olarak şerit döküm prosesine ait bir takım süreçler de kontrollü olarak çalışılmıştır. Tablo 2’de altlık malzeme ve kurutma ortamı ile ilgili parametreler verilmiştir. Döküm bulamacı verilen altlık yüzeyler üzerine kontrollü bir şekilde uygulanmış ve 0,5 mm kalınlığında homojen bir şekilde yüzeye yayılmıştır. Tablo 2’de verilen kurutma ortamlarında 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

Tablo 2. Şerit döküm altlık malzemesi ve kurutma parametreleri

Kompozisyon	Altlık Malzeme	Kurutma Ortamı	Kurutma Süresi
1	Cam	Atmosfere açık	24 saat
2	Silikon kaplı cam	Atmosfere açık	24 saat
3	Cam WD40 kaplı cam	Atmosfere açık	24 saat
4	Silikon kaplı selüloz kağıt	Atmosfere açık ve atmosfere kapalı	24 saat
5,6,7	Silikon kaplı selüloz kağıt	Atmosfere kapalı	24 saat

Kurumanın ardından ince tabakalar 10x10 mm² boyutlarında dilimlenmiştir (Şekil 3-a). Katmanlı yapı oluşturmak amacıyla on katman olarak dizilim gerçekleştirilmiş ve ardından hidrolik preste 20 bar basınç altında preslenmiştir (Şekil 3-b).



Şekil 3. a) Dilimlenmiş ince tabakalar, b) dizilim uygulanmış katmanlı yapı

5. Sonuçlar ve Öneriler

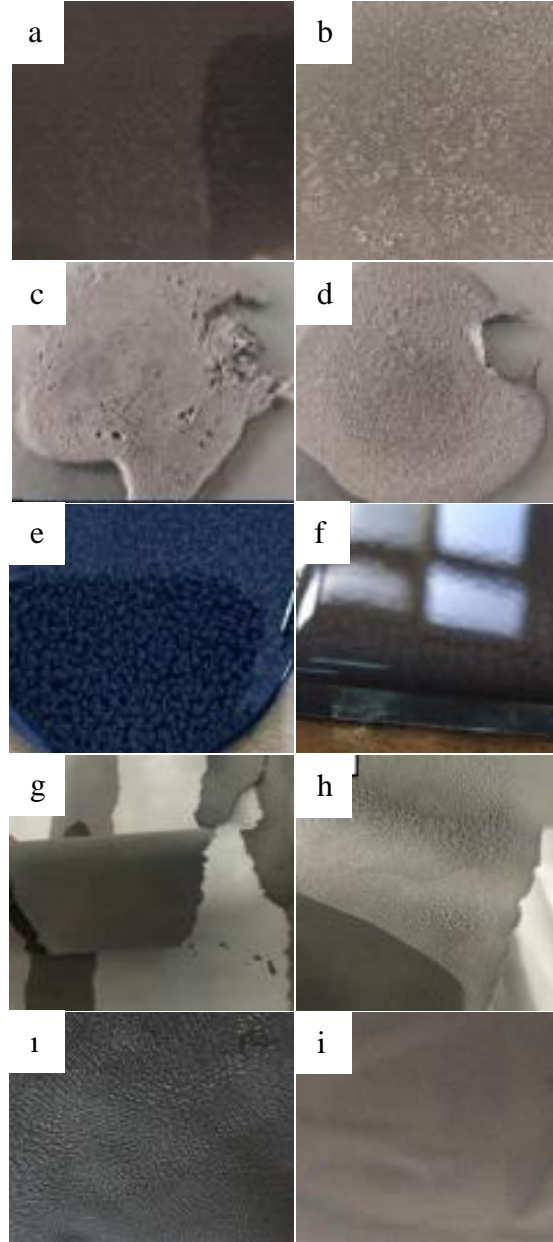
Şerit döküm yöntemi; uygulama kolaylığı, minimum malzeme kaybına ve düşük maliyetli üretime olanak sağlaması nedeniyle birçok alanda kullanılmak üzere cazip bir yöntemdir. Diğer geleneksel döküm yöntemlerinden birçoğu gibi sıcak döküm gerektirmediği için oda koşullarında döküm yapma olanağı sağlamaktadır. Seramikler, metaller ve alaşımları gibi birçok malzeme türünün ince katmanlı yapıda üretilmesini mümkün kılmaktadır. Yapılan çalışmalar gösteriyor ki, istenen mekanik ve fiziksel özellikleri sağlayan malzemelerin elde edilmesi şerit döküm yöntemiyle gerçekleştirilebilir. Malzemenin gözenekliliği, sertliği, mekanik dayanımı, termal ve ısı iletkenliği, esnekliği ve diğer birtakım parametreleri özelleştirilebilmektedir. Döküm bulamacındaki elemanların oranlarını ve döküm koşullarını optimize ederek nihai ürün özelliklerini istendiği gibi değiştirmek mümkündür. Bunun yanı sıra döküm sonrası ısı işlemlerin ve mekanik işlemlerin optimizasyonu ile de üretilen malzemelerin özelliklerini değiştirmek mümkün olmaktadır. Altlık olarak farklı malzemelerin tercih edilebileceği görülmektedir. İstenen kalınlıkta katman oluşturmak üzere malzeme dökümü gerçekleştirilebilmektedir. Doctor Blade olarak adlandırılan ve çok çeşitli kapasitede üretim imkanı sunan şerit döküm sistemleri endüstriyel amaçlı ve araştırma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Şerit döküm yöntemiyle tek katman olarak üretilen malzemeler kullanım yeri ve amacına göre çok katmanlı olarak da üretilebilir. Yalnızca malzeme üretimi değil, aynı zamanda istenen özelliklerde yüzey kaplaması yapmak da mümkündür. Seramik malzemelerin üretiminde daha sık kullanım yeri bulan şerit döküm yönteminin, metaller için kullanımı son yıllarda artmış olsa da literatürde yeterince yer bulamamıştır. İnce katmanlı metallerin yaygın kullanıldığı otomotiv endüstrisi, elektrik ve elektronik endüstrisi, havacılık uygulamaları ve biyomedikal amaçlı

kullanımlar için şerit döküm yöntemiyle istenen özelliklerde malzeme üretimi yüksek potansiyele sahiptir.

Ti64 tozu, organik malzemeler ve çözücü malzemeler ile hazırlanan döküm bulamacının optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları için bir takım fiziksel ve kimyasal davranışların incelenmesi ve en uygun şartların oluşturulması sağlanmıştır. Bu özellikler; sıvı viskozitesinin döküm prosesindeki çalışma kolaylığı, karışım içerisindeki katı partiküllerin homojen dağılımı ve sıvı içerisinde asılı kalma davranışı, çözücü malzemelerin kimyasal olarak uyum sağlaması ve herhangi bir reaksiyona yol açmaması, döküm malzeme/altlık yüzey ilişkisi, kuruma koşulları olarak sıralanabilir.

İlk kompozisyonda ağırlık %65 oranında Ti64 içeren döküm karışımında homojen olmayan bir dağılım meydana gelmiştir. Aynı durum kuruyan malzeme içerisinde gözle görülür bir şekilde bulunmaktadır (Şekil 4-a,b). Aynı kompozisyon için altlık yüzey olarak cam malzeme kullanılmıştır. Atmosfere açık şekilde ve tam kuruma sağlandığında ince levha yapısına ulaşması ve yüzeyden kolayca kalkması beklenen tabaka yavaşça sıyrılmaya çalışılmıştır. Ancak dökülen malzemenin yüzeyi iyi bir şekilde tuttuğu ve kolaylıkla sıyrılmadığı görülmüştür. İkinci kompozisyon olarak çalışılan döküm sıvısında %70 Ti64 kullanılmış, katı malzeme miktarındaki artışın döküm yüzeyindeki bölgesel ayrışmaya olan etkisinin incelenmesi öngörülmüştür. Burada cam altlık yüzeyinin silikon ile kaplanması gerçekleştirilerek şerit döküm uygulanmıştır. Atmosfere açık şekilde kuruma sağlanmıştır. İnce şeridin yüzeyden kaldırılması aşamasında yüzeye tutunma davranışının devam ettiği, ayrıca yüzeye uygulanan silikon kaplama ile döküm sıvısının tepkimeye girdiği gözlenmiştir (Şekil 4-c). Üçüncü kompozisyonda homojen olmayan ve topaklanma eğilimi gösteren bölgelerin ortadan kaldırılması amacıyla katı partikül oranının azaltılması ve %47 oranında Ti64 malzeme kullanılması gerçekleştirilmiştir. Altlık yüzey olarak dökümün cam yüzeye tutunmasını önlemek amacıyla WD40 (çözücü ve yağlayıcı malzeme) kaplanmış cam yüzey kullanılmıştır. Ancak bu numunedeki sonuç da beklenen etkiyi göstermemiş, yüzeye tutunmayı azaltmamıştır (Şekil 4-d). Ti64 oranının azaltılması viskoziteyi büyük oranda düşürmüştür. Bu da döküm sıvısının yüzeyde kontrol edilebilirliğini azaltmaktadır. Dağıtıcı olarak kullanılan balık yağının karışıma etkisinin incelenmesi amacıyla, döküm sıvısı kaplamasız cam yüzey üzerine dökülerek kuruma esnasında gözlenmiştir. Ancak sıvı yüzeyinde görülen ayrışma ve homojen olmayan topaklanma bölgelerinin varlığı neticesinde balık yağının olumlu bir etkisinin görülmediği belirlenmiştir (Şekil 4-e,f). Dördüncü kompozisyonda viskoziteyi artırıcı etki yaratmak amacıyla Ti64 oranı ağırlık %60'a yükseltilmiş, çözücü etkisinin incelenmesi için ksilen ilavesi durdurulmuştur. Bunun yerine MEK ilavesi yapılmıştır. Viskozite gözle görülür bir biçimde artmıştır. Bu da sıvıyı döküm esnasında kontrol etmeyi kolaylaştırmıştır. Ti64 çökmesi azalmış, ancak tamamen homojen bir karışım elde edilememiştir. Altlık yüzey olarak silikon kaplı selüloz kağıt (fırın kağıdı) kullanılmıştır. Yüzeyden

sıyırılma performansının oldukça iyileştiği gözlenmiştir (Şekil 4-g,h). Altlık fırın kâğıdı kullanımına bağlı olarak nemden dolayı genleşme problemi ortaya çıkmıştır. Kurutma koşullarının etkisini incelemek amacıyla malzeme eş zamanlı olarak atmosfere açık ortamda ve atmosfere kapalı ortamda kurumaya bırakılmıştır. Açık alanda kurumaya bırakılan numunelerde aynı şekilde ayrışma ve pürüzlü bir yüzey görülmüştür (Şekil 4-ı). Kapalı atmosferde kurumaya bırakılan numunelerde ise kuruma esnasında sıvı yüzeyde görülen ayrışma yok denecek kadar azdır, numunelerin yüzey pürüzlülüğü büyük oranda iyileşme göstermiştir (Şekil 4-i).



Şekil 4. a-b) 1. kompozisyon uygulamasına ait malzeme görüntüleri, c) silikon kaplı cam altlık üzerine uygulanmış döküm malzeme, d)WD40 kaplı cam altlık üzerine uygulanmış döküm malzeme, e-f) kuruma esnasında döküm yüzeyinden bir görüntü, g-h) kağıt altlık üzerine dökülen numunelere ait yüzeyden ayrılma görüntüsü ve yüzey pürüzlülüğü, ı) açık havada kurutulan numune, i) kapalı havada kurutulan numune.

Bu çalışmada şerit döküm yöntemiyle Ti64 ince katmanlar oluşturmaya yönelik döküm sıvısı ve döküm parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Uygulama sonuçları göstermiştir ki, şerit döküm yöntemi toz malzemeler için uygun koşullarda uygulaması kolay ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Ayrıca diğer geleneksel üretim yöntemlerine kıyasla en az malzeme kaybına sebebiyet veren bir yöntemdir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Arunkumar, K. V., Panicker, R. N., Vasanthakumari, K. G., Satheesh, M., Raghu, N., & Unnikrishnan, N. V. (2010). Dispersion and rheological characterization of TiO₂ tape casting slurry. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(6), 902-908. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02386.x>
- Bidaux, J. E., García-Gómez, J., Hamdan, H., Zufferey, D., Rodriguez-Arbaizar, M., Girard, H., & Carreño-Morelli, E. (2011). Tape casting of porous titanium thin sheets from titanium hydride. *Proceedings of the Euro International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2011*, 2(October).
- Bitterlich, B., & Heinrich, J. G. (2002). Aqueous tape casting of silicon nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(13), 2427-2434. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00029-8)
- Boyer, R. R. (1996). An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering A*, 213(1-2), 103-114. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1)
- Buekenhoudt, A., Kovalevsky, A., Luyten, J., & Snijkers, F. (2010). Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 1, 217-252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-093250-7.00011-6>
- Cans, M., Hamdam, H., & Öner, Y. (t.y.). *Tape Casting of Copper Alloys for Tribological Applications*.
- Chen, C. F., Baker, T. J., Synowicki, R., Tegtmeier, E. L., Forsyth, R. T., Bissell, A. L., Orłowski, A. G., Christopher, J. M., & Savrun, E. (2020). Tape casting and characterizations of MgO ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(12), 6666-6676. <https://doi.org/10.1111/JACE.17136>
- Cheng, L., Sun, M., Ye, F., Bai, Y., Li, M., Fan, S., & Zhang, L. (2018). Structure design, fabrication, properties of laminated ceramics: A review. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 1(3), 126-141. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2018.08.002>
- Daudt, N. F., Hackemüller, F. J., & Bram, M. (2019). Manufacturing of Ti-10Nb based metal sheets by tape casting. *Materials Letters*, 237, 161-164. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.109>
- Du, W., Lu, K., He, B., Zhou, X., Huang, X., Qi, J., & Lu, T. (2023). Direct tape casting of Al₂O₃/AlN slurry for AlON transparent ceramic wafers via one-step reaction sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(8), 3538-3543. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2023.01.056>

- Gadow, R., & Kern, F. (2014). Advanced Manufacturing of Hard Ceramics. İçinde *Comprehensive Hard Materials* (ss. 207-230). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00025-8>
- Ghannadi, S., Abdizadeh, H., & Babaei, A. (2020). Fabrication of porous titania sheet via tape casting: Microstructure and water permeability study. *Ceramics International*, 46(7), 8689-8694. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.12.103>
- Hackemüller, F. J., Borgardt, E., Panchenko, O., Müller, M., & Bram, M. (2019). Manufacturing of Large-Scale Titanium-Based Porous Transport Layers for Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis by Tape Casting. *Advanced Engineering Materials*, 21(6), 1-10. <https://doi.org/10.1002/adem.201801201>
- Huang, Z., Yang, Y., Lv, H., Shi, C., Li, T., Ling, Y., Chen, T., & Wang, S. (2023). Large-area anode-supported protonic ceramic fuel cells combining with multilayer-tape casting and hot-pressing lamination technology. *Journal of the European Ceramic Society*, 43(2), 428-437. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2022.09.057>
- Hubadillah, S. K., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rahman, M. A., Harun, Z., Jaafar, J., & Nomura, M. (2018). Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceramics International*, 44(5), 4538-4560. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.12.215>
- Jingxian, Z., Dongliang, J., Weisensel, L., & Greil, P. (2004). Binary solvent mixture for tape casting of TiO₂ sheets. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 147-155. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00340-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00340-6)
- Lobley, C. M., & Quo, Z. X. (1998). Processing of Ti-SiC metal matrix composites by tape casting. *Materials Science and Technology*, 14(9), 1024-1028. <https://doi.org/10.1179/mst.1998.14.9-10.1024>
- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 243(1-2), 231-236. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00806-x](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00806-x)
- Rak, Z. S., & Walter, J. (2006). Porous titanium foil by tape casting technique. *Journal of Materials Processing Technology*, 175(1-3), 358-363. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.066>
- Rauscher, M., Besendörfer, G., & Roosen, A. (2008). Steel-sheet fabrication by tape casting. *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 44(6), 39-48.
- Rincón, A., Moreno, R., Chinelatto, A. S. A., Gutierrez, C. F., Rayón, E., Salvador, M. D., & Borrell, A. (2014). Al₂O₃-3YTZP-Graphene multilayers produced by tape casting and spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(10), 2427-2434. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2014.02.011>
- Snel, M. D., Snijkers, F., Luyten, J., Kodentsov, A., & de With, G. (2008). Tape casting and reaction sintering of titanium-titanium oxide-nickel oxide mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(6), 1185-1190. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.001>
- Srinivasan, S. A., & Sampath, S. (2023). 1-Flexible ceramics: an introduction. *Advanced Flexible Ceramics*, 3-11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00001-4>
- Stastny, P., Chlup, Z., & Trunec, M. (2020). Gel-tape casting as a novel method for the production of flexible fine-grained alumina sheets. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(7), 2542-2547. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.10.042>
- Tian, T., Jiang, D., Zhang, J., & Lin, Q. (2007). Aqueous tape casting process for hydroxyapatite. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(7), 2671-2677. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2006.10.009>
- Trunec, M., & Maca, K. (2014). Advanced Ceramic Processes. İçinde *Advanced Ceramics for Dentistry* (ss. 123-150). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394619-5.00007-9>
- Zeng, Y. P., Jiang, D. L., & Watanabe, T. (2000). Fabrication and properties of tape-cast laminated and functionally gradient alumina-titanium carbide materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(12), 2999-3003. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01673.x>
- Zuo, K. H., Jiang, D. L., Zhang, J. xian, & Lin, Q. L. (2007). Forming nanometer TiO₂ sheets by nonaqueous tape casting. *Ceramics International*, 33(3), 477-481. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2005.10.013>

Zırhlı ölçüm odasına sahip radyasyon dedektörleri için uzaktan kontrollü numune değiştiricisinin tasarlanması ve geliştirilmesi

Yasin KARAN^{1*}, Emre YILDIZ², Serdar DİZMAN³, Soner TOKÇALAR⁴

Öz

Günümüzde, birçok değerli makine sürekli olarak 24 saat boyunca aktif olarak çalışırken genellikle yanında bir görevli gerektirmektedir. Ancak, gelişen endüstri devrimleri sayesinde, bilişim teknolojileri ve robot kolları gibi temel teknolojilerle makineler uzaktan kontrol edilebilir hale gelmiştir. Bu durum, enerji ve kaynak tasarrufu sağlama potansiyeli taşımaktadır. Bu çalışmada, zırhlı ölçüm odasına sahip bir manuel numune değiştiricili cihaz olan Yüksek Saflıkta Germanium Dedektörü'nün uzaktan erişimle kontrol edilebilmesi sağlanmıştır. Bu dedektör, çeşitli çevresel örneklerde (gıda, su, toprak, granit, seramik vb.) gama radyasyon miktarını belirleme kapasitesine sahiptir. Ancak, bu dedektör sıvı azot ile soğutulmuş çalıştığından, ölçümlerin tamamlanmasının ardından numunelerin manuel olarak değiştirilmesi gerekmektedir. Numune değişim süreleri, ölçülen malzemenin türüne bağlı olarak değişiklik gösterir (25000-80000 s). Ancak, numune değişimleri bazen gece geç saatlere veya hafta sonlarına denk gelebilir. Bu bağlamda, manuel olarak zamanında numune değişimi yapılmadığında dedektör hem elektrik sarfiyatı yapmakta hem de sıvı azot tüketmektedir. Bu durum, boş yere hem elektrik enerjisi hem de sıvı azot israfına yol açmaktadır. Bu çalışma kapsamında, zırhlı ölçüm odalı radyasyon dedektörleri için uzaktan kontrollü bir numune değiştirme sistemi tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Bu sayede, araştırmacılara büyük kolaylık sağlanacak ve aynı zamanda enerji ve sıvı azot israfının önüne geçilecektir.

Anahtar Kelimeler: Dedektör, Numune değiştirme, Tutucu, Makine Üretimi.

Design and development of a remote-controlled sample changer for radiation detectors with an armored measuring chamber

Abstract

In today's industrial landscape, many valuable machines operate continuously for 24 hours a day, often requiring the presence of an attendant. However, with the advancements in industrial revolutions, machines have been adapted to be remotely controlled through fundamental technologies such as information technology and robotic arms. This capability presents a potential for energy and resource conservation. In this study, remote control access has been implemented for a device with an armored measurement chamber, specifically a High Purity Germanium Detector. This detector has the capacity to determine the gamma radiation levels in various environmental samples (food, water, soil, granite, ceramics, etc.). However, as the detector operates cooled with liquid nitrogen, manual replacement of samples is required after completing measurements. The duration of sample replacement varies depending on the type of material measured (25000-80000 s), and sometimes replacements may occur late at night or over weekends. In this context, when manual sample replacement is not done on time, the detector consumes both electricity and liquid nitrogen unnecessarily. This leads to wasteful consumption of both electrical energy and liquid nitrogen. In this study, a remotely controlled sample replacement system has been designed and developed for radiation detectors with armored measurement chambers. This not only provides significant convenience to researchers but also prevents the waste of energy and liquid nitrogen.

Keywords: Detector, sample changer, Holder, Machine manufacturing.

^{1,2}Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Rize, Türkiye, yasin.karan@erdogan.edu.tr emre_yildiz20@erdogan.edu.tr

³Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Rize, Türkiye, serdar.dizman@erdogan.edu.tr

⁴Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rize, Türkiye, soner.tokcalar@erdogan.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-9148-1000>

²<https://orcid.org/0000-0002-5488-4396>

³<https://orcid.org/0000-0002-6511-9526>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-5159-6826>

1. Giriş

Dördüncü sanayi devriminin (Endüstri 4.0) yarattığı en köklü değişiklik “akıllı makine” kavramıdır (Cañas ve ark., 2021; Lasi ve ark., 2014). Bu devrim ile birlikte tüm fiziksel sistemlerin otomatik hale getirilmesi ve uzaktan kontrol edilmesi öngörülmektedir (Dalenogare ve ark., 2018). Ayrıca imalat sistemi ve fabrikalarda daha aktif rol alacak yeni nesil robotların sorunsuz çalışmanın yanında insanlar ile iletişiminin de olması beklenmektedir (Dalenogare ve ark., 2018). Bunlara ilaveten, bahse konu robotların yapay zekâ sayesinde öğrenmeyi temel amaç edinen algoritmalara sahip olması bu devrim süreci ile birlikte gelişim gösterecektir (Ghobakhloo ve ark., 2020).

Sanayi devrimleri ile beraber tüm makineler otomatik ve uzaktan kontrol edilebilir hale gelmektedir. Ancak, günümüzde kullanılan birçok cihaz eski tasarıma sahip olup halen manuel (elle) olarak çalışmaktadır. Mekanik cihazlar, uygun yazılım ve ek tasarımlarla otomatik ve uzaktan kontrol edilebilir hale getirilebilmektedir. Literatürde bu tür tasarımların yapıldığını gösteren çalışmalara rastlamak mümkündür (Hoshikawa ve ark., 2008; Neto ve ark., 2018; Gago ve ark., 2018; Martiel ve ark., 2020). Bu çalışma ile zırhlı ölçüm odalı manuel numune değiştiriciye sahip bir radyasyon dedektörünün (yüksek saflıkta germanyum dedektörü) uzaktan erişimle kontrol edilmesi ve kullanılması hedeflenmektedir. Bunun için uzaktan kontrollü numune değiştirme sistemi tasarlanacak ve geliştirilecektir. Bu sayede, hem araştırmacılara büyük kolaylık sağlanacak hem de elektrik ve sıvı azot israfının önüne geçilecektir. Ayrıca, zırhlı ölçüm odalı radyasyon dedektörleri birçok farklı üniversite veya kurumda kullanılmakta olduğundan bu çalışma sayesinde hem farkındalığın artması hem de bu tür sistemlerin yaygınlaşması ile enerji ve zaman tasarrufu sağlanmış olunacaktır. Bu çalışmanın temel amacı kısaca mekanik olarak inşa edilmiş ve günümüzde hala kullanılmaya devam edilen bir cihazı elektronik ve haberleşme teknolojilerini bir arada kullanarak daha kullanışlı ve verimli elektromekanik bir sistem haline getirmektir. Bu sistem geliştirilirken radyasyon ölçümünde kullanılan dedektörün mevcut yapısı değiştirilmeden ve farklı boyutlardaki numune kaplarını da ölçebilen bir tasarım olmasına özellikle dikkat edilmiştir. Bu çalışma, esasen uzaktan kontrollü numune değiştirme sisteminin tasarımına ilişkin temel bilgileri içermenin yanında bazı ölçüm verilerini de sunmaktadır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma ile tasarlanan ve geliştirilen uzaktan kontrollü numune değiştiricisi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fizik Bölümü Nükleer Fizik Araştırma Laboratuvarında bulunan yüksek saflıkta germanyum dedektörü (HPGe) üzerine monte edilerek denenmiştir. Yüksek saflıkta germanyum dedektörü yüksek voltajla (yaklaşık 5000 Volt) çalışan bir ölçüm spektrometresidir. Aynı zamanda, yüksek saflıkta germanyum dedektörünün çalışması için soğutulması gerekmekte ve bunun

içinde sıvı azot kullanılmaktadır. Sıvı azot -196 0C sıcaklığa sahip olup oda sıcaklığında çok çabuk buharlaşmaktadır. Ayrıca sıvı azot il dışından temin edilebildiği için hem ulaşılması zor hem de ekonomik olarak yüksek maliyet yaratmaktadır. Bu nedenlerle sıvı azot devar denilen saklama kaplarında tutulmaktadır ancak bu kaplarda da buharlaşma olmakta ve sıvı azot miktarı azalmaktadır. Bunlardan ötürü, hem sıvı azotun hem de kullanılan elektriğin israf edilmemesi adına yüksek saflıkta germanyum dedektöründe numune ölçümlerinin duraksamadan ve zaman kaybı olmadan devam etmesi çok önemlidir.

Yüksek saflıkta germanyum dedektörü ile çeşitli çevresel örneklerde (gıda, su, toprak, granit, seramik, vb.) gama radyasyon miktarı belirlenmektedir. Belirtilen numunelerin dedektördeki ölçümlerinde farklı ölçüm süreleri uygulanmaktadır (25000-80000 s). Dedektörde ölçüm yapılırken numune değişimleri bazen gece geç saatlere (22.00-07.00) denk gelmektedir. Yine, aynı şekilde hafta sonu numune değişimleri de insan kaynaklı ve manuel yapılmaktadır. Bu bağlamda, manuel olarak zamanında numune değişimi yapılmadığında dedektör hem elektrik sarfiyatı yapmakta hem de sıvı azot tüketmektedir. Bu da, boş yere hem elektrik enerjisi hem de sıvı azot israfına yol açmaktadır. Bu çalışma ile dedektördeki numune değişimlerinin uzaktan erişimle yapılması sağlanacak ve bu sayede hem elektrik enerjisi hem de sıvı azot israfının önüne geçilmiş olunacaktır. Ayrıca, araştırmacılara da zaman kazandıracaktır.

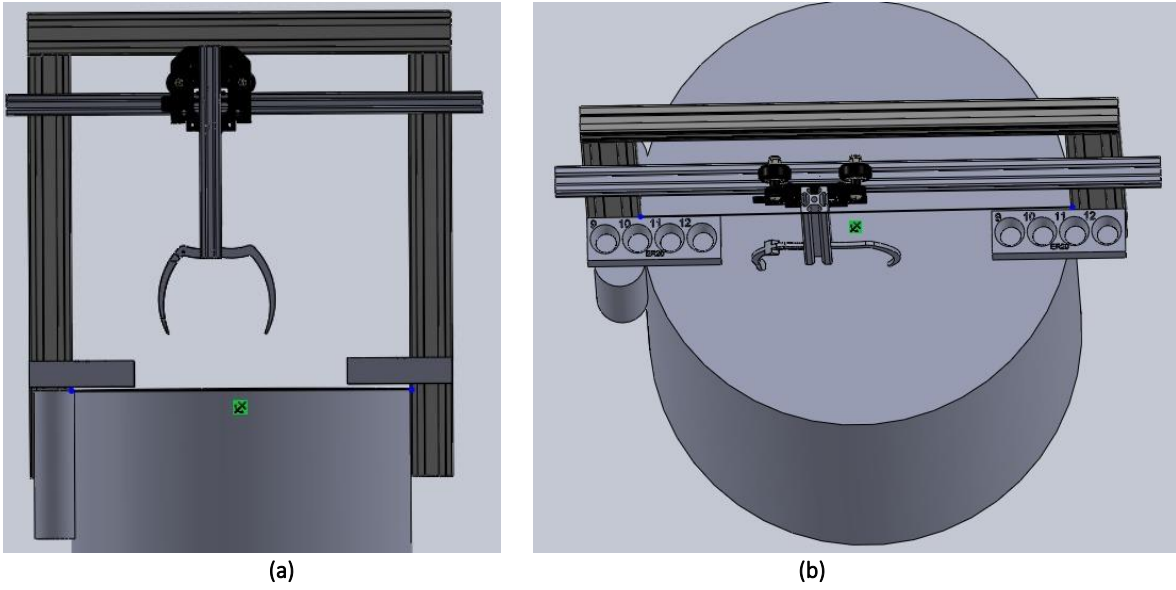
HPGe dedektörüne ait zırhlı numune odasının yandan ve üstten görünümü Şekil 1'de verilmektedir. Geliştirilecek olan uzaktan kontrollü numune değiştirici sistemi bu dedektörün fiziksel yapısına yönelik olarak tasarlanmıştır. Farklı tasarıma sahip bazı dedektörlerde numune değiştirme özelliği olsa dahi, zırhlı numune odasına sahip dedektör modellerinde numune değiştirme özelliği bulunmamaktadır. Literatürde uzaktan erişimli veya erişimsiz, otomatik veya manuel kontrollü birçok robot kolu sistemleri bulunmaktadır (Hoshikawa ve ark., 2008; Martiel ve ark., 2020; Ünlü ve ark., 2009). Ancak, bu sistemler genellikle özel bir amaca hizmet etmesi için tasarlanmaktadır.



Şekil 1. HPGe dedektörüne ait zırhlı numune odasının yandan (sol panel) ve üstten (sağ panel) görünümü.

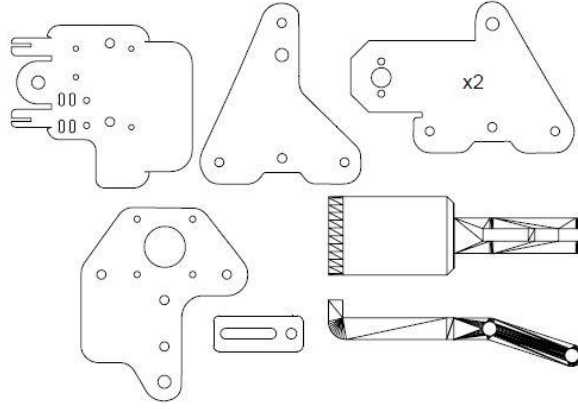
Bu çalışma iki adımda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle step motorlar ve servo motor kullanarak tutuculu hareket sistemi tasarlanıp hazırlanmış, daha sonra ise kapağın açılması için mekanik bir sistem kurulmuştur. Cihazın kapağının açıp kapanması step motoru ile kontrol edilmiştir. Numune değişim işlemi ise iki eksenli hareket sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Hareket sistemindeki tutucu vasıtasıyla numune değişimi yapılabilecektir.

Yüksek saflıkta germanyum dedektörüne ait zırlı numune odasının şekli, kapağının açılıp kapanması vb. özelliklerinden dolayı daha pratik olacağı için sayısal kontrolcü (Computer numerical control; CNC), üç boyutlu (3B) yazıcılardaki gibi bir hareket sisteminin tasarımı planlanmıştır (Çelebi ve ark., 2019; Gümüş, 2017). Bu tasarıma yönelik yapılan çizimlerin yandan ve üstten görünümü sırasıyla Şekil 2’de gösterilmektedir. Şekil 2’de görüldüğü üzere numune değiştirme sistemi direk cihazın üzerine monte edilecektir. Numune saklama yerleri kenar sigma profillerin yanında yer alacaktır. Buradan tutucu vasıtasıyla alınacak numuneler kapağın açılması ile cihazın ölçüm yerine yerleştirilecektir. Daha sonra kapak kapatılarak ölçüm için hazır hale getirilecektir.

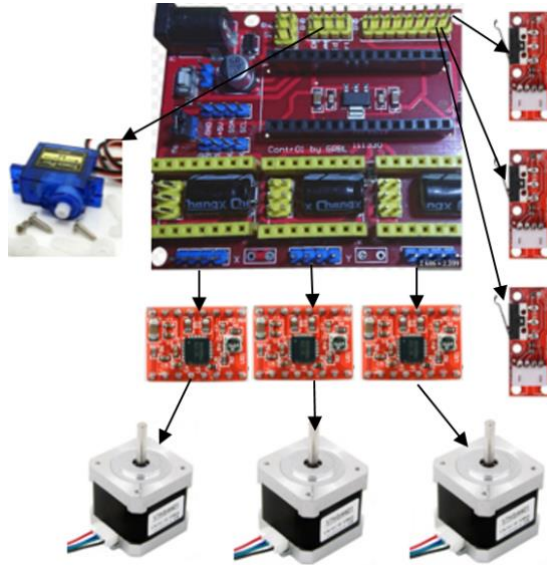


Şekil 2. Uzaktan kontrollü numune değiştiricisi tasarımının (a) yandan ve (b) üstten görünümü.

Sistemin kurulmasında A4988 Step Motor Sürücü Devresi, Arduino Nano CNC Shield, Paralel Motor Kartı (Dual Z Axis), Nema 17 HS4401 Step Motor, SG90 9G Servo Motor Mini, 3B Printer Limit Switch Mekanik Modul Endstop Switch 3 Pinli, T8 8 Hatve Trapez Mil + Somun, Kaplin 5mmx8mm, 3mm Gt2 20 Diş 6mm Kayış Avare Kasnak (Dişli), 6mm Gt2 Kasnak (20 Diş), Gt2 Kayış 6mm, V slot tekerlek, Tekerlek burçları, Tırtıklı somun, Metal Parçalar ve V Sigma Profiller kullanılmıştır. Mekanik parçaları birleştirmede kullanılacak bazı malzemeler ise sacdan kestirilmiştir. Bu malzemelerin çizimleri Şekil 3’te gösterilmektedir. Motor, motor sürücüleri, limit anahtarlar, servo motor gibi sistemin elektronik parçaları Şekil 4’te gösterilmektedir.

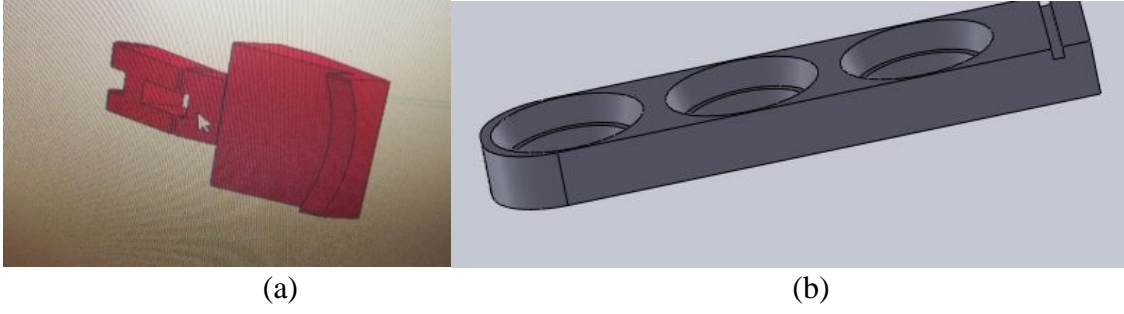


Şekil 3. Sac kesimleri yapılacak parçaların çizimi.



Şekil 4. Sistemin elektronik parçaları.

Yüksek saflıkta germanyum dedektörü numune değiştirici sisteminde ilk olarak iskelet sisteminin kurulumu gerçekleştirilmiştir. Bunun için V-Slot sigma profilleri kullanılmıştır. Y ekseninin hareketini sağlayan 20x40 sigma profili dikey olarak yerleştirilmiştir. Bu iki profili birbirine tutturmak için üst kısımdan 20x20 sigma profil ile desteklenmiştir. Sigma profilleri birbirine monte ederken sigma profiller için imal edilmiş gizli köşebentler kullanılmıştır. Böylece hem daha sağlam hem de görünüş açısından daha düzgün bir görünüm elde edilmiştir. Daha sonra X eksenindeki rayın hareketini sağlayan 20x20 v-slot sigma profili X eksenine yerleştirilmiştir. Bunun için önce lazer kesimden elde edilen metal parçaların sigma profil üzerine montajı yapılmış ve X ekseninin aynı zamanda Y eksenine dikey olarak çalışmasını sağlamak için metal parçalar üzerine V-Slot tekerlekleri monte edilmiştir. Oluşan bu parça Y eksenini oluşturan 20x40 V-Slot sigma profilin üzerine yerleştirilmiş ve tekerleklerin sigma profil üzerinde düzgün bir şekilde çalışmasını sağlamak için kalibrasyon ayarı yapılmıştır. Dedektörün kapağını açıp kapamak için de trapez mil kullanılmıştır.

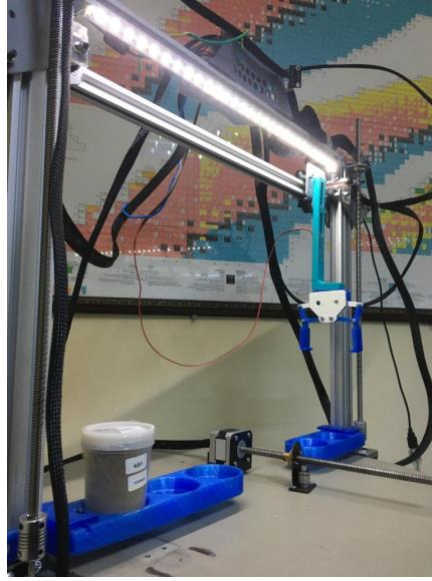


Şekil 5. 3B çizimleri (a) Numune tutucu ve (b) numunelerin konulduğu parçaları.

Cihazın numune tutucu kol kısımları (Şekil 5a) ve numunelerin konulacağı parçaların (Şekil 5b) tasarımı 3B çizim programı kullanılarak hazırlandı ve daha sonra bu parçalar 3B yazıcılarda basılarak cihaza monte edilmiştir. Cihazın çalışmasını sağlayacak motorları kontrol eden mikrodenetleyici kodları bu cihaza özel olarak yazılmıştır. Buna göre istenilen konuma gitme, numunelerin konumlarına gitme, numune alma ve istenilen konuma bırakma, ışığı yakma, söndürme, kapağı açma-kapama vb. özellikler sağlanacak şekilde kodlamalar yapılmıştır. Bu özellikler birer fonksiyon olarak yazılmıştır. Seri haberleşme ile bilgisayardan alınacak belli karakter dizileri ile bu fonksiyonlar aktif hale getirilmektedir. Yazılımın algoritması Şekil 6’da verilmiştir.

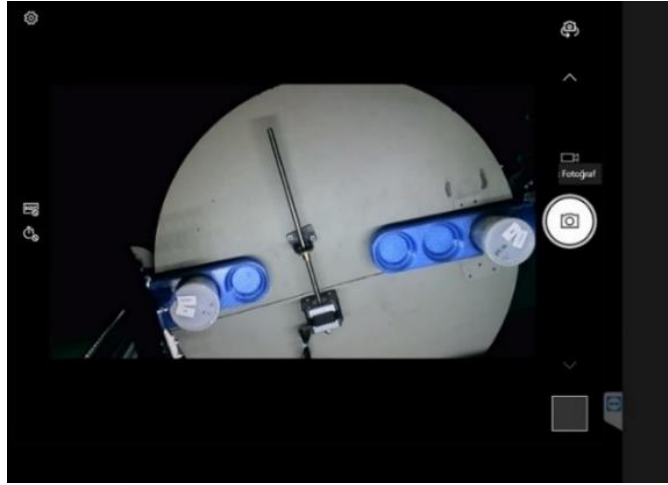
3. Bulgular ve Tartışma

Tasarlanıp geliştirilen uzaktan kontrollü numune değiştiricisi öncelikle elektronik laboratuvarında denenmiş ve donanım ve yazılımında görölen eksiklikler giderilmiştir. Numune değiştirici daha sonra Nükleer Fizik Araştırma Laboratuvarında bulunan yüksek saflıkta germanyum dedektörüne monte edilmiştir. Uzaktan kontrollü numune değiştiricisinin detektöre montajının yapılmış hali Şekil 7’de görüntölenmektedir. Geliştirilen sistem farklı boyutlardaki numune kaplarının değişim işlemlerini de sorunsuz bir Şekilde gerçekleştirmektedir.



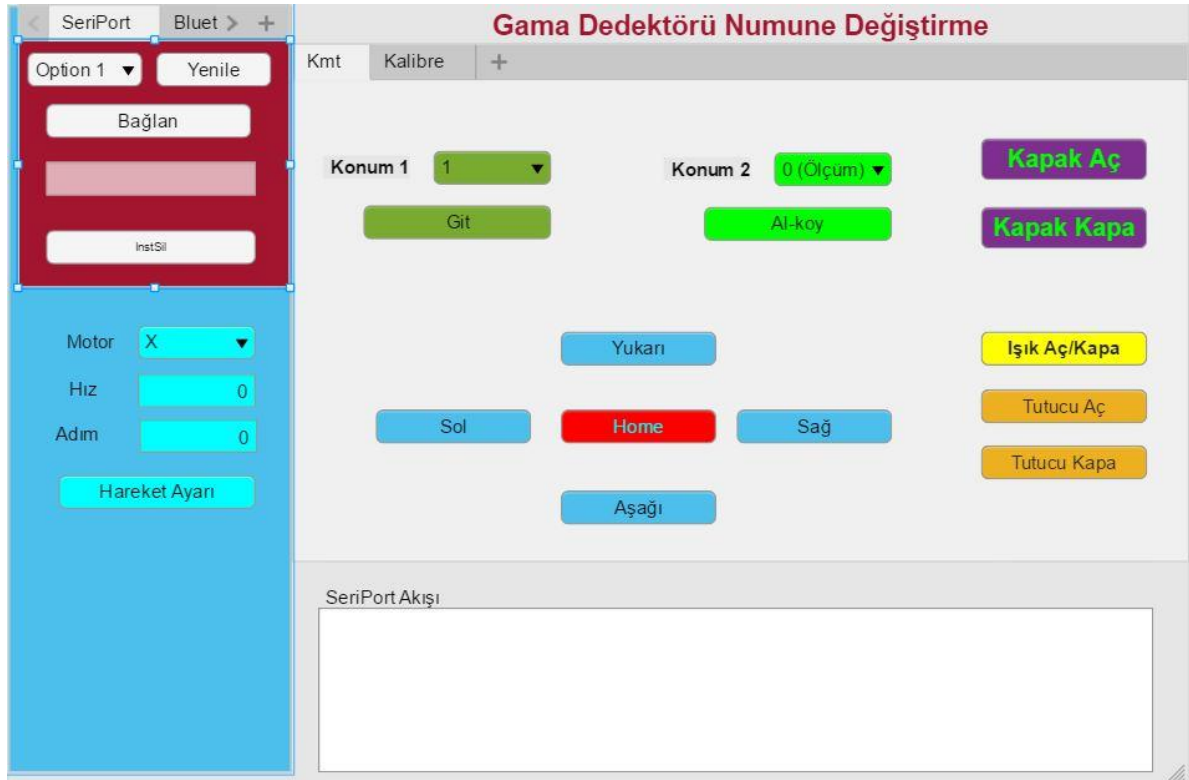
Şekil 7. Geliştirilen uzaktan kontrollü numune değiştiricisinin dedektöre montajlanmış görünümü

Yüksek saflıkta germanyum dedektörü, zırlı ölçüm odası içerisine konulan numunenin (toprak, su, herhangi bir doğal veya yapay malzeme) yaydığı gama radyasyonunu ölçmektedir ve yapılan ölçümler bir bilgisayarda görüntölenmektedir. Tasarlanan uzaktan kontrollü numune değiştiricisi de aynı bilgisayara bağlanmıştır. Bu bilgisayara uzaktan bağlanarak numune değişimlerinin herhangi bir zamanda ve yerden yapılması sağlanmıştır. Ayrıca, cihazın üzerine yerleştirilen kamera sayesinde numune değişimi esnasında gerçekeşebilecek sorunlar gözlemlenebilmekte ve anında müdahale edilebilmektedir. Şekil 8’de gece vaktinde uzaktan bağlantı ile yapılan numune değişiminden bir görüntü gsterilmektedir.



Şekil 8. Geliştirilen cihazın gece vaktinde uzaktan kontrol edilmesi

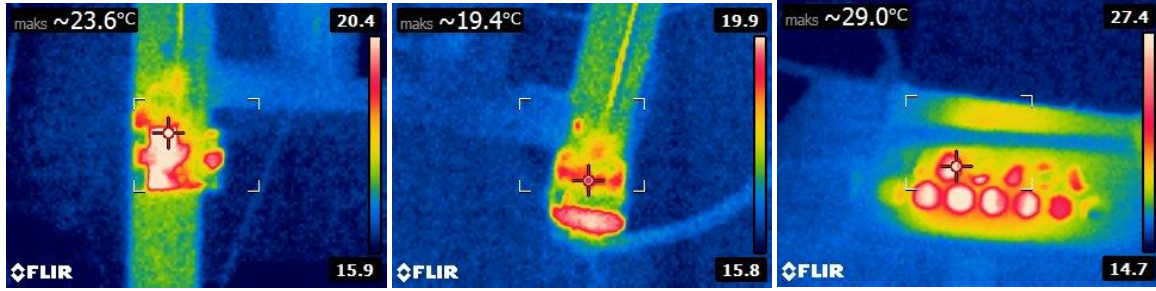
Ayrıca, araştırmacıların geliştirilen sistemi daha rahat kontrol edebilmesi için kullanıcı grafik arayüzü tasarlanmıştır. Tasarlanan bu grafik arayüzü Şekil 9'da gösterilmektedir. Bu arayüz ile mikro denetleyiciye hareket komutları gönderilmektedir. Geliştirilen uzaktan kontrollü numune değiştiricisi 2022 yılının Kasım ayından itibaren kullanılmakta olup sorunsuz bir şekilde çalışmaktadır. Gerekli olduğunda hem yazılımsal hem de donanımsal olarak güncelleme yapılmaktadır.



Şekil 9. Kullanıcılar için tasarlanan grafik arayüzünün görseli

Sistemin sıcaklık tepkisi termal kamera ile incelenmiştir. Ortam sıcaklığı 14°C iken motorlardaki sıcaklığın 24°C, motor sürücü devrelerindeki sıcaklığın ise 29°C olarak ölçülmüştür.

Bu ölçümler motorlar sürekli olarak çalışırken alınmış değerlerdir. Şekil 10’da sırasıyla iki step motor ve elektronik devreden alınan termal kamera resimleri verilmiştir.



Şekil 10. Step motor ve elektronik devreden alınan termal kamera resimleri

Bu sistem yapılmadan önce ölçümlerin bitişleri gece yarısı veya hafta sonuna denk geldiğinde dedektör, boşta beklemekte ve bu süre boyunca hem sıvı azot hem de elektrik enerjisi tüketmektedir. Öte yandan, dedektörü kullanan kişi numune değiştirmek için geç saatte Laboratuvara geldiğinde, ekstrasdan akaryakıt tüketimi olacaktır. Bu durumlarda dedektör aylık olarak yaklaşık 150 saat boşta kalmaktadır. 2023 yılı başı itibariyle sıvı azot fiyatı 16 TL+KDV ve yaklaşık olarak 0,984 dolardır. Buna göre yıllık 354 dolarlık sıvı azot israf olmaktadır. Bunun yanında, elektrik sarfiyatı da olmaktadır. Tasarlanan cihaz sadece elektrikle çalışmaktadır. 12V’luk gerilimle çalışan cihaz motorların çalışma durumlarında 1,5 A – 1,9 A akım çekmektedir. Sitemin çalışma durumlarına göre çektiği akım değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Gerçekleştirilen cihazın elektrik sarfiyatı

Durum	Akım (A)	Süre (sn)	Güç (W)	Enerji (W*sn)
Kapak açma	1,88	30	22,56	676,8
Boşta aşağı	1,55	26,5	18,6	492,9
Dolu yukarı	1,11	26,5	13,32	352,98
Dolu aşağı	1,04	26,5	12,48	330,72
Boşta yukarı	1,62	26,5	19,44	515,16
Kapak kapama	1,89	30	22,68	680,4
Toplam (1 kez kullanım)				3048,96
2 kez kullanım/gün				6097,92
Boşta durması/gün	0,0105	86040	0,126	10841,04
Toplam günlük sarfiyat				16938,96

Cihaz ortalama günde iki kez kullanılmakta ve yaklaşık olarak günlük 16938 Wsn’lik bir enerji harcamaktadır. Bu da yıllık 1,717 kWh’lik enerjiye denk gelmektedir. Elektriğin 1 kWh fiyatı yaklaşık 0,09 dolardır. Buna göre cihazın yıllık elektrik sarfiyatı 0,156 dolar olmaktadır. Buna göre gerçekleştirilen cihaz, hem kullanıcıya kolaylık hem de enerji ve maddi tasarruf sağlamaktadır.

4. Sonuçlar ve neriler

Zırhlı numune odasına sahip dedektörlerde manuel olarak zamanında numune değişimi yapılmadığında dedektör hem elektrik sarfiyatı yapmakta hem de sıvı azot tüketmektedir. Bu da, boş yere hem elektrik enerjisi hem de sıvı azot israfına yol açmaktadır. Bu alışma ile hâlihazırda Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Nükleer Fizik Araştırma Laboratuvarında kullanılan Yüksek Saflıkta Germanyum Dedektörü (HPGe) uzaktan erişimle kontrol edilebilir bir cihaza dönüştürülmüştür. Uzaktan kontrollü numune değiştiricisi dedektöre uygulanırken dedektörün yapısı hiçbir şekilde değiştirilmemiştir. Bu sayede, hem araştırmacılara büyük kolaylık sağlanmış hem de elektrik ve sıvı azot israfının önüne geçilmiştir. Ayrıca, zırhlı ölçüm odalı radyasyon dedektörleri birçok farklı kurum ve işletmede bulunduğundan bu çalışma sayesinde farkındalığın artması ve bu tür sistemlerin yaygınlaşması öngörülmektedir. Geliştirilen ve kurulan uzaktan kontrollü numune değiştiricisi, diğer gama spektrometrelerine ve hatta bu şekilde numunelerin değiştirilmesi gereken diğer analitik tekniklere rahatlıkla uyarlanabilir niteliktedir. Bunun yanında, geliştirilen uzaktan kontrollü numune değiştiricisinin ticari değeri olan bir ürün olacağı beklenmektedir. şu anda uzaktan erişimle numune değişimi yapılabilen bu sistemin devamında görüntü işleme yöntemleri kullanarak otonom şekilde numune değişimi yapılacaktır. Ayrıca, Gama Dedektörü yazılımı ile ilişkilendirme yapılmasıyla uzaktan erişime gerek kalmadan tam otonom olarak numune değişimi yapılması sağlanabilecektir.

Teşekkür

Bu alışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2209-B kapsamında desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

YK ve EY cihazın gerçekleştirilmesinde ve ölçümler alınmasında katkıda bulunmuştur. EY, YK, ST, SD alışma içerindeki cihaz tasarımı ve makale organizasyonunda katkıda bulunmuştur.

ıkar atışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar atışması bulunmamaktadır.




Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Canas, H., Mula, J., Díaz-Madroñero, M., and Campuzano-Bolarín, F. (2021). Implementing industry 4.0 principles. *Computers & industrial engineering*, 158, 107379. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2021.107379>
- Çelebi, A., Korkmaz, A., Yılmaz, T., & Tosun, H. (2019). 3 boyutlu yazıcı ile 6 eksenli robot kol tasarım ve imalatı. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 3(3), 269-278.
- Dalenogare, L. S., Benitez, G. B., Ayala, N. F., and Frank, A. G. (2018). The expected contribution of Industry 4.0 technologies for industrial performance. *International Journal of production economics*, 204, 383-394. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2018.08.019>
- Gago, J., Baltuano, O., Hernandez, Y., Cunya, E., Chan, R., & Bedregal, P. (2018). Design and Manufacture of a Sample Changer Made In-House for Irradiation Automation in Neutron Activation Analysis. *International Atomic Energy Agency (IAEA)*, 49(26), No: 49053200.
- Ghobakhloo, M. (2020). Industry 4.0, digitization, and opportunities for sustainability. *Journal of cleaner production*, 252, 119869. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119869>
- Gümüş, F. (2017). Bilgisayarla Bütünleşik İmalat Sistemi Tasarımı. *Mühendis Beyinler Dergisi*, 1(2), 53-69.
- Hoshikawa, A., Ishigaki, T., Nagai, M., Kobayashi, Y., Sagehashi, H., Kamiyama, T., ... & Kasao, T. (2009). Development of an automatic sample changer for iMATERIA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 600(1), 203-206. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.031>
- Lasi, H., Fettke, P., Kemper, H. G., Feld, T., and Hoffmann, M. (2014). Industry 4.0. *Business & information systems engineering*, 6, 239-242. <https://doi.org/10.1007/s12599-014-0334-4>
- Martiel, I., Buntschu, D., Meier, N., Gobbo, A., Panepucci, E., Schneider, R., ... & Wang, M. (2020). The TELL automatic sample changer for macromolecular crystallography. *Journal of synchrotron radiation*, 27(3), 860-863. <https://doi.org/10.1107/S1600577520002416>
- Neto, A.D., Menezes, M.A.B. C., Pelaes, A.C.O. and Jacimovic, R. (2018). Automatic sample changer for neutron activation analysis at CDTN, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 315, 689-694. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5672-5>
- Unlu, K., Pearson, C., Hauck, D. K., & Kuniholm, P. I. (2009). Dating volcanic eruptions with tree-ring chemistry. *IEEE Potentials*, 28(5), 36-44. <https://doi.org/10.1109/MPOT.2009.934193>

Characterization of functional properties of edible methylcellulose films containing *Momordica charantia* L. ethanolic extract

Selin KALKAN^{1*}, Mustafa Remzi OTAĞ², Mehmet Soner ENGİN³

Abstract

Methylcellulose edible films were produced by using different concentrations (0.25, 0.50, 0.75, and 1% of *Momordica charantia* L. ethanolic extract (ME). Methylcellulose (MC) films were analyzed in terms of their physicochemical properties and antimicrobial (against *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* 6538 IP, *Staphylococcus epidermis* ATCC 1228, *Vibrio parahaemolyticus* ATCC 17802, *Yersinia pseudotuberculosis* ATCC 911, *Listeria monocytogenes*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Salmonella Typhimurium* ATCC 14028, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris* ATCC 13315) and antioxidant activities. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis was used in determining the functional group interactions between the polymer and ME, whereas Thermal Gravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry analysis were used in defining the physicochemical characterization. The highest antimicrobial effect against *Proteus vulgaris* (approximately 1.93 log CFU/mL) at the end of 24h was achieved with MC films containing 1% ME in comparison to the control film. While an inverse correlation was observed between increasing ME concentration and the tensile strength of the films, a significant decrease in water vapor permeability values, improvement in contact angle values and hydrophilic properties were determined. In light of all these results, the film samples of MCME demonstrated their suitability as viable candidates for biodegradable and edible food packaging applications.

Keywords: Bioactive edible film, Methylcellulose, Antioxidant activity, Antibacterial activity, Physicochemical properties

Momordica charantia L. etanol ekstraktı içeren yenilebilir metilselüloz filmlerin fonksiyonel özelliklerinin karakterizasyonu

Öz

Bu çalışmada, *Momordica charantia* L. etanol ekstraktının (ME) farklı konsantrasyonları (% 0.25, 0.50, 0.75 ve 1) kullanılarak metilselüloz yenilebilir filmler (MC) üretilmiştir. MC filmlerin fizikokimyasal özellikleri ile antimikrobiyal (*Bacillus cereus*, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* 6538 IP, *Staphylococcus epidermis* ATCC 1228, *Vibrio parahaemolyticus* ATCC 17802, *Yersinia pseudotuberculosis* ATCC 911, *Listeria monocytogenes*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Salmonella Typhimurium* ATCC 14028, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus vulgaris* ATCC 13315'e karşı) ve antioksidan aktiviteleri açısından analizleri yapılmıştır. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi analizi, polimer ve ME arasındaki fonksiyonel grup etkileşimlerini belirlemede kullanılırken, termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri analizi ise fizikokimyasal karakterizasyonu tanımlamada kullanılmıştır. Kontrol filmlere kıyasla, 24 saat sonunda en yüksek antimikrobiyal etki *Proteus vulgaris*'e karşı (yaklaşık 1.93 log KOB/mL) %1 ME içeren MC filmlerinde elde edilmiştir. ME konsantrasyonunun artması ile film mukavemeti arasında ters bir ilişki gözlemlenirken, su buharı geçirgenlik değerlerinde önemli bir azalma, temas açısı değerlerinde iyileşme ve hidrofilik özelliklerde belirgin bir artış tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçların ışığında, MCME film örnekleri biyolojik olarak parçalanabilir özellikte ve yenilebilir gıda ambalajlama uygulamaları için uygun bileşenler olarak nitelendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoaktif yenilebilir film, Metilselüloz, Antioksidan aktivite, Antibakteriyel aktivite, Fizikokimyasal özellikler

¹Giresun University, Engineering Faculty, Food Engineering Department, Giresun, Türkiye, selin.kalkan@giresun.edu.tr

²Giresun University, Engineering Faculty, Food Engineering Department, Giresun, Türkiye, mustafa.otag@giresun.edu.tr

³Giresun University, Engineering Faculty, Food Engineering Department, Giresun, Türkiye, soner.engin@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-4142-3152>

²<https://orcid.org/0000-0001-5450-1546>

³<https://orcid.org/0000-0001-5954-5628>

1. Introduction

Besides the production, the protection of foods is also very important for meeting the needs of the growing world population. For this reason, edible films and coatings have been modified in order to prevent the quality losses and deterioration reactions in fresh, frozen, and processed foods, to prolong shelf life, and to protect the sensory properties (Krishna et al., 2012). Film technology such as edible coating is a promising alternative during processing and/or storage to improve food quality and preservation. In line with the wastes of the food industry, environmental problems, the increase in the cost of plastic disposal and consumer awareness, demand for edible films for natural, nutritious and healthy foods has begun to occur. They are biopolymers composed of protein, lipid or polysaccharide sources that are biodegradable and edible and can also act as carriers of active substances such as antimicrobials, flavorings, antioxidants and nutraceuticals (Umaraw and Verma, 2017). Films and coatings obtained with the same formulation act as a barrier depending on the specific requirements for food preservation. Coatings are applied to food products in liquid form, while films are prepared and applied as a solid layer (Cazón et al., 2017; Tavera-Quiroz et al., 2012; Ye et al., 2007). In many studies, the need to evaluate the thermal, mechanical (elasticity, tension), optical (gloss, opacity), morphological and wettability properties of edible films has been emphasized as they create a modified atmosphere that affects gas transfer and become a barrier to aromatics (Benbettaieb et al., 2014; Yoo and Krochta, 2011). These properties depend on various parameters related to the type of additives added (antimicrobials, crosslinking agents, emulsifiers, plasticizers), preparation conditions (temperature, pH, component concentration, solvent), coating and film composition (Siracusa et al., 2018). Many types of edible films activated with cellulose, alginate, zein, pectin, soy protein, whey protein, and starch-based polymers have been examined to date. One of the most common renewable polymers in nature is cellulose. Cellulose, which is generally used as the raw material of biodegradable films, is known as a polymer with biocompatibility, non-toxicity, renewability, low cost, biodegradability and chemical stability (Wang et al., 2016). Besides being the most water-soluble cellulose derivative, methylcellulose is a more affordable and easily accessible polymer (Erdohan and Turhan, 2005). Moreover, methylcellulose is a good carrier for many active compounds (such as plant extracts and essential fatty acids) that have antimicrobial and antioxidant properties (Kalkan et al., 2020). Methylcellulose polymer was chosen as the film polymer used in our research due to its advantages.

In the previous studies, the natural active compounds such as malic acid, cinnamon essential oil, lemongrass oil, thymol, grape seed extract, and green tea extract were generally used in order to achieve bioactive properties in the film (Jin et al., 2009; Mastromatteo et al., 2009). *Momordica charantia* L. is a member of The Cucurbitaceae family. The most common name is the “bitter melon”,

which has been traditionally used as a medicinal food in many developing countries. As such, it is desirable to understand bitter melon's bioactive components depending on its medicinal properties and mechanism of action. *M. charantia L.* is a tropical plant, which is now cultivated throughout the world and is known to have therapeutic properties such as anti-diabetic, antioxidant, antiviral, and antineoplastic activities (Paul and Raychaudhuri, 2010). The objective of the present study is to determine the effect of *M. charantia L.* ethanolic extract on the physical and antioxidant capacity and antimicrobial activities of edible film samples. From this aspect, this is the first study to investigate the using possibility of *M. charantia L.* extracts as an additive in methylcellulose films for food packaging technology.

2. Materials and Method

2.1. Preparation of *Momordica charantia L.* Extract

Momordica charantia L. was gathered from Osmaniye, Turkey, in September-October 2019. Ten grams of dried and powdered *Momordica charantia L.* (by using a drying oven at 40°C for 6 hours, fruit flesh only, without seeds) was extracted using 100 mL ethanolic (96 % w/w) by shaking for 24 h. The mixture was filtered using Whatman No. 1 filter paper and then the ethanolic in the extraction mixture was removed under vacuum using a rotary evaporator (Engin et al., 2018).

2.2. Elaboration of active MC films

Methylcellulose powder (MC; biological source: wood (pulp cellulose); powder; viscosity: 3,500-5,600 cP; Sigma Chemical, St. Louis, MO, USA) at the rate of 4% (w/v) was added to distilled water (100 mL) and dissolved using a magnetic stirrer. The mixture was heated to 90°C by continually blending (30 min). After that, glycerol (1.6 mL; Merck, Darmstadt, Germany) was added as a plasticizer and the solution was cooled to 50 °C by stirring for 30 minutes. Finally, *Momordica charantia* extracts (ME) were put at the concentrations of 0%, 0.25%, 0.5%, 0.75 %, and 1%. To ensure a good homogenization in solution, the mixture was mixing up at 40°C for 1 h by using a hotplate magnetic stirrer (Model US152; Staffordshire, UK). Then, the final concentrations of all ingredients in the per 100 mL film-forming solution were 4 g MC, 1.6 mL glycerol, and different concentrations of ME (0.25; 0.50; 0.75, and 1 mL). All the film-forming solutions (12.5 mL) were casted into glass Petri dishes (r:90 mm) and dried at 37 °C for 18 h. The resultant MC films were kept in a desiccator at ambient temperature and 50 ± 4% RH for 48 h for further analysis. Silica gels were

used as an RH control. Four groups of active MC films were formulated as a) without ME (MC-C); b) MCME -0.25; c) MCME -0.50; d) MCME -0.75; and e) MCME-1.00 (Kalkan et. al., 2020).

2.3. Antimicrobial activity of films

The antibacterial activity tests were used in investigating the foodborne spoilage and pathogenic bacteria (*Bacillus cereus*, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* 6538 IP, *Staphylococcus epidermis* ATCC 1228, *Vibrio parahaemolyticus* ATCC 17802, *Yersinia pseudotuberculosis* ATCC 911, *Listeria monocytogenes*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Salmonella* Typhimurium ATCC 14028, *Klebsiella pneumonia*, *Proteus vulgaris* ATCC 13315), which were obtained from the American Type Culture Collection (ATCC) and Giresun University Food Engineering Department Culture Collection. For antimicrobial analysis, all film samples were cut into discs with a diameter of 1,6 cm using a sterile borer. To determine the antimicrobial effect in vitro of MCME films and control films were placed in the wells of cell-culture test plaques having flat bottoms. All pathogen cultures (1 mL) with diluted Mueller Hilton Agar (Merck, Germany) were placed into the wells at the concentration of 3 log CFU/mL. So as to make certain the bacterial growth in the medium, the cell-culture test plaques were covered and then they were kept at room temperature for 24 h. So as to make certain the bacterial growth in the medium, the cell-culture test plaques were covered and then they were kept at room temperature for 24 h. The first inoculum samples were taken on the 0th hour and the inoculum samples were taken at the 24th hour and spread out on Mueller Hinton Agar medium (Merck, Germany) and incubated for 24 h at 37 °C. After the incubation, the colonies were counted and denoted in log CFU/mL (Kalkan, 2018).

2.4. DPPH* antioxidant capacity of films

The free radical scavenging capacity of MC films was analyzed using the methodology designed by Kalkan et al. (2020). The MC films were dissolved in 10 mL of pure water to a final concentration of 50 µg/mL. Then, 3.9 mg of the DPPH radicals was dissolved in 100 mL ethanolic and 10⁻⁴ M DPPH solution was achieved. The solution was shaken at 250 rpm using a vortexer (Heidolph Reax top) for 10-15 s and then incubated at the ambient temperature for 1 h in the dark place. The absorbance against blank was measured at 517 nm. All analyses were run in triplicate.

DPPH antioxidant capacities of samples were measured as follows Equation (1) and expressed as AA (%):

$$\text{DPPH scavenging activity (AA\%)} = ((A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}}) / A_{\text{blank}}) \times 100 \quad (1)$$

where, A_{blank} is the absorbance of the blank and A_{sample} is the absorbance of the sample.

2.5. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Nova NanoSEM 200 electron microscope (FEI, Oregon) was used in determining the microstructures MC films and the surface micrographs were taken at 5 kV (Tavera-Quiroz et al., 2012).

2.6. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

FTIR spectrum analyses were made in order to determine the chemical structure of active films, as well as the possible interactions between MC-ME components. Dried film samples were analyzed using FT/IR-6600 spectrophotometer (Jasco Corporation, Tokyo, Japan) equipped with attenuated total reflection (ATR) unit and Spectra Manager software. The scanning procedure was performed at the resolution range of 4000 cm^{-1} and 4 cm^{-1} .

2.7. Thermal analysis

Thermal analysis (the glass transition temperature; T_g) was performed using a Hitachi DSC7020 dual furnace differential scanning calorimeter (DSC). Film samples weighing approx. 3 mg each were heated from -90° to 200°C under nitrogen flow (20 mL min^{-1}).

2.8. Thermo-gravimetric analysis (TGA)

All the MC film samples were scanned using a thermo-gravimetric analyzer (LABSYS EVO STA; France) from 0° to 430°C with the rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. For each analysis, 10 mg MC film samples were placed in the aluminum containers that were coated hermetically and heated under an argon atmosphere to avoid thermo-oxidative reactions.

2.9. Physical characteristics of MC films

The thickness of the films was measured by using a micrometer (Mitutoyo Corporation 293-821, Japan) with 1×10^{-3} micrometers precision. Measurements were performed at six different parts of each MC film. The average and standard deviation values were given by calculating the tensile and water vapor permeability (WVP) values of each film.

The film samples were weighed (approximately 0.2 g; w_1) to calculate the moisture content (mc) and then dried in an oven at 105 °C for 24 hours (w_2). Moisture content was reported as the percentage of initial film weight lost during drying using Equation (2).

below:

$$mc (\%) = \left(\frac{w_1 - w_2}{w_1} \right) \times 100 \quad (2)$$

Where, w_1 refers to the weight of the film sample before the drying (g) and w_2 to the weight of the film sample after the drying (g). The edible film densities were defined using the specimen weight and volume. Film densities were reported using Equation (3) below:

$$\rho_s = m / (A \times \gamma) \quad (3)$$

Where, ρ_s refers to density of film samples ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), m to dry mass weight (g), A to film surface area (cm^2), and γ to film thickness (cm). Thickness of film samples analyzed in the present study varied between 0.076 and 0.167 cm, whereas the radius was 4.5 cm.

The contact angle (hydrophobic or hydrophilic character of films containing ME extract) on the film surface in air was measured using a contact angle meter (Dataphysics OCA 15EC) after placing approx. 1 μL water was placed on the surface of film using a microsyringe. The contact angles were determined using the ImageJ free software. The process was triplicated for each film sample (Kalkan et al., 2020; Piñeros-Hernandez et al., 2017).

The swelling ratio of film samples was measured using the method introduced by Kalkan et al. (2020). Film samples (20 x 20 mm) were immersed in 30 mL distilled water for 2 min at room temperature. Measurements were made at the specified times until the weight gain of the Swollen films was reached, allowing them to dry slightly with filter paper for 1 minute to remove excess surface water before measuring. The ratio of the recovered water (g) to the total solids (g) in the film was expressed as the swelling ratio.

2.10. Water vapor permeability (WVP) of films

The WVP of the films was determined using the standard test method ASTM E96–80 (ASTM 1983) at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Special custom-manufactured Delrin test cups with 40 mm wall thickness were used in the analysis. The cup was filled with anhydrous calcium chloride (0% RH; Merck, Darmstadt, Germany) then a rubber joint was placed between the film and the cap to allow only water vapor to enter the Film. Each of the test cups was placed in a desiccator containing MgNO_3 ($52 \pm 2\%$ RH; Merck, Darmstadt, Germany) for 12 h. The water vapor transmission rate (WVTR) of the films was measured using the graph of weight change over time. The weighing procedure was repeated subsequently 12 more times at 2 h intervals. WVP ($\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$) was calculated using Equation (4):

$$WVP \text{ (g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{)} = (W \times X) / (A \times t \times \Delta P) \quad (4)$$

where, W refers to the weight change of the cup (g), X to the film thickness (m), A to the area of exposed film (m²), t to the time (s), and ΔP (Pa) to the partial vapor pressure difference of the atmosphere.

2.11. Mechanical properties of films

Elongation at break (E) and tensile strength (TS) textural properties of each film were evaluated using ASTM Method D638 with the aid of a texture analyzer (TA. XT Plus StableMicro Systems, Surrey, UK). Young's modulus (N/mm) of film sample was calculated by dividing the initial sample length by the film cross-section. Seven film specimens (80 x 25 mm) were prepared from each film sample. The average thickness of each film strips were used in estimating the cross-sectional area of sample. The film strips were conditioned in a desiccator containing magnesium nitrate (52 \pm 2% RH) at 25 °C for 48 h. The crosshead speed of texture analyzer was set at 1.00 mm/s.

2.12. Color properties of films

The surface color of each edible films was measured using a Minolta portable chromameter (Minolta, Model CR-300 Osaka, Japan) which provided CIE L^* , a^* and b^* values. A chromameter explains color in three coordinates: L^* (openness), a^* (red-green) and b^* (yellow-blue). Total color differences (ΔE^*) of film samples were calculated using the following formula (Equation 5).

$$\Delta E^* = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5} \quad (5)$$

Where, $\Delta L = L^*_{\text{std}} - L^*_{\text{sample}}$, $\Delta a = a^*_{\text{std}} - a^*_{\text{sample}}$ and $\Delta b = b^*_{\text{std}} - b^*_{\text{sample}}$. The standard values of white plate were $L^* = 93.87$, $a^* = -0.55$, and $b^* = 5.13$ respectively.

Six measurements were taken on each film.

2.13. Statistical analysis

To determine the differences between the average values of film properties, the Duncan multiple Decembers test (P<0.05) and the analysis of variance (ANOVA) procedure, which has a random design, are SPSS (Version 19.0, SPSS Inc., Chicago, IL) was performed using the software.

3. Findings and Discussion

3.1. Antimicrobial activity results

Previous studies reported that ME extracts have antimicrobial activity against several pathogenic microorganisms (Engin et al., 2018). The antibacterial activity results of ME on MC films are presented in Table 1. MC-C films did not show any antimicrobial effects against the test microorganisms as expected. Pathogen microorganisms increased by MC-C films by approx. three logarithm units after 24 hours (Table 1). Despite the addition of ME to the MC films, no antimicrobial effects were detected against *B. cereus*, *S. epidermis*, and *K. pneumoniae*. The highest antimicrobial effect was achieved with MCME-1.00 films against *P. vulgaris* (approximately 1.93 log CFU/mL) compared to the control films at the end of 24 h. Moreover, MCME-1.00 films showed the lowest antimicrobial effect against *E. faecalis* (0.34 log CFU/mL). For pathogenic microorganisms detected during the inactivation, as the ME concentration did, inactivation raised considerably ($p \leq 0.05$) at all concentrations. These findings may be related to the increased ME solubility in the film matrix and a homogeneity dispersion of the extract in the MC film. *Momordica charantia L.*, which has been used for many years due to its medicinal properties, is rich in secondary metabolites. In addition, its antimicrobial property has been determined in vitro (Braca et al., 2008). Reported by Leelaprakash et al. (2011), *Momordica charantia* extracts, which show a wide spectrum of antimicrobial activity, as well as various water, ethanolic and methanolic extracts of leaves, *Escherichia coli*, *Pseudomonas* spp. showed antibacterial activity against strains. Moreover, several studies have shown that extracts of *Momordica charantia L.* seed and seed oil obtained with various solvents have antimicrobial activity against *Escherichia coli*, *S. aureus*, *S. typhi* and *A. niger*. (Engin et al., 2018; Yaldız et al., 2015). Similarly, in the present study, ME preserves its antimicrobial property in films samples and MCME films samples have antimicrobial effect in variable rates depending on the microorganism types.

Table 1. Antimicrobial activity of MC films with ME against test microorganisms

Microorganisms	Exposure time (h)	Antimicrobial effect (log CFU/mL)*				
		MC-C	MCME-0.25	MCME-0.50	MCME-0.75	MCME-1.00
<i>Bacillus cereus</i>	0	3.09±0.22 ^a	3.09±0.22 ^a	3.09±0.22 ^a	3.09±0.22 ^a	3.09±0.22 ^a
	24	5.98±0.13 ^a	6.10±0.13 ^a	5.90±0.12 ^a	5.97±0.24 ^a	6.04±0.07 ^a
<i>Escherichia coli</i>	0	3.17±0.11 ^a	3.17±0.11 ^a	3.17±0.11 ^a	3.17±0.11 ^a	3.17±0.11 ^a
	24	6.06±0.09 ^a	5.67±0.38 ^{ab}	5.55±0.36 ^{ab}	5.48±0.42 ^{ab}	5.19±0.06 ^b
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	3.14±0.16 ^a	3.14±0.16 ^a	3.14±0.16 ^a	3.14±0.16 ^a	3.14±0.16 ^a
	24	6.34±0.25 ^a	5.36±0.23 ^b	5.17±0.23 ^b	5.02±0.08 ^b	4.60±0.07 ^c
<i>Staphylococcus epidermis</i>	0	3.15±0.13 ^a	3.15±0.13 ^a	3.15±0.13 ^a	3.15±0.13 ^a	3.15±0.13 ^a
	24	6.16±0.05 ^a	6.13±0.08 ^a	6.07±0.13 ^a	6.14±0.09 ^a	6.13±0.15 ^a
<i>Vibrio parahemolyticus</i>	0	3.21±0.04 ^a	3.21±0.04 ^a	3.21±0.04 ^a	3.21±0.04 ^a	3.21±0.04 ^a
	24	6.08±0.10 ^a	5.29±0.31 ^b	5.04±0.08 ^{bc}	4.93±0.07 ^c	4.47±0.19 ^d
<i>Yersinia pseudotuberculosis</i>	0	3.09±0.15 ^a	3.09±0.15 ^a	3.09±0.15 ^a	3.09±0.15 ^a	3.09±0.15 ^a
	24	6.07±0.11 ^a	5.90±0.13 ^{ab}	5.64±0.28 ^{abc}	5.49±0.42 ^{bc}	5.25±0.07 ^c
<i>Listeria monocytogenes</i>	0	3.21±0.18 ^a	3.21±0.18 ^a	3.21±0.18 ^a	3.21±0.18 ^a	3.21±0.18 ^a
	24	6.34±0.25 ^a	5.36±0.23 ^b	5.17±0.20 ^b	5.02±0.08 ^b	4.60±0.07 ^c
<i>Enterococcus faecalis</i>	0	3.03±0.07 ^a	3.03±0.07 ^a	3.03±0.07 ^a	3.03±0.07 ^a	3.03±0.07 ^a
	24	5.76±0.21 ^a	5.64±0.10 ^{ab}	5.63±0.10 ^{ab}	5.48±0.05 ^{ab}	5.42±0.19 ^b
<i>Salmonella Typhimurium</i>	0	3.11±0.09 ^a	3.11±0.09 ^a	3.11±0.09 ^a	3.11±0.09 ^a	3.11±0.09 ^a
	24	5.69±0.11 ^a	5.57±0.15 ^{ab}	5.50±0.20 ^{ab}	5.43±0.18 ^{ab}	5.27±0.13 ^b
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	0	3.32±0.11 ^a	3.32±0.11 ^a	3.32±0.11 ^a	3.32±0.11 ^a	3.32±0.11 ^a
	24	5.56±0.41 ^a	5.52±0.43 ^a	5.62±0.54 ^a	5.53±0.38 ^a	5.58±0.27 ^a
<i>Proteus vulgaris</i>	0	3.08±0.11 ^a	3.08±0.11 ^a	3.08±0.11 ^a	3.08±0.11 ^a	3.08±0.11 ^a
	24	6.31±0.23 ^a	5.42±0.10 ^b	5.14±0.29 ^{bc}	4.94±0.14 ^c	4.37±0.25 ^d

*Mean ± standard deviation (n=3) with different superscript letters for microorganisms are significantly different at p≤0.05; MC-C: Control methylcellulose films; MCME-0.25: Methylcellulose films containing 0.25% (w/w) ME; MCME-0.50: Methylcellulose films containing 0.50% (w/w) ME; MCME-0.75: Methylcellulose films containing 0.75% (w/w) ME; MCME-1.00: Methylcellulose films containing 1.00% (w/w) ME

3.2. DPPH radical scavenging ability results

The radical scavenging capacity of MC films was evaluated using the DPPH assay (Figure 1). As expected, MC-C film samples did not show any noticeable antioxidant activity. The DPPH antioxidant capacity increased considerably (p≤0.05) from 4.6% for the MCME-0.25 film to 30.4% for the MCME-1.00 film. The antioxidant and antibacterial properties of MC films added with ME extracts could be related to the bioactive compounds such as phenolic acids and flavonoids obtained from the *Momordica charantia* L. (Svobodova et al., 2017). In fact, the antioxidant mechanisms of natural antioxidants can be attributed to their ability to chelate with metals, to scavenge superoxide, hydrogen peroxide, and free radicals, and to their hydrogen donor capacity. When the antioxidants are added into the MC films, interactions with the MC can also affect their antioxidant activity. There are no studies in the literature carried out on the strong antioxidant activities related with ME content in film. However, there are many studies in the literature on the total phenolic and flavonoid content of ME, which brings high antioxidant properties (Tan et al., 2014).

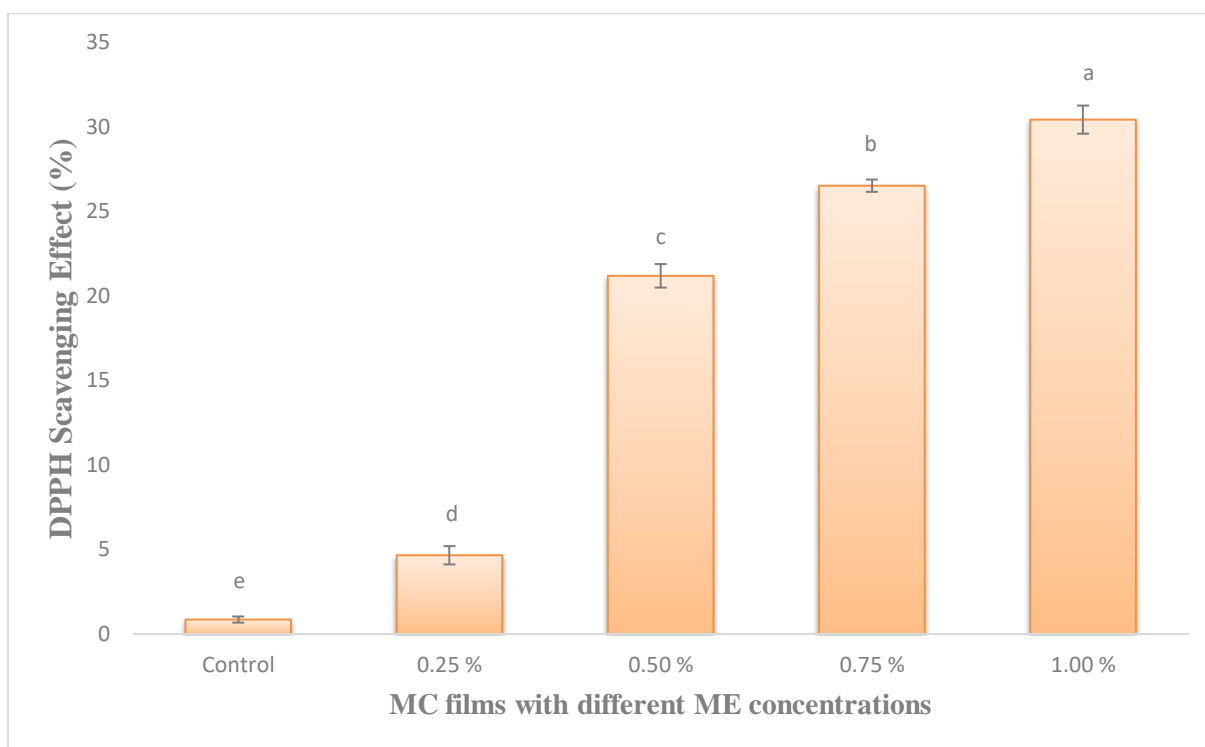


Figure 1. DPPH radical scavenging activity of MC films with different ME concentrations

3.3. SEM analysis

The morphological analysis of MC films was performed by scanning electron microscopy. SEM analyses of the surface films with and without ME were presented in Figure 2. The surface of the control MC film was homogeneous and smooth and had small irregularities when compared to other films, as shown in Figure 2. Nevertheless, ME-added film samples had a heterogeneous surface and porous structure. Although the ME addition rates were very low, the increase of ME was enough to make this impact more considerable. The surface of the film incorporating ME at the rates of 0.50, 0.75, and 1% had numerous apparent pores. These pores were responsible for the higher WVP values when compared to the control film that had a smooth surface. Moreover, these results might be related to the microphase separation of methylcellulose and ME. Furthermore, the surface roughness of film samples was related to the transparency values. As similarly, findings regarding SEM analysis were also reported in some researches (Kalkan et al., 2020; Mohsenabadi et al., 2018).

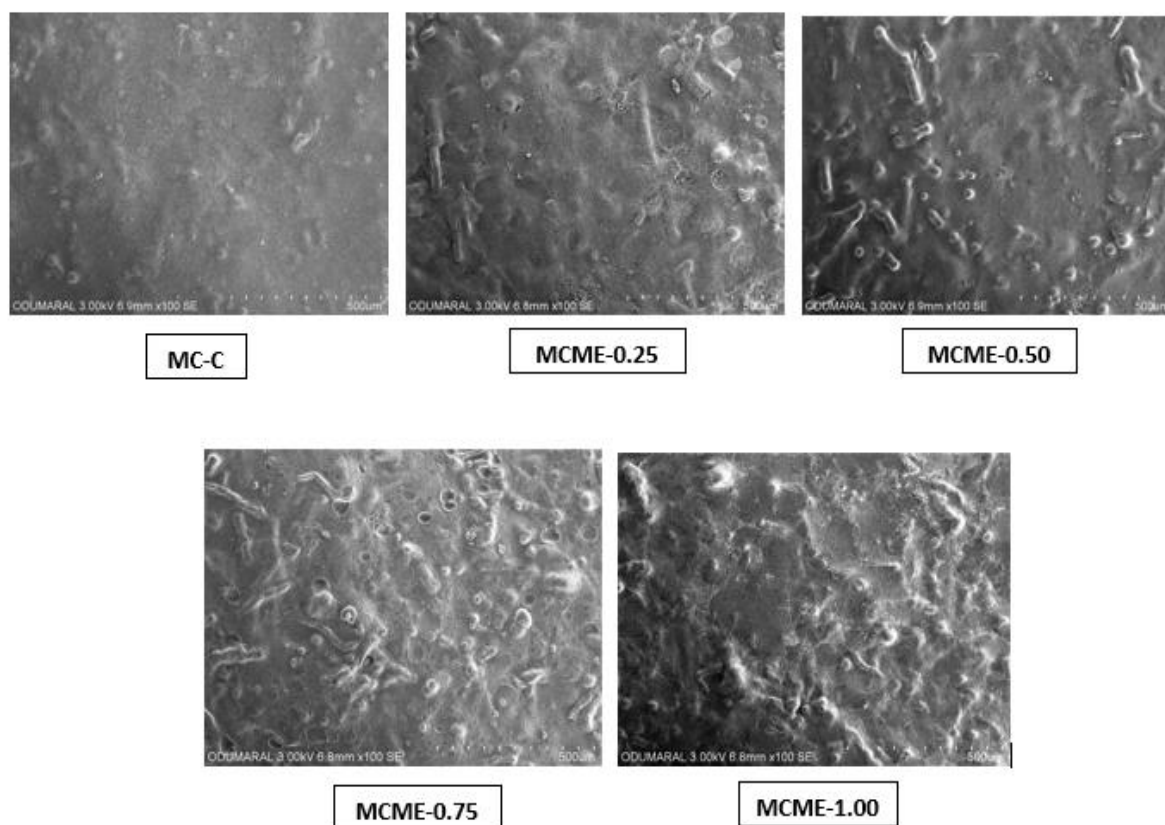


Figure 2. Scanning electron microscope (SEM) images of the surface of MC film with different ME concentrations

3.4. Physical features of edible films

Hydration characteristics, especially the water solubility, are one of the major features of edible films prepared using biodegradable polymers. Film integrity and water resistance should be improved for the potential application of MC films as food packaging (Bertuzzi et al., 2007). All the physical (color properties) and hydration properties (density, swelling behavior, humidity, and contact angle) of film samples are presented in Table 2. Significant changes were observed in the swelling index in terms of the ME concentration of film samples ($p \leq 0.05$) (Table 2). MC films containing 1% ME showed higher water absorbency properties with 39.32 ± 2.46 . It is desired to absorb extra water from the outer surface for the high-moisture foods. Therefore, a higher swelling index may be a desired feature. According to the results of Moradi et al. (2012) and Mayachiew and Devahastin (2010), the swelling rate of the film samples depends on the nature of the intermolecular chain interactions and the drying temperature. Researchers have revealed that molecular properties of phenolic compounds significantly affect the strength of film matrix.

Table 2. Hydration, mechanical, water vapor barrier properties and color parameters and of MC films with different ME concentrations

Parameters	Film samples*				
	MC-C	MCME-0.25	MCME-0.50	MCME-0.75	MCME-1.00
Thickness (μm)	76.0 \pm 0.0 ^a	123.5 \pm 0.0 ^b	137.8 \pm 0.0 ^b	138.6 \pm 0.0 ^b	167.1 \pm 0.0 ^c
Swelling index (%)	25.1 \pm 1.5 ^a	28.2 \pm 9.6 ^{ab}	29.1 \pm 4.1 ^{ab}	30.6 \pm 0.2 ^{ab}	39.2 \pm 2.4 ^b
Moisture content (%)	10.8 \pm 5.1 ^a	10.5 \pm 1.8 ^a	9.2 \pm 5.6 ^b	8.5 \pm 0.8 ^b	6.3 \pm 3.0 ^c
Density (g.cm^{-3})	1.9 \pm 0.3 ^a	2.0 \pm 0.3 ^a	2.0 \pm 0.1 ^a	2.0 \pm 0.2 ^a	2.1 \pm 0.1 ^a
Contact angle (θ°)	81.2 \pm 3.7 ^c	72.4 \pm 14.4 ^{bc}	65.4 \pm 9.6 ^{bc}	58.1 \pm 19.4 ^b	16.1 \pm 0.4 ^a
Tensile strength (MPa)	26.9 \pm 15.0 ^a	21.0 \pm 3.6 ^{ab}	17.5 \pm 7.0 ^{ab}	17.7 \pm 4.6 ^{ab}	15.3 \pm 2.2 ^b
Young's Modulus (MPa)	97.3 \pm 0.2 ^{bc}	103.2 \pm 2.6 ^c	83.0 \pm 12.4 ^b	45.8 \pm 5.6 ^a	59.5 \pm 14.4 ^a
Elongation (%)	43.4 \pm 19.3 ^{ab}	41.8 \pm 6.1 ^a	47.5 \pm 17.9 ^{ab}	55.8 \pm 2.6 ^a	68.8 \pm 3.7 ^b
Water vapor permeability ($10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)	3.2 \pm 0.0 ^c	2.6 \pm 0.0 ^{bc}	2.7 \pm 0.0 ^{bc}	2.4 \pm 0.0 ^b	1.4 \pm 0.0 ^a
*L	93.3 \pm 0.1 ^a	89.6 \pm 1.9 ^b	88.9 \pm 0.1 ^b	87.0 \pm 2.2 ^{bc}	86.4 \pm 1.1 ^c
*a	2.2 \pm 0.0 ^a	2.0 \pm 0.0 ^a	2.2 \pm 0.0 ^a	1.4 \pm 0.4 ^a	1.4 \pm 0.1 ^a
*b	-12.3 \pm 0.5 ^a	-2.8 \pm 0.2 ^b	0.6 \pm 0.8 ^b	9.5 \pm 6.3 ^c	16.0 \pm 6.0 ^c
*AE	18.5 \pm 0.4 ^{ab}	13.6 \pm 0.6 ^a	13.0 \pm 0.2 ^a	15.5 \pm 4.7 ^{ab}	19.5 \pm 4.5 ^b

* Mean \pm standard deviation (n=3); a-c : Values with the same superscript letters in the same rows are not significantly different ($p < 0.05$). MC-C: Control methylcellulose films; MCME-0.25: Methylcellulose films containing 0.25% (w/w) ME; MCME-0.50: Methylcellulose films containing 0.50% (w/w) ME; MCME-0.75: Methylcellulose films containing 0.75% (w/w) ME; MCME-1.00: Methylcellulose films containing 1.00% (w/w) ME

As represented in Table 2, the moisture content of edible films ranged between 10.84 and 6.32%. Similar to the results reported by Kalkan et al. (2020), the moisture content of the films decreased significantly due to the rate of ME added to the films ($p \leq 0.05$). Pastor et al. (2013) stated that the moisture content of MC films enriched with trans-resveratrol was 5.9-7.0%. In a different study, it was found that the moisture content of chitosan edible films varied between 8.87 to 14.87 (Rubilar et al., 2013). The etheric groups in the methylcellulose polymer are believed to cause high humidity in film samples (Kalkan et al., 2020). In this research, the density values of samples ranged from 1.97 and 2.19. Similarly, Wang et al. (2013) stated that the density of chitosan edible films were slightly decreased from 1.23 to 1.10 ($p \leq 0.05$) by raising the proportion of tea phenolics. Kalkan et al. (2020) reported that the density of methylcellulose film samples containing *Rheum ribes L.* extract between 1.48 and 1.22. The higher density values found in the present study are thought to result from the use of different plant extracts in the film formulation.

Contact angle (CA) measurements of MC film enriched with ME were performed using a static sessile drop method. The results are shown in Table 2. As can be seen, CA values significantly decreased with increasing the rate of ME ($p \leq 0.05$). MC-C film had a water contact angle of 81.23°. However, it remarkably decreased from 81.23° in MC-C to 16.16° in MCME-1.00 composite film due to the addition of RE and this result suggests an increase in the hydrophilicity of composite surface (Liu et al., 2017). As known, the quantitative definition of relative terms “hydrophobic” and “hydrophilic” surfaces has been made according to their water contact angle of $\theta > 65^\circ$ and $\theta < 65^\circ$,

respectively (Karbowski et al., 2006). MC has a hydrophilic character as a polysaccharide. This feature causes the packaging materials produced using MC polymer to have low water vapor and gas barrier characteristics. In the present study, CA values revealed similar results with the previous studies (Liu et al., 2017).

3.5. Water vapor permeability of films (WVP)

In general, polysaccharide-based films such as methylcellulose polymer have higher WVP values than commercial synthetic materials. WVP values of the MC edible and biodegradable films with separate concentrations of ME were examined and all results are shown in Table 2. The WVP of films decreased from 3.2 to 1.4 ($10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) with an increasing concentration of ME from 0% to 1%. Lower WVP values in comparison with control film were achieved by adding ME into MC film. It might be because the polyphenolic compounds of extract comply with the MC matrix and establish cross-links through hydrogen bond or hydrophobic interaction with reactive groups of MC. Moreover, the high moisture content of film samples may indicate the same effect on the WVP values (Wu et al., 2013). Similarly, Rattaya et al. (2009) reported that WVP of the films decreased with increasing concentrations of seaweed extract. Teixeira et al. (2014) stated that adding clove essential oil remarkably reduced the water vapor permeability of films, whereas no statistical differences were determined between films containing garlic or organum essential oils.

3.6. Mechanical properties of films

The percentage of elongation (%E) and tensile strength (TS) values, which determine the strength and flexibility of biodegradable films, are specified as the mechanical properties of the films, and these values are generally desired to be high. The mechanical properties of MC films incorporated ME at different concentrations and control films were shown in Table 2. When the ME was added into the film, the TS values decreased with ME concentrations increasing from 26.98 to 15.38 MPa ($p \leq 0.05$). Polymer-polyphenol interactions decreased the mechanical properties of MC films and the addition of extract as an active component increased film fragility (Kalkan et al., 2020; Çağrı-Mehmetoğlu, 2010). Gutierrez-Pacheco et al. (2016) reported that the factor that caused a significant decrease in TS and YM was the addition of essential oils such as clove, cinnamon and allspice bud to the film formulation. As seen in Table 2, YM values decreased from 97.30 to 59.57. Similarly, the mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-based edible films were determined to be 19.3–36.2 MPa (TS) 62.5–71.4 MPa (YM) (Moghimi et al., 2017). In our study, E (%) values increased from 43.4 to 68.8. As similar our study, Kavooosi et al. (2014) reported that the addition of

cinnamon and zataria multiflora essential fatty acids in the films resulted in a significant reduction in TS and an increase in E (%). Esmaeilli and Ebrahimzadeh Fazel (2016) reported that TS values were between 21.3 and 50.2, whereas E (%) values were between 10.2 and 28.0 of MC film samples. Ayana and Turhan (2009) determined that TS and E (%) values were found to be 17.3-24.0 and 27.0-46.5, respectively.

3.7. Color results

In Table 2, L^* , a^* , b^* values and total difference in film color are shown. All color parameters (L^* , a^* and b^*) were influenced by the addition of ME. Actually, the film color shifts towards red and blue with positive and smaller a^* and b^* values, respectively, and the color lightness decreases as a result of increasing the extract concentration. These color changes may be elucidated by the increase in the smoothness of the surface of the film by factors that cause surface irregularities such as the addition of plant extract in the films, the migration of droplets or the coagulation of the extract during the drying of the films. This result possibly indicates that the elements causing surface roughness can cause light hitting the surface to reflect from different angles, causing it to appear more opaque and hazy (Kalkan et al., 2020). The difference of total color (ΔE) is similar for samples MCME-0.25 and MCME-0.50 (non-statistically different; $p \leq 0.05$). Moreover, MCME-1.00 films have the highest ΔE values with 19.59 ± 4.56 . As stated in previous studies, the addition of herbal extract also makes a difference to film color parameters depending on the amount and type of herbal extract used (Atarés et al., 2010). The addition of herbal extract shifted the indigenous color of edible film samples and the color change of film samples addition ME in comparison to MC-C films is evident in our present study.

3.8. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis

The FT-IR spectrums of the films are shown in Figure 3. The peak at 3420 cm^{-1} corresponds to the OH longitudinal vibrational mode of the methylcellulose alcohol group and the R-OH groups of glycerol. Moreover, it represents the OH bonds of alcohols at the peaks between 3220 and 3540 cm^{-1} . Phenols and carboxylic acid groups are present in ME. While these characterize the methylcellulose and glycerol structures at the peaks, they are associated with the peak aliphatic -CH groups around 2850 cm^{-1} . While the bending stress of the water molecule can be observed with the battery around 1650 cm^{-1} , the vibrations of the MC groups can correspond to the peaks at 1270 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} . The region from 1720 to 1820 cm^{-1} originates from carbonyl groups such as ketones, aldehydes,

esters, and carboxylic acids. Absorption refers to nitro groups from 1550 to 1640 and 1350 cm^{-1} (Pavia et al., 2013). Each of the spectra was found to be consistent with Khatib et al. (2012).

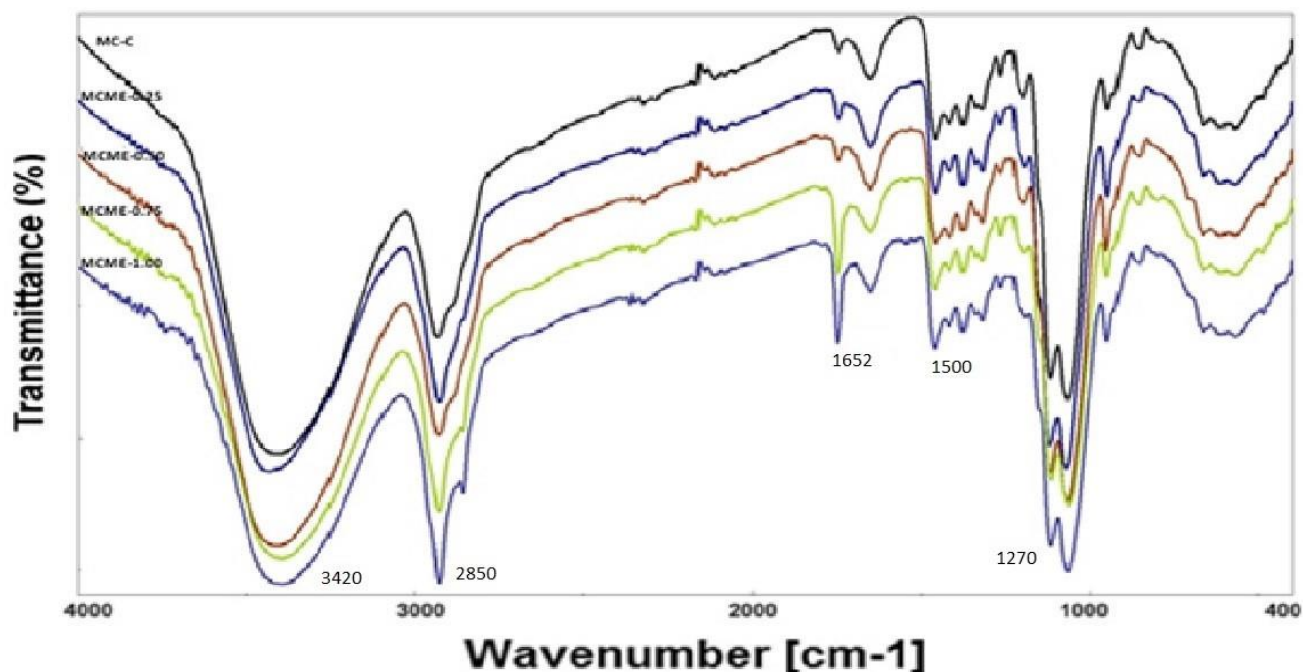


Figure 3. FT-IR spectra of methylcellulose, Glycerol, and *Momordica charantia L.* extract

3.9. Thermogravimetric analysis (TGA)

The first derivative function was performed on the TGA curves to find the thermal decomposition temperatures of all different rates of edible films (Figure 4a). Thermal decomposition of the developed biofilms took place in three main stages. While this initial phase bulk reduction can be expressed by evaporation of water from composition, mass loss starting below 100 °C is due to water adsorbed on edible film Roy and Rhim, 2020). The second phase was monitored at about 210 °C and might be related to the disruption of the structure of glycerol (Beghetto et al., 2020; Huntrakul and Harnkarnsujarit, 2020). The original bulk reduction was determined at approx. 325 °C and was caused by the decomposition of MC structure and plant extracts (Rodrigues Filho et al., 2007).

3.10. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis

Plasticizers are used in to reduce the glass transition temperature of polymer films and increase their flexibility (Mali et al., 2005). In the present study, glass transition temperatures of methylcellulose / glycerol film samples were -76.9 ± 1.4 °C for MC-C, -78.9 ± 1.3 °C for MCME-0.25, -76.5 ± 2.5 °C for MCME-0.50, -81.8 ± 3.2 °C for MCME-1.00, and -80.1 ± 2.8 °C for MCME-0.75. Results close to the findings obtained in this study have been found in previous studies. Averous

et al. (2000) and Buera et al. (1999) evaluated the glass transition temperature of glycerol using the DSC technique and results were reported to be $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. In the present study, use of herbal extracts was shown to decrease T_g values and raise the flexibility of films. Consequently, the decrease in T_g with decreasing proportion of MC is consistent with the decreasing extent of crosslinking (Su et al., 2010). The differential scanning calorimetry (DSC) analysis results obtained in the present study are shown in Figure 4b.

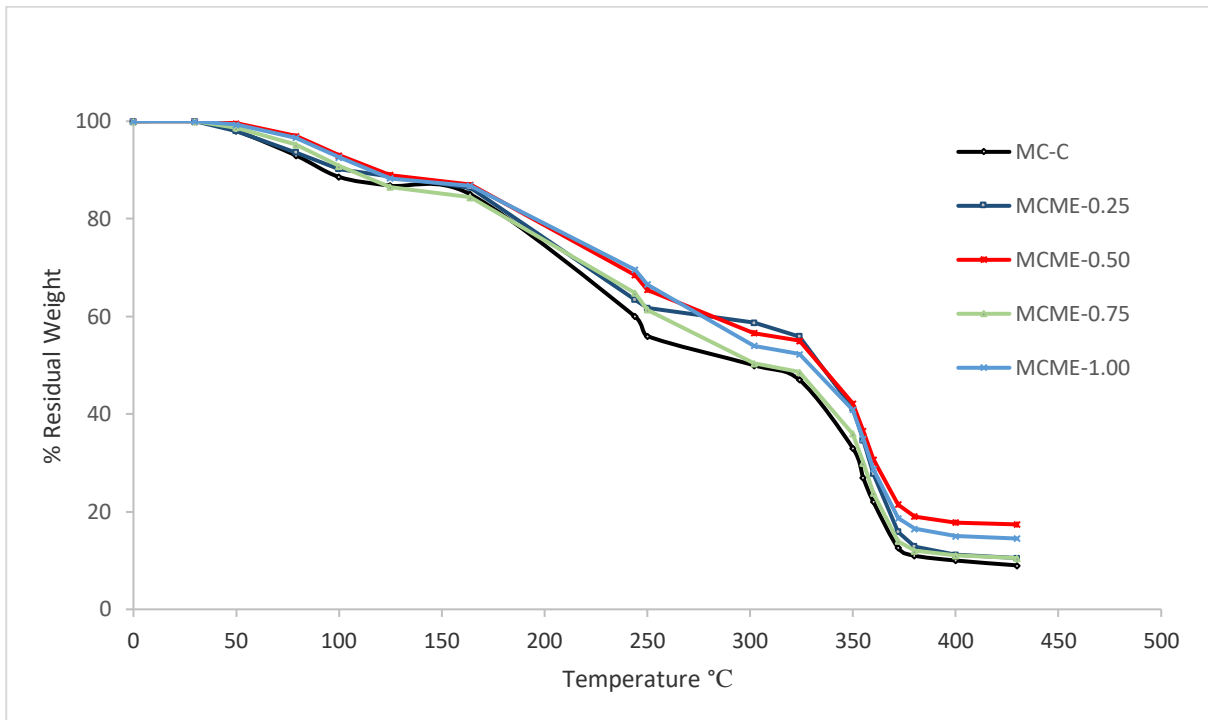


Figure 4a. TGA of MCME polymer blends

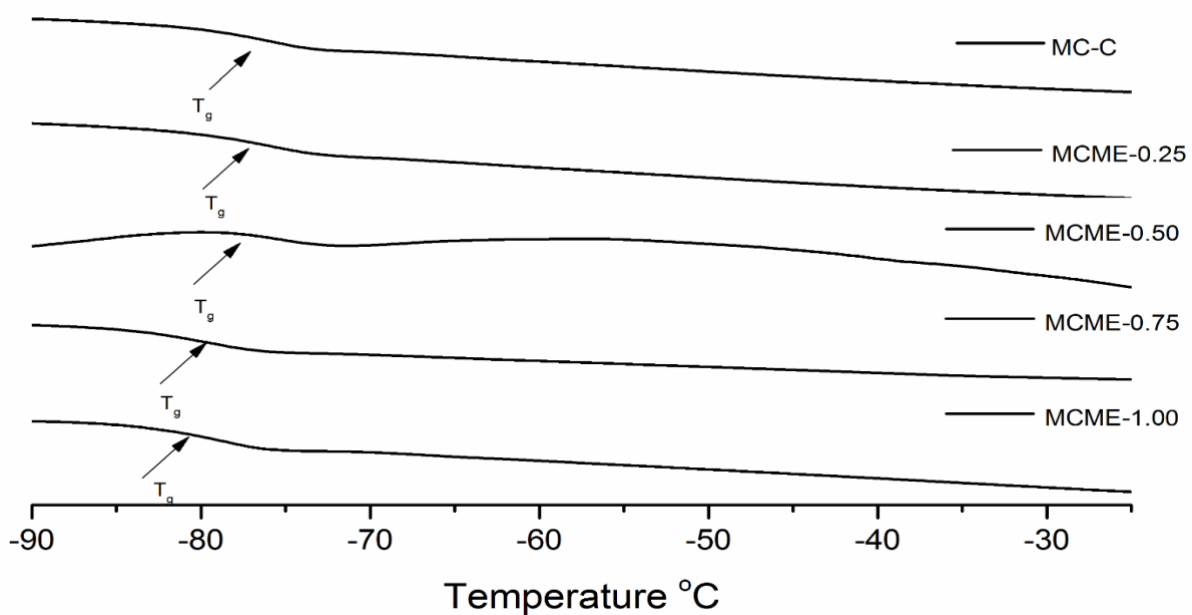


Figure 4b. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis result of MC film samples

4. Conclusions and Recommendations

In conclusion, the active edible films containing methylcellulose, glycerol, and *Momordica charantia L.* ethanolic extract were successfully achieved. MCME films showed antimicrobial effects against pathogenic bacteria. It was determined that the highest antimicrobial effect was achieved against *P. vulgaris*, *S. aureus*, and *L. monocytogenes*. However, MCME films had no antimicrobial effect against *B. cereus*, *S. epidermis*, and *K. pneumoniae*. It was noted that the free-radical scavenging activities increased due to the amount of ME concentration in films and MCME-1.00 film samples showed the highest DPPH radical scavenging activity with 33.4%. Since the water vapor permeability and tensile strength of the MC film samples were reduced significantly after the addition of ME. While the MC-C films have a non-porous surface structure in accordance with the texture of film surface surveying, the smoothness was impaired due to adding ME to the film polymer. Further, ME adding was altered the natural color of MC films. The consequences of this study represent that methylcellulose films containing *Momordica charantia L.* ethanolic extract showed impressive characteristics (water vapor permeability, hydration properties, antioxidant capacity and antibacterial activities) as appropriate candidates for use in biodegradable and edible food packaging applications.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Atarés, L., Bonilla, J., and Chiralt, A. (2010). Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 100(4), 678-687.
- Averous, L., Moro, L., Dole, P., and Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41(11), 4157-4167.

- Ayana, B., and Turhan, K. N. (2009). Use of antimicrobial methylcellulose films to control *Staphylococcus aureus* during storage of Kasar cheese. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 22(8), 461-469.
- Beghetto, V., Gatto, V., Conca, S., Bardella, N., Buranello, C., Gasparetto, G., and Sole, R. (2020). Development of 4-(4, 6-dimethoxy-1, 3, 5-triazin-2-yl)-4-methyl-morpholinium chloride cross-linked carboxymethyl cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 249, 116810.
- Benbettaieb, N., Kurek, M., Bornaz, S., and Debeaufort, F. (2014). Barrier, structural and mechanical properties of bovine gelatin–chitosan blend films related to biopolymer interactions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(12), 2409-2419.
- Bertuzzi, M. A., Armada, M., and Gottifredi, J. C. (2007). Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*, 82(1), 17-25.
- Braca, A., Siciliano, T., D'Arrigo, M., and Germanò, M. P. (2008). Chemical composition and antimicrobial activity of *Momordica charantia* seed essential oil. *Fitoterapia*, 79(2), 123-125.
- Buera, M. P., Rossi, S., Moreno, S., and Chirife, J. (1999). DSC confirmation that vitrification is not necessary for stabilization of the restriction enzyme EcoRI dried with saccharides. *Biotechnology Progress*, 15(3), 577-579.
- Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., and Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136-148.
- Çağrı-Mehmetoğlu, A. (2010). Yenilebilir filmlerin ve kaplamaların özelliklerini etkileyen faktörler. *Akademik Gıda*, 8(5), 37-43.
- Engin, M. S., Kalkan, S., Cay, S., Guder, A., Otag, M. R., Gur, G., & Kablan, A. (2018). DPPH radical scavenging, phenolic and antimicrobial activity of *Momordica charantia* and *Rheum ribes*. *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 9(4), 447-458.
- Erdoğan, Z. Ö., and Turhan, K. N. (2005). Barrier and mechanical properties of methylcellulose–whey protein films. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 18(6), 295-302.
- Esmaceli, A., and Ebrahimzadeh Fazel, M. (2016). Optimization and preparation of methylcellulose edible film combined with of *ferulago angulata* essential oil (FEO) nanocapsules for food packaging applications. *Flavour and Fragrance Journal*, 31(5), 341-349.
- Gutierrez-Pacheco, M. M., Ortega-Ramirez, L. A., Cruz-Valenzuela, M. R., Silva-Espinoza, B. A., Gonzalez-Aguilar, G. A., and Ayala-Zavala, J. F. (2016). Combinational approaches for antimicrobial packaging: Pectin and cinnamon leaf oil. *Antimicrobial Food Packaging*, 609-617.
- Huntrakul, K., and Harnkarnsujarit, N. (2020). Effects of plasticizers on water sorption and aging stability of whey protein/carboxy methyl cellulose films. *Journal of Food Engineering*, 272, 109809.
- Jin, T., Liu, L., Zhang, H., and Hicks, K. (2009). Antimicrobial activity of nisin incorporated in pectin and polylactic acid composite films against *Listeria monocytogenes*. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(2), 322-329.
- Kalkan, S. (2018). *Vibrio parahaemolyticus* ATCC 17802 inactivation by using methylcellulose films containing encapsulated bacteriophages. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 42(5), 480-485.
- Kalkan, S., Otağ, M. R., and Engin, M. S. (2020). Physicochemical and bioactive properties of edible methylcellulose films containing *Rheum ribes* L. extract. *Food Chemistry*, 307, 125524.
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., Champion, D., and Voilley, A. (2006). Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2), 400-410.
- Kavoosi, G., Rahmatollahi, A., Dadfar, S. M. M., and Purfard, A. M. (2014). Effects of essential oil on the water binding capacity, physico-mechanical properties, antioxidant and antibacterial activity of gelatin films. *LWT-Food Science and Technology*, 57(2), 556-561.
- Khatib, O., Yuen, J. D., Wilson, J., Kumar, R., Di Ventura, M., Heeger, A. J., and Basov, D. N. (2012). Infrared spectroscopy of narrow gap donor-acceptor polymer-based ambipolar transistors. *Physical Review B*, 86(19), 195109.
- Krishna, M., Nindo, C. I., and Min, S. C. (2012). Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding. *Journal of Food Engineering*, 108(2), 337-344.
- Leelaprakash, G., Rose, J. C., Gowtham, B. M., Javvaji, P. K., and Shivram Prasad, A. (2011). In vitro antimicrobial and antioxidant activity of *Momordica Charantia* leaves. *Pharmacophore*, 2(4), 207-215.
- Liu, H., Bandyopadhyay, P., Kshetri, T., Kim, N. H., Ku, B. C., Moon, B., and Lee, J. H. (2017). Layer-by-layer assembled polyelectrolyte-decorated graphene multilayer film for hydrogen gas barrier application. *Composites Part B: Engineering*, 114, 339-347.

- Mali, S., Sakanaka, L. S., Yamashita, F., and Grossmann, M. V. E. (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate polymers*, 60(3), 283-289.
- Mastromatteo, M., Barbuzzi, G., Conte, A., and Del Nobile, M. A. (2009). Controlled release of thymol from zein based film. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 10(2), 222-227.
- Mayachiew, P., and Devahastin, S. (2010). Effects of drying methods and conditions on release characteristics of edible chitosan films enriched with Indian gooseberry extract. *Food Chemistry*, 118(3), 594-601.
- Moghimi, R., Aliahmadi, A., and Rafati, H. (2017). Antibacterial hydroxypropyl methyl cellulose edible films containing nanoemulsions of *Thymus daenensis* essential oil for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 175, 241-248.
- Mohsenabadi, N., Rajaei, A., Tabatabaei, M., and Mohsenifar, A. (2018). Physical and antimicrobial properties of starch-carboxy methyl cellulose film containing rosemary essential oils encapsulated in chitosan nanogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 148-155.
- Moradi, M., Tajik, H., Rohani, S. M. R., Oromiehie, A. R., Malekinejad, H., Aliakbarlu, J., and Hadian, M. (2012). Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT-Food Science and Technology*, 46(2), 477-484.
- Pastor, C., Sánchez-González, L., Chiralt, A., Cháfer, M., and González-Martínez, C. (2013). Physical and antioxidant properties of chitosan and methylcellulose based films containing resveratrol. *Food Hydrocolloids*, 30(1), 272-280.
- Paul, A., and Raychaudhuri, S. S. (2010). Medicinal uses and molecular identification of two *Momordica charantia* varieties-a review. *Electronic Journal of Biology*, 6(2), 43-51.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., and Vyvyan, J. R. (2013). *Introduction to Spectroscopy*. Vol 20. Fifth Edit. Cengage Learning. Stamford, CT 06902 USA, 786 p.
- Piñeros-Hernandez, D., Medina-Jaramillo, C., López-Córdoba, A., and Goyanes, S. (2017). Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food hydrocolloids*, 63, 488-495.
- Rattaya, S., Benjakul, S., and Prodpran, T. (2009). Properties of fish skin gelatin film incorporated with seaweed extract. *Journal of Food Engineering*, 95(1), 151-157.
- Rodrigues Filho, G., de Assunção, R. M., Vieira, J. G., Meireles, C. D. S., Cerqueira, D. A., da Silva Barud, H., ... and Messaddeq, Y. (2007). Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92(2), 205-210.
- Roy, S., and Rhim, J. W. (2020). Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 666-676.
- Rubilar, J. F., Cruz, R. M., Silva, H. D., Vicente, A. A., Khmelinskii, I., and Vieira, M. C. (2013). Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. *Journal of Food Engineering*, 115(4), 466-474.
- Siracusa, V., Romani, S., Gigli, M., Mannozi, C., Cecchini, J. P., Tylewicz, U., and Lotti, N. (2018). Characterization of active edible films based on citral essential oil, alginate and pectin. *Materials*, 11(10), 1980.
- Su, J. F., Huang, Z., Yuan, X. Y., Wang, X. Y., and Li, M. (2010). Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. *Carbohydrate Polymers*, 79(1), 145-153.
- Svobodova, B., Barros, L., Calhelha, R. C., Heleno, S., Alves, M. J., Walcott, S., ... and Ferreira, I. C. (2017). Bioactive properties and phenolic profile of *Momordica charantia* L. medicinal plant growing wild in Trinidad and Tobago. *Industrial crops and products*, 95, 365-373.
- Tan, S. P., Parks, S. E., Stathopoulos, C. E., and Roach, P. D. (2014). Extraction of flavonoids from bitter melon. *Food and Nutrition Sciences*, 5(5), 458-465.
- Tavera-Quiroz, M. J., Urriza, M., Pinotti, A., and Bertola, N. (2012). Plasticized methylcellulose coating for reducing oil uptake in potato chips. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(7), 1346-1353.
- Teixeira, B., Marques, A., Pires, C., Ramos, C., Batista, I., Saraiva, J. A., and Nunes, M. L. (2014). Characterization of fish protein films incorporated with essential oils of clove, garlic and origanum: Physical, antioxidant and antibacterial properties. *LWT-Food Science and Technology*, 59(1), 533-539.
- Umaraw, P., and Verma, A. K. (2017). Comprehensive review on application of edible film on meat and meat products: An eco-friendly approach. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(6), 1270-1279.
- Wang, L., Dong, Y., Men, H., Tong, J., and Zhou, J. (2013). Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food hydrocolloids*, 32(1), 35-41.

- Wang, S., Lu, A., and Zhang, L. (2016). Recent advances in regenerated cellulose materials. *Progress in Polymer Science*, 53, 169-206.
- Wu, J., Chen, S., Ge, S., Miao, J., Li, J., and Zhang, Q. (2013). Preparation, properties and antioxidant activity of an active film from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 32(1), 42-51.
- Yaldız, G., Sekeroglu, N., Kulak, M., and Demirkol, G. (2015). Antimicrobial activity and agricultural properties of bitter melon (*Momordica charantia* L.) grown in northern parts of Turkey: a case study for adaptation. *Natural Product Research*, 29(6), 543-545.
- Ye, Z. W., Rombout, P., Remon, J. P., Vervaet, C., and Van den Mooter, G. (2007). Correlation between the permeability of metoprolol tartrate through plasticized isolated ethylcellulose/hydroxypropyl methylcellulose films and drug release from reservoir pellets. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 67(2), 485-490.
- Yoo, S., and Krochta, J. M. (2011). Whey protein-polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(14), 2628-2636.

İki Bölge İki Aşamalı Isıtılabilir Termal Güç Sisteminde Yük Frekans Kontrolü İçin Kesir Hesabına Dayalı Denetleyici Tasarımı

Alper Kemal GÜLİÇER^{1*}, Mustafa Şinasi AYAS²

Öz

Bu çalışmada iki bölge iki aşamalı ısıtılabilir termal güç sisteminde yük frekans kontrolü için kesir hesabına dayalı farklı denetleyici tasarımları gerçekleştirilmiştir. İki bölge iki aşamalı ısıtılabilir termal güç sistemi için doğrusal model oluşturulmuş, bu model için iki farklı yük değişimi göz önüne alınmış ve dört farklı denetleyicinin performansları gözlemlenmiştir. Çalışmada tasarımı yapılan ve incelenen denetleyiciler, oransal-integral-türev (PID), eğimli-integral-türev (TID), filtreli eğimli-integral-türev (TIDF) ve kesirli filtreli eğimli-integral-türev (TIDFF) denetleyicilerdir. Denge optimizasyon algoritması kullanılarak, hata tabanlı performans metriklerinden biri olan zaman ağırlıklı mutlak hatanın toplam değerini minimum seviyeye çeken denetleyicilerin tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan denetleyicilerin kullanılmasıyla elde edilen bağlantı hattı gücü değişim grafikleri ve frekans değişimi grafikleri bulgularda verilmiş ve bu grafikler üstünden elde edilen oturma zamanı, alt aşma ve üst aşma değerleri tablolar ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Kesir hesabına dayalı denetleyicilerin (TID, TIDF ve TIDFF), geleneksel PID denetleyicilerden daha verimli olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Yük frekans kontrolü, Kesir hesabına dayalı denetleyiciler, Eğimli-integral-türev denetleyici, Denge optimizasyon algoritması.

Fractional Calculus Based Controller Design for Load Frequency Control in Two-Area Reheat Thermal Power System

Abstract

In this study, different controller designs based on fractional calculus are realized for load frequency control in a two-area reheat thermal power system. A linear model for a two-area reheat thermal power system is established, two different load changes are considered for this model and performances of four different types of controllers are observed. The controllers designed and analyzed in this study are proportional-integral-derivative (PID), tilt-integral-derivative (TID), tilt-integral-derivative with filter (TIDF) and tilt-integral-derivative with fractional filter (TIDFF) controllers. By using the Equilibrium Optimization Algorithm, controllers are designed that minimize the total value of the time-weighted absolute error, which is one of the error-based performance metrics. The tie line power deviation figures and frequency change figures obtained by using the designed controllers are given in the findings, and the settling time, undershoot and overshoot values obtained from these figures are compared. The fractional calculus based controllers (TID, TIDF and TIDFF) are found to be more efficient than conventional PID controllers.

Keywords: Load frequency control, Fractional calculus-based controllers, Tilt-integral-derivative controller, Equilibrium optimization algorithm.

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Trabzon, Türkiye, alperkgulicer52@gmail.com

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Trabzon, Türkiye, msayas@ktu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0001-9606-5973>

²<https://orcid.org/0000-0001-8113-4817>

1. Giriş

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte elektrik enerjisine olan ihtiyaç günden güne artış göstermektedir. Elektrik enerjisinin tamamına yakını, suyun hareketi sonucu ortaya çıkan kinetik enerjiden ve yakıtlardan elde edilen ısı enerjisinden üretilmektedir (Yılmaz, 2020). Üretilen elektrik enerjisinin iletimi ve dağıtımı enterkonnekte şebeke ile sağlanmaktadır. Enterkonnekte şebekeler içerisinde enerji santralleri şebekede senkron bir şekilde birbirine bağlıdır ve bir senkron frekansa sahiptirler. Bu senkron frekans değeri, sistemin düzgün işleyebilmesi ve sistem kararlılığı açısından önem teşkil etmektedir (Özdemirci, 2002). Frekans değeri, üretilen ve tüketilen güç dengesine göre değişim göstermektedir. Sistemde tüketilen gücün üretilen güçten fazla olması halinde generatör yavaşlar ve sistem frekansında düşüş gözlemlenir. Tam tersi durum için yani üretilen gücün tüketilen güçten fazla olması halinde ise generatör hızlanır ve sistem frekansında artış gözlemlenir. Her iki durum da sistemin kararlılığı açısından istenmeyen durumlardır (Karyeyen, 2009). Aktif gücün değişiminin, frekans değerini arzulanan değerden uzaklaştırması, sistem kararlılığını sağlamak ve sisteme zarar verecek durumları engellemek adına bu değerlerin tekrar arzulanan değere getirilmesi ihtiyacını doğurmaktadır. Ayrıca enterkonnekte şebekeler birbirine bağlı enerji santrallerinden oluştuğundan aralarında bağlantı hatları da mevcuttur. Bu bağlantı hatları arasında da bir yük değeri bulunmaktadır. Dolayısıyla bu değerlerin de önceden belirlenmiş olan değerlere çekilmesi gerekmektedir (Yalçın ve ark., 2013). Hem frekans değerini arzulanan değer aralığında tutmak, hem de bağlantı hattındaki yük değerini önceden belirlenmiş değer aralığında tutmak için yük frekans kontrolü yapılmaktadır.

İlk modern yük frekans kontrolü 1970 yılında ara ısıtmasız termal bir güç sistemi için yapılmıştır (Elgerd ve Fosha, 1970). Sonraki yıllarda geçmişten günümüze kadar yük frekans kontrolü için güç sistemi modelleri oluşturulmuş, bu modeller için çeşitli optimizasyon yöntemleriyle optimize edilmiş birçok denetleyici tasarlanmıştır. Oluşturulan modellerin yük frekans kontrolü için; Bakteriyel Besin Algoritması Optimizasyonu ile optimize edilmiş PID denetleyici (Ali ve Abd-Elazim, 2013), Diferansiyel Evrim Algoritması ile optimize edilmiş 2 serbestlik dereceli PID denetleyici (Sahu ve ark., 2013), Kısıtlı Optimizasyon tekniği ile optimize edilmiş eğimli-integral-türev (TID) denetleyici (Topno ve Chanana, 2015), Ateşböceği Algoritması ile optimize edilmiş filtreli PID (PIDF) denetleyici (Sekhar ve ark., 2016), Diferansiyel Evrim Algoritması ile optimize edilmiş filtreli TID (TIDF) denetleyici (Sahu ve ark., 2016), Diferansiyel Evrim Algoritması ile optimize edilmiş integral-eğimli-türev (I-TD) denetleyici (Behera ve ark., 2018), Gugukkuşu Optimizasyon Algoritması ile optimize edilmiş filtreli kesir dereceli oransal-integral-türev (FOPIDF) denetleyici (Gheisarnejad ve Khooban, 2019), Harris Şahinleri Optimizasyon Algoritması ile optimize edilmiş oransal-integral + filtreli eğimli-integral-türev (PI-TIDF) denetleyici (Sahoo ve Panda, 2020),

Diferansiyel Evrim Algoritması ile optimize edilmiş kaskad yapılı eğimli-integral-eğimli-integral-türev (TI-TID) denetleyici (Mohanty ve Sahu, 2020), Parçacık Sürü Optimizasyonu Algoritması ile optimize edilmiş yüksek kesir dereceli diferansiyel geri beslemeli (FHODF) denetleyici (Sahin, 2020), Yol Bulucu Algoritması ile optimize edilmiş kesir dereceli TID (FOTID) denetleyici (Priyadarshani ve ark., 2021), hibrit Uygunluk Bağlı-Sinüs Kosinüs Algoritması ile optimize edilmiş kesir dereceli integral-filtreli eğimli türev (FOI-TDF) denetleyici (Daraz ve ark., 2022), Balina Optimizasyon Algoritması ile optimize edilmiş 2 serbestlik dereceli TID denetleyici (Sahu ve ark., 2023), modifiye edilmiş Manta Vatozu Beslenme Algoritması ile optimize edilmiş 3 serbestlik kesir dereceli kaskad eğimli-oransal-integral-türev + filtreli TID (FOTPID-TIDF) denetleyici (Ahmed ve ark.,2023), Karadul Optimizasyon algoritması ile optimize edilmiş PID denetleyici (Wadhwa ve Gupta, 2023) gibi çeşitli denetleyici tasarımları yapılmıştır.

Bu çalışmada literatür çalışmalarının ışığında, iki bölgeli ara ısıtmalı termal bir güç sisteminin çeşitli yük değişimi durumlarındaki yük frekans kontrolü için Denge Optimizasyon Algoritması (DOA) ile optimize edilmiş, PID, TID, TIDF ve kesirli filtreli TID (TIDFF) denetleyici tasarımları yapılmıştır. Denge Optimizasyon Algoritması, optimum çözümlere daha az zaman ve iterasyon sayısı ile ulaşabildiği için seçilmiş, kesir hesabına dayalı denetleyiciler ise klasik denetleyicilere göre daha iyi performans gösterdikleri için birbirleri arasında kıyaslanmıştır. Bu denetleyicilerin performansı, aynı güç sistemi modeli kullanılarak gerçekleştirilmiş olan literatürdeki Sharma ve arkadaşları tarafından 2021 yılında yapılan çalışma ile karşılaştırılmıştır. İlgili çalışmadaki (Sharma ve ark., 2021) Gri Kurt Optimizasyon Algoritması (GKOA) ve Salp Sürü Optimizasyon Algoritması (SSOA) ile optimize edilmiş TID denetleyici tasarımları ile bu çalışma kapsamında önerilen DOA ile optimize edilerek tasarlanan denetleyicilerin performans karşılaştırması yapılmıştır.

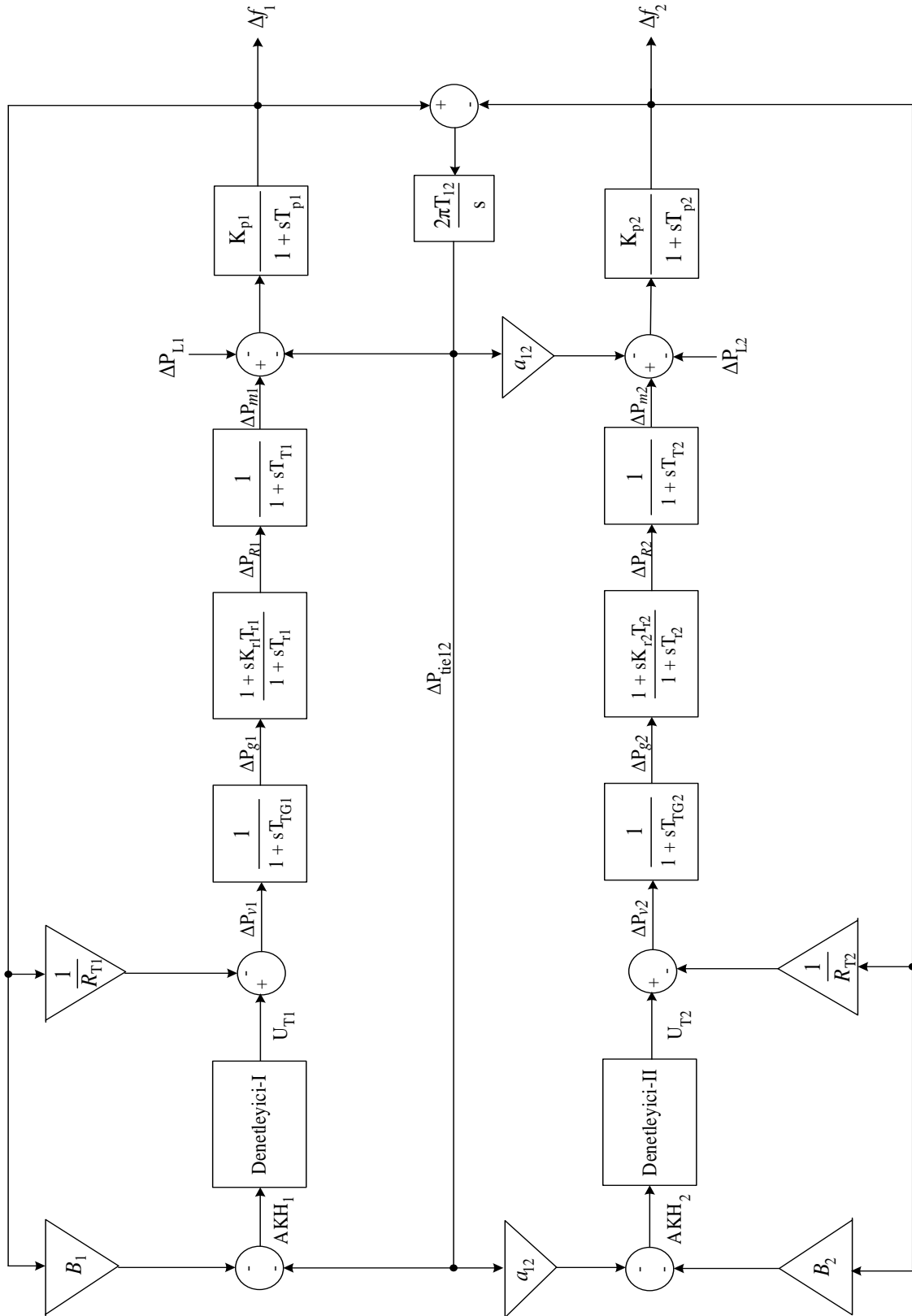
Çalışma sırasıyla, güç sistemi modeli, kullanılan optimizasyon yönteminin kısaca açıklamasını ve tasarım için seçilen denetleyicilere uygulanmasını, iki çeşit yük değişimi durumu için elde edilen optimum denetleyici parametrelerini ve bu parametreler sonucunda ortaya çıkan performans değerlerini ve değerlerin karşılaştırmasını içermektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. İki Bölgeli Ara Isıtmalı Termal Güç Sistemi Modeli

Çalışmada birbiri ile simetrik olan iki bölge tercih edilmiştir. Her iki bölgede de üretim kaynağı olarak sadece ara ısıtmalı termal güç üniteleri mevcuttur. Güç sistemi modeli termal governor, yeniden ısıtma, buhar türbini ve kontrol bölgesi bloklarından oluşmaktadır. İki bölgedeki blok da birbiri ile simetriktir. Bu güç sistemi modelinin yük frekans kontrolü için yalnızca birinci bölgede

0.01 p.u. değerinde yük değişimi olması durumu ve birinci bölgede 0.01 p.u. ile ikinci bölgede -0.01 p.u. yük değişimi olması durumu göz önüne alınarak denetleyici tasarımı yapılmıştır. Şekil 1’de iki bölgeci ara ısıtmalı termal güç sistemi modeli verilmiştir.



Şekil 1. İki bölgeci ara ısıtmalı termal güç sistemi modeli

Güç sistemi modelindeki parametrelerin değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Birinci ve ikinci bölgedeki parametrelerin değerleri simetrik ve eşittir.

Tablo 1. Güç sistemi modelinin parametre değerleri ve anlamları.

Parametre	Parametrenin Değeri	Parametrenin Anlamı
B_1, B_2	0.425 p.u. MW/Hz	Frekans kutuplama sabiti
R_{T1}, R_{T2}	2.4 Hz/p.u. MW	Termal hız regülasyon sabiti
T_{TG1}, T_{TG2}	0.08 s	Termal governor zaman sabiti
K_{r1}, K_{r2}	0.5	Yeniden ısıtma kazancı
T_{r1}, T_{r2}	10 s	Yeniden ısıtma zaman sabiti
K_{P1}, K_{P2}	120 Hz/p.u. MW	Kontrol bölgesi kazancı
T_{P1}, T_{P2}	20 s	Kontrol bölgesi zaman sabiti
T_{T1}, T_{T2}	0.03 s	Buhar türbini zaman sabiti
$\Delta P_{L1}, \Delta P_{L2}$	p.u.	Bölgedeki yük değişimi
a_{12}	-1	Bölgeler arası güç oranı faktörü
T_{12}	0.0866 p.u. MW/rad	Bağlantı hattı senkronize edici momentum katsayısı

2.2. Denge Optimizasyon Algoritması

Denge Optimizasyon Algoritması (DOA), fizik kanunları temelli, dinamik kaynaklar ve yutak modelleri baz alınarak ortaya çıkarılmış bir optimizasyon algoritmasıdır. Algoritmanın temel prensibi kontrol hacmine giren ve çıkan kütle ile kontrol hacminde üretilen kütlelerin korunumuna dayanmaktadır (Faramarzi ve ark., 2020). Algoritma dört adımdan oluşmaktadır.

Birinci adım olan başlatma adımı ile başlangıç popülasyonu oluşturulur ve oluşturulan parçacıklar minimum ve maksimum değerler vasıtasıyla güncellenerek, amaç fonksiyonuna göre değerlendirilirler.

İkinci adımda denge havuzu oluşturulmasıdır. İlk adımda oluşturulan en iyi parçacıktan dört tanesi ve bu parçacıkların toplamının ortalama değeri alınarak beş parçacıklı bir denge havuzu oluşturulur. Her parçacık, rastgele bir aday seçerek kendini güncellemektedir.

Üçüncü adım ile üstel terim oluşturulur. Oluşturulan bu üstel terim optimizasyon algoritmasının temel denkleminde kullanılmaktadır.

Dördüncü adım üretim oranının uygulanmasıdır. Üretim oranı, iyi bir sonuca ulaşmaya yardımcı olmaktadır. Optimizasyon algoritması ile ilgili detaylı bilgiye (Faramarzi ve ark., 2020) kaynağından ulaşılabilir.

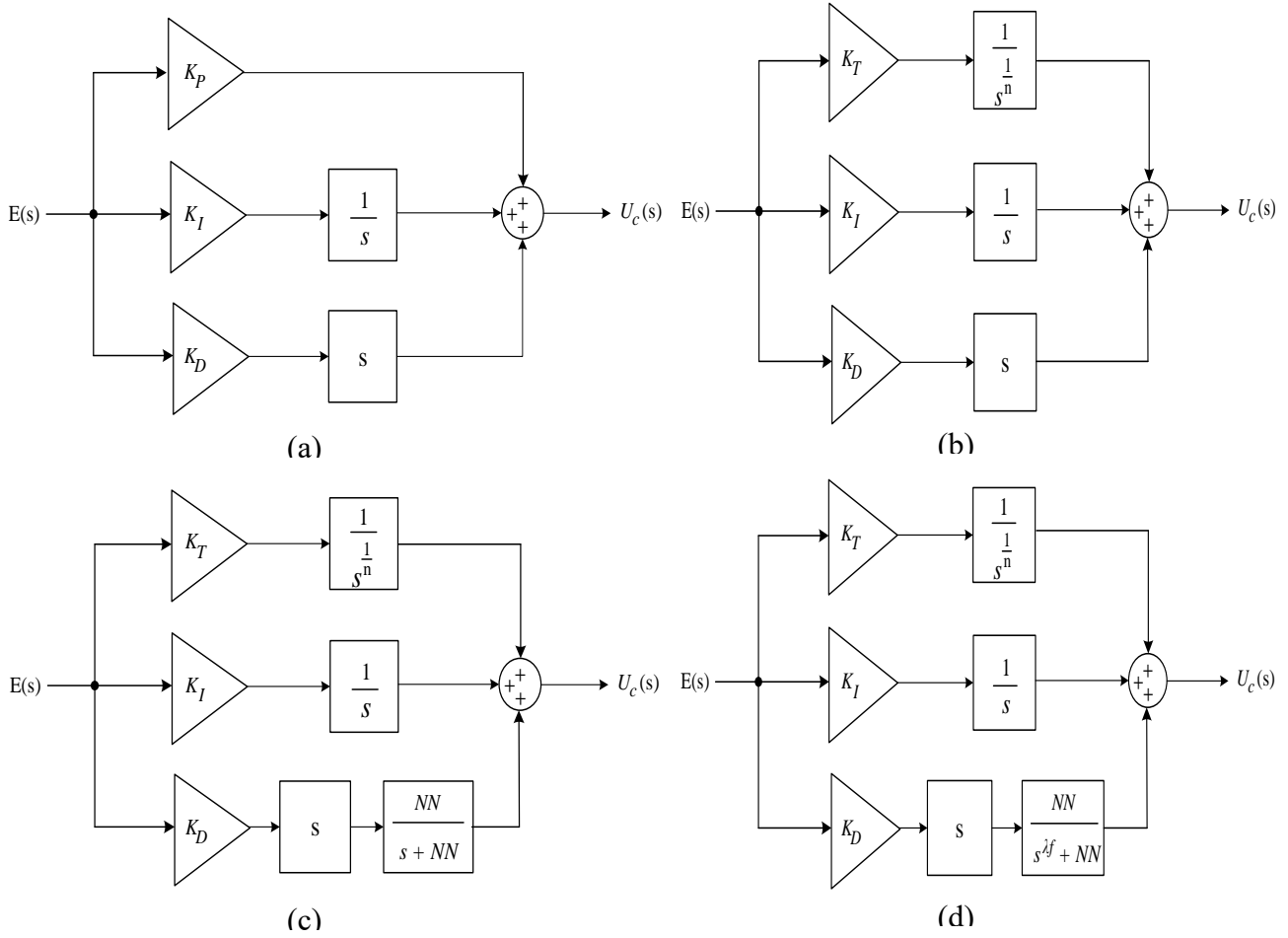
2.3. Denetleyicilerin Tasarımı

Bu çalışmada, iki bölgeli ara ısıtılmalı termal güç sistemi modelinin yük frekans kontrolü için, DOA kullanılarak, PID, TID, TIDF ve TIDFF denetleyici olmak üzere dört tip denetleyici tasarımı yapılmıştır. Şekil 1'den de anlaşılacağı üzere her bölge aynı tip olmak üzere bir denetleyici ile denetlenmektedir. Denetleyicilerin amacı, birinci bölgede oluşan frekans değişimi, ikinci bölgede oluşan frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişimi ile oluşan Alan Kontrol Hatası (AKH) sinyaline göre bu değişimlerin olabildiğince sıfıra indirilmesidir. Yalnızca bir bölgede %1'lik bir yük değişimi olması durumu ile her iki bölgede de aynı anda %1'lik bir yük değişimi olması durumu değerlendirildiğinden toplamda 8 adet denetleyici tasarımı yapılmıştır.

Çalışmada performans metriği olarak birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişimi değerlerini göz önünde bulunduran, zaman ağırlıklı mutlak hatanın toplamı (ITAE) kullanılmıştır. Denklem (1)'de performans metriğinin denklemi verilmiştir.

$$ITAE = \int_{t=0}^{t_{sim}} t(|\Delta f_1| + |\Delta f_2| + |\Delta P_{tie12}|) dt \quad (1)$$

Burada Δf_1 birinci bölgedeki frekans değişimini, Δf_2 ikinci bölgedeki frekans değişimini, ΔP_{tie12} bağlantı hattındaki güç değişimini, t_{sim} simülasyon süresini ifade etmektedir. Çalışmada kullanılan dört tip denetleyiciye ait blok diyagramları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. (a) PID denetleyici blok diyagramı (b) TID denetleyici blok diyagramı
(c) TIDF denetleyici blok diyagramı (d) TIDFF denetleyici blok diyagramı.

PID denetleyici K_P , K_I ve K_D olmak üzere üç parametreye sahiptir ve transfer fonksiyonu Denklem (2)'de verilmiştir.

$$G_{PID}(s) = \frac{U_c(s)}{E(s)} = K_P + \frac{K_I}{s} + sK_D \quad (2)$$

TID denetleyici K_T , K_I , K_D ve n olmak dört parametreye sahiptir ve transfer fonksiyonu Denklem (3)'te verilmiştir. Burada $\frac{1}{n}$ kesirli integratörün derecesidir.

$$G_{TID}(s) = \frac{U_c(s)}{E(s)} = K_T \frac{1}{s^n} + \frac{K_I}{s} + sK_D \quad (3)$$

TIDF denetleyici, TID denetleyici ek olarak türev kısmında bir filtre içermektedir. TID denetleyicinin tüm parametreleri ve filtreden gelen filtre kesme frekansı (NN) parametresi ile birlikte toplam beş parametreye sahiptir ve transfer fonksiyonu Denklem (4)'te verilmiştir.

$$G_{TIDF}(s) = \frac{U_C(s)}{E(s)} = K_T \frac{1}{s^n} + \frac{K_I}{s} + sK_D \frac{NN}{s+NN} \quad (4)$$

TIDFF denetleyici, TIDF denetleyiciden farklı olarak tam sayı dereceli bir filtre yerine kesir dereceli bir filtreye sahiptir. Kesirli türev derecesi (λf) ve TIDF denetleyicide bulunan tüm parametrelerle birlikte toplam altı parametreye sahiptir ve transfer fonksiyonu Denklem (5)'te verilmiştir.

$$G_{TIDFF}(s) = \frac{U_C(s)}{E(s)} = K_T \frac{1}{s^n} + \frac{K_I}{s} + sK_D \frac{NN}{s^{\lambda f} + NN} \quad (5)$$

Tablo 2'de bu denetleyicilere ait parametrelerin anlamları, optimizasyon için tercih edilen parametre aralıkları ve hangi denetleyicide hangi parametrelerin bulunduğu verilmiştir.

Tablo 2. Denetleyici parametrelerinin anlamları ve değer aralıkları.

Parametre	Parametrenin Değer Aralığı	Parametrenin Anlamı	Denetleyiciler
K_P	[0.01-6]	Oransal kazanç	PID
K_T	[0.01-6]	Eğimli kazanç	TID, TIDF, TIDFF
K_I	[0.01-6]	İntegral kazancı	PID, TID, TIDF, TIDFF
K_D	[0.01-6]	Türev kazancı	PID, TID, TIDF, TIDFF
n	[0.01-3]	1 / Kesirli integratör derecesi	TID, TIDF, TIDFF
NN	[0-300]	Filtre kesme frekansı	TIDF, TIDFF
λf	[0.01-3]	Kesirli türev derecesi	TIDFF

3. Bulgular ve Tartışma

Denetleyiciler, MATLAB/Simulink üzerinden benzetim çalışmaları yapılarak tasarlanmıştır. Simulink üzerinde Bölüm 2.1'de verilen iki bölgeli ara ısıtmalı termal güç sistemi modeli oluşturulmuş, DOA yardımıyla denetleyici optimizasyonları yapılmıştır. Denetleyicilerin optimizasyonu için kullanılan Denge Optimizasyon Algoritması'nın parçacık sayısı 30 olarak alınmıştır. İyi bir sonuç elde edebilmek adına iterasyon sayısı 100 olarak seçilmiştir. Simülasyon 15 saniye koşturulmuştur. İki çeşit yük değişimi durumu için birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişimi grafikleri incelenmiş, bu grafiklerin alt ve üst aşma değerleri ile oturma zamanı değerleri tablolar halinde kaydedilmiştir. Yukarıdaki bölümde de belirtilen ve performans metriği olarak seçilen ITAE metriği bu değerler aracılığıyla

hesaplanmış ve denetleyiciler arasında karşılaştırma yapılmıştır. Oturma zamanı bandı ± 0.0005 olarak alınmıştır.

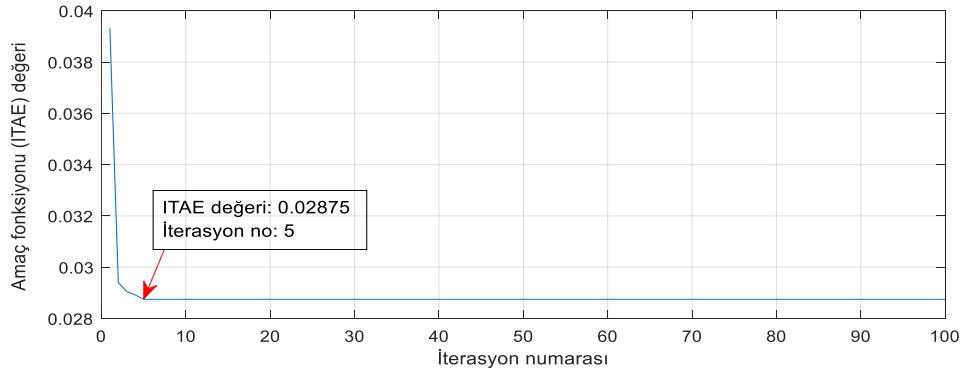
3.1. Yalnızca Birinci Bölgede Yük Değişimi Olması Durumu

Birinci bölgede 0.01 p.u. değerinde bir yük değişimi olması ve ikinci bölgede yük değişiminin olmaması durumunda, PID, TID, TIDF ve TIDFF denetleyici tasarımları yapılmıştır. Denetleyiciler, DOA ile optimize edilmiştir. Halihazırda literatürde bulunan GKOA ve SSOA ile optimize edilmiş TID denetleyici tasarımları (Sharma ve ark., 2021) ile DOA ile optimize edilerek tasarlanan denetleyicilerin performans karşılaştırması yapılmıştır. Tablo 3'te yalnızca birinci bölgede yük değişimi durumu için denetleyici parametreleri verilmiştir.

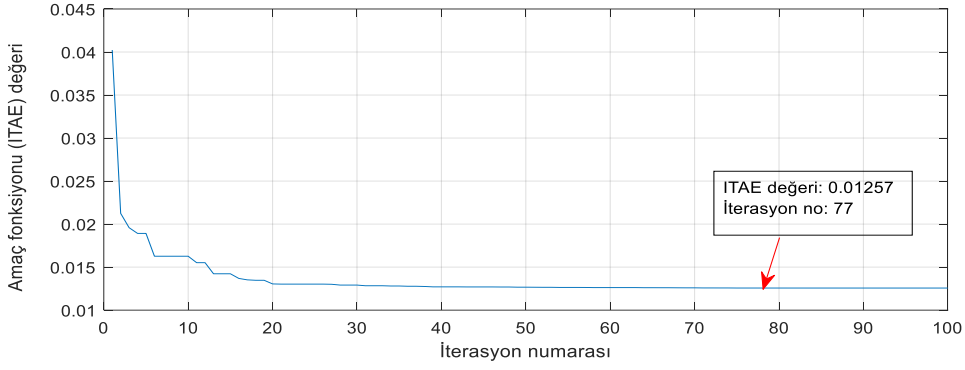
Tablo 3. Yalnızca birinci bölgede yük değişimi durumu için denetleyici parametreleri.

Parametre	DOA-PID	GKOA-TID (Sharma ve ark., 2021)	SSOA-TID (Sharma ve ark., 2021)	DOA-TID	DOA-TIDF	DOA-TIDFF
K_{P1}	6	-	-	-	-	-
K_{T1}	-	6	5.99929	5.9999	5.9998	6
K_{I1}	6	5.90565	2.03755	2.0125	1.9872	1.9243
K_{D1}	3.0523	1.80331	1.9398	1.9195	1.74	2.0190
n_1	-	1.90377	2.24377	2.2851	1.9584	1.9160
λf_1	-	-	-	-	-	0.7610
NN_1	-	-	-	-	10.9075	6.1489
K_{P2}	6	-	-	-	-	-
K_{T2}	-	5.59866	4.16632	3.0267	5.8884	5.5233
K_{I2}	6	5.90732	2.0156	1.4510	2.2148	0.0366
K_{D2}	3.0895	4.89975	4.35521	2.9462	5.0465	3.6493
n_2	-	1.79894	2.99896	2.9995	2.9999	2.1494
λf_2	-	-	-	-	-	0.2643
NN_2	-	-	-	-	266.4636	119.0419

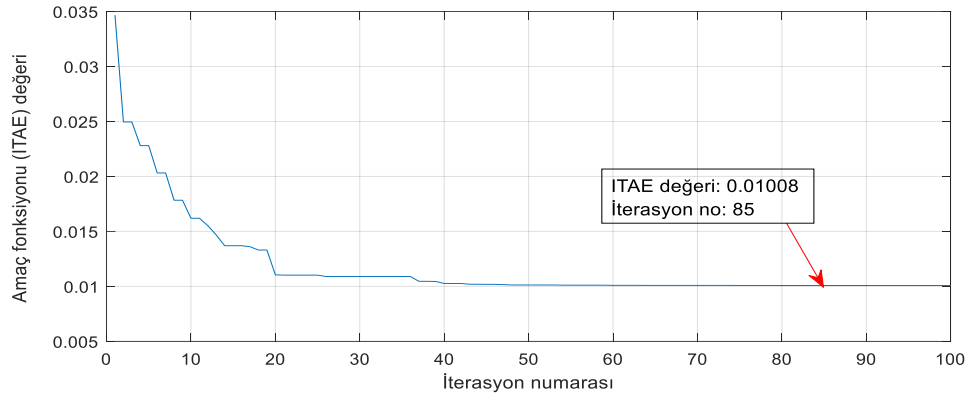
Tablo 3'te verilen optimize edilmiş parametreler ile elde edilen performans metriği ITAE değerine ait 100 iterasyon sonucunda oluşan yakınsama grafikleri Şekil 3'te verilmiştir. DOA-PID en iyi değeri 0.02875'e 5. iterasyonda, DOA-TID en iyi değeri 0.01257'ye 77. iterasyonda, DOA-TIDF en iyi değeri 0.01008'e 85. iterasyonda, DOA-TIDFF ise en iyi değeri 0.0097'ye 76. iterasyonda ulaşmıştır. Buradan da açıkça görüldüğü üzere en iyi ITAE değerine DOA-TIDFF denetleyici ulaşmıştır.



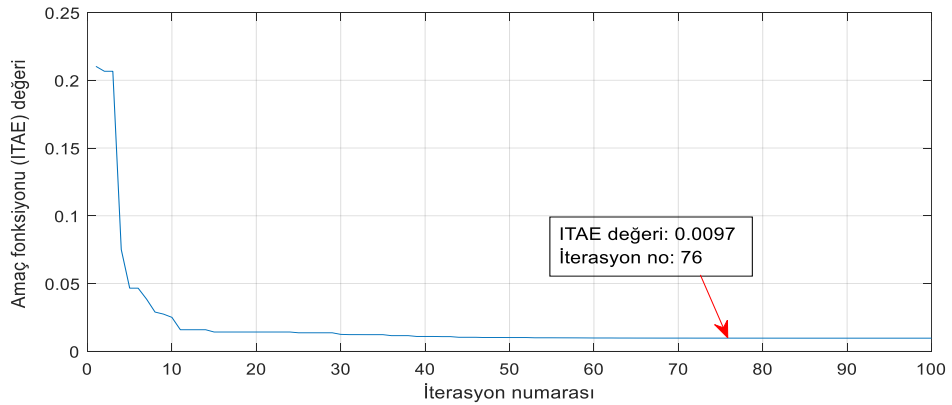
(a)



(b)



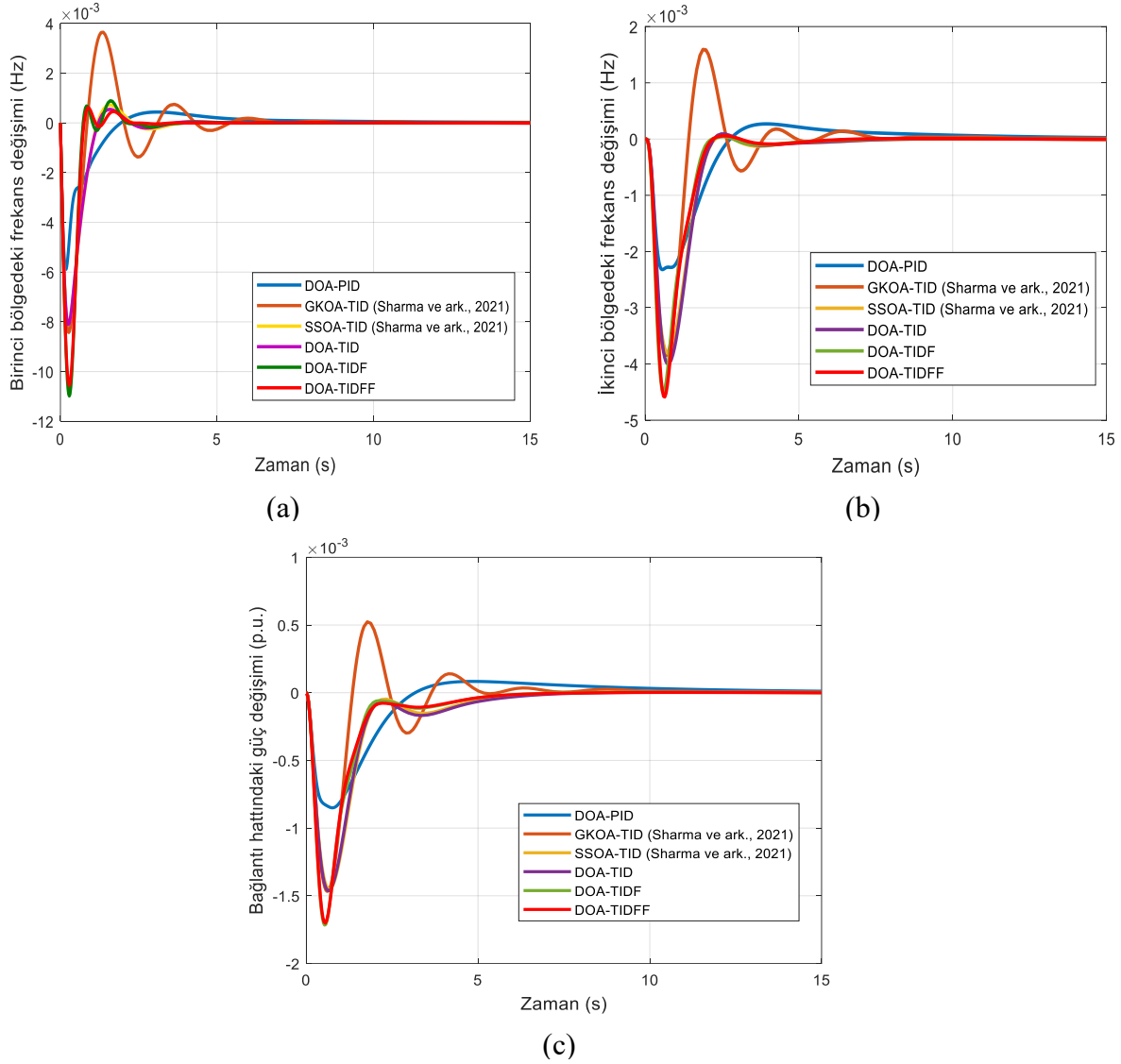
(c)



(d)

Şekil 3. Yalnızca birinci bölgede yük değişimi durumu için (a) DOA-PID denetleyici ITAE yakınsama grafiği (b) DOA-TID denetleyici ITAE yakınsama grafiği (c) DOA-TIDF denetleyici ITAE yakınsama grafiği (d) DOA-TIDFF denetleyici ITAE yakınsama grafiği

Simülasyon sonucunda elde edilen birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişimi grafikleri Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Yalnızca bir bölgede yük değişimi durumu için (a) Birinci bölgedeki frekans değişimi grafiği (b) İkinci bölgedeki frekans değişimi grafiği (c) Bağlantı hattındaki güç değişimi grafiği

Yalnızca birinci bölgede yük değişimi olması durumu için tasarlanan denetleyicilerin yukarıda verilen birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişimi grafiklerinin alt aşma ve üst aşma değerleri, oturma zamanları ile ITAE değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Yalnızca birinci bölgede yük değişimi durumu için tasarlanan denetleyicilerin performansları.

Ölçüt	Parametre İsmi	DOA-PID	GKOA-TID (Sharma ve ark., 2021)	SSOA-TID (Sharma ve ark., 2021)	DOA-TID	DOA-TIDF	DOA-TIDFF
Oturma Zamanı (s) ± 0.0005 bant	Δf_1	1.53	3.95	1.89	1.71	1.84	0.97
	Δf_2	2.19	3.31	1.86	1.88	1.74	1.79
	ΔP_{tie12}	1.63	1.91	1.48	1.46	1.39	1.33
Alt Aşma Değerleri	Δf_1	-0.0058	-0.0083	-0.008	-0.0081	-0.011	-0.01
	Δf_2	-0.0023	-0.0038	-0.0038	-0.004	-0.0045	-0.0046
	ΔP_{tie12}	-0.00085	-0.0014	-0.0014	-0.0014	-0.0017	-0.0017
Üst Aşma Değerleri	Δf_1	0.00043	0.0036	0.0007	0.00054	0.00089	0.0006
	Δf_2	0.00027	0.0016	0.00006	0.00009	0.000043	0.000058
	ΔP_{tie12}	0.000084	0.0005	0.000004	0.000005	0.0000036	0.000002
ITAE		0.02875	0.0269	0.01275	0.01257	0.01008	0.0097

Tablo 4'ten de görüldüğü üzere birinci bölgedeki frekans değişimi (Δf_1) için, DOA-TIDFF denetleyici alt aşma ve üst aşma değerleri bakımından en iyi performansı gösteremese de 0.97 saniye ile en iyi oturma zamanı değerine sahiptir. En iyi alt ve üst aşma değerleri DOA-PID denetleyiciye aittir.

İkinci bölgedeki frekans değişimi (Δf_2) için, alt aşma değeri için DOA-PID en iyi değeri verirken, 1.74 saniye oturma zamanı ve 0.000043 üst aşma değeri ile bu değerlerde DOA-TIDF en iyi performansı göstermektedir.

Bağlantı hattındaki güç değişimi (ΔP_{tie12}) için, DOA-TIDFF denetleyici 1.33 saniyelik oturma zamanı ile en iyi performansı göstermiştir. Alt aşma değeri en iyi olan denetleyici DOA-PID olurken, üst aşma değeri en iyi olan denetleyici DOA-TIDFF denetleyicidir.

Genel olarak yalnızca birinci bölgede yük değişimi olması durumunda, oturma süresi bakımından DOA-TIDFF, alt aşma değeri bakımından DOA-PID üstünlük sağlamıştır. Sırasıyla DOA-PID, DOA-TIDF ve DOA-TIDFF, yine sırasıyla birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişiminin üst aşma değerlerinde üstünlük göstermişlerdir.

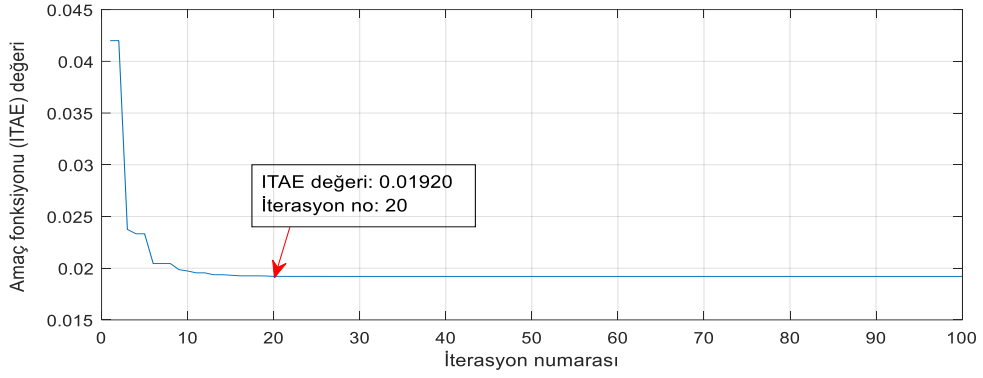
3.2. Her İki Bölgede Yük Değişimi Olması Durumu

Birinci bölgede 0.01 p.u. değerinde bir yük değişimi olması ve ikinci bölgede -0.01 p.u. değerinde bir yük değişimi olması durumunda, PID, TID, TIDF ve TIDFF denetleyici tasarımları yapılmıştır. Denetleyiciler, DOA ile optimize edilmiştir. Denetleyiciler oturma zamanı, alt aşma ve üst aşma değerleri ile performans metriği ITAE bakımından karşılaştırılmıştır. Tablo 5'te birinci ve ikinci bölgede yük değişimi olması durumu için bulunan denetleyici parametreleri verilmiştir.

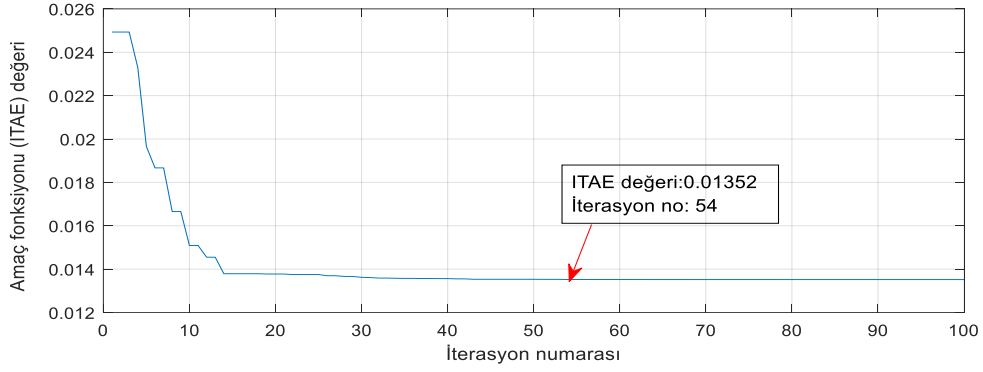
Tablo 5. Birinci ve ikinci bölgede yük değişimi durumu için bulunan denetleyici parametreleri.

Parametre	DOA-PID	DOA-TID	DOA-TIDF	DOA-TIDFF
K_{P1}	6	-	-	-
K_{T1}	-	6	5.9999	5.9997
K_{I1}	6	5.9997	5.9382	6
K_{D1}	1.5376	2.2437	2.1564	2.2869
n_1	-	3	3	2.7944
λ_{f_1}	-	-	-	0.9136
NN_1	-	-	270.2259	19.7883
K_{P2}	6	-	-	-
K_{T2}	-	6	5.9490	5.9999
K_{I2}	6	6	6	5.9964
K_{D2}	1.5396	2.2614	2.0615	2.2420
n_2	-	3	2.7434	2.7345
λ_{f_2}	-	-	-	0.8637
NN_2	-	-	16.9682	16.0938

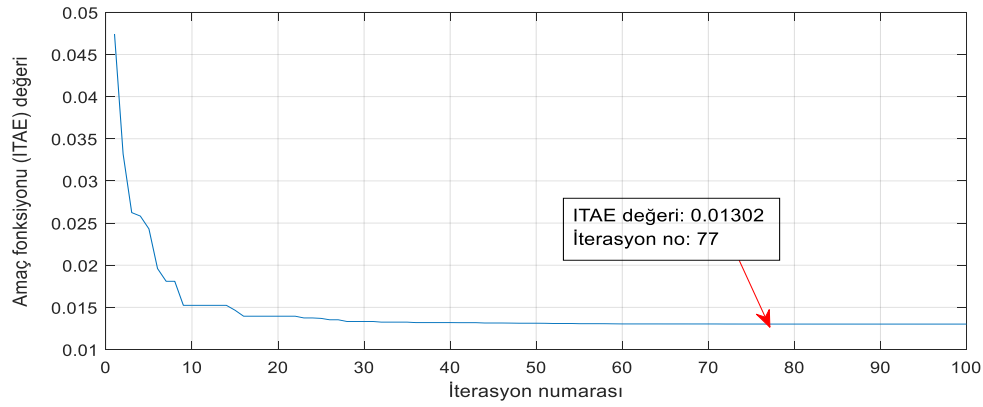
Tablo 5'te verilen optimize edilmiş parametreler ile elde edilen performans metriği ITAE değerine ait 100 iterasyon sonucunda oluşan yakınsama grafikleri Şekil 5'te verilmiştir. DOA-PID en iyi değeri 0.01920'ye 20. iterasyonda, DOA-TID en iyi değeri 0.01352'ye 54. iterasyonda, DOA-TIDF en iyi değeri 0.01302'ye 77. iterasyonda, DOA-TIDFF ise en iyi değeri 0.0126'ya 98. iterasyonda ulaşmıştır. Her iki bölgede de yük değişimi olması durumu için en iyi ITAE değerine yalnızca birinci bölgede yük değişimi durumunda olduğu gibi yine DOA-TIDFF denetleyici ulaşmıştır.



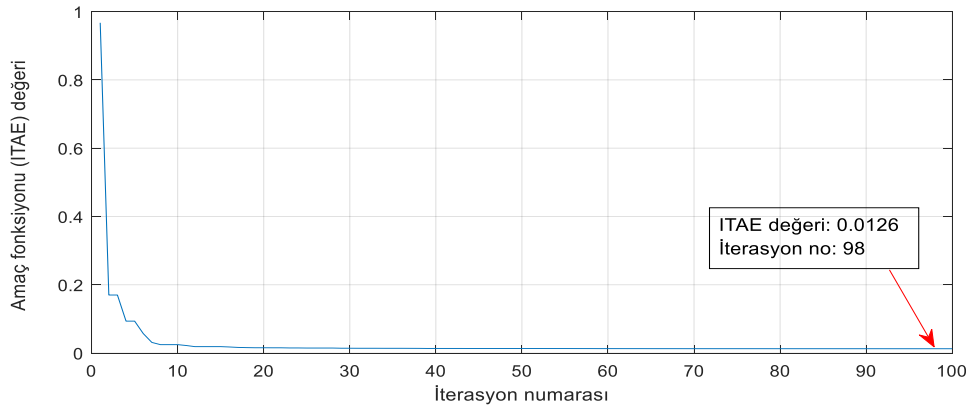
(a)



(b)



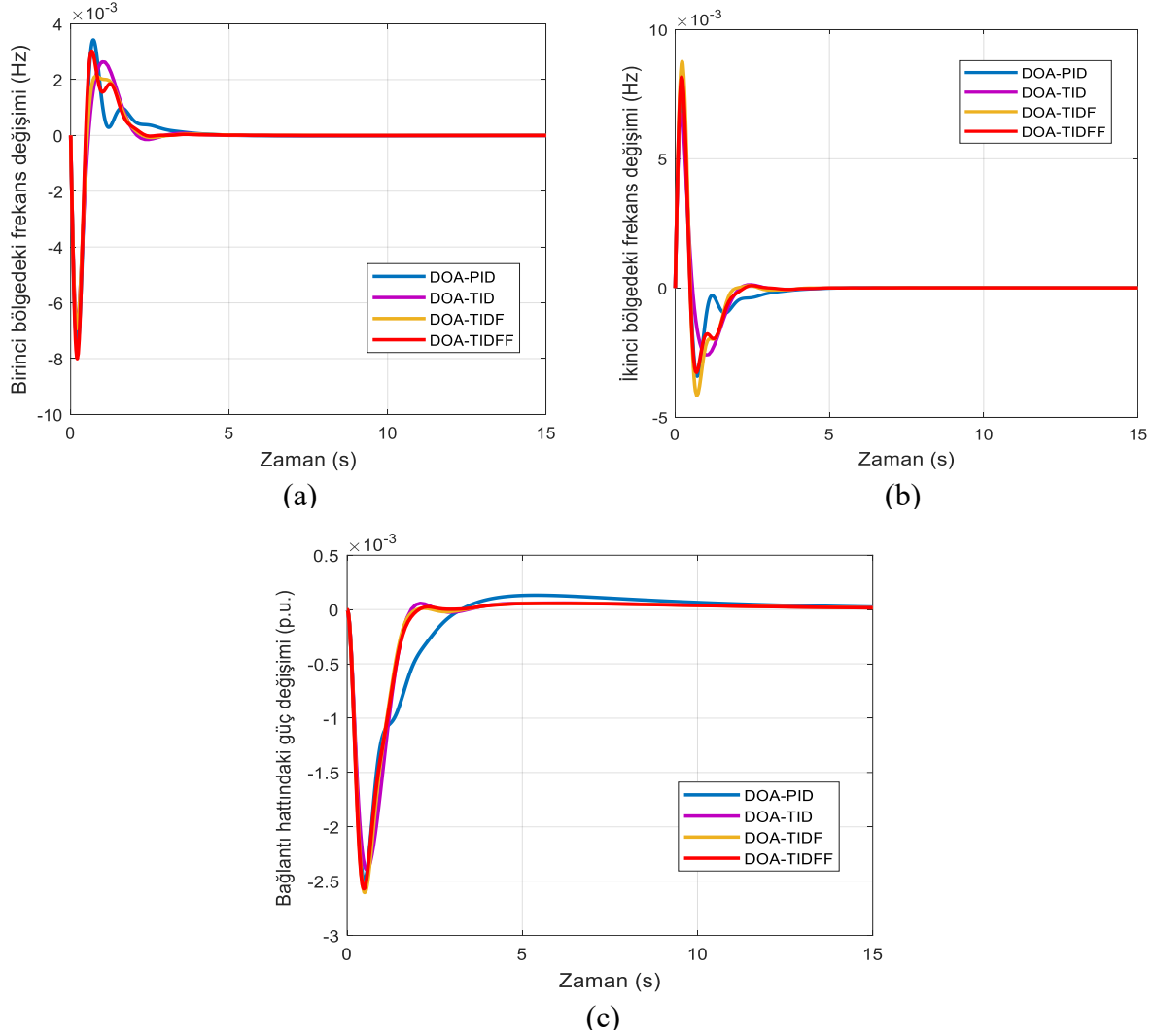
(c)



(d)

Şekil 5. İki bölgede de yük değişimi durumu için (a) DOA-PID denetleyici ITAE yakınsama grafiği (b) DOA-TID denetleyici ITAE yakınsama grafiği (c) DOA-TIDF denetleyici ITAE yakınsama grafiği (d) DOA-TIDFF denetleyici ITAE yakınsama grafiği

Simülasyon sonucunda elde edilen birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişimi grafikleri Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Her iki bölgede de yük değişimi durumu için (a) Birinci bölgedeki frekans değişimi grafiği (b) İkinci bölgedeki frekans değişimi grafiği (c) Bağlantı hattındaki güç değişimi grafiği

Her iki bölgede de yük değişimi olması durumu için tasarlanan denetleyicilerin yukarıda verilen birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişimi grafiklerinin alt aşma ve üst aşma değerleri, oturma zamanları ile ITAE değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Her iki bölgede de yük değişimi durumu için tasarlanan denetleyicilerin performansları.

Ölçüt	Parametre İsmi	DOA-PID	DOA-TID	DOA-TIDF	DOA-TIDFF
Oturma Zamanı (s) ±0.0005 bant	Δf_1	2.03	1.82	1.81	1.77
	Δf_2	2.03	1.82	1.68	1.76
	ΔP_{tie12}	1.9	1.41	1.38	1.40
Alt Aşma Değerleri	Δf_1	-0.0075	-0.0067	-0.0069	-0.008
	Δf_2	-0.0034	-0.0026	-0.0041	-0.0032
	ΔP_{tie12}	-0.0025	-0.0024	-0.0026	-0.0025
Üst Aşma Değerleri	Δf_1	0.0034	0.0026	0.0021	0.03
	Δf_2	0.0075	0.0067	0.0087	0.0081
	ΔP_{tie12}	0.00013	0.000059	0.000057	0.000056
ITAE		0.0192	0.01352	0.01302	0.0126

Birinci bölgedeki frekans değişimi (Δf_1) için, DOA-TIDFF 1.77 saniye ile en iyi oturma zamanı değerine sahiptir. En iyi alt aşma değeri DOA-TID denetleyiciye aitken, en iyi üst aşma değeri DOA-TIDF denetleyiciye aittir.

İkinci bölgedeki frekans değişimi (Δf_2) için, en iyi oturma zamanına sahip denetleyici 1.68 saniye ile DOA-TIDF denetleyicidir. Yine ikinci bölgedeki frekans değişimi için en iyi alt ve üst aşma değerleri DOA-TID denetleyiciye aittir.

Bağlantı hattındaki güç değişimi (ΔP_{tie12}) için, DOA-TIDF denetleyici 1.38 saniyelik oturma zamanı ile en iyi performansı göstermiştir. Alt aşma değeri en iyi olan denetleyici DOA-TID olurken, üst aşma değeri en iyi olan denetleyici DOA-TIDFF denetleyicidir.

Genel olarak her iki bölgede de yük değişimi olması durumunda, oturma süresi bakımından DOA-TIDF denetleyici ve DOA-TIDFF denetleyici, alt aşma değeri bakımından DOA-TID üstünlük sağlamıştır. Yalnızca bir bölgede yük değişimi olması durumunda olduğu gibi üst aşma değerlerinde üstünlük farklılık göstermiştir. Sırasıyla DOA-TIDF, DOA-TID ve DOA-TIDFF, yine sırasıyla birinci bölgedeki frekans değişimi, ikinci bölgedeki frekans değişimi ve bağlantı hattındaki güç değişiminin üst aşma değerlerinde üstünlük göstermişlerdir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, iki bölgeli ara ısıtmalı termal bir güç sistemi modellenerek, bu güç sistemi modelinin yük frekans kontrolünü yapmak için PID, TID, TIDF ve TIDFF denetleyici olmak üzere dört tip denetleyici tasarımı yapılmıştır. Tasarlanan denetleyicilerin optimizasyonu DOA ile yapılmıştır. İki çeşit yük değişim durumu için dörder adet olmak üzere toplam 8 adet denetleyici tasarımı yapılmıştır. Performans metriği olarak seçilen ITAE değerinde literatürden alınan çalışmalar da dahil olmak üzere DOA-TIDFF denetleyicinin her iki yük durumunda da en iyi performansı gösterdiği görülmüştür. Alt aşma değerlerinde klasik DOA-PID denetleyici daha başarılıyken, üst aşma değerlerinde kesir hesabına dayalı denetleyiciler olan DOA-TID, DOA-TIDF ve DOA-TIDFF

denetleyicilerin başarılı olduğu görülmüştür. Ayrıca kesir hesabına dayalı bu denetleyicilerin oturma zamanında da üstün olduğu gösterilmiştir. Kesirli bir filtreye sahip olan ve çalışmanın baskın denetleyici tasarımı olan DOA-TIDFF denetleyicinin ise her iki yük değişimi durumunda da performans metriği ITAE değerinde üstün geldiği gözlemlenmiştir. Gelecekteki çalışmalar için mevcutta tasarlanan DOA-TIDFF denetleyici diğer optimizasyon algoritmaları ile optimize edilerek veya kaskad bir yapı içerisinde kullanılarak özellikle ITAE değeri gibi performans değerlerinde iyileşme sağlanabilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Bu çalışma Doç. Dr. Mustafa Şinasi AYAS danışmanlığında 31.03.2023 tarihinde tamamladığımız “İki Bölgeli Güç Sistemlerinde Yük Frekans Kontrolü İçin Kesir Hesabına Dayalı Denetleyici Tasarımı” başlıklı yüksek lisans tezi esas alınarak hazırlanmıştır (Yüksek Lisans, Karadeniz Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye).

Kaynaklar

- Ahmed, E., M., Mohamed, E., A., Selim, A., Aly, M., Alsadi, A., Alhosaini, W., Alnuman, H., Ramadan, H., A., (2023), Improving Load Frequency Control Performance in Interconnected Power Systems with a New Optimal High Degree of Freedom Cascaded FOTPID-TIDF Controller, Ain Shams Engineering Journal, 14(10), 102207.
- Ali, E., S. ve Abd-Elazim, S., M., (2013), BFOA Based Design of PID Controller for Two Area Load Frequency Control with Nonlinearities, International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 51, 224-231.
- Behera, S., P., Biswal, A., Samantray, S., S. ve Swain, B., (2018, March), Modeling and Stability Analysis of I-TD controller for Load Frequency Control of Two-area Power System using Differential Evolution (DE) Algorithm, IEEE International Conference on Technologies for Smart-City Energy Security and Power (ICSESP-2018), (pp. 1-6), India.
- Daraz, A., Malik, S., A., Azar, A., T., Aslam, S., Alkhalifah, T., Alturise, F., (2022), Optimized Fractional Order Integral-Tilt Derivative Controller for Frequency Regulation of Interconnected Diverse Renewable Energy Resources, IEEE Access, 10, 43514-43527.

- Elgerd, O., I. ve Fosha, C., E., (1970), Optimum Megawatt-Frequency Control of Multiarea Electric Energy Systems, IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, 89(4), 556-563.
- Faramarzi, A., Heidarinejad, M., Stephens, B. ve Mirjalili, S., (2020), Equilibrium Optimizer: A Novel Optimization Algorithm, Knowledge-Based Systems, 191, 105190.
- Gheisarnejad, M. ve Khooban, M., H., (2019), Design an Optimal Fuzzy Fractional Proportional Integral Derivative Controller with Derivative Filter for Load Frequency Control in Power Systems, Transactions of the Institute of Measurement and Control, 41(9), 2563-2581.
- Karyeyen, A., (2009). Çok Bölgeli Elektrik Güç Sistemlerinde Optimum Yük Frekans Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Mohanty, P. ve Sahu, R., K., (2020, July) Analysis of Hybrid Tilt Integral Derivative Controller for Multi Area Power System with Real Time Simulation, 2020 International Conference on Computational Intelligence for Smart Power System and Sustainable Energy (CISPSSE), (pp. 1-4), India.
- Özdemirci, E., (2002). Bir Elektrik Güç Sisteminde Yük-Frekans Kontrolü İncelemesi ve Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Priyadarshani, S., Subashini, K., R. ve Satapathy, J., K., (2021), Pathfinder Algorithm Optimized Fractional Order Tilt-Integral-Derivative (FOTID) Controller for Automatic Generation Control of Multi-Source Power System, Microsystem Technologies, 27, 23-35.
- Sahin, E., (2020), Design of an Optimized Fractional High Order Differential Feedback Controller for Load Frequency Control of a Multi-Area Multi-Source Power System with Nonlinearity, IEEE Access, 8, 12327-12342.
- Sahoo, B., P. ve Panda, S., (2020, January), Load Frequency Control of Solar Photovoltaic/Wind/Biogas/Biodiesel Generator Based Isolated Microgrid Using Harris Hawks Optimization, 2020 First International Conference on Power, Control and Computing Technologies (ICPC2T), (pp. 188-193), India.
- Sahu, R., K., Panda, S., Biswal, A. ve Sekhar, G., T., C., (2016), Design and Analysis of Tilt Integral Derivative Controller with Filter for Load Frequency Control of Multi-Area Interconnected Power Systems, ISA Transactions, 61, 251-264.
- Sahu, R., K., Panda, S. ve Rout, U., K., (2013), DE Optimized Parallel 2-DOF PID Controller for Load Frequency Control of Power System with Governor Dead-Band Nonlinearity, International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 49, 19-33.
- Sahu, P., R., Simhadri, K., Mohanty, B., Hota, P., K., Abdelaziz, A., Y., Albalawi, F., Ghoneim, S., S., M., Elsis, M., (2023), Effective Load Frequency Control of Power System with Two-Degree Freedom Tilt-Integral-Derivative Based on Whale Optimization Algorithm, Sustainability, 15(2), 1515.
- Sekhar, G., T., C., Sahu, R., K., Baliarsingh, A., K. ve Panda, S., (2016), Load Frequency Control of Power System Under Deregulated Environment Using Optimal Firefly Algorithm, International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 74, 195-211.
- Sharma, M., Prakash, S. Saxena, S. ve Dhundhara, S., (2021), Optimal Fractional-Order Tilted-Integral-Derivative Controller for Frequency Stabilization in Hybrid Power System Using Salp Swarm Algorithm, Electric Power Components and Systems, 48(18) 1912-1931.
- Topno, P., N. ve Chanana, S., (2015, December), Tilt Integral Derivative Control for Two-Area Load Frequency Control Problem, 2015 2nd International Conference on Recent Advances in Engineering & Computational Sciences (RAECS) (pp. 1-6), India.
- Wadhwa, K., Gupta, S., K., (2023), A Novel Black Widow Optimized Controller Approach for Automatic Generation Control in Modern Hybrid Power Systems, International Journal of Electrical and Electronics Research, 11(3), 819-825.
- Yalçın E., Çam, E., Vardar, T., ve Lüy, M., (2013), PID Kontrolör ile İki Bölgeli Güç Sistemlerinde Yük Frekans Kontrolünün İncelenmesi, International Journal of Engineering Research and Development, 5(2), 7-11.
- Yılmaz, Z., Y., (2020). Güç Sistemlerinde Yük-Frekans Kontrolünde PID Denetleyici ve Parametrelerinin Simbiyotik Organizmalar Arama Algoritması ile Ayarı, Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce.

Ters Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Polietilen Glikol ve Polimetil Metakrilat İçeren Çok Dallı Ya Da Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Nilgün ASAN¹, Temel ÖZTÜRK^{2*}, Baki HAZER³

Öz

Bu çalışmada, ters atom transfer radikal polimerizasyonu (RATRP) metodu kullanılarak polietilen glikol (PEG) ve polimetil metakrilat (PMMA) bloklarını içeren çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Bunun için öncelikle, 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ile fosfor pentaklorür reaksiyona sokularak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) elde edildi. Sentezlenen ACPC ile çeşitli molekül ağırlığına sahip PEG'ler (400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ ve 2000 g.mol⁻¹) reaksiyona sokularak uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoesterin (PAE) sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen PAE ile metakriloil klorürün tepkimesinden metakriloil son uçlarına sahip polietilen glikol azoesterin (PAE-dimetakriloil) eldesi yapıldı. Ayrıca PAE ile 4-vinil benzil klorürün tepkimesinden 4-vinil benzil son uçlarına sahip polietilen glikol azoesterin (PAE-diVB) eldesi başarılıydı. Son olarak PAE-dimetakriloil ve PAE-diVB kullanılarak metil metakrilatın RATRP ile çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen ürünler FT-IR, ¹H-NMR ve şişme değerleri (q_v) teknikleri ile karakterilize edildi.

Anahtar kelimeler: Ters atom transfer radikal polimerizasyon, çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimer, polietilen glikol, polimetil metakrilat.

Synthesis and Characterization of The Hyper-Branched or Cross-Linked Copolymers Including Polyethylene Glycol and Polymethyl Methacrylate by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Method

Abstract

In this study, the synthesis of hyper-branched or cross-linked copolymers containing polyethylene glycol (PEG) and polymethyl methacrylate (PMMA) blocks was carried out using the reverse atom transfer radical polymerization (RATRP) method. For this, firstly, 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid) was reacted with phosphorus pentachloride to obtain 4,4'-azobis (4-cyanopentanoyl chloride) (ACPC). By reacting PEGs of various molecular weights (400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ and 2000 g.mol⁻¹) and synthesized ACPC, the synthesis of the polyazoester containing polyethylene glycol end groups (PAE) was carried out. By reacting obtained PAE and methacryloyl chloride, polyethylene glycol azoester possessing methacryloyl end groups (PAE- methacryloyl) was obtained. Additionally, it was achieved to obtain polyethylene glycol azoester with 4-vinyl benzyl end groups (PAE-diVB) from the reaction of 4-vinyl benzyl chloride with PAE. Finally, hyper-branched or cross-linked copolymers were synthesized by RATRP of methyl methacrylate using PAE- methacryloyl and PAE-diVB. The synthesized products were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, and swelling value (q_v) techniques.

Keywords: Reverse atom transfer radical polymerization, hyper-branched or cross-linked copolymer, polyethylene glycol, polymethyl methacrylate.

¹Giresun University, Department of Chemistry, Giresun, Turkey, nilgunasan571@gmail.com

²Giresun University, Department of Chemistry, Giresun, Turkey, temel.ozturk@giresun.edu.tr

³Kapadokya Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Uçak Gövde ve Motor Bakımı Bölümü, 50420 Ürgüp, Nevşehir, bhazer2@yahoo.com

¹<https://orcid.org/0000-0001-6388-3507>

²<https://orcid.org/0000-0002-7856-9809>

³<https://orcid.org/0000-0001-8770-805X>

1. Giriş

Önemli bir yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon tekniği olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) kullanılarak istenilen mimari yapı ve molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenebilir (Öztürk ve Çakmak, 2008; Wang ve Matyjaszewski, 1995; Savaş ve Öztürk, 2023; Öztürk ve ark., 2016; Tunca ve ark., 2022). Kopolimerler sentezi günümüzde büyük ilgi görmektedir (Meyvacı ve ark., 2023; Ruzette ve Leibler, 2005; Altintas et al., 2011; Meyvacı ve Öztürk, 2022; Öztürk ve Türkoğlu, 2022; Öztürk and Cavicchi, 2018; Yigit et al., 2018; Dag et al., 2012). Bir polimere dallanmanın dahil edilmesi özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir, dolayısıyla bu tür makromoleküllerin hazırlanması malzeme biliminin ilgisini çeker (Öztürk ve Hazer, 2010). Çok dallı kopolimerlerde yan zincirler ana zincir üzerinde o kadar yoğun dağılmıştır ki, bu yan zincirler bir fırçayı andırırlar (Çolakoğlu ve ark., 2022; Öztürk ve ark., 2020; Xie ve ark., 2008; Savaş ve ark., 2021). Makrobaşlatıcılar, makromonomerler ve makroçapraz bağlayıcılar, polimer modifikasyonunda kopolimer sentezine yol açtıklarından önemlidir. (Hazer ve ark., 1989; Çolakoğlu ve ark., 2022; Hazer, 1992; Çakmak ve ark., 1991; Hazer ve ark., 1994). Makromonomerik azo başlatıcılar, polimerizasyona uğrayabilen çift bağları ve azo grupları sadece tek bir molekülde birleştiren çok özel ve çok fonksiyonlu polimer molekülüdür (Yıldız ve ark., 2012). Neugebauer ve ark. (2006), farklı molekül ağırlıklarına ve farklı uç gruplara sahip iki polietilen glikol (PEG) makro monomerinin ATRP'sini çözültü içinde gerçekleştirdi.

Bu çalışmada 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) (ACPA) ile fosfor pentaklorürün (PCl_5) etkileşiminden elde edilen 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) (Öztürk ve Çakmak, 2008; Ueda ve Nagai, 1984) çeşitli molekül ağırlığına sahip PEG'lerle (400 g.mol^{-1} , 600 g.mol^{-1} , 1000 g.mol^{-1} , 1500 g.mol^{-1} ve 2000 g.mol^{-1}) reaksiyona sokularak uç kısımlarında PEG içeren poliazoesterlerin (PAE) sentezi yapıldı (Öztürk ve Çakmak, 2008). PAE'nin metakriloil klorürle tepkimesinden metakriloil son uçlarına sahip PEG azoester (PAE-dimetakrioil) ve 4-vinil benzil klorürle tepkimesinden 4-vinil benzil son uçlarına sahip PEG azoester (PAE-diVB) elde edildi. PAE-dimetakrioil ve PAE-diVB ile metil metakrilat (MMA) vinil monomeri kullanılarak RTRP yöntemiyle çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen ürünler çeşitli spektroskopik ve şişme değerleri (q_v) teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

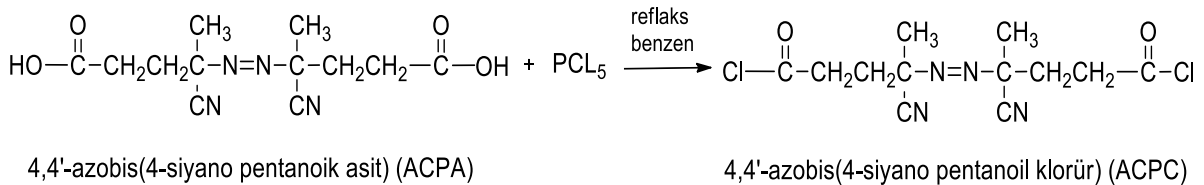
2. Deneysel Kısım

2.1. Kimyasallar

4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit), 4-vinil benzil klorür, bakır-II-klorür (CuCl₂), N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA), metil metakrilat (MMA) Ardrich; fosfor pentaklorür (PCl₅), benzen, kloroform, metakriloil klorür, N,N-dimetilformamid (DMF) Sigma-Ardrich; petrol eteri, dietil eter, PEG (400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹, 2000 g.mol⁻¹), trietilamin Merk; metanol ise Carlo Erba ürünüydü. MMA kullanmadan önce inhibitöründen uzaklaştırmak amacıyla küçük bir alümine (Al₂O₃) kolondan geçirildi. Diğer kimyasallar alındıkları gibi kullanıldı.

2.2. 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) eldesi

Literatüre uygun olarak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) (ACPA) ile fosfor pentaklorür (PCl₅) reaksiyona sokularak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) elde edildi (Öztürk ve Çakmak, 2008; Ueda ve Nagai, 1984). Bu reaksiyon için önce ACPA oda sıcaklığında vakum etüvünde 1 gün süreyle kurutularak nemden arındırıldı. 0,0107 mol (3,0012 gram) nemden uzaklaştırılmış ACPA şilifli bir cam balona konuldu ve üzerine 40 mL benzen ile 0.0092 mol (1.9181 gram) PCl₅ eklenerek 1 saat süreyle reflaks yapıldı. Rotary evaporatör kullanılarak benzenin yaklaşık yüzde doksanı uçuruldu. Dipte kalan kalıntının üzerine hacimce 1:1 oranında petrol eteri / dietil eter karışımı döküldü. Dekante işleminden sonra açık sarı kristaller vakum etüvünde yarım saat süreyle kurutuldu ve böylece saf azo asit klorür kristalleri (ACPC) kullanılabilir hale getirildi. Elde edilen ürün hassas terazide tartıldı. Tablo 1'de gösterilen parametrelerle yeni sentezler de gerçekleştirildi. Reaksiyon şeması Şema 1'de verildi.



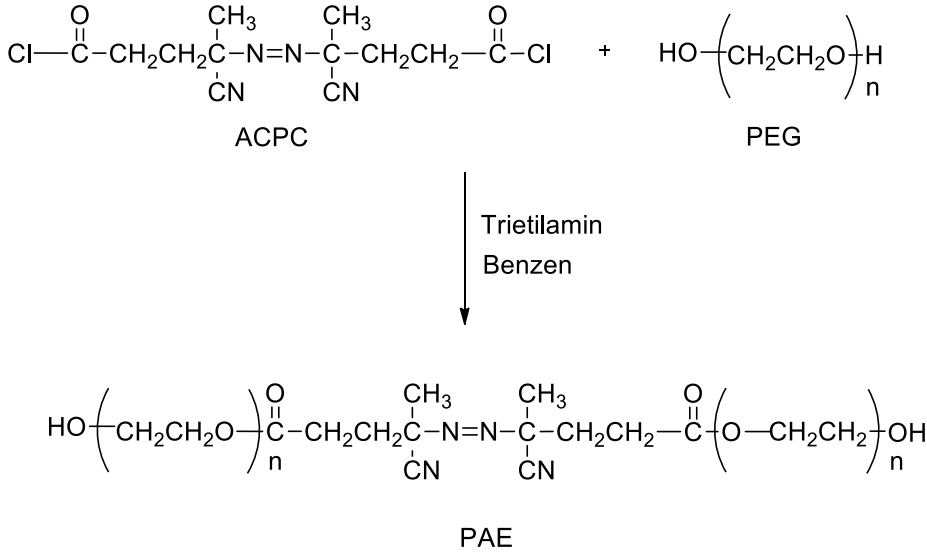
Şema 1. 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) eldesi.

Tablo 1. 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) (ACPA) ile fosfor pentaklorür (PCl₅) kullanılarak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) eldesi.

Kod	ACPC (g)	PCl ₅ (g)	Benzen (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Verim (% wt.)
NİL-1	3,0012	1,9181	40	1	1,9791	65,94
NİL-2	4,0160	5,9114	50	2	3,3152	82,54
NİL-3	5,1148	3,8143	60	2	3,8760	74,60

2.3. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) sentezi

Literatüre uygun olarak ACPC ile 400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ ve 2000 g.mol⁻¹ molekül ağırlıklarına sahip PEG'ler reaksiyona sokularak uç kısımlarında PEG içeren poliazoesterlerin (PAE) sentezi gerçekleştirildi (Öztürk ve Çakmak, 2008). Bu reaksiyon için şilifli bir cam balon içerisine 0.3134 gram (0.0010 mol) ACPC, 2.0257 gram (0.0020 mol) 1000 g.mol⁻¹ mol ağırlığına sahip PEG (PEG-1000), 0.22 mL trietilamin (TEA) ile çözücü olarak 30 mL benzen eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karışım sağlanarak yapıldı. Reaksiyon sonunda balon muhteviyatı, magnetik karıştırıcı üzerinden kaldırıldı. Muhteviyat içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatör vasıtasıyla çözücüden uzaklaştırıldı. Ürün bir behere koyulup üzerine hacimce 1:1 oranında petrol eteri / dietil eter karışımı eklendi ve bir baget yardımıyla karıştırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. Bir gün buzdolabında bekletilerek ürünün tamamen çökmesi sağlandı. Daha sonra dekante işlemi yapıldı ve ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün 1,7227 gram olarak tartıldı ve yüzde verimi ağırlıkça % 73,64 olarak hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığa çıkmaktadır. TEA reaksiyonda oluşan HCl'yi tutması amacıyla eklenmektedir. Reaksiyon çizelgesi Şema 2'de gösterildi. Tablo 2'de gösterildiği üzere 400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ ve 2000 g.mol⁻¹ molekül ağırlıklarına sahip PEG'ler kullanılarak da yeni sentezler gerçekleştirildi.



Şema 2. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) sentezi.

Tablo 2. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) sentezi.

Kod	PEG (g)	ACPC (g)	Trietilamin (mL)	Benzen (mL)	Ürün (g)	Verim (% wt.)
GÜN-1	2,0257 (PEG-1000)	0,3134 (NİL-1)	0,22	30	1,7227	73,64
GÜN-2	2,1517 (PEG-1500)	0,2085 (NİL-1)	0,14	30	1,6925	71,71
GÜN-3	2,0574 (PEG-1000)	0,3216 (NİL-2)	0,22	35	1,6548	69,55
GÜN-4	5,6424 (PEG-2000)	0,4541 (NİL-1)	0,32	70	3,9547	64,86
GÜN-5	2,1935 (PEG-1500)	0,2926 (NİL-2)	0,15	60	1,5076	60,64
GÜN-6	2,6520 (PEG-600)	0,6121 (NİL-2)	0,46	30	2,2660	69,42
GÜN-7	2,3990 (PEG-400)	0,8636 (NİL-2)	0,62	60	2,6670	56,74

Sıcaklık: 25 °C, zaman: 24 saat.

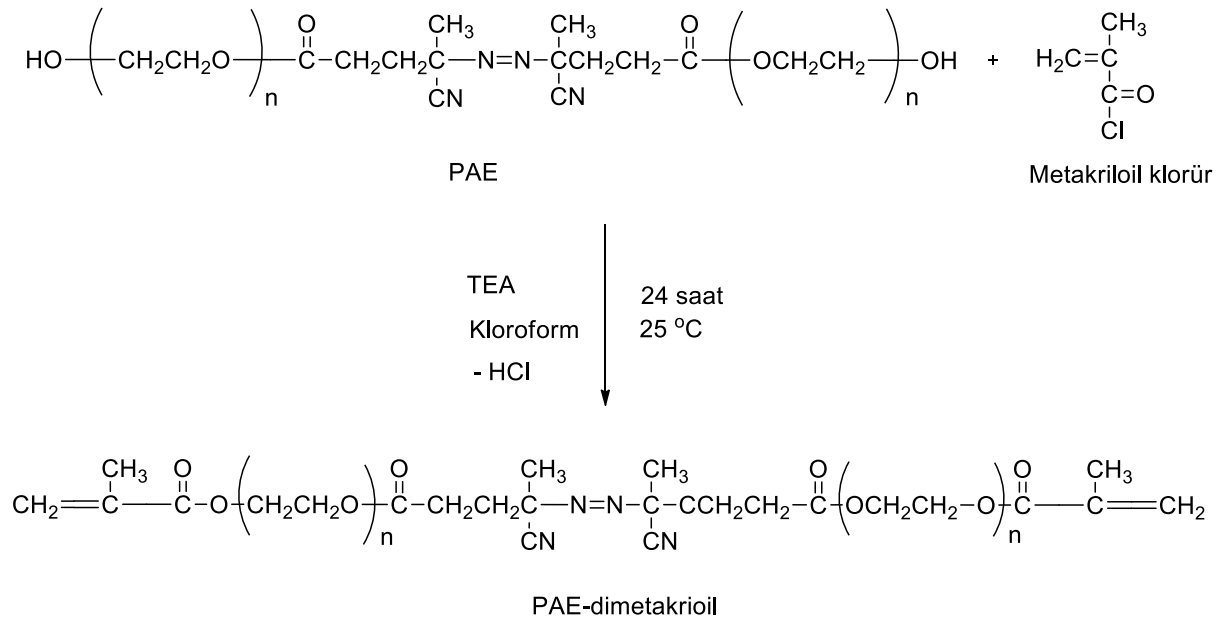
Tablo 3. 4-vinil benzil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-diVB) eldesi.

Kod	PAE-400 (g)	PAE-600 (g)	PAE-1000 (g)	PAE-1500 (g)	4-VBC (g)	TEA (mL)	Kloroform (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Verim (% wt.)
AS-1	0,9462	---	---	---	0,1271	0,11	2	24	0,7697	71,72
AS-2	---	1,2223	---	---	0,1237	0,01	2	24	0,8189	60,83
AS-3	---	---	0,7869	---	0,0915	0,02	1	24	0,4258	48,47
AS-4	---	---	---	0,7050	0,0650	0,02	1	24	0,5021	65,20

Sıcaklık: 25 °C, zaman: 24 saat.

2.5. Metakriloil son uçlu polietilen glikol içeren poliazoesterin (PAE-dimetakriol) eldesi

Şema 4’de gösterildiği üzere sentezlenen PAE ile metakriloil klorürün tepkimesinden metakriloil son uçlu polietilen glikol azoesterlerin (PAE-dimetakriol) eldesi yapıldı. Tablo 4’de görüldüğü üzere belirli miktarlarda değişik molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol içeren poliazoesterler cam deney tüplerine koyuldu. Üzerlerine belirli miktarlarda kloroform çözücüsü eklenerek karışımların çözünmesi sağlandı. Daha sonra tüplerin içerisine belli miktarlarda metakriol klorür ve TEA eklendi. Yapılan işlemler Bölüm 2.4.’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Ürünler tartıldı, ağırlıkça yüzde verimleri hesaplandı.

**Şema 4.** Metakriloil son uçlu poliazoester (PAE-dimetakriol) eldesi.

Tablo 4. Metakriol son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-dimetakriol) eldesi.

Kod	PAE-400 (g)	PAE-600 (g)	PAE-1000 (g)	PAE-1500 (g)	Metakriol klorür (g)	TEA (mL)	Kloroform (mL)	Ürün (g)	Verim (%wt.)
AN-1	0,7680	---	---	---	0,1045	0,04	2	0,5286	60,58
AN-2	---	1,0323	---	---	0,1254	0,04	2	0,7654	66,11
AN-3	---	---	0,6139	---	0,0244	0,03	1	0,4236	66,36
AN-4	---	---	---	0,6061	0,0122	0,02	1	0,4954	80,12

Sıcaklık: 25 °C, zaman: 24 saat.

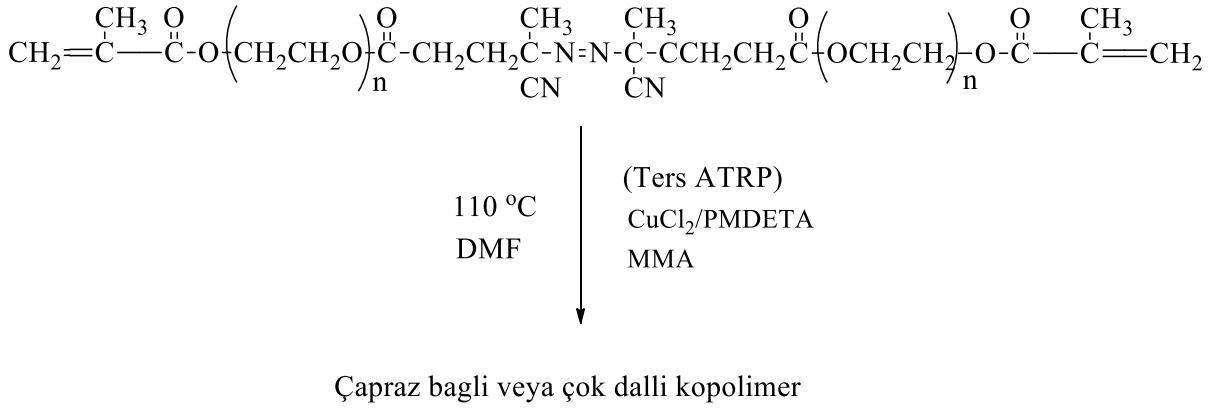
2.6. İki ucu 4-vinil benzil poliazoester (PAE-diVB) ve metil metakrilat (MMA) kullanılarak ters atom transfer radikal polimerizasyonu (TATRP) ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi

Ters atom radikal transfer polimerizasyon (TARTP) mekanizmasına uygun olarak Tablo 5’de görüldüğü gibi belirli miktarlardaki PAE-diVB, bakır-II-klorür (CuCl_2), N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamin (PMDETA), metil metakrilat (MMA) çözücü olarak da N,N-dimetilformamid (DMF) ayrı ayrı cam deney tüpleri içerisine konuldu. İnert ortam sağlamak amacıyla tüp muhteviyatları bir iğne yardımıyla 2-3 dakika sürede azot (N_2) gazından geçirildi. Tüplerin ağzı kapatıldıktan sonra tüpler 110 °C sıcaklığındaki yağ banyosuna yerleştirilerek 45 dakikada polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içerikleri beherlerdeki yaklaşık 10 katı metanol içerisine dökülerek çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimer çöktürüldü. Üzerleri alüminyum folyo ile örtüldü. Bir gün buzdolabında bekletildi. Daha sonra dekante işlemi yapıldı ve kopolimer oda sıcaklığında vakum etüvünde 2 gün süreyle kurutuldu. Sentezlenen kopolimerlerden yaklaşık 0.1 g alınarak 20 mL asetonda 25 °C sıcaklığında 2 saat bekletildikten sonra tartılarak şişme değerleri (q_v) aşağıdaki formüle göre hesaplandı (Collins ve ark., 1973; Hamurcu ve Baysal, 1993; Hazer ve Baysal, 1986). Kopolimerizasyon sentez yolu Şema 5’de gösterildi. Kopolimerizasyon şartları ve verimler Tablo 5’de verildi.

$$q_v = \frac{m_{\text{şişmiş polimer}}}{m_{\text{kuru polimer}}}$$

$m_{\text{şişmiş polimer}}$: Şişmiş polimerin kütlesi

$m_{\text{kuru poimer}}$: Kuru polimerin kütlesi



Şema 5. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi.

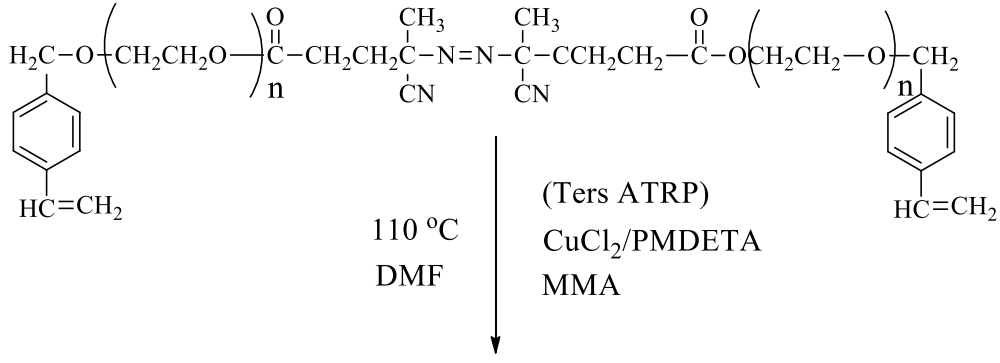
Tablo 5. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP yöntemiyle çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi.

Kod	PAE-diVB-400 (g)	PAE-diVB-600 (g)	PAE-diVB-1000 (g)	PAE-diVB-1500 (g)	PMD ETA (mL)	CuCl ₂ (g)	DMF (mL)	MMA (g)	Ürün (g)	Verim (% wt.)	q _v
HF-1	0,1010	---	---	---	0,02	0,0129	3	2,8033	1,1089	38,20	4,72
HF-2	---	0,1003	---	---	0,02	0,0091	2	2,1025	0,8083	36,69	5,03
HF-3	---	---	0,1013	---	0,01	0,0066	1	1,4016	0,9836	65,44	4,29
HF-4	---	---	---	0,1118	0,01	0,0035	1	0,7008	0,4735	58,26	4,49

Süre: 45 dakika, sıcaklık: 110 °C.

2.7. İki ucu metakrioil poliazoester (PAE-dimetakrioil) ve metil metakrilat (MMA) kullanılarak ters atom transfer radikal polimerizasyonu (TATRP) ile çapraz bağlı ve çok dallı kopolimerin sentezi

TARTP mekanizmasına uygun olarak Tablo 6'da görüldüğü gibi belirli miktarlardaki PAE-dimetakrioil, CuCl₂, PMDETA, MMA çözücü olarak da DMF cam deney tüpler içerisine konuldu. İşlemler Bölüm 2.6.'da anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri hesaplandı. Polimerizasyon Şema 6'da gösterildi. Reaksiyon şartları ve alınan verimler Tablo 6'da verildi.



Çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimer

Şema 6. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerlerin sentezi.

Tablo 6. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerlerin sentezi.

Kod	PAE-dimeta-krioil-400 (g)	PAE-dimeta-krioil-600(g)	PAE-dimeta-krioil-1000(g)	PAE-dimeta-krioil-1500(g)	PMD ETA (mL)	CuCl ₂ (g)	DMF (mL)	MMA (g)	Ürün (g)	Verim (% wt.)	q _v
MÇ-1	0,1075	---	---	---	0,02	0,0127	3	2,4028	1,0686	42,56	5,99
MÇ-2	---	0,1193	---	---	0,02	0,0094	2	1,8021	0,9938	51,72	5,92
MÇ-3	---	---	0,1041	---	0,01	0,0069	2	1,2014	0,7987	61,17	6,36
MÇ-4	---	---	---	0,1041	0,01	0,0037	1	0,6007	0,3696	52,44	6,29

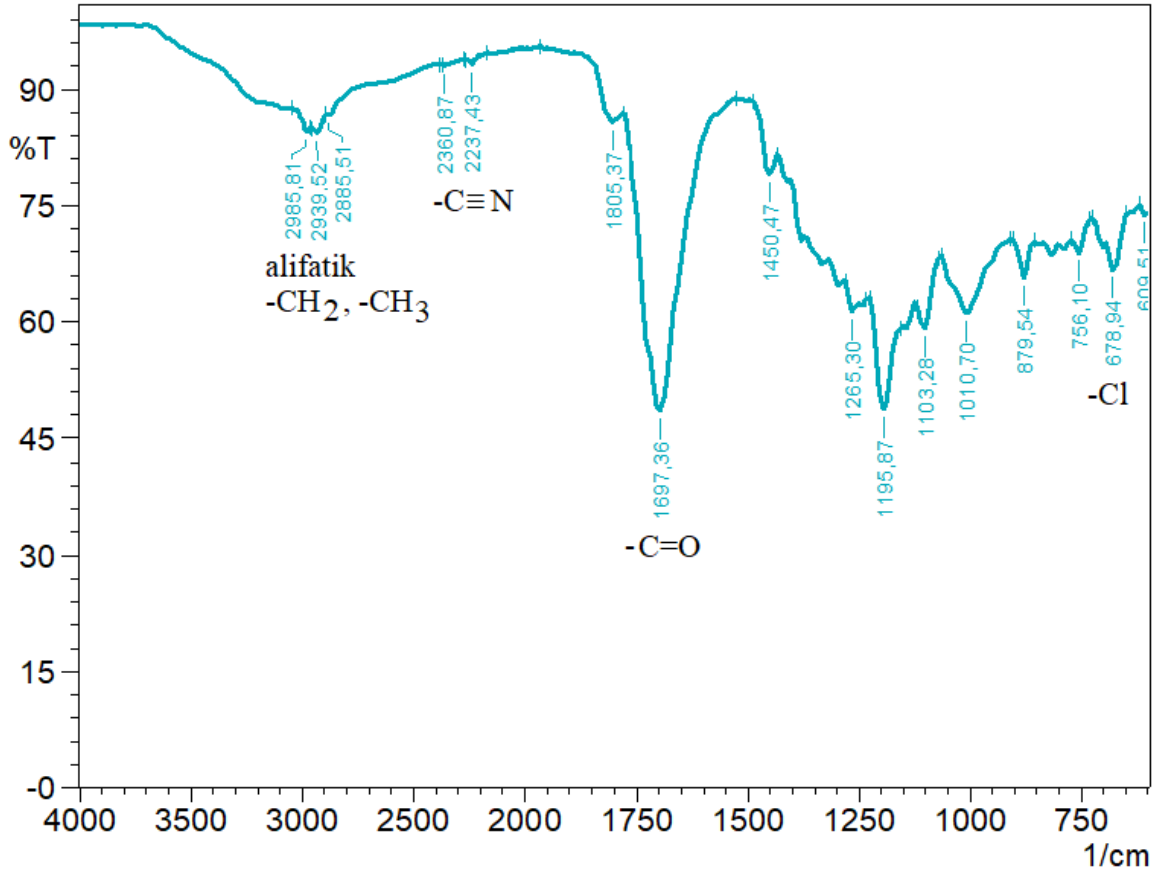
Süre: 40 dakika, sıcaklık: 110 °C.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. ACPC eldesi

ACPA ve PCIs kullanılarak benzen çözücüsünde ACPC sentezlendi (Öztürk ve Çakmak, 2008; Ueda ve Nagai, 1984). Gerçekleştirilen üç sentez sonucunda sırasıyla 1,9791, 3,3152 ve 3,8760 gram ACPC elde edildi. Ağırlıkça yüzde verim % 65,94 ile % 82,54 arasındaydı. Tablo 1'deki NİL-2 kodlu

ACPC bileşiğinin Şekil 1’de görülen FT-IR (Shimadzu IRAffinity 1 spektrometresi, 600-4000 cm^{-1} , ATR) spektrumunda, 2986-2886 cm^{-1} ’de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 2237 cm^{-1} ’de $-\text{CN}$ pikleri, 1697 cm^{-1} ’de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 679 cm^{-1} ’de $-\text{Cl}$ pikleri görülmektedir.

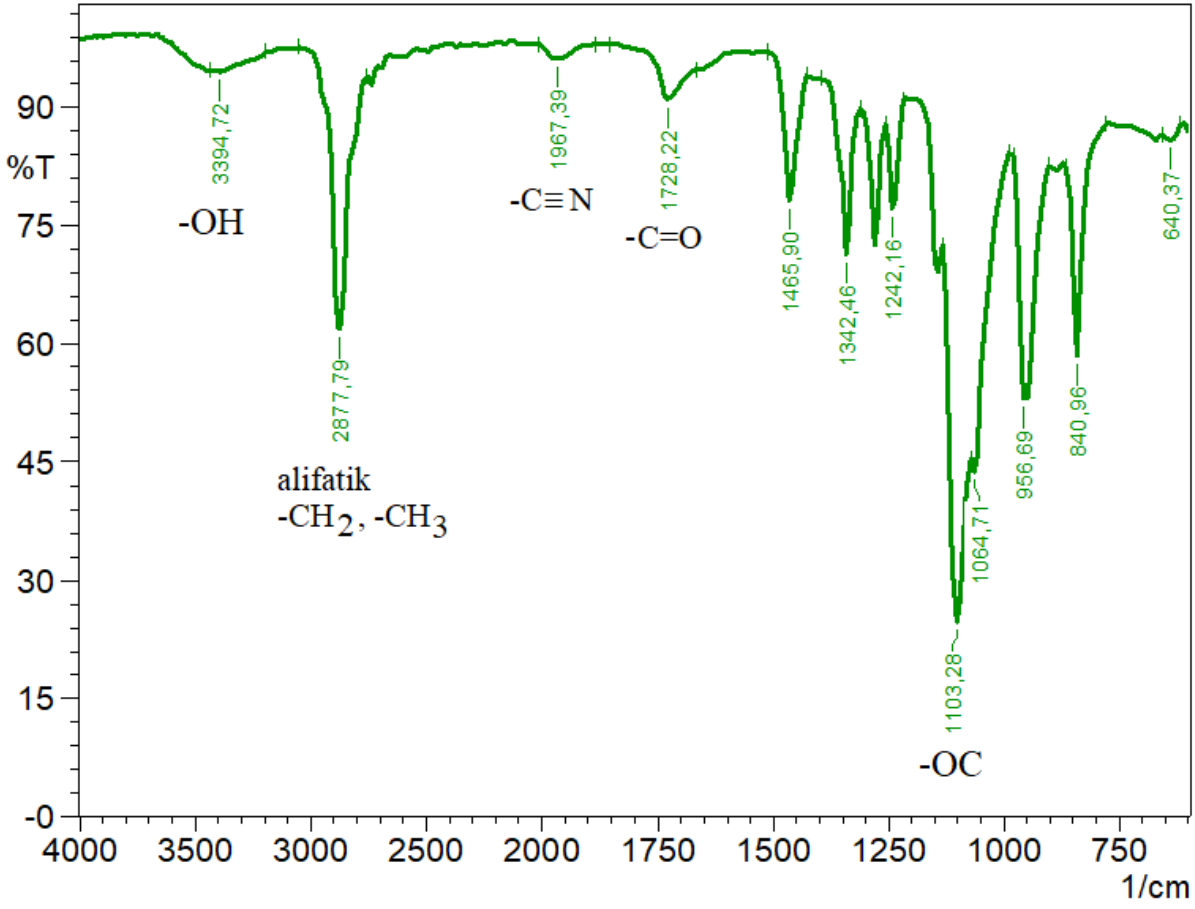


Şekil 1. 4,4'-azobis(4-sianopentanoil klorür) (ACPC) bileşiğinin FT-IR spektrumu (Tablo 1’deki NİL-2 kodlu).

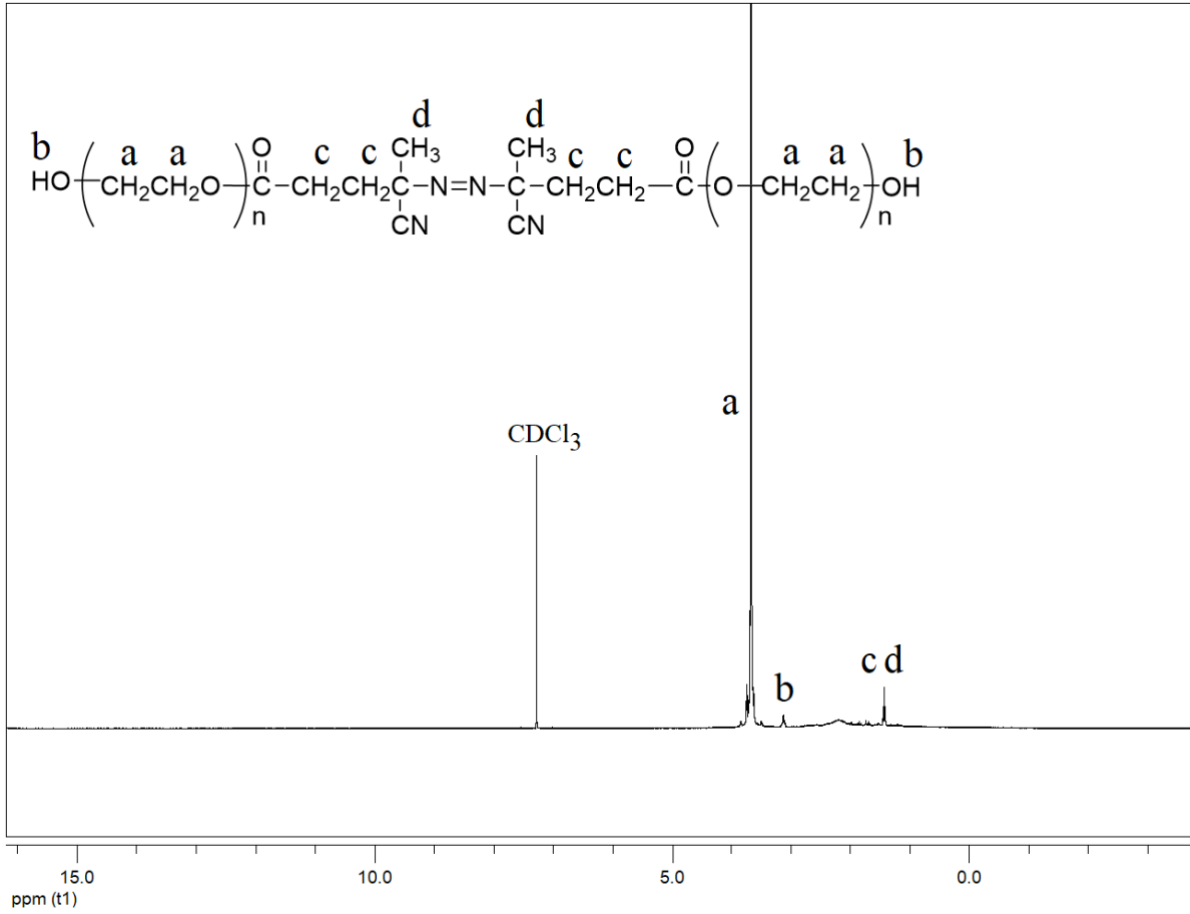
3.2. Polietilen glikol poliazoester (PAE) sentezi

ACPC ve 400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 600 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ve 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekül ağırlıklarına sahip PEG’lerin etkileşiminden 24 saatte oda sıcaklığında PAE eldesi yapıldı (Öztürk ve Çakmak, 2008). Yüzde verim ağırlıkça % 73,64 ile % 56,74 arasında bulundu. En fazla verime 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekül ağırlığına sahip PEG ve 30 mL benzen kullanıldığında erişildi. En az verim ise 400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekül ağırlığına sahip PEG ve 60 mL benzen kullanıldığında görüldü. Tablo 2’deki GÜN-5 kodlu PAE polimerinin Şekil 2’de görülen FT-IR spektrumunda, 3395 cm^{-1} ’de $-\text{OH}$ piki, 2878 cm^{-1} ’de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 1967 cm^{-1} ’de $-\text{CN}$ pikleri, 1728 cm^{-1} ’de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 1103 cm^{-1} ’de eterik $-\text{OC}$ pikleri görülmektedir. Tablo 2’deki GÜN-5 kodlu PAE polimerinin Şekil 3’de görülen $^1\text{H-NMR}$ (Bruker Ultra Shield Plus, ultra-long hold time 400 MHz NMR spektrometresi,

çözücü: CDCl_3) spektrumunda, 7,3 ppm'de CDCl_3 piki, 3,7 ppm'de PEG biriminin $-\text{OCH}_2$ grubuna ait proton piki, 3,1 ppm'de PEG biriminin $-\text{OH}$ grubuna ait proton piki ve 1,5 ppm'de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının proton pikleri görülmektedir.



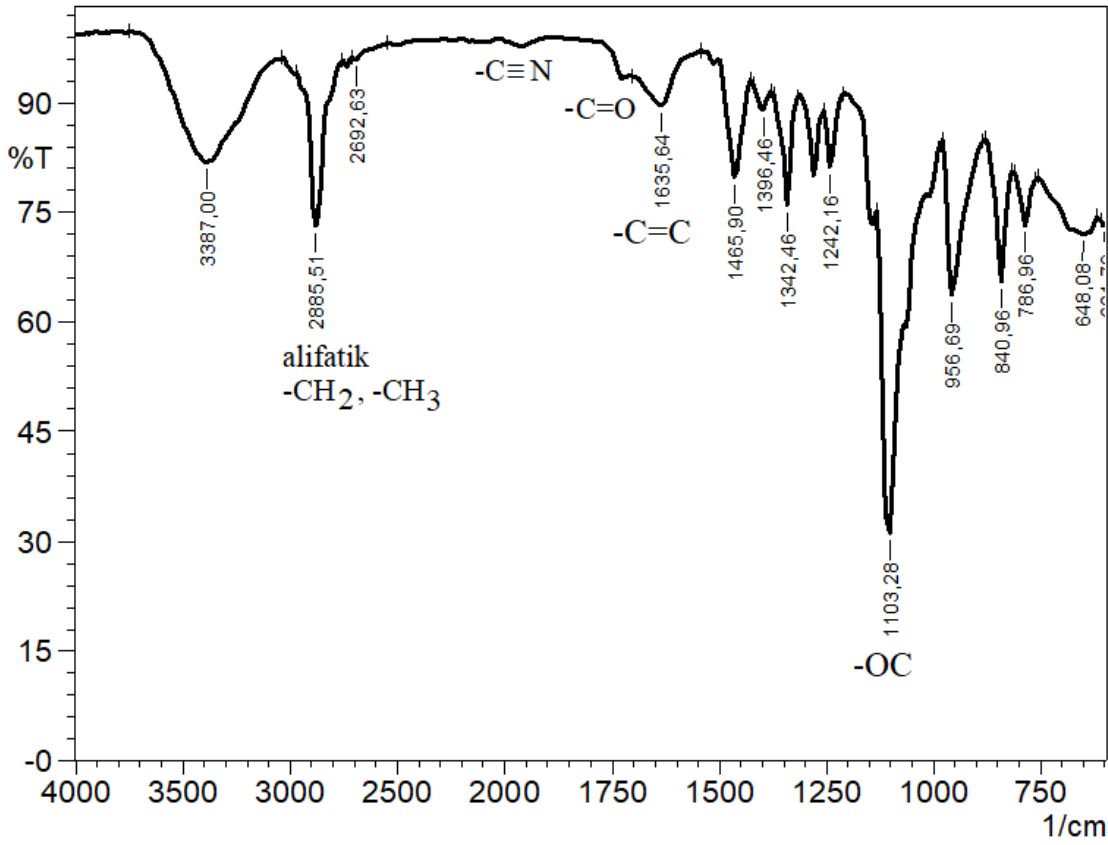
Şekil 2. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) polimerinin FT-IR spektrumu (Tablo 2'deki GÜN-5 kodlu).



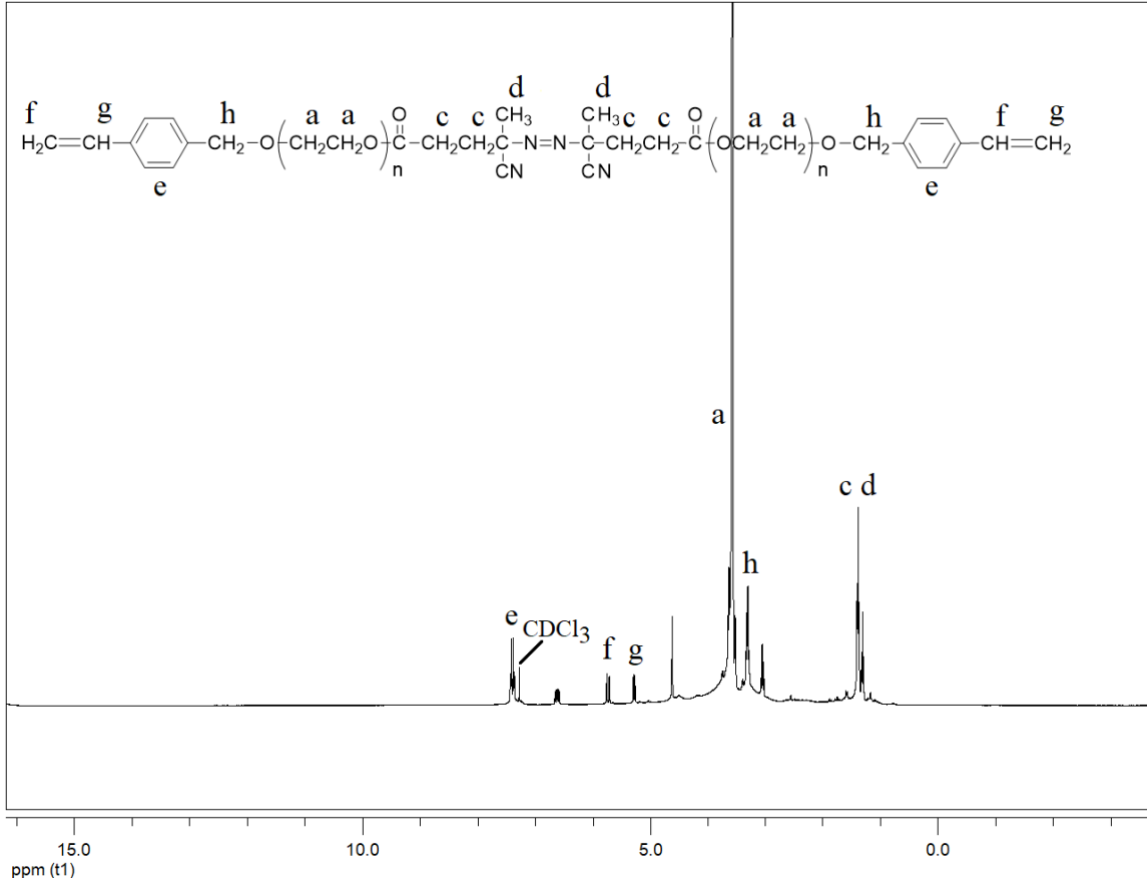
Şekil 3. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) polimerinin ¹H-NMR spektrumu (Tablo 2’deki GÜN-5 kodlu).

3.3. PAE-diVB eldesi

PAE ile 4-VBC tepkimesinden PAE-diVB sentezi 24 saat sürede kloroform çözücüsü içerisinde yapıldı. Yüzde verim ağırlıkça % 71,72 ile % 48,47 arasında hesaplandı. En fazla verime 400 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG’den sentezlenen PAE kullanıldığında erişildi. En az verim ise 1000 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG’den sentezlenen PAE kullanıldığında elde edildi. Tablo 3’deki AS-4 kodlu PAE-diVB polimerinin Şekil 4’de görülen FT-IR spektrumunda, 2886-2693 cm⁻¹’de alifatik -CH₂ ve -CH₃ pikleri, 1960 cm⁻¹’de -CN pikleri, 1735 cm⁻¹’de -C=O pikleri, 1636 cm⁻¹’de -C=C pikleri ve 1103 cm⁻¹’de eterik -OC pikleri görülmektedir. Tablo 3’deki AS-4 kodlu PAE-diVB polimerinin Şekil 5’de görülen ¹H-NMR spektrumunda, 7,4 ppm’de aromatik -CH proton piki, 7,3 ppm’de CDCl₃ piki, 5,8 ve 5,3 ppm’de uçlardaki divinil benzil birimlerine ait -CH=CH₂ (vinil) gruplarının proton pikleri, 3,6 ppm’de PEG biriminin -OCH₂ grubuna ait proton piki, 3,3 ppm’de aromatik halkaya bağlı -OCH₂ grubuna ait proton piki ve 1,4 ppm’de alifatik -CH₂ ve -CH₃ gruplarının proton pikleri görülmektedir.



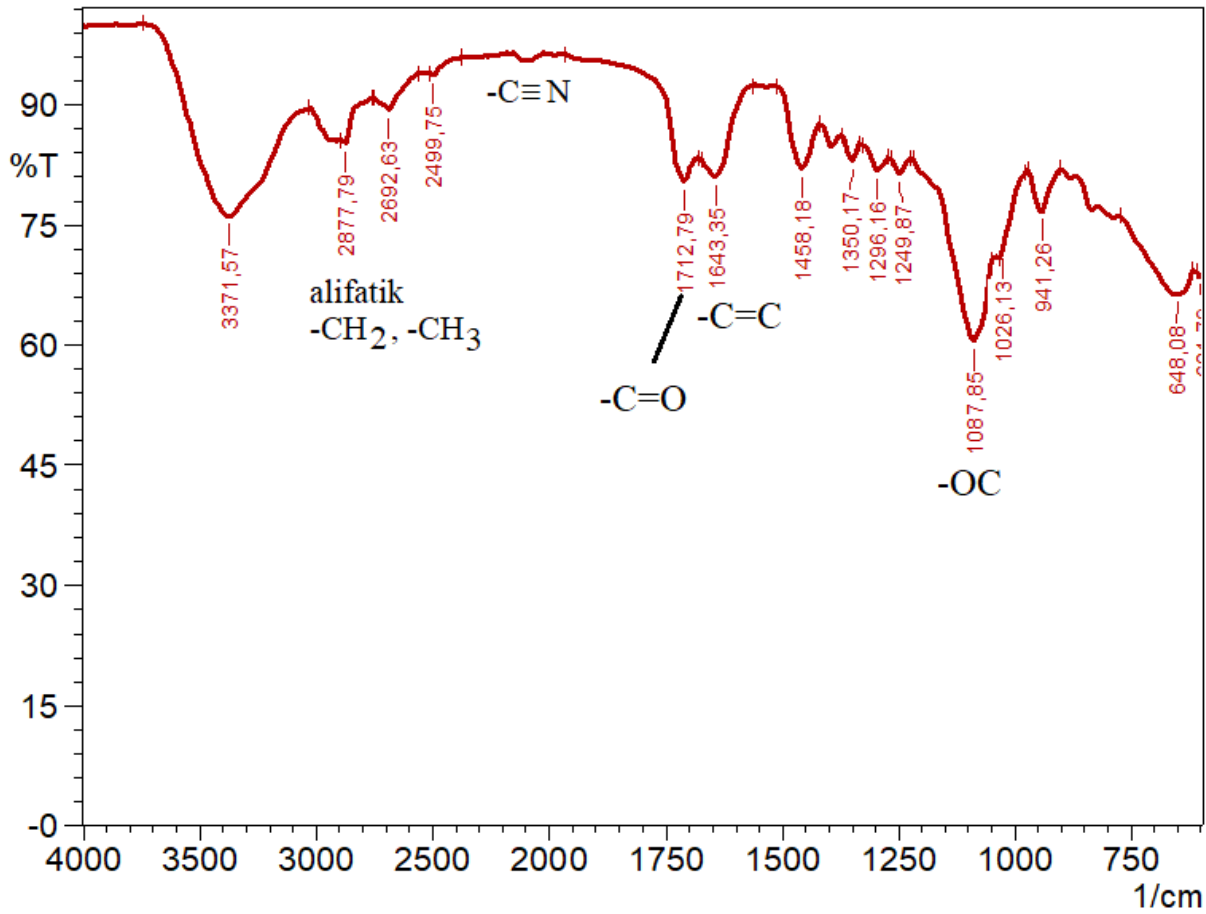
Şekil 4. 4-vinil benzil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-diVB) polimerinin FT-IR spektrumu (Tablo 3'deki AS-4 kodlu).



Şekil 5. 4-vinil benzil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-diVB) polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Tablo 3'deki AS-4 kodlu).

3.4. PAE-dimetakrioil eldesi

PAE ile metakriloil klorürün 25 °C ve 24 saatteki reaksiyonundan PAE-dimetakrioil elde edildi. Yüzde verim ağırlıkça % 80,12 ile % 60,58 arasında bulundu. Verimlerin nispeten yüksek olduğu kabul edilebilir. En fazla verime 1500 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG'den sentezlenen PAE ile metakriloil klorür kullanıldığında erişildi. En az verim ise 400 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG'den sentezlenen PAE ile metakriloil klorür kullanıldığında elde edildi. Tablo 4'deki AN-2 kodlu PAE-dimetakrioil polimerinin Şekil 6'da görülen FT-IR spektrumunda, 2878-2693 cm⁻¹'de alifatik -CH₂ ve -CH₃ pikleri, 2090 cm⁻¹'de -CN pikleri, 1713 cm⁻¹'de -C=O pikleri, 1643 cm⁻¹'de -C=C pikleri ve 1088 cm⁻¹'de eterik -OC pikleri görülmektedir.

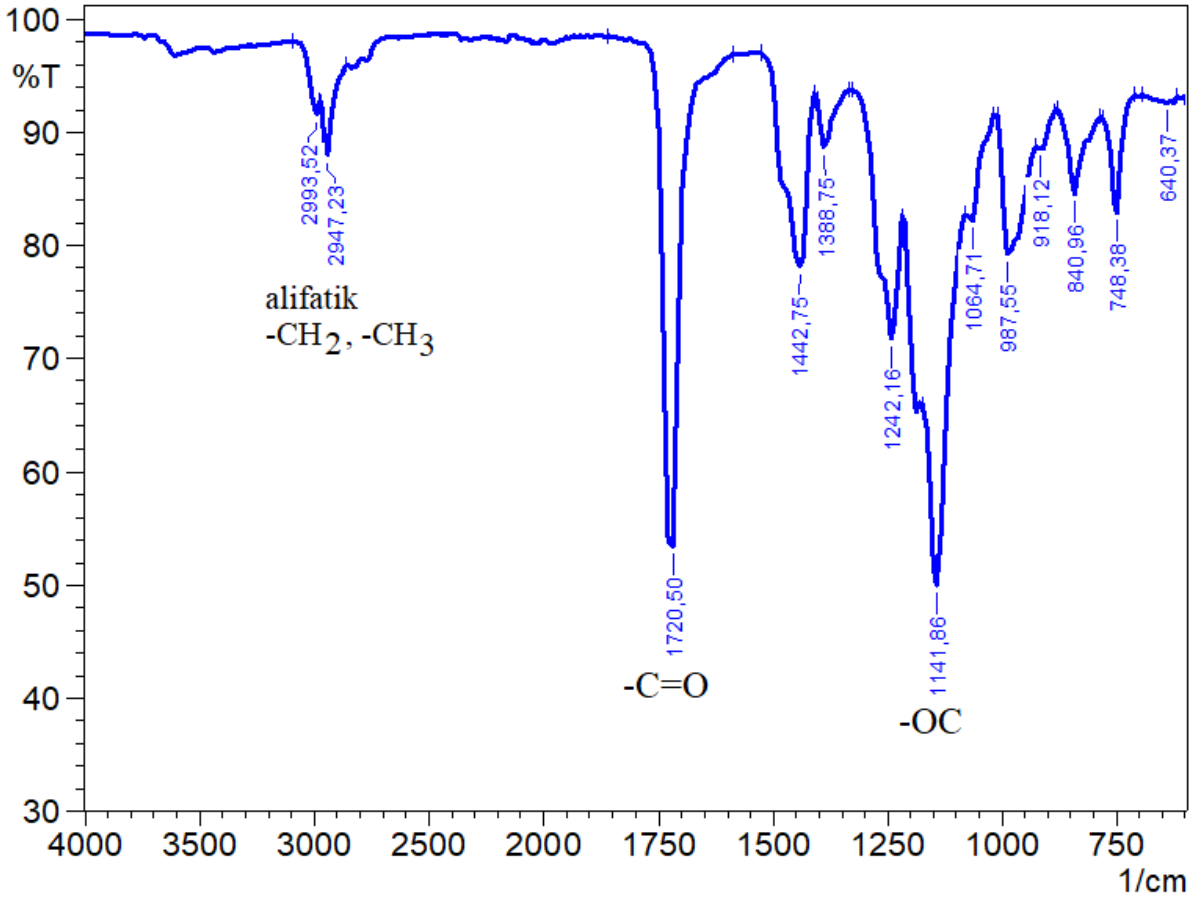


Şekil 6. Metakriloil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-dimetakrioil) polimerinin FT-IR spektrumu (Tablo 4'deki AN-2 kodlu).

3.5. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi

PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP yöntemiyle 110 °C'de çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi gerçekleştirildi. Azo grupları TATRP yöntemine uygun olarak radikal uçlar oluşturmak için ayrılmaya devam eder ve PAE-diVB bir vinil makro monomer olduğundan kendisi de polimerizasyona katıldığından aşırı dallanmış yapı, polimerizasyon ilerledikçe yavaş yavaş çapraz bağlı parçalara dönüşür. Yüzde verim ağırlıkça % 65,44 ile % 36,69 arasında bulundu. En fazla verime PAE-diVB-1000 ve MMA kullanıldığında erişildi. En az verim ise PAE-diVB-400 ve MMA kullanıldığında elde edildi. Sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri 5,03 ile 4,29 arasında bulundu. Tablo 5'deki HF-4 kodlu yöntemiyle çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin Şekil 7'de görülen FT-IR spektrumunda, 2994-2947 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 1721 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 1142 cm^{-1} 'de eterik $-\text{OC}$ pikleri görülmektedir.

Kopolimerin 1721 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin şiddeti (Şekil 7) kendisini oluşturan PAE-diVB'in karbonil pikinin şiddetinden (Şekil 4) daha fazla olduğu görülmektedir. Bu yapıya karbonil gruplarına sahip MMA birimlerinin girdiğini ispatlamaktadır. Kopolimerin Şekil 7'deki FT-IR spektrumunda $-\text{C}=\text{C}$ bağlarının pikleri görülmemektedir. Oysaki kendisini oluşturan PAE-diVB'in Şekil 4'deki FT-IR spektrumunda $-\text{C}=\text{C}$ bağlarının pikleri görülmektedir. Kopolimerin spektrumunda vinil bağlarının pikinin kaybolması kopolimerizasyonun başarılı olduğunun diğer bir ispatıdır. PAE-diVB aynı zamanda bir makro vinil monomer olduğundan kendisi de MMA ile birlikte vinil monomer olarak kopolimerizasyona katılmaktadır. Kopolimerin spektrumunda vinil bağlarının pikinin gözükmemesi ortamda PAE-diVB'in kalmadığının bir göstergesi kabul edilebilir. Kopolimerlerin q_v değerlerinden kendi kütlelerinin yaklaşık 5 katı kadar çözücü absorpladıkları görülmektedir.

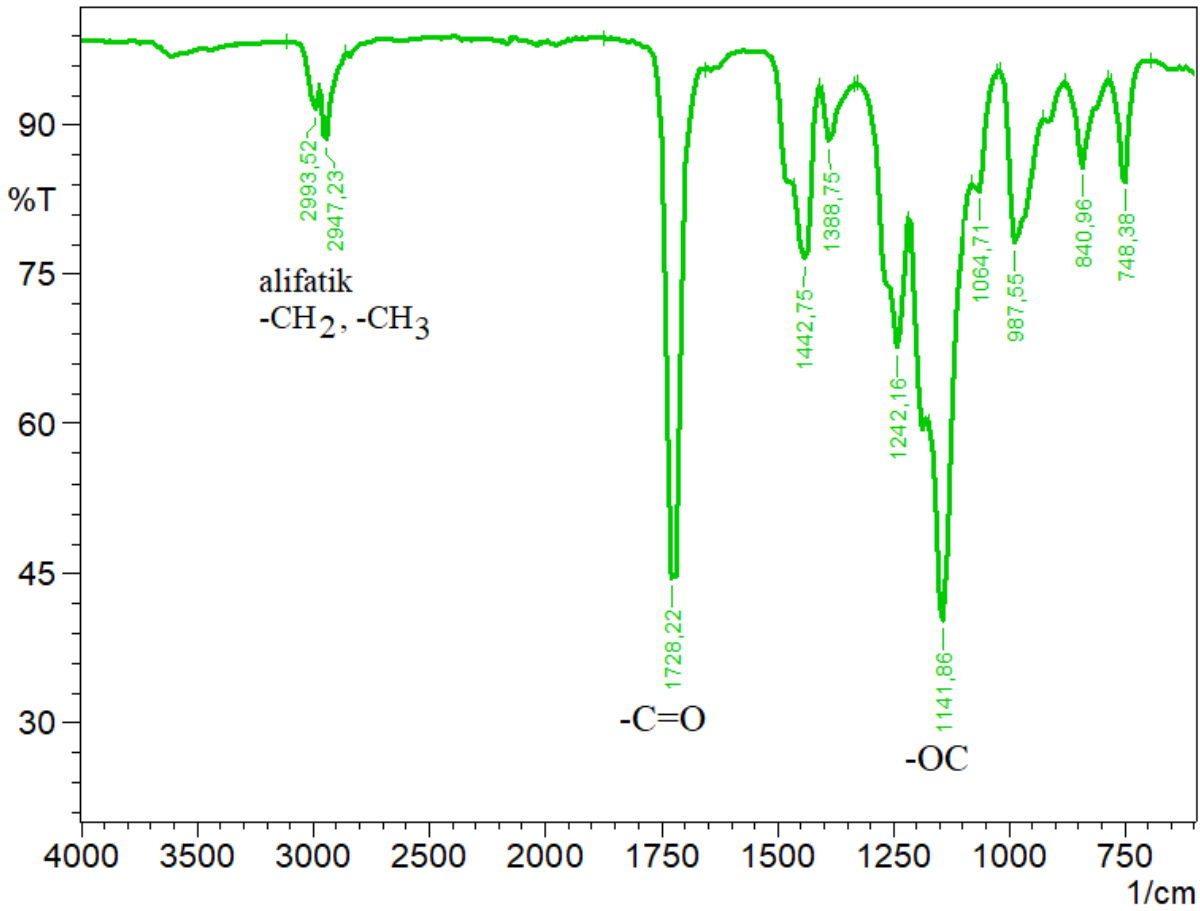


Şekil 7. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP ile sentezlenen çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 5'deki HF-4 kodlu).

3.6. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi

PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP yöntemiyle 110 °C'de çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi gerçekleştirildi. Yüzde verim ağırlıkça % 61,17 ile % 42,56 arasında bulundu. En fazla verime PAE-dimetakrioil ve MMA kullanıldığında erişildi. En az verim ise PAE-dimetakrioil ve MMA kullanıldığında elde edildi. Bu durum PAE-diVB kullanılarak sentezlenen çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerinki ile aynı olup uyum göstermektedir. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri 6,36 ile 5,92 arasında bulundu. Kopolimerlerin q_v değerlerinden kendi kütlelerinin yaklaşık 6 katı kadar çözücü absorpladıkları görülmektedir. PAE-dimetakrioil kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri PAE-diVB kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin q_v değerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. Dolayısıyla PAE-dimetakrioil kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin PAE-diVB kullanılarak sentezlenenden daha fazla çözücü absorpladığı sonucuna varılmaktadır. Tablo 6'daki MÇ-2 kodlu yöntemiyle çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin Şekil 8'de görülen FT-IR spektrumunda, 2994-

2947 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 1728 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 1142 cm^{-1} 'de eterik $-\text{OC}$ pikleri görülmektedir. Kopolimerin 1728 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin şiddeti (Şekil 8) kendisini oluşturan PAE-dimetakrioilin karbonil pikinin şiddetinden (Şekil 6) daha fazla olduğu için yapıya karbonil gruplarına sahip MMA birimlerinin girdiği söylenebilmektedir. Ayrıca sentezlenen kopolimerin spektrumunda vinil bağlarının pikinin kaybolması kopolimerizasyonun başarılı olduğunun diğer bir göstergesi kabul edilebilir. PAE-dimetakrioil bir makro vinil monomer olduğundan kendisi vinil monomer olarak kopolimerizasyona uğramaktadır. Dolayısıyla PAE-diVB'in kopolimerizasyonunda olduğu gibi PAE-dimetakrioil'in de kendi kendine kopolimerizasyonu (self-copolymerization) (Öztürk ve Hazer, 2010) mümkün olabilmektedir.



Şekil 8. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile sentezlenen çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 6'daki MÇ-2 kodlu).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada RATRP yöntemi kullanılarak PEG ve PMMA bloklarını içeren çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Yapılan çeşitli karakterizasyonlar çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi ispatlamaktadır. Çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimer elde

etmek için kullanılan bu yöntem basit, etkili ve nispeten yüksek verimle sonuçlanmaktadır. Çok güvenilir ve pratik bir yöntem olan q_v 'nin hesaplanması, çapraz bağlı polimer oluşumunu doğrulamak için uygulanabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (proje numarası: FEN-BAP-C-250221-11).

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Öztürk, T., and Çakmak, İ. (2008). Synthesis of poly(ethylene glycol-b-styrene) block copolymers by reverse atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Research*, 15, 241-247.
- Wang, J. S., and Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/"living" radical polymerization. halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules*, 28, 7901-7910.
- Savaş, B., and Öztürk, T. (2023). Synthesis and characterization of poly(epichlorohydrin-g-4-vinylbenzyl-g-methyl methacrylate) graft copolymer by combination of ROP, RAFT, and ATRP technics. *Journal of Polymer Research*, 30:211.
- Öztürk, T., Yavuz, M., Göktaş, M., and Hazer, B. (2016). One-step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring opening polymerization. *Polymer Bulletin*, 73, 1497-1513.
- Tunca, U., Erdogan, T., and Hizal, G. (2002). Synthesis and characterization of well-defined ABC-type triblock copolymers via atom transfer radical polymerization and stable free-radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 2025-2032.
- Meyvacı, E., Çatıker, E., and Öztürk, T. (2023). Synthesis and Characterization of Poly(β -Propiolactone)-b-Poly(methyl methacrylate) Tri-arm Block Copolymer Using Atom Transfer Radical Polymerization, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi / The Black Sea Journal of Sciences*, 13(3), 882-893.
- Ruzette, A. V., and Leibler, L. (2005). Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nature Materials*, 4, 19-31.

- Altintas, O., Tunca, U., and Barner-Kowollik, C. (2011). Star and miktoarm star block (co)polymers via self-assembly of ATRP generated polymer segments featuring Hamilton wedge and cyanuric acid binding motifs. *Polymer Chemistry*, 2, 1146-1155.
- Meyvacı, E., and Öztürk T. (2022). Modification of poly(styrene-co-acrylonitrile) with tetrazine by Inverse Electron Demand Diels-Alder Reaction. *ChemistrySelect*, 7, e202200668.
- Öztürk, T., and Türkoğlu, H. (2022). Synthesis and characterization of the graft copolymer including poly β -butyrolactone and polyvinyl chloride by ring-opening polymerization and "click" chemistry. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 59, 871-878.
- Öztürk, T., and Cavicchi, C. A. (2018). Synthesis and characterization of poly(epichlorohydrin-g- ϵ -caprolactone) graft copolymers by "click" chemistry. *Journal of Polymer Materials*, 35, 209-220.
- Yigit, N. C., Hizal, G., and Tunca, U. (2018). A powerful tool for preparing peripherally post-functionalized multiarm star block copolymer. *Polymer Bulletin*, 75, 3523-3538.
- Dag, A., Aydın, M., Durmaz, H., Hizal, G., and Tunca, U. (2012). Various polycarbonate graft copolymers via Diels-Alder click reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 4476-4483.
- Öztürk, T., and Hazer, B. (2010). Synthesis and characterization of a novel macromonomer initiator for reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT). Evaluation of the polymerization kinetics and gelation behaviors, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 265-272.
- Çolakoğlu, G. N., Çatiker, E., Öztürk, T., and Meyvacı, E. (2022). Synthesis and characterization of brush-type poly β -alanine-grafted polymethyl methacrylate using "grafting through" method, *Chemical Papers*, 76, 869-878.
- Öztürk, T., Savaş, B., Meyvacı, E., Kılıçlıoğlu, A., and Hazer, B. (2020). Synthesis and characterization of the block copolymers using the novel bifunctional initiator by RAFT and FRP technics: Evaluation of the primary polymerization parameters. *Journal of Polymer Research*, 27, 76.
- Xie, M., Dang, J., Han, H., Wang, W., Liu, J., He, X., and Zhang, Y. (2008). Well-defined brush copolymers with high grafting density of amphiphilic side chains by combination of ROP, ROMP, and ATRP. *Macromolecules*, 41, 9004-9010.
- Savaş, B., Çatiker, E., Öztürk, T., and Meyvacı, E. (2021). Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-g- α -methyl- β -alanine) copolymer using "grafting through" method. *Journal of Polymer Research*, 28, 194.
- Hazer, B., Ayas, A., Beşirli, N., Saltek, N., and Baysal, B. M. (1989). Preparation of ABCBA-type block copolymers by use of macro-initiators containing peroxy and azo groups. *Die Makromolekulare Chemie*, 190, 1987-1996.
- Hazer, B., (1992.) New macromonomeric initiators (macro-inimers). II. Gelation in the bulk polymerization of styrene with macroinimers. *Die Makromolekulare Chemie*, 193, 1081-1086.
- Çakmak, I., Hazer, B., and Yagci, Y. (1991). Polymerization of acrylamide by the redox system Ce (IV)-polyethylene glycol with azo groups. *European Polymer Journal*, 27, 101-103.
- Hazer, B., Erdem, B., and Lenz, R. W. (1994). Styrene polymerization with some new macro or macromer initiators having PEG units. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1739-1746.
- Yıldız, U., Hazer, B., and Tauer, K. (2012). Tailoring polymer architectures with macromonomer azoinitiators. *Polymer Chemistry*, 3, 1107-1118.
- Neugebauer, D., Zhang, Y., Pakula, T. (2006). Gradient graft copolymers derived from PEO-based macromonomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 1347-1356.
- Ueda, A., and Nagai, S. (1984). Block copolymers derived from azobiscyanopentanoic acid. IV. Synthesis of a polyamide-polystyrene block copolymer, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22, 1611-1621.
- Collins, E. A., Bares, J., and Billmeyer, F. W. Jr. (1973). *Experiments in Polymer Science*. John Wiley and Sons: New York.
- Hamurcu, E., and Baysal, B. M. (1993). Interpenetrating polymer networks of poly(dimethylsiloxane): 1. Preparation and characterization. *Polymer*, 34, 5163-5167.
- Hazer, B., and Baysal, B. M. (1986). Preparation of block copolymers using a new polymeric peroxy carbamate. *Polymer*, 27, 961-968.

Solution of Some Integral Equations by Point-Collocation Method

Birkan DURAK^{1*}, Hasan Ömür ÖZER², Şule KAPKIN³, Hüseyin YILDIZ⁴

Abstract

In several engineering or physics problems, particularly those involving electromagnetic theory, thermal and radiation effects, acoustics, elasticity, and some fluid mechanics, it is not always easy or possible to find the analytical solution of integral equations that describe them. For this reason, numerical techniques are used. In this study, Point-collocation method was applied to linear and nonlinear, Volterra and Fredholm type integral equations and the performance and accuracy of the method was compared with several other methods that seem to be popular choices. As the base functions, a suitably chosen family of polynomials were employed. The convergence of the method was verified by increasing the number of polynomial base functions. The results demonstrate that the collocation method performs well even with a relatively low number of base functions and is a good candidate for solving a wide variety of integral equations. Nonlinear problems take longer to calculate approximate solution coefficients than linear problems. Furthermore, it is necessary to use the real and smallest coefficients found in order to obtain a suitable approximate solution to these problems.

Keywords: Collocation method, Nonlinear integral equations, Volterra equations, Fredholm equations, Approximate solution method.

Bazı İntegral Denklemlerin Nokta Kollokasyon Yöntemiyle Çözümü

Öz

Çeşitli mühendislik veya fizik problemlerinde, özellikle elektromanyetik teori, termal ve radyasyon etkileri, akustik, elastisite ve akışkanlar mekaniğinde, bunları tanımlayan integral denklemlerin analitik çözümünü bulmak her zaman kolay veya mümkün değildir. Bu yüzden sayısal teknikler kullanılır. Bu çalışmada temel bilimlerde ve mühendislikte karşılaşılan integral denklemlerin sayısal çözümleri için kullanılabilecek polinom temelli kollokasyon yöntemi sunulmuştur. Yöntem, doğrusal veya doğrusal olmayan Volterra ve Fredholm integral denklemlerine uygulanacak şekilde formüle edilmiştir. Doğrusal olmayan denklemlerin kollokasyon noktalarında cebirsel denklemlere indirgenmesi ve meydana gelen denklem sisteminin çözümü mümkün olmuştur. İncelenen örneklerin sayısal sonuçları, önerilen bu yöntemin iyi çalıştığını ve az sayıda kollokasyon noktası alındığında bile polinom seçiminin yaklaşık çözüm için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yöntemin performansı farklı polinom mertebeleri için karşılaştırılmıştır. Doğrusal olmayan problemlerin yaklaşık çözüm katsayılarını hesaplamak doğrusal problemlere göre daha uzun sürmektedir. Ayrıca bu problemlere uygun yaklaşık çözüm elde edebilmek için bulunan gerçek ve en küçük katsayıların kullanılması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kollokasyon yöntemi, Doğrusal olmayan integral denklemler, Volterra denklemleri, Fredholm denklemleri, Yaklaşık çözüm yöntemi

¹Istanbul University-Cerrahpaşa, Vocational School of Technical Sciences, Department of Motor Vehicles and Transportation Technologies, Programme of Aircraft Technology, Istanbul, Turkey, birkand@iuc.edu.tr

²Istanbul University-Cerrahpaşa, Vocational School of Technical Sciences, Department of Electricity And Energy, Programme of Air Conditioning and Refrigeration Technology, Istanbul, Turkey, hasanomur.oz@iuc.edu.tr

³Istanbul University-Cerrahpaşa, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Department of Energy, Istanbul, Turkey, skapkin@iuc.edu.tr

⁴Istanbul University-Cerrahpaşa, Vocational School of Technical Sciences, Department of Mechanical and Metal Technologies, Programme of Machine, Istanbul, Turkey, huseyin.yildiz@iuc.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-8196-5407>

²<https://orcid.org/0000-0002-6388-4638>

³<https://orcid.org/0000-0003-4951-7089>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-0575-3904>

1. Introduction

Integral equations are useful in modelling a wide range of problems in science and engineering. For instance, integral equations define mathematical models relevant to engineering studies concerning electromagnetic theory, thermal and radiation effects, acoustics, elasticity, fluid mechanics, and some mechanics problems. A number of approximate methods for solving differential equations first formulate the differential problem in the form of an integral equation; a well-known example for this is the method of boundary integral equations.

Volterra integral equations are usually encountered in evolution type physical problems (Krasnov et al., 1971). Fredholm integral equations can model, for example, fluid-solid interactions; a recent interesting example is (Daddi-Moussa-Ider et al., 2019) where the hydrodynamic interactions between a cell membrane and nanoparticles were investigated. The third type of integral equations, Volterra-Fredholm equations (Wazwaz, 2011) are encountered in parabolic models employed in various physical and biological problems. Various diffusion, population development, nerve behaviour, viscoelastic material, materials with memory problems can also be modeled based on integral equations (Guo, 2020).

There are many approximate solution methods for integral equations. In addition to classical methods, some of the contemporary methods are Adomian decomposition (Wazwaz, 2011), homotopy analysis (Adawi et al., 2009), modified Taylor's method (Matoog et al., 2023), Runge-Kutta (Brunner et al., 1982), differential transform (Arikoglu and Ozkol, 2008), variational iteration (Shakeri et al., 2009; Prajapati et al., 2011), series solutions (Wazwaz and Khuri, 1996), and homotopy perturbation method (S. Abbasbandy, 2006; Biazar and Eslami, 2010).

On the contrary, the Adomian decomposition method, the collocation method does not need to use any special polynomials. In this method, it is not necessary to rely on the auxiliary parameter of the series solution for solution convergence as in the homotopy analysis method. Furthermore, there is no need to linearize when collocation is applied to nonlinear problems.

In the present study, some of the problems solved by various authors with a selection of above methods will be solved by the collocation method and compared in terms of accuracy and simplicity of the method of solution.

2. Material and method

2.1. Weighted residual and collocation methods

Collocation method is a type of weighted residual method. To shortly describe both, consider an equation (differential or integral, linear or nonlinear) involving a single variable function $y(x)$

$$L[y(x)] = 0 \quad (1a)$$

where L is a linear or nonlinear operator and appropriate boundary conditions

$$B[y(x)] = 0 \quad (1b)$$

Denote an approximate solution of the equation as

$$\hat{y}(x, C_1, C_2, \dots, C_N) \quad (1c)$$

Here the form of this solution is to be chosen and involves free parameters C_1, C_2, \dots, C_N to be found so that the approximate solution is as close to the exact solution as possible.

$\hat{y}(x, C_1, C_2, \dots, C_N)$ can be chosen to satisfy the boundary conditions

$$B[\hat{y}(x, C_1, C_2, \dots, C_N)] = 0 \quad (1d)$$

But it will not satisfy the equation; when substituted, the result will be the residual

$$R(x, C_1, C_2, \dots, C_N) = L[\hat{y}(x, C_1, C_2, \dots, C_N)] \neq 0 \quad (2)$$

In equation 2, the expression R is called the residual. In the weighted residual method, the free parameters within the approximate solution are determined from

$$\int R(x, C_1, C_2, \dots, C_N) W_n(x) dx = 0 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

where the integration is over the solution domain and $W_n(x)$ are weight functions, also to be chosen. Various weighted residual methods exist according to the choice of weight functions.

In the collocation method, the weight functions are taken as

$$W_n(x) = \delta(x - x_n) \quad (4)$$

Hence Eq. 3 becomes

$$\int R(x, C_1, C_2, \dots, C_N) \delta(x - x_n) dx = 0 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

In the equation, δ denotes the delta function and possesses the following attribute in solution region

$$\int_{\Omega} \delta(x - x_0) \theta(x) d\Omega = \theta(x_0) \quad (6)$$

and x_n are chosen collocation points within the solution domain Ω . This makes (3) a system of N equations for the parameters C_1, C_2, \dots, C_N

$$R(x_n, C_1, C_2, \dots, C_N) = 0 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

In principle, the form of the approximate solution can be chosen freely. In the following, the approximate solution will be taken as a linear combination of polynomials

$$\hat{y}(x, C_1, C_2, \dots, C_N) = \sum_{n=1}^N C_n x^n \quad (8)$$

2.2. Application to integral equations

The following Volterra equation was solved in (Wazwaz, 2011) by Adomian Decomposition Method

$$y(x) = 1 - \int_0^x y(t) dt \quad (9)$$

The exact solution is $= e^{-x}$. Since (9) gives $y(0) = 1$, the approximate solution is taken as

$$\hat{y}(x) = 1 + \sum_{n=1}^N C_n x^n \quad (10)$$

involving $N = 5$ free parameters. The residual is

$$R(x) = \hat{y}(x) - \int_0^x \hat{y}(t) dt \quad (11)$$

To simplify notation, the dependence on C_n is suppressed. Substituting (10) into (11) gives

$$R(x) = 1 + \sum_{n=1}^5 C_n x^n - 1 + \int_0^x (1 + \sum_{n=1}^5 C_n t^n) dt \quad (12)$$

Collocation points will be equally spaced within the solution domain $0 < x < 1$, i.e.,

$$x_n = \frac{n}{N+1} \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (13)$$

Thus the collocation equations

$$R(x_n) = 0 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (14)$$

Become

$$\begin{aligned} 0.167 + 0.181C_1 + 0.029C_2 + 0.004C_3 + 0.0007C_4 + 0.0001C_5 &= 0 \\ 0.333 + 0.389C_1 + 0.123C_2 + 0.040C_3 + 0.0013C_4 + 0.004C_5 &= 0 \\ 0.500 + 0.625C_1 + 0.292C_2 + 0.140C_3 + 0.0068C_4 + 0.033C_5 &= 0 \\ 0.667 + 0.889C_1 + 0.543C_2 + 0.345C_3 + 0.223C_4 + 0.146C_5 &= 0 \\ 0.833 + 1.1806C_1 + 0.887C_2 + 0.669C_3 + 0.562C_4 + 0.457C_5 &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

After solving this linear system of equations for C_n , the approximate solution becomes

$$\hat{y}(x) = 1 + \sum_{n=1}^5 C_n x^n \quad (16a)$$

The solution was also carried out with $N = 10$ and $N = 15$, the exact solution, approximate solutions and errors are shown in Table 1.

Table 1. Collocation solution of linear Volterra integral equation (9).

x	Exact	Approximate Solution			Absolute Errors in Eq (9)		
		N=5	N=10	N=15	N=5	N=10	N=15
0.0	1.00000	1.000000	1.000000	1.000000	0.00000	0.00000	0.00000
0.1	0.90483	0.904838	0.904837	0.904837	2.1x10 ⁻⁷	2.6x10 ⁻¹⁵	5.5x10 ⁻¹⁶
0.2	0.81873	0.818731	0.818731	0.818731	1.0x10 ⁻⁷	2.2x10 ⁻¹⁶	2.2x10 ⁻¹⁶
0.3	0.74081	0.740818	0.740818	0.740818	6.5x10 ⁻⁸	1.1x10 ⁻¹⁵	0.000000
0.4	0.67032	0.670320	0.670320	0.670320	4.8x10 ⁻⁸	4.4x10 ⁻¹⁶	1.1x10 ⁻¹⁶
0.5	0.60653	0.606531	0.606531	0.606531	2.0x10 ⁻⁸	7.7x10 ⁻¹⁶	1.1x10 ⁻¹⁶
0.6	0.54881	0.548812	0.548812	0.548812	1.1x10 ⁻⁷	1.1x10 ⁻¹⁶	2.2x10 ⁻¹⁶
0.7	0.49658	0.496585	0.496585	0.496585	1.0x10 ⁻⁷	1.3x10 ⁻¹⁵	1.1x10 ⁻¹⁶
0.8	0.44932	0.449329	0.449329	0.449329	2.5x10 ⁻⁷	2.0x10 ⁻¹⁵	2.2x10 ⁻¹⁶
0.9	0.40657	0.406568	0.406569	0.406570	2.1x10 ⁻⁶	1.4x10 ⁻¹⁴	1.9x10 ⁻¹⁵
1.0	0.36787	0.367866	0.367879	0.367879	1.3x10 ⁻⁵	2.1x10 ⁻¹²	4.6x10 ⁻¹³

Approximate solutions for $N = 10$ and $N = 15$ are respectively

$$y(x) = 1 - x + 0.5x^2 - 0.166x^3 + 0.041x^4 - 0.008x^5 + 0.001x^6 - 1 \times 10^{-4}x^7 + 2 \times 10^{-5} \times x^8 - 2 \times 10^{-6}x^9 + 1.75 \times 10^{-7}x^{10} \tag{16b}$$

$$y(x) = 1 - x + 0.5x^2 - 0.166x^3 + 0.041x^4 - 0.008x^5 + 0.001x^6 - 2 \times 10^{-4}x^7 + 2.9 \times 10^{-5} \times x^8 - 1.2 \times 10^{-5}x^9 + 1.4 \times 10^{-5}x^{10} - 1.51 \times 10^{-7}x^{11} + 1.15 \times 10^{-7}x^{12} - 5.95 \times 10^{-6}x^{13} + 1.83 \times 10^{-6}x^{14} - 2.57 \times 10^{-7}x^{15} \tag{16c}$$

The following nonlinear Volterra equation was solved in (Darania et al., 2006) by Linearization method.

$$y(x) = e^x - \frac{1}{2}(e^{2x} - 1) + \int_0^x y^2(t) dt \tag{17}$$

The exact solution is $y = e^x$. Since (17) gives $y(0) = 1$ the approximate solution involving 5 terms is taken as

$$\hat{y}(x) = 1 + \sum_{n=1}^5 C_n x^n \tag{18}$$

and the residual is

$$R(x) = \hat{y}(x) - e^x + \frac{1}{2}(e^{2x} - 1) - \int_0^x \hat{y}^2(t) dt \tag{19}$$

Collocation points are chosen as before; and the resulting system of equations is nonlinear for this problem. There are multiple solutions to this nonlinear system; some are complex numbers. It turns out that the real solutions with the smallest absolute values give the correct approximate solution. This results in

$$y(x) = 1 + 1.0004x + 0.499538x^2 + 0.168836x^3 + 0.0370243x^4 + 0.0128194x^5 \tag{20}$$

The solution was also carried out for $N = 10$, and Table 2 displays the present solutions together with the solution given in (Darania et al., 2006), exact solution and errors made.

Table 2. Absolute Errors for Nonlinear Volterra İntegral Equation (17)

		Collocation Point Number					
	(Darania et al., 2006), (h=0.0001)	N=5	N=6	N=7	N=8	N=9	N=10
0.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.1	2.0x10 ⁻⁸	7.6x10 ⁻⁷	2.6x10 ⁻⁸	7.1x10 ⁻¹⁰	1.5x10 ⁻¹¹	2.7x10 ⁻¹³	2.8x10 ⁻¹⁵
0.2	5.8x10 ⁻⁸	5.6x10 ⁻⁸	5.1x10 ⁻¹⁰	4.1x10 ⁻¹¹	5.6x10 ⁻¹²	2.9x10 ⁻¹³	1.0x10 ⁻¹⁴
0.3	8.5x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻⁷	1.1x10 ⁻⁸	5.1x10 ⁻¹⁰	1.5x10 ⁻¹¹	3.9x10 ⁻¹³	1.0x10 ⁻¹⁴
0.4	1.1x10 ⁻⁷	5.0x10 ⁻⁷	1.7x10 ⁻⁸	4.6x10 ⁻¹⁰	1.4x10 ⁻¹¹	5.1x10 ⁻¹³	1.5x10 ⁻¹⁴
0.5	1.8x10 ⁻⁷	5.1x10 ⁻⁷	1.4x10 ⁻⁸	6.8x10 ⁻¹⁰	2.5x10 ⁻¹¹	7.1x10 ⁻¹³	2.0x10 ⁻¹⁴
0.6	2.5x10 ⁻⁷	4.3x10 ⁻⁷	3.0x10 ⁻⁸	1.0x10 ⁻⁹	2.9x10 ⁻¹¹	9.9x10 ⁻¹³	3.0x10 ⁻¹⁴
0.7	3.8x10 ⁻⁷	1.1x10 ⁻⁶	4.5x10 ⁻⁸	1.1x10 ⁻⁹	5.3x10 ⁻¹¹	1.4x10 ⁻¹²	4.1x10 ⁻¹⁴
0.8	6.2x10 ⁻⁷	2.3x10 ⁻⁶	2.6x10 ⁻⁸	3.1x10 ⁻⁹	6.1x10 ⁻¹¹	2.1x10 ⁻¹²	7.3x10 ⁻¹⁴
0.9	9.3x10 ⁻⁷	1.7x10 ⁻⁶	2.2x10 ⁻⁷	6.2x10 ⁻¹⁰	1.5x10 ⁻¹⁰	4.0x10 ⁻¹²	6.1x10 ⁻¹⁴
1.0	1.6x10 ⁻⁶	2.7x10 ⁻⁵	1.9x10 ⁻⁶	8.3x10 ⁻⁸	4.0x10 ⁻⁹	1.4x10 ⁻¹⁰	5.37x10 ⁻¹²

The absolute error is seen to be smaller than that of (Darania et al., 2006) for all the cases with 7 or more collocation points.

The next problem from (Abbasbandy and Shivanian, 2011) is a linear Fredholm equation

$$y(x) = x + Sin(x) - \int_0^{\pi/2} xty(t) dt \tag{21}$$

with the exact solution $y = \sin x$. 10 terms are taken in the approximate solution

$$\hat{y}(x) = \sum_{n=1}^{10} C_n x^n \tag{22}$$

Residual is

$$R(x) = \hat{y}(x) - x - \text{Sin}(x) + \int_0^{\pi/2} xt\hat{y}(t) dt \tag{23}$$

Resulting linear system of 10 equations is solved and gives

$$y(x) = 1.00x - 5.1 \times 10^{-9}x^2 - 0.16x^3 - 2.03 \times 10^{-7}x^4 + 0.008x^5 - 0.000001087940365171334x^6 - 0.0001x^7 - 0.000001x^8 + 0.000003x^9 - 1.7 \times 10^{-7}x^{10} \tag{24}$$

Table 3 shows absolute errors. (Abbasbandy and Shivanian, 2011) gives errors as graphics and their method reproduces the exact solution for certain values of their “convergence control parameter”. But this is due to the peculiarity of this specific problem having a simple exact solution.

Table 3. Collocation and Exact values for Linear Fredholm equation (21) in (Abbasbandy and Shivanian, 2011)

x	Exact	Collocation	Absolute Error
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.157080	0.156434	0.156434	1.7x10 ⁻¹²
0.314159	0.309017	0.309017	2.7x10 ⁻¹²
0.471239	0.453990	0.453990	4.3x10 ⁻¹²
0.628319	0.587785	0.587785	5.6x10 ⁻¹²
0.785398	0.707107	0.707107	7.2x10 ⁻¹²
0.942478	0.809017	0.809017	8.5x10 ⁻¹²
1.099560	0.891007	0.891007	1.0x10 ⁻¹¹
1.256640	0.951057	0.951057	1.1x10 ⁻¹¹
1.413720	0.987688	0.987688	1.5x10 ⁻¹¹
1.570800	1.000000	1.000000	3.3x10 ⁻¹⁰

Our last example is a nonlinear Fredholm equation from (Maturi, 2019)

$$y(x) = \text{Cos}(x) - \frac{\pi^2}{48} + \frac{1}{12} \int_0^{\pi/2} ty^2(t) dt \tag{25}$$

With the exact solution $y = \cos x$. The approximate solution is in the form

$$\hat{y} = \sum_{n=0}^N C_n x^n \tag{26}$$

and calculations were carried out for $N = 6,7,8,9$ and 10. Table 4 shows the results

$$R(x) = \hat{y}(x) - \cos(x) + \frac{\pi^2}{48} + \int_0^x t\hat{y}^2(t) dt \tag{27}$$

For example, the approximate solution for $N = 6$ is

$$y(x) = 1.001 - 0.0104x - 0.475111x^2 - 0.030x^3 + 0.0627557928x^4 - 0.0079x^5 \tag{28}$$

Table 4. Absolute Errors for Nonlinear Fredholm equation (25) in (Maturi, 2019)

x	Ref [16]	N=6	N=7	N=8	N=9	N=10
0.1	6.59x10 ⁻⁴	9.89x10 ⁻⁸	7.23x10 ⁻⁸	1.60x10 ⁻⁷	1.15x10 ⁻⁷	1.63x10 ⁻¹¹
0.2	6.59x10 ⁻⁴	5.04x10 ⁻⁸	3.36x10 ⁻⁸	6.02x10 ⁻⁶	3.81x10 ⁻⁶	4.33x10 ⁻¹⁰
0.3	6.59x10 ⁻⁴	2.42x10 ⁻⁸	1.40x10 ⁻⁸	2.12x10 ⁻⁶	1.14x10 ⁻⁶	1.29x10 ⁻¹⁰
0.4	6.59x10 ⁻⁴	1.17x10 ⁻⁸	5.78x10 ⁻⁷	1.03x10 ⁻⁶	5.92x10 ⁻¹¹	1.05x10 ⁻¹⁰
0.5	6.59x10 ⁻⁴	6.94x10 ⁻⁷	3.56x10 ⁻⁷	1.00x10 ⁻⁶	7.29x10 ⁻¹¹	1.33x10 ⁻¹⁰
0.6	6.59x10 ⁻⁴	6.12x10 ⁻⁷	4.02x10 ⁻⁷	1.21x10 ⁻⁶	9.38x10 ⁻¹¹	1.49x10 ⁻¹⁰
0.7	6.59x10 ⁻⁴	6.88x10 ⁻⁷	5.24x10 ⁻⁷	1.37x10 ⁻⁶	1.03x10 ⁻⁶	1.51x10 ⁻¹⁰
0.8	6.59x10 ⁻⁴	7.93x10 ⁻⁷	6.25x10 ⁻⁷	1.43x10 ⁻⁶	1.03x10 ⁻⁶	1.48x10 ⁻¹⁰
0.9	6.59x10 ⁻⁴	8.70x10 ⁻⁷	6.73x10 ⁻⁷	1.41x10 ⁻⁶	9.96x10 ⁻¹¹	1.46x10 ⁻¹⁰
1.0	6.59x10 ⁻⁴	9.04x10 ⁻⁷	6.71x10 ⁻⁷	1.38x10 ⁻⁶	9.62x10 ⁻¹¹	1.57x10 ⁻¹⁰

The method (called successive approximation) used in (Maturi, 2019) results in a slightly shifted form of the exact solution $\cos x$. Therefore, their error values (column 2 in Table 4) are the same at each point. This is again a peculiarity due to this problem having a simple closed form exact solution. It is seen that the collocation method gives better solutions even for $N = 6$, and it is likely to give good results for $N = 5, 4$, may be even 3.

3. Findings and Discussion

Two linear and two nonlinear Volterra and Fredholm integral equations were solved by the point collocation method. These equations were taken from (Wazwaz, 2011; Darania et al., 2006; Abbasbandy and Shivanian, 2011; Maturi, 2019). (Abbasbandy and Shivanian, 2011) is a linear and (Maturi, 2019). is a nonlinear Fredholm equation, while (Wazwaz, 2011) and (Daranian et al., 2006) are linear and nonlinear Volterra equations, respectively. All equations have the solution domain $0 < x < 1$, and all of them were constructed to yield simple analytical solutions to facilitate comparison with numerical methods. It can be seen that about 5 collocation points give more than enough accuracy for all cases. In (Wazwaz, 2011), linear Volterra equation was solved by Adomian Decomposition method; in (Daranian et al., 2006) nonlinear problem (Volterra equation) was solved by Linearization method; in (Abbasbandy and Shivanian, 2011) linear Fredholm equation was solved by Homotopy analysis method, and in (Maturi, 2019). nonlinear equation was solved by Successive

approximation method. Although all of these methods give good results, the present study shows that collocation method gives similar results with possibly less work.

4. Conclusions and Recommendations

Using the collocation method, it was possible to find polynomial based solutions to the problems studied. Thanks to this method, the solution of a system of equations is all that is needed to solve integral equations. If the collocation method's base functions are selected as polynomials, there is no requirement to compute numerical integrals in the examined problems.

This approach significantly reduces the absolute errors in approximate solutions obtained with less complex algorithms. The technique is particularly useful to other researchers working in the field of numerical analysis, such as integral and integro differential, etc. It allows approximate solutions of equations to be found more easily.

For example; Collocation, viscoelasticity-induced heat modelling (Yang et al., 2023), flexoelectricity (Tannhäuser, 2023), vibration of functionally graded structures under water (Xi, et al., 2024), thermal buckling of nanocomposite plates (Huang et al., 2023) etc., was used in engineering topics. In the field of health, the method was used to examine the new Coronavirus (SARS CoV-2) spread model (Yüzbaşı and Yıldırım, 2023).

Since the equations of motion of plates and shells subject to flow-induced vibration are in integro-differential form, the collocation method can be used to solve these problems. In addition, the presented collocation method is a reliable method that can be applied to systems of integral and/or integro-differential equations.

In future studies, the following points should be taken into consideration when using the collocation method;

1. Unless the test functions are polynomials, it is necessary to select functions that are easy to integrate.
2. When examining a nonlinear problem, the computation time for calculating approximate solution coefficients increases. In order to reduce this time, various numerical analysis methods and problem-specific computation algorithms should be developed.
3. It is essential to examine the contrast between the values of the coefficients obtained from N collocation points and from $N + 1$ collocation points when faced with a problem for which there is no analytical or numerical solution. Setting an acceptable criterion for this value will save significant time, especially in nonlinear studies.

Table 5. List of Symbols

Symbol	Symbol Name
$y(x)$	single variable function
$\hat{y}(x, C_1, C_2, \dots, C_N)$	approximate solution
L	differential or integral operator
B	boundary
R	residual
C_1, C_2, \dots, C_N	coefficients of the approximate solution
$W_n(x)$	weight function
δ	the delta function
x_n	collocation points

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Abbasbandy, S., (2006). Numerical solutions of the integral equations: homotopy perturbation method and adomian's decomposition method. *Applied Mathematics and Computation*, 173(1), 493-500. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2005.04.077>.
- Abbasbandy, S., and Shivanian, E.,(2011). A new analytical technique to solve Fredholm's integral equations. *Numerical Algorithms*, 56, 27–43. <https://doi.org/10.1007/s11075-010-9372-2>
- Adawi, A., Awawdeh, F., and Jaradat, H., (2009). A numerical method for solving linear integral equations. *Int. J. Contemp. Math. Sciences*, 4(10), 485–496.
- Arikoglu, A., and Ozkol, I., (2008). Solutions of integral and integro-differential equation systems by using differential transform method. *Computers & Mathematics with Applications*, 56(9), 2411-2417. <https://doi.org/10.1016/j.camwa.2008.05.017>.
- Biazar, J., and Eslami, M., (2010). Modified hpm for solving systems of volterra integral equations of the second kind. *Journal of King Saud University-Science*, 23(1), 35-39. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2010.06.004>
- Brunner, H., Hairer, E., and Njerset, S. P.,(1982). Runge-Kutta theory for volterra integral equations of the second kind. *Mathematics of Computation*, 39, 147-163. <https://doi.org/10.2307/2007625>

- Chakraverty, S., Mahato, N.R., Karunakar, P., and Rao, T.D.,(2019). *Advanced Numerical and Semi-Analytical Methods for Differential Equations*. (1st ed.). USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Daddi-Moussa-Ider, A., Kaoui, B., Löwen, H., (2019). Axisymmetric flow due to a stokeslet near a finite-sized elastic membrane. *Journal of the Physical Society of Japan*, 88, 054401, 1-15.
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.054401>
- Darania, P., Ebadian, A., and Oskoi, A. V., (2006). Linearization method for solving nonlinear integral equations. *Mathematical Problems in Engineering*, 073714, 1-10.
<https://doi.org/10.1155/MPE/2006/73714>.
- Guo, P., (2020). Numerical simulation for fredholm integral equation of the second kind. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 8(11), 2438-2446.
<https://doi.org/10.4236/jamp.2020.811180>
- Huang, Y., Peng, S., Habibi, M., and Moradi, Z., (2023). Buckling simulation of eccentrically rotating nanocomposite sector plates in thermal environment using the 2D Chebyshev collocation method. *Thin-Walled Structures*, 193(111203).
<https://doi.org/10.1016/j.tws.2023.111203>
- Krasnov, M., Kiselev, A., and Makarenko, G., (1971). *Problems and Exercises in Integral Equations*. (1st ed.). Moscow, Mir Publishers.
- Matoog, R. T., Abdou, M. A., Abdel-Aty, M. A., (2023). New algorithms for solving nonlinear mixed integral equations. *AIMS Mathematics*, 8(11), 27488-27512.
<https://doi.org/10.3934/math.20231406>
- Maturi, D.A.,(2019). The successive approximation method for solving nonlinear Fredholm integral equation of the second kind using maple. *Advances in Pure Mathematics*, 9(10), 832-843.
<https://doi.org/10.4236/apm.2019.910040>
- Prajapati, R., Mohan, R., and Kumar, P., (2012). Numerical solution of generalized Abel's integral equation by variational iteration method. *American Journal of Computational Mathematics*, 2(4), 312-315.
<https://doi.org/10.4236/ajcm.2012.24042>.
- Shakeri, S., Saadati, R., Vaezpour, S.M., and Vahidi, J., (2009). Variational iteration method for solving integral equations. *Journal of Applied Sciences*, 9(4), 799-800.
<https://doi.org/10.3923/jas.2009.799.800>
- Tannhäuser, K., Serrao P.H., and Kozinov, S., (2024). A three-dimensional collocation finite element method for higher-order electromechanical coupling. *Computers & Structures*, 291.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2023.107219>
- Wazwaz, A.M., and Khuri, S.A., (1996). Two methods for solving integral equations. *Applied Mathematics and Computation*, 77(1), 79-89.
[https://doi.org/10.1016/0096-3003\(95\)00189-1](https://doi.org/10.1016/0096-3003(95)00189-1).
- Wazwaz, A.M., (2011). *Linear and nonlinear integral equations methods and applications*. (1st ed.). Beijing:Higher Education Press.
- Xi, Q., Fu, Z., Zou, M., and Zhang, C., (2024). An efficient hybrid collocation scheme for vibro-acoustic analysis of the underwater functionally graded structures in the shallow ocean. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 418(116537).
<https://doi.org/10.1016/j.cma.2023.116537>
- Yang, X., Wu, L., and Zhang, H., (2023). A space-time spectral order sinc-collocation method for the fourth-order nonlocal heat model arising in viscoelasticity. *Applied Mathematics and Computation*, 457.
<https://doi.org/10.1016/j.amc.2023.128192>.
- Yuzbasi, S., and Yildirim, G., (2023). A Pell–Lucas Collocation Approach for an SIR Model on the Spread of the Novel Coronavirus (SARS CoV-2) Pandemic: The Case of Turkey. *Mathematics*, 11(3), 697.
<https://doi.org/10.3390/math11030697>

Municipal Solid Waste Management and Evaluation of Zero Waste Strategy in Ordu

Cansu BAŞKÖY BEKTAŞ^{1*}, Nurdan Gamze TURAN²

Abstract

Zero waste management is a broad concept that covers all areas that produce waste such as public institutions and organizations, local governments, industrial facilities, hospitals, educational institutions, tourism facilities and workplaces. In this study, the amount, composition, management and transition process to zero waste management system of municipal solid waste in Ordu were investigated. In Ordu, a coastal city of the Eastern Black Sea region, municipal solid waste is collected by the dual collection method and disposed of in a sanitary landfill. Approximately 69% of the municipal solid waste composition consists of organic waste and 7% consists of hazardous and non-recyclable waste. The recycling potential of municipal solid waste in the province is 24%. The zero waste approach has reduced the amount of solid waste going to landfills, increased the amount of waste going to recycling and facilitated energy recovery from non-recyclable waste in Ordu.

Keywords: Zero waste, Solid waste, Waste management, Recycling, Double Collection.

Ordu İlinde Kentsel Katı Atık Yönetimi ve Sıfır Atık Stratejisinin Değerlendirilmesi

Öz

Sıfır atık yönetimi, kamu kurum ve kuruluşları, yerel yönetimler, endüstriyel tesisler, hastaneler, eğitim kurumları, turizm tesisleri, işyerleri gibi atık üreten tüm alanları kapsayan geniş bir kavramdır. Bu çalışmada Ordu'daki kentsel katı atıklarının miktarı, karakterizasyonu, yönetimi ve sıfır atık yönetim sistemine geçiş süreci araştırılmıştır. Doğu Karadeniz'in sahil kenti Ordu'da kentsel katı atıklar ikili toplama yöntemiyle toplanarak düzenli depolama alanında bertaraf edilmektedir. Evsel katı atık kompozisyonunun yaklaşık %69'u organik atıklardan, %7'si ise tehlikeli ve geri dönüştürülemeyen atıklardan oluşmaktadır. İldeki evsel katı atıkların geri dönüşüm potansiyeli %24'tür. Ordu'da sıfır atık yaklaşımıyla düzenli depolama sahalarına giden katı atık miktarı azaltılmış, geri dönüşüme giden atık miktarı artırılmış ve geri dönüştürülemeyen atıklardan enerji geri kazanımı kolaylaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıfır atık, Katı atık, Atık yönetimi, Geri dönüşüm, İkili Toplama.

¹Ordu Governorship Provincial Directorate of Environment, Urbanization and Climate Change, Giresun, Turkey, cansu.baskoy@csb.gov.tr

²Ondokuz Mayıs University, Engineering Faculty, Dept. of Environmental Engineering, Samsun, Turkey, gturan@omu.edu.tr

¹<https://orcid.org/0009-0009-5161-4217>

²<https://orcid.org/0000-0001-6500-6188>

1. Introduction

The amount and diversity of waste is increasing day by day in parallel with unregulated urbanization, technological developments and population growth. On a global scale, the amount of waste per person varies between 0.11 kg and 4.54 kg. The main reason for this difference is due to the income level, urbanization and development levels of the countries (Corvellec et al., 2022).

In 2016, 2.01 billion tons of municipal waste was generated. It is estimated that this figure will increase to 3.4 billion tons after the half of the 21st century (Zelenika et al., 2018). The use of packaged products and disposable materials, which are becoming more widespread day by day as a result of the differentiation of consumption habits, have become one of the biggest factors of the garbage problem, which has reached high levels today (Van Ewijkand Stegemann, 2016). The increase in urban population and the constant decrease in scarce resources have led countries into uncertainty. For this reason, in order to prevent the depletion of scarce resources, sustainable and strategic waste management system is needed (Zaman and Lehmann, 2013).

Waste management is a management style that includes prevention of waste generation, reuse, recycling, recovery (including energy recovery), disposal and monitoring-control processes. The waste management pyramid aims to limit the waste that will occur or is likely to occur with a strategy. In addition, the waste management pyramid is an effective management process that includes the separation, transportation and temporary storage of possible wastes at the source, allowing recovery or disposal processes to be carried out (Mandpe et al., 2023).

Solid waste management includes integrated solid waste management, sustainable solid waste management and zero waste approach (Diaz, 2017). Integrated solid waste management examines waste management issues in all their dimensions as a whole. It deals with all elements in waste management separately, in terms of efficiency levels and areas of activity. In the system, the purpose and targets to be achieved are clearly stated (Tsai et al., 2020). The purpose of the system is stated as "to keep the negative situations that may arise in the ecological and economic fields at a minimum level during the disposal process of the waste types that have been created". In order to implement the integrated solid waste system, it is important for the functioning of the system to determine the final goal to be achieved before the project begins and to create the planning phase effectively (Yaman ve Orhan, 2010).

The hierarchical structure of integrated solid waste management is as follows: primarily preventing waste, reducing waste, ensuring the reuse of generated waste, subjecting these wastes to recycling stages, recycling wastes and removing unused or recycled waste (Iqbal et al., 2020). It includes the stages of disposal of wastes whose recycling possibilities have disappeared. The goal of sustainable solid waste management is to ensure that the resources used to produce products or goods

are used in product production again, preventing the resulting waste materials from harming the environment and bringing them back into the economy (Margallo et al., 2015). Sustainable solid waste management consists of 4 steps that complement each other. The first of these refers to avoiding waste generation. Secondly, if waste generation cannot be prevented, it is the reuse of the resulting waste through recycling. Thirdly, it refers to the use of these wastes to produce energy if it is not possible to recycle them. Finally, it covers the process of applying the most appropriate environmental options for the disposal of waste generated as a result of these stages (Song et al., 2015).

In this study, the amount and composition of municipal solid waste in Ordu province was examined by years. The current solid waste management in the province was investigated and the work carried out during the transition to zero waste strategy was discussed in detail. The problems experienced within the framework of sustainable solid waste management have been revealed and solution suggestions have been offered.

2. Amount of Municipal Solid Waste in Ordu

Municipal solid wastes collected within the borders of Ordu province are passed through the units where separation, size reduction/shredding, screening and homogenization processes at Ünye Mechanical Separation and Transfer Station Facilities. The remaining wastes are collected through the transfer station II. Class Sanitary Landfilling Facility, and biodegradable wastes are sent to the Biodrying Facility (Ordu Province Çaybaşı Solid Waste Disposal Facilities Operation Plan, 2018). In line with the regular landfill works across the province, 23 open dumping areas were closed and improvement works were completed. Then, Çaybaşı sanitary landfilling facility was put into operation. The change in the amount of waste collected in Ordu province over the years is presented in Figure 1.

As can be seen from Figure 1, although there are changes over the years in the amount of waste collected in Ordu province, a general increase has been observed in the last 10 years. This increase, which has occurred in the last 10 years, has a strong impact on rapid population growth and technological developments, as well as changes in product diversity and consumption habits. While the amount of solid waste produced in Ordu province was 150.433 tons in 2001, it increased by 60.7% in 2020 and reached 241.859 tons.

The amount of waste produced per capita in the province has decreased in the last 15 years. While the amount of waste produced per person in 2001 was 1.05 kg/day in Ordu province, it decreased to 0.93 kg/day in 2020. The amount of waste produced per capita in the province has decreased by approximately 11.4% in 19 years. It is seen that there is a decrease in Türkiye-wide averages parallel to the situation in Ordu province. While the amount of waste produced per capita in

Turkey was 1.35 kg/day in 2001, it decreased by 16.3% to 1.13 kg/day in 2020. The comparative graph of the amount of waste produced per capita in Ordu province and across Turkey is given in Figure 2. The amount of waste produced per capita in the province remained below the Turkey average between 2001 and 2020.

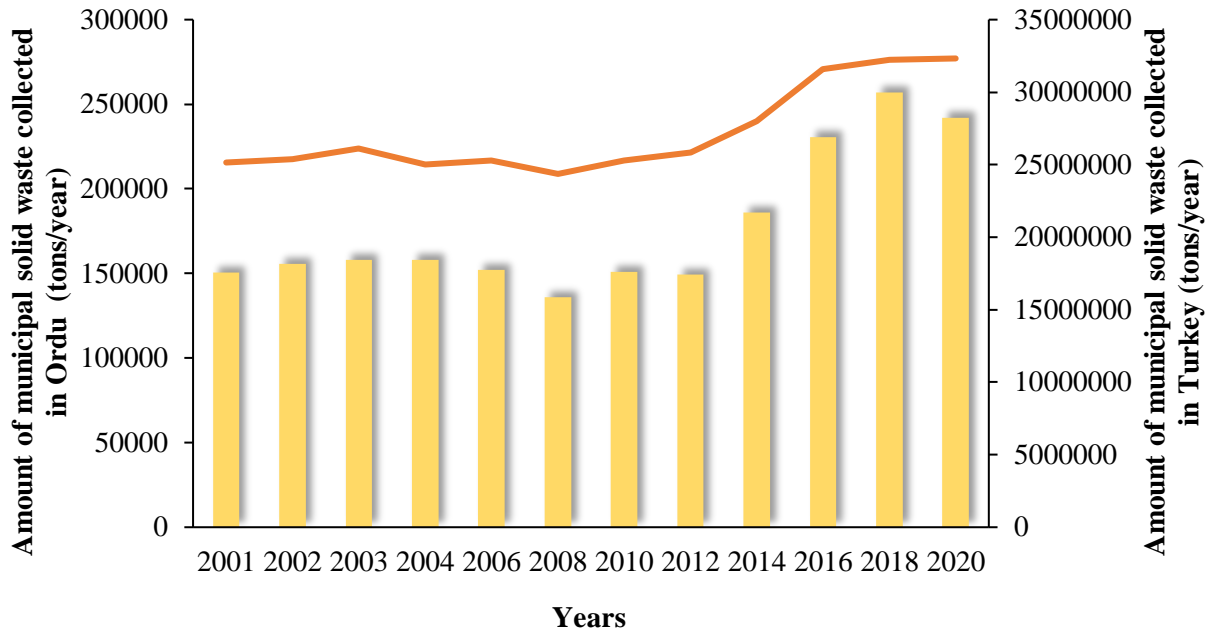


Figure 1. Amounts of municipal solid waste collected in Ordu and Turkey (TURKSTAT, 2023)

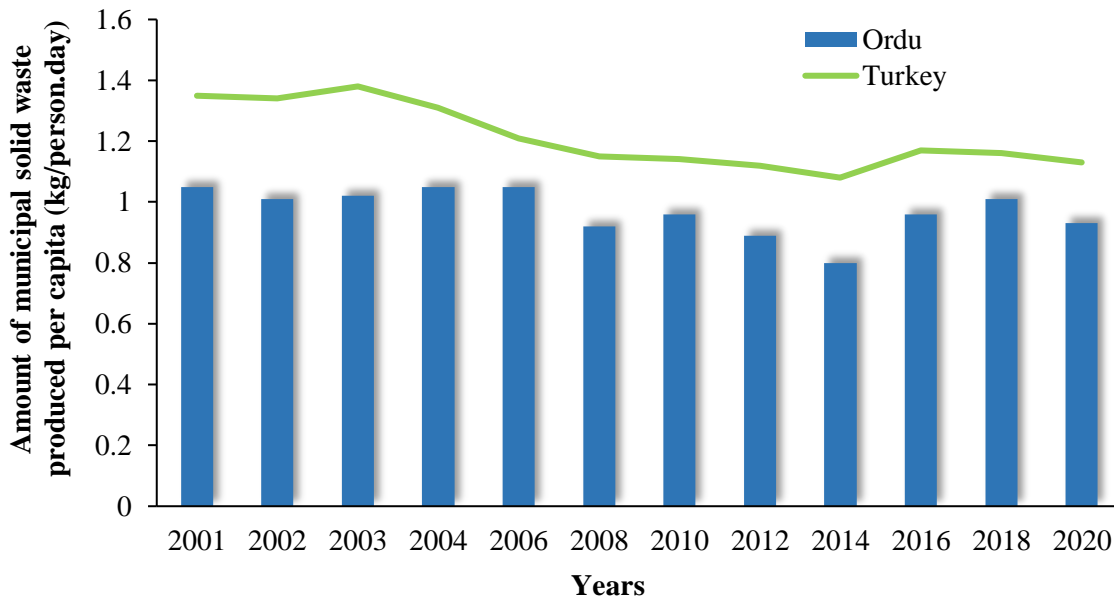


Figure 2. Amounts of municipal solid waste produced per capita in Ordu and Turkey (TURKSTAT, 2023)

3. Characterization of Municipal Solid Waste in Ordu

Municipal solid waste characterization varies depending on the region where the characterization study will be carried out, population and socioeconomic status. During solid waste characterization, in order to obtain a representative solid waste sample, waste collected from different points of the province (according to income level; low, medium, high) with separate waste collection vehicles was brought to the area where characterization would be carried out. Municipal solid waste composition studies carried out in Ordu Province between 2010 and 2016 are shown in Figure 3.

Food waste is the highest waste component in the waste composition throughout the province. Food waste was found to be 61% in total waste in 2010, 59% in 2012, 59% in 2014, and 65% in 2016. Plastic waste was 14% in 2010, 10% in 2012, 10% in 2014 and 7% in 2016. Paper waste was 10% in 2010, 14% in 2012, 13% in 2014, and 4% in 2016. The proportion of the total amount of paper/cardboard, plastic, glass and metal waste in the municipal solid waste composition was 32% in 2010, 30% in 2012, 30% in 2014 and 25% in 2016. The data of the characterization study conducted by Ordu Metropolitan Municipality in Ordu province in different years from 2010 to 2023 are shown in Figure 3.

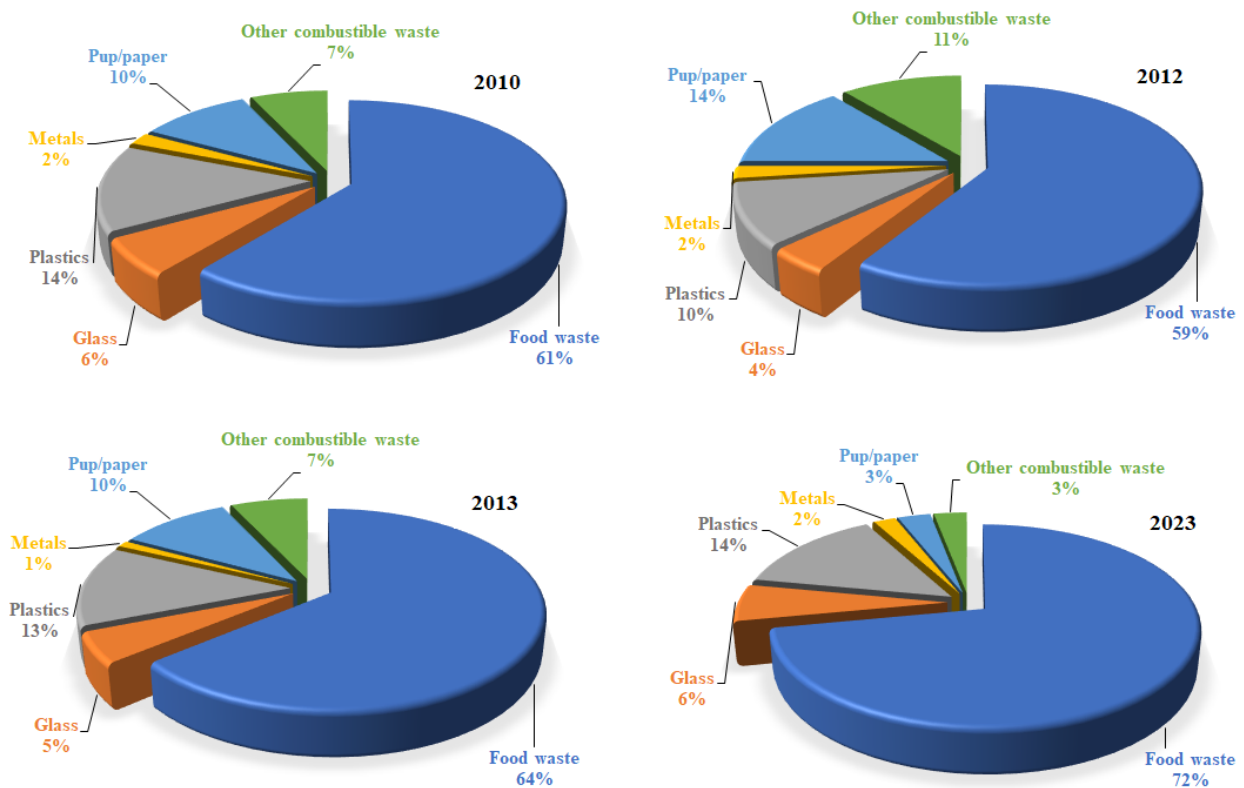


Figure 3. Characterization studies of municipal solid wastes conducted in different years

4. Municipal Solid Waste Management in Ordu

According to TUIK data in Ordu province, it is seen that waste collection service was provided to 60% of the municipal population in 2001, and the waste collection service of the municipality increased every year and reached 94% of the total municipal population in 2020. The distribution of the municipality population providing waste collection services in Ordu province by years is shown in Figure 4, and the ratio of the municipal population providing waste collection services to the total population is shown in Figure 5.

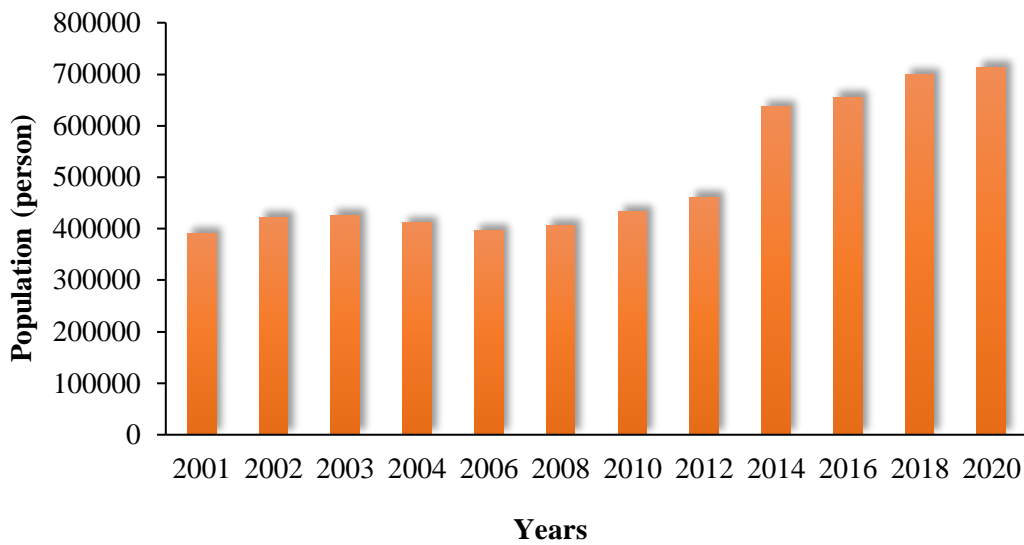


Figure 4. Population of municipalities providing waste services in Ordu (TURKSTAT, 2023)

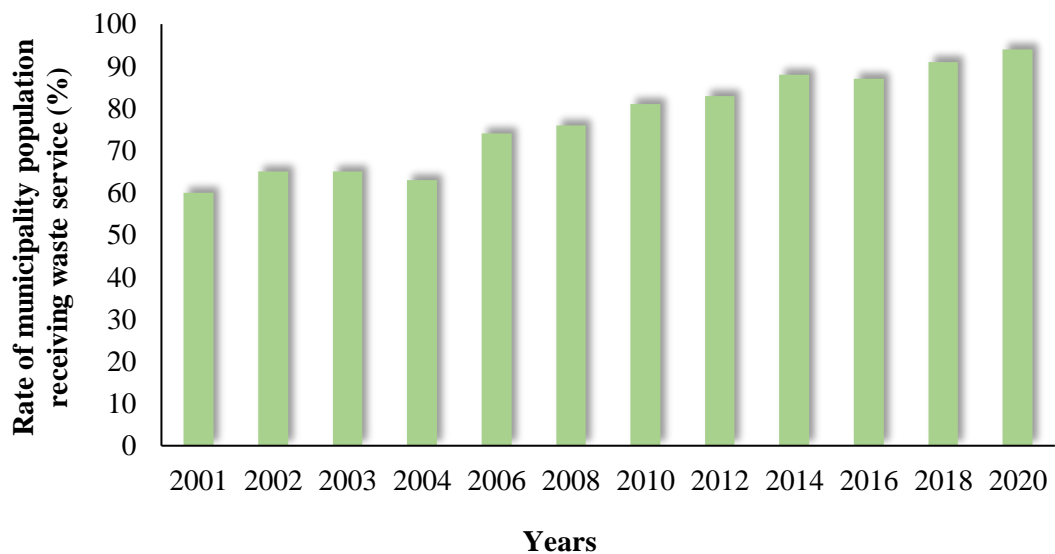


Figure 5. Rate of municipality population receiving waste service in Ordu (TURKSTAT, 2023)

A dual collection system is implemented throughout Ordu province. Thus, packaging waste and biodegradable waste are collected separately from other waste, the amount of waste going to landfill is reduced and recyclable waste with economic value is used. Municipal and domestic industrial wastes collected in the province are subjected to separation, size reduction/shredding, screening and homogenization processes at Ünye Mechanical Separation and Transfer Station Facilities, and then recyclable wastes (packaging, glass, plastic, etc.) are sent to licensed recycling companies, 80 mm wastes with high calorific value above the sieve are sent to Ünye OYAK Cement Factory, biodegradable wastes are sent to the Biodrying Facility, and the remaining unusable wastes are disposed of in Çaybaşı Regular Landfill.

Within the scope of regular landfill works in the province, 23 wild landfills were closed and improvement works were completed. Ordu Metropolitan Municipality's 2nd Stage Regular Storage Facility started operating in 2020 by obtaining a Temporary Activity Certificate within the scope of the Environmental Permit and License Regulation, and received its Environmental License in 2021. The satellite image of the area where Çaybaşı Regular Storage Facility is located is shown in Figure 6.



Figure 6. Sanitary Storage Facility Location in Ordu

There are transfer stations in Fatsa, Ünye, Kabataş and Gürgentepe districts throughout Ordu province. While the number of Non-Hazardous Waste Recovery facilities in Ordu province was 1 in 2015, 1 facility in 2016, 1 facility in 2020 and 2 facilities in 2021 became operational and a total of 5 Non-Hazardous Waste Recovery facilities operate actively. The change of Non-Hazardous Waste

Recovery facilities over the years is given in Figure 7. The increase in the number of facilities from 2 to 5 by 2020 is an indication that effective zero waste management is achieved throughout the province. In addition, by converting waste into raw materials, the consumption of natural resources has been reduced, contributing to the economy and the amount of waste generated as a result of municipal/industrial activities has decreased. Two Packaging Waste Recovery Facilities in Ordu Province became operational in 2016 and continue to operate actively.

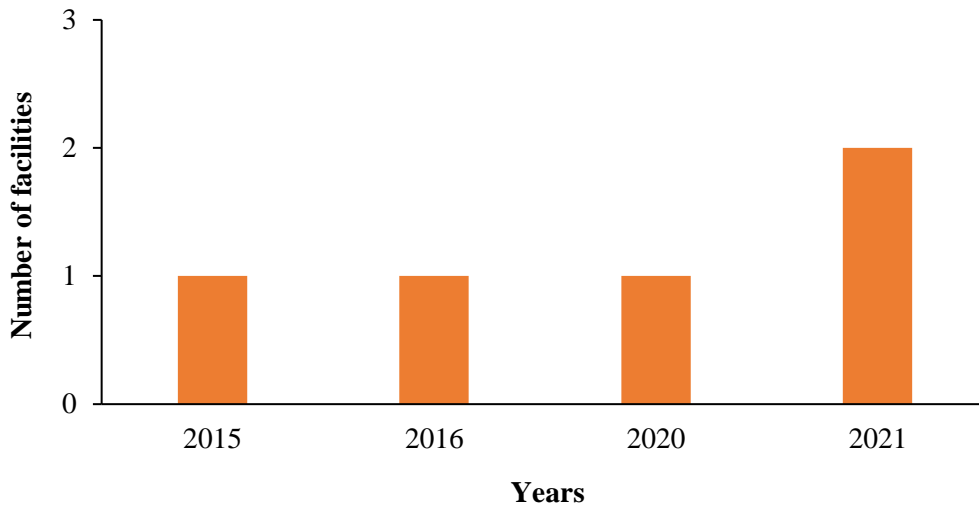


Figure 7. Non-hazardous waste recycling facility commissioned in Ordu (TURKSTAT, 2023)

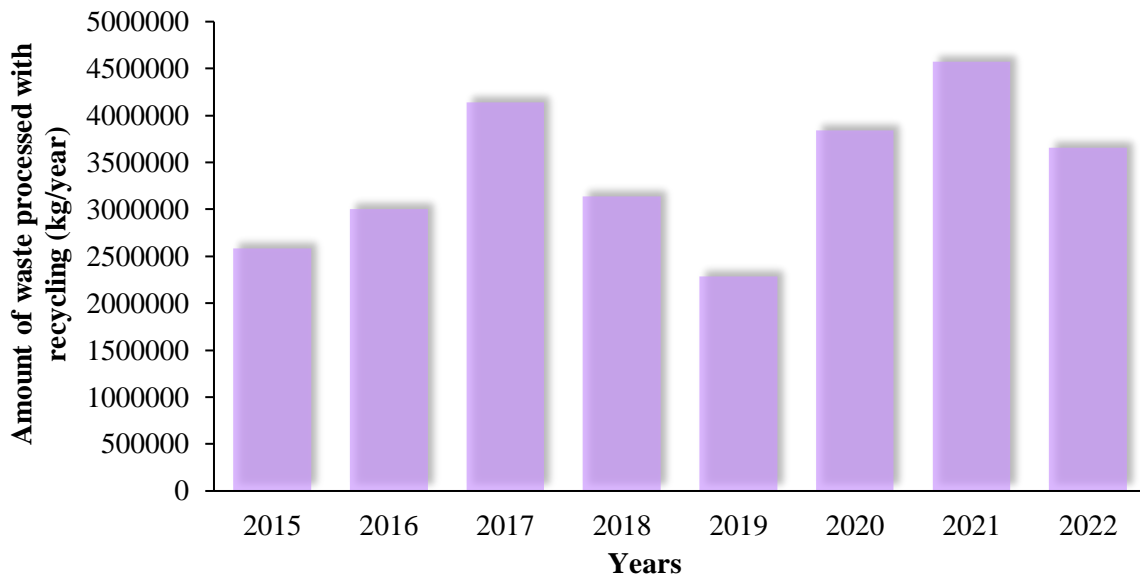


Figure 8. Amount of waste recycled in Ordu (TURKSTAT, 2023)

The amount of waste processed by Non-Hazardous Waste Recovery and Packaging Waste Recovery Facilities in Ordu province over the years was 2,998,850 kg/year in 2016, and increased to 3,653,864 kg/year in 2022. The amount of waste processed in the province between 2016 and 2022

is shown in Figure 8. As can be seen from Figure 8, the amount of recycled waste increased between 2015 and 2017, and then followed a variable course of decrease and increase. It is thought that the increase in recent years is due to people spending more time at home, decreased communication between people, increased consumption activities and more preference for online shopping in Covid-19 cases that emerged worldwide in 2020. Since the number of Covid-19 cases has decreased since 2022 and countries have reduced their measures, the amount of waste that can be recycled has decreased compared to 2020-2021.

5. Zero Waste Management in Ordu

Zero waste is a goal defined as a waste prevention approach that includes preventing waste, using resources more efficiently, reducing the amount of waste generated, establishing an effective collection system, and recycling waste.

Establishing the system is an important point in the Zero Waste Project. The establishment of the system constitutes a road map consisting of 7 stages that companies, institutions and organizations must create in order to switch to zero waste, and the steps in question are given in Figure 9. Each stage complements each other. In the zero waste system, the first priority is to prevent waste before it occurs. It includes all practices that prevent waste generation. The next step is to reuse products as much as possible and minimize the use of resources and raw materials. The next step is to create new raw materials and products through physical and chemical processes through recycling and recovery practices. The aim is to both reduce the volume of waste and gain energy by burning waste that cannot be recycled with energy recovery. In this method, air quality monitoring is important and the final waste is sent to storage. With the storage practice, which is the last choice in the Zero Waste Management Hierarchy, it is a method in which waste is not reused as a resource and product, but is ultimately disposed of, and the batches are used and ventilated for a certain lifetime. As a result, with zero waste systems, the burden on landfills is reduced by creating a hierarchy of steps in which waste is used in a continuous cycle.

In order to draw attention to the zero waste project in Ordu Province and to set an example for other public institutions and organizations, the first studies in the province were started in the building of Ordu Governorship and Ordu Provincial Directorate of Environment, Urbanization and Climate Change. Considering the transition schedule to the zero waste management system in the annex of the Zero Waste Regulation, public institutions throughout the province have placed separate collection equipment in their campuses and buildings to collect recyclable waste (paper, glass, metal, plastic, etc.) separately.

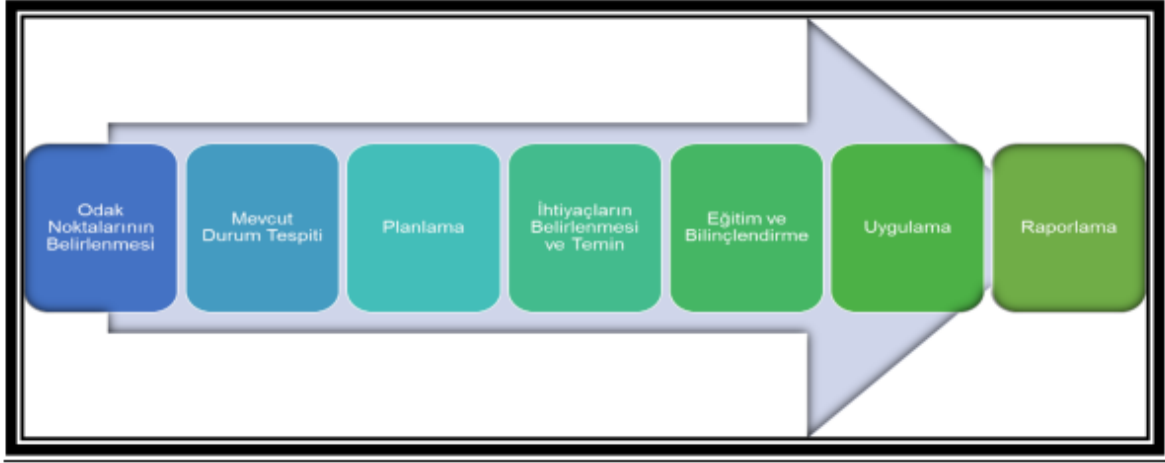


Figure 9. Zero waste road map

Almost all of the public institutions in Ordu Province and other institutions/organizations included in the Zero Waste Regulation transition calendar have registered with the integrated environmental information system of the Ministry of Environment, Urbanization and Climate Change and have started to use the zero waste information system. During the transition to the zero waste project, local administrations started to collect packaging waste separately from household waste. The Zero Waste Management Plan of Ordu Province was approved by the local environmental board decision dated 22.09.2020 and decision number 20.

The number of public institutions/organizations and facilities that received a basic level zero waste certificate in 2022 across the province is 265. In Ordu Province, there are 1598 public institutions/organizations registered in the zero waste information system of the Ministry of Environment, Urbanization and Climate Change, and 19 municipalities. In 2020-2022, zero waste training was given to public institutions and organizations throughout Ordu province and all faculties on the Ordu University campus by the Ordu Provincial Directorate of Environment, Urbanization and Climate Change.

In the main service building and buildings in the district municipalities and campuses throughout the province, equipment to collect the waste related to the zero waste management system is placed separately, thus ensuring that the waste generated is collected separately and the collected waste is sent to processing facilities through licensed companies. Recycling of packaging waste generated in buildings is carried out by companies that have an environmental license to collect and sort packaging waste.

The resulting waste batteries are collected and delivered to the TAP association, and e-waste is delivered to the TÜBİSAD (Information Technology Industrialists Association). In addition, double collection is made in public institutions and buildings throughout the province. Recycling waste sorted at the source is delivered to the district municipality collection system or environmentally

licensed packaging waste collection and separation facilities by public institutions and organizations with zero waste certificates. Between 2020 and 2022, 1400 institutions, organizations and businesses in Ordu Province received a Zero Waste Certificate.

6. Conclusions

Municipal solid waste consists of approximately 69% organic waste and 7% hazardous and non-recyclable waste in Ordu. The recycling potential of municipal solid waste in the province is 24%. Zero waste management includes public institutions and organizations, local governments, industrial facilities, hospitals, educational institutions, tourism facilities, workplaces, in short, all areas that produce waste. During the transition to a zero waste project throughout Ordu Province, local administrations' collection of packaging waste together with municipal waste caused problems in waste management. With the zero waste project, packaging waste collected separately has started to be recycled. Equipment for separate collection has been installed in public institutions and organizations. Although the transition period to the zero waste management system has expired according to the transition calendar in the annex of the Zero Waste Regulation of the Local Administrations, an effective zero waste management has not been achieved because they have not yet established waste collection centers and mobile waste collection centers are not available in all district municipalities. Since temporary waste storage areas have not been established in all buildings and campuses belonging to public institutions and organizations and local administrations, the resulting waste cannot be stored, which causes local administrations to receive waste on a daily basis. This situation also increases the workload. In this context, temporary storage areas should be urgently installed and made functional.

Municipalities do not actively start to collect packaging waste and organic (domestic) waste from households separately, which causes waste to be mixed with each other. The fact that the district municipalities cannot place separate collection equipment on the streets (such as cages for packaging waste) in sufficient numbers and the absence of mobile waste collection and waste collection centers does not make it possible to collect special wastes such as pharmaceutical waste and electrical and electronic waste. For an efficient zero waste management, first of all, it is necessary to raise public awareness of environmental problems, to include courses on zero waste awareness in the curriculum of educational institutions, especially in educational institutions, to carry out public awareness and informing (visual, written, practical) works on zero waste by local governments in the field at certain periods and It is necessary for responsible institutions to audit whether all stakeholders fulfill their duties and responsibilities in national legislation.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

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

References

- Corvellec, H., Stowell, A.F., Johansson, N., (2022). Critiques of the circular economy. *Journal of Industrial Ecology*, 26 (2), 421-432.
- Diaz, L.F., (2017) Waste management in developing countries and the circular economy. *Waste Management & Research*, 35,1-2.
- Iqbal, A., Liu, X., Chen, G.H., (2020). Municipal Solid Waste: Review of Best Practices in Application of Life Cycle Assessment and Sustainable Management Techniques. *Science of the Total Environment*, 729, 138622.
- Mandpe, A., Paliya S., , Gedam, V.V., Patel S., Tyagi L., Kumar, S., (2023). Circular economy approach for sustainable solid waste management: A developing economy perspective, *Waste Management & Research*, 41(3), 499-511.
- Margallo, M., Taddei , M.B.M., Hernández-Pellón, A., Aldaco; R., Irabien, A´., (2015). Environmental sustainability assessment of the management of municipal solid waste incineration residues: a review of the current situation. *Clean Technologies. Environmental Policy* 17 (5), 1333-1353.
- Song, Q., Li, J., Zeng, X., (2015). Minimizing the increasing solid waste through zero waste strategy. *Journal of Cleaner Production*, 104, 199-210.
- Tsai, F.M., Bui, T.D., Tseng, M.L., Lim, M.K., Hu, J., (2020). Municipal solid waste management in a circular economy: a data-driven bibliometric analysis. *Journal of Cleaner Production*, 275, 124132.
- TURKSTAT (2023), Turkish Statistical Institute, Environment Statistics, Waste Statistics.
- Van Ewijk, S., Stegemann, J.A., (2016). Limitations of the waste hierarchy for achieving absolute reductions in material throughput. *Journal of Cleaner Production*, 132, 122-128.
- Yaman, K., and Olhan, E. (2010). Zero Waste Approach in Waste Management and a Global Glance at this Understanding. *Research Journal of Biological Sciences*, 3 (1), 53-57.
- Zaman, A.U., Lehmann, S., (2013). The zero waste index: a performance measurement tool for waste management systems in a 'zero waste city. *Journal of Cleaner Production*, 50, 123-132.
- Zelenika, I., Moreau, T., Zhao, J., (2018). Toward zero waste events: reducing contamination in waste streams with volunteer assistance. *Waste Management*, 76, 39-45.

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

YAZIM KURALLARI

Özet kısmında çalışmanın yenilikleri ve temel bulguları vurgulanmalıdır. Türkçe ve İngilizce özet kısımları Times New Roman yazı tipi ile yazılmalıdır ve 10 punto büyüklüğü seçilmelidir. Özet kısmının yazımında tek satır aralığı seçilmelidir. Makale özetinin en fazla 200 kelime olmasına dikkat edilmelidir. Türkçe ve İngilizce özetlerin 1 (bir) sayfayı geçmemesi önerilmektedir. Anahtar kelime sayısı en az 3 en fazla 6 olmalıdır.

Makalenin sayfa yapısı A4 kağıt boyutuna ve tüm kenar boşlukları 2 cm olmalıdır. Hem Türkçe hem de İngilizce başlıklar makale konusuna uygun, amacı ve sonucu anlatan, kısa ve yalın olmalıdır. Makale başlığı koyu, ilk harfleri büyük ve ortalanarak 14 punto Times New Roman fontu ile yazılmalıdır. Türkçe makalelerde İngilizce başlık, İngilizce özetten önce verilmelidir. Yazar isimleri kısaltılmadan soy isimler büyük harfle başlığın altına yan yana ortalanarak yazılır. Adreslerde kısaltma kullanılmamalıdır. Farklı adreslere sahip yazarlar için rakamlı üst indis kullanılmalıdır. İsimler Times New Roman 12 punto, düz; adresler ise Times New Roman 10 punto, düz olmalıdır. İsimlerden önce Ünvan yazılmamalıdır. Ayrıca sorumlu yazarın e-posta adresi 10 punto Times New Roman fontunda Sorumlu Yazar kısmına yazılmalıdır.

Ana metin 12 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile 1,5 satır aralığında ve her iki yana yaslı şekilde yazılmalıdır. Ana bölüm başlıkları numaralandırılmalı, kelimelerin ilk harfleri büyük olmalı ve **koyu (bold)** karakterde yazılmalıdır. Ana bölüm başlığından sonra 1,5 satır aralıklı bir satır boşluk bırakılarak metne geçilmelidir. Başlıkla üst metin arasında da bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar 1 cm içeriden başlamalıdır. Paragraflar arasında boşluk bırakılmamalıdır.

Bu bölümde çalışmayla ilgili yeterli literatür taraması verilmeli, çalışmanın amaçları ve literatürdeki yeri vurgulanmalıdır. Detaylı literatür incelemesinden ve sonuçların özetinin verilmesinden kaçınılmalıdır.

Materyal ve Metot bölümünde çalışmada kullanılan materyal ve metotlar detaylı ve açık bir şekilde anlatılmalıdır.

Şekiller grafik, diyagram fotoğraf, resim, harita olabilir. Şekil yazısı şeklin alt kısmına yazılmalıdır. Hem şekil hem de şekil yazısı sayfaya ortalanmalıdır. Şekil yazılar okunaklı olmalıdır. Şekil ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı ile alt metin arasında da 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı 11 punto ve tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Şekil yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Tablolar açık çerçeveli tercih edilebilir. Tablo yazısı tablonun üst kısmına yazılmalıdır. Hem tablo hem de tablo yazısı sayfanın soluna hizalanmalıdır. Tablo yazısı ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo ile alt metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo yazıları tercihen

11 punto ile ya da 10 punto ile yazılmalıdır ve tek satır aralığı seçilmelidir. Tablo yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Denklem ekleme ihtiyacı duyulduğunda denklemler sırasıyla 1'den başlanarak numaralandırılmalıdır. Denklem paragraftan başlanarak yazılır. Denklem numarası sağ kenara yerleştirilmelidir. Denklem ile metin arasında üstten ve alttan bir satır boşluk bırakılır. Denklemler resim formatında olmamalıdır.

Bulgular ve Tartışma bölümünde çalışma sonucunda elde edilen bulgular verilmelidir. Elde edilen bulgular ile ilgili literatür çalışmaları yapılarak karşılaştırmalar yapılabilir.

Sonuçlar ve Öneriler bölümünde çalışmadan elde edilen sonuçlar verilmelidir. Okuyucular için öneriler ve görüşler belirtilebilir.

Teşekkür kısmında çalışmada yardımcıları ya da destekleri bulunan kişi veya kişilere ya da kurumlara teşekkür edilebilir.

Yazarların makaleye olan katkıları belirtilmelidir. (Örneğin: Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.), (Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.), (Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.)

Kaynaklar 11 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile tek satır aralığında yazılmalıdır. Kaynaklar yazar soyadına göre (alfabetik sıralama) dizini hazırlanmalıdır ve sayfanın sol kenar boşluğu hizasından başlanarak yazılmalıdır. Metin içindeki literatür açıklamaları soyadı ve tarih verilme suretiyle (Soyadı, 2017), (Soyadı ve Soyadı, 2017) şeklinde düzenlenmelidir. İki'den fazla yazar olması durumunda birinci yazardan sonra "ark." kısaltılması yapılmalıdır (Soyadı ve ark., 2017). Birden fazla kaynak belirtilmek istendiğinde bunlar noktalı virgül ile ayrılmalıdır (Soyadı, 2017; Soyadı ve Soyadı, 2017). Kaynaklar APA formatından esinlenerek hazırlanmıştır.

Periyodik yayınlar:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017). Yayınlanan Makalenin Adı. *Makalenin Yayınlandığı Dergi Adı*, 7(1), 1-12.

Kitaplar:

Soyadı, A. A., (2017). *Kitap adı*. Kitabın basıldığı yer: Yayınevi.

Sempozyum, Kongre, Bildiri:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017, Ay). Yayınlanan Bildirinin Adı. *Bildirinin Yayınlandığı Sempozyum, Kongre, Toplantı ya da Konferans Adı* (s. 1-12). Şehir: Varsa Üniversite veya Kuruluş.

Tez:

Soyadı, A. A., (2017). *Yüksek Lisans veya Doktora Tezinin Adı*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.

Diğer Kaynaklar:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site: <http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>
URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Erişim Tarihi: 22 Mart 2017).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

AUTHOR GUIDELINES

The abstract section should highlight the research in question's novelties and fundamental findings. Both the Turkish and English versions of the abstracts should be single spaced, and should be written in Times New Roman with a 10 pt font size. Abstracts should be no more than 200 words in length. Both versions of the abstract together should not exceed one (1) page in length. Number of keywords should be no less than 3, and no more than 6.

The page structure of the paper should be A4 size (210x297mm) and all margins should be 2 cm. Both Turkish and English titles should be appropriate for the topic of the paper, should describe the purpose of the paper and its conclusion and should be short and simple. The title of the paper should be in bold, with initials large and centered and 14 pt Times New Roman font. The Turkish title in the English papers should be given before the Turkish abstract. Author names are written side by side under the heading, without abbreviation (surnames in capital letters). Abbreviations should not be used in addresses. Numerical overhead indices should be used for authors with different addresses. Names of the authors should be Times New Roman 12 pt. and addresses should be Times New Roman 10 pt and flat. Appellations should not be written before names. In addition, the corresponding author's e-mail address should be written in 10 pt Times New Roman font in Corresponding Author.

The main text should be typed in Times New Roman font with a font size of 12 pt and lines spacing of 1.5. Main headings should be numbered and written in bold, and the initial letter of each word within the heading should be capitalized. A single 1.5-sized line spacing should be left underneath each main heading. A single line spacing should also be left between the heading and the text preceding it. Paragraphs should be indented by 1 cm. Spacing should not be left between paragraphs.

An adequate number of academic/scientific literature relating to the research in question, as well the overall aims of the research should be provided and emphasized within this section. Here, one should avoid detailed examining the literature as well as should avoid summarizing any results.

Materials and methodology used in the conducting of the research need to be described in detail in this section.

Figures can entail graphics, diagrams, photographs, illustrations, and/or maps. Figure descriptions should be written at the bottom of or below the figure(s), and should be legible. A single line space should be left between the figure and the text preceding it. Figure descriptions should be typed in a point-size of 11, as well as should be referenced.

Tables preferably should be open framed. Table descriptions should be written at the top of or above table. Both the table and the table description should be aligned on the left of the page. A single line space should be left between the table and the text preceding it. Table descriptions preferably should be single-spaced and written in either 11 or 10 pt. font, as well as should be referenced.

Equations—where needed—should be numbered from 1 and onwards. Equations are written starting with/following the paragraph. The equation number should be placed on the right edge. A single line spacing should be left between the equation and both the preceding as well as subsequent text. Equations should not be presented in the format of an image.

In Findings and Discussion Section, the results of as well as the findings obtained from the research in question are provided in this section. Here, one can compare and contrast the obtained findings with other relevant academic/scientific literature.

The conclusions of the results obtained from the research in question are given in this section. Here, one can provide readers with suggestions and personal comments.

Acknowledgements section is where one can acknowledge and thank the individuals and/or institutions who helped with and supported the author(s) with her/his/their research.

Contribution of the authors to the article should be indicated. (For example: All authors contributed equally to the study.), (There is no conflict of interest between the authors.), (The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.)

The references should be typed in Times New Roman font with a size of 11 pt font in single line spacing. Bibliographic resources should be arranged in alphabetical order according to the surname(s) of the author(s), and should be written starting from the left corner margin of the page. References to citations within the text should include the author's surname and the year of publication in parenthesis: (Surname, 2017), (Surname and Surname, 2017). In situations whereby a citation reference involves more than two authors, the abbreviation "et al." is to be written after the first author's surname: (Surname et al., 2017). In case of citing more than one resource, surnames and dates are to be separated using semicolons: (Surname, 2017; Surname and Surname, 2017). References should be prepared according to APA (American Psychological Association) Style format.

Periodicals:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017). Title of the Published Paper. *Name of the Journal that the Paper is Featured/Published in*, 7(1), 1-12.

Books:

Surname, A. A., (2017). *Book title*. Location of where the book was published: Publisher.

Symposiums, Congresses, Presentations:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017, Month). Title of the Published Presentation. *Name of the Symposium, Congress, Meeting or Conference that the Presentation was delivered at*. (pp. 1-12). City: University or Institution (If available).

Theses and Dissertations:

Surname, A. A., (2017). *Title of the Graduate or Doctoral Thesis/Dissertations*. Graduate Thesis, Giresun University, Institute of Natural Sciences, Giresun.

Other Resources:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site:
<http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>

URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Date Accessed: 22 Mart 2017).

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güre Kampüsü, GİRESUN
Telefon: 0 454 310 10 87-88 Faks: 0 454 310 10 89 E-posta: kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

TELİF HAKKI DEVİR SÖZLEŞMESİ

Makale Adı :

Makalenin yazarları :

Sorumlu Yazar;

Adı Soyadı :

Adresi :

T.C. Kimlik No :

E-posta :

Telefon :

Sunulan makalenin sorumlu yazarı tüm yazarlar adına aşağıdaki konuları taahhüt eder:

- Bu makale tarafım(ız)dan yapılmış özgün bir çalışmadır ve makalede intihal yapılmamıştır.
- Bu çalışma için yazar(lar) her türlü sorumluluğa ortaktır.
- Bu makale başka bir yerde yayınlanmamıştır ve yayınlanmak üzere sunulmamıştır.
- Yazar(lar) makaleyi görmüş ve onaylamıştır.
- Makalede bulunan materyaller, diğer şahısların telif haklarını ihlal etmemektedir.
- Makale etik kurallara uygundur ve belirtilen materyaller ve yöntemler kullanıldığında herhangi bir zarara ve yaralanmaya neden olmayacaktır.
- Telif hakkı ihlali durumunda tüm sorumluluk yazar(lar)a aittir.

Yazar(lar) makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederler. Makalenin telif hakkı Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devredilmiştir.

Makalenin tüm yazarlarından makale ile ilgili tüm mali hakları Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devretme hususunda yetki aldığımı ve bu nedenle doğabilecek tüm uyuşmazlıklardan sorumlu olacağımı taahhüt ederim.

Makaleye ait tüm materyaller, bilim ve yayın kurulunca bir yıl süreyle saklanacak ve daha sonra imha edilecektir. Bu belge sorumlu yazar tarafından ıslak imza ile imzalanmalıdır.

Sorumlu Yazar Adı Soyadı:

İmza / Tarih:

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun University Institute of Natural Sciences Güre Campus, GİRESUN
Phone: 0 454 310 10 87-88 **Fax:** 0 454 310 10 89 **E-mail:** kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

AGREEMENT FOR THE TRANSFER OF COPYRIGHT

Title of Paper :

Authors' Names :

Corresponding Author;

Full Name :

Address :

Identity Number :

E-mail :

Telephone :

The corresponding author of the submitted manuscript undertakes on behalf of all authors for following issues:

- This manuscript is an original work done by us and is not plagiarized.
- The author(s) are responsible for all kinds of responsibilities for this study.
- This article has not been previously published and is not under consideration by another journal.
- The author(s) has seen and confirmed the article.
- The material contained in the article does not infringe the copyrights of other persons.
- The article is suitable for ethical rules. The use of the specified materials and methods will not cause any damage or injury.
- In the event of copyright infringement, all responsibility belongs to the author(s).

The authors agrees to disclaim the copyright of the article. The copyright of the manuscript has been transferred to The Black Sea Journal of Sciences.

I undertake to authorize from all authors of the article to transfer all financial rights related to the study to The Black Sea Journal of Sciences, and to be liable for all incidences arising from this.

All materials belonging to the study will be kept for one year at the time of the science and publishing committee and will be destroyed later. This document must be signed by the corresponding author with a wet signature.

Corresponding Author Full Name:

Signature / Date:

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Etik İlkeler ve Yayın Politikası

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Mart, Haziran, Eylül ve Aralık aylarında olmak üzere yılda dört kez yayımlanan hakemli akademik bir dergidir.

Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır.

Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yazarlar ve hakemler, kimliklerinin gizli kalması için gayret göstermelidir. Bu amaçla sisteme dosya gönderen yazar, editör, hakem gibi kişilerin metin ve dosyaları sisteme yüklerken dikkat etmeleri gerekir.

Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir.

Yayımlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayımlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir.

Kabul edilen eserin yayınlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir.

Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiçbir ücret talep edilmez.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, hakemli ve açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir. Bu bağlamda, Budapeşte Açık Erişim Hareketine (BOAI) taraftır. BOAI'ye göre Açık Erişim, "hakem değerlendirmesinden geçmiş bilimsel literatürün, internet aracılığıyla; finansal, yasal ve teknik engeller olmaksızın, serbestçe erişilebilir, okunabilir, indirilebilir, kopyalanabilir, dağıtılabilir, basılabilir, taranabilir, tam metinlere bağlantı verilebilir, dizinlenebilir, yazılıma veri olarak aktarılabilir ve her türlü yasal amaç için kullanılabilir olması"dır.

Dergimize gönderilen akademik çalışmalardaki intihalleri tespit etmek amacıyla İntihal Tespit Programları kullanılır. Dergimize makale gönderen yazarlar etik ihlal yapmadıklarını beyan etmiş sayılırlar. İntihal yaptığı tespit edilen yazarların eserlerine dergimizde yer verilmez. Bu konuyla ilgili rapor yazara gönderilir.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi yazarlardan makale değerlendirme ve yayın süreci için herhangi bir ücret talep etmemektedir.

Bu dergi, iştirak eden kütüphanelerin dağıtılan arşivleme sistemi yaratması amaçlı, kütüphanelerin koruma ve restorasyon amaçlı kalıcı arşivler yaratmasına izin vermek için LOCKSS sistemi kullanmaktadır.

Bu dergide makalelerini yayımlayan yazarlar aşağıdaki şartları kabul etmiş bulunmaktadır:

Yazar makale telif hakkını elinde tutar ve ilk yayımlama hakkını dergiye verir. Makale, yazarının belirtilmesi ve ilk yayımının bu dergide yapılması koşuluyla diğerleri tarafından paylaşılmasına olanak veren Creative Commons Attribution lisansı altında lisanslanır.

Yazar, makalenin dergide yayımlanmış versiyonunun tam yetki vermeden dağıtımını (örneğin, kurumsal bir veri bankasına gönderilmesi ya da bir kitapta yayımlanması) için ayrı sözleşme düzenlemeleri yapabilir.

Yazarların makalelerini dergiye göndermeden önce ya da gönderi süreci devam ederken internet üzerinden (örneğin, kurumsal veri tabanında ya da kendi web sitelerinde) paylaşımları teşvik edilir; bu, hem verimli fikir alışverişlerine hem de makalenin daha erken ve daha çok atıf almasına yol açabilir (bakınız Açık Erişimin Etkisi).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Ethical Principles and Publication Policy

The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published four times a year in March, June, September and December.

Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research.

Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidential from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. With this objective in mind, parties submitting the file in question to the system such as the author, editor, and/or reviewer must handle the uploading of those files to the system with utmost care and attention.

The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor.

Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content.

Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

The Black Sea Journal of Sciences is an open access journal which means that all content is freely available without charge to the user or his/her institution. Users are allowed to read, download, copy, distribute, print, search, or link to the full texts of the articles in this journal without asking prior permission from the publisher or the author. This is in accordance with the BOAI definition of open access.

Academic research submitted to our journal is run through plagiarism detection software in order to check for any possible plagiarized content. Authors are expected as they declare that their work do not include any plagiarism. A report regarding this issue is sent to the authors.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

This journal makes use of the LOCKSS system, which allows participating libraries to create a distributed digital archiving system, as well as allowing libraries to develop permanent archives for the purposes of protection and restoration.

An author's paper is entitled to copyright protection, and is to give her/his copyright to the journal upon its first initial publishing. One's paper is licensed under the Creative Commons Attribution License, which enables it to be shared by others via permission from the author as well according to the terms and conditions laid out by this journal upon (the paper's) first initial publishing.

The author is entitled to have a separate contract drawn up in which allows for her/his paper as it is published in our journal to be distributed without providing full authorisation (e.g., a paper's being sent to the databank of an institution, or for its being published in a book, etc.)

Authors are encouraged to share their share their papers via the internet either before they submit their work to our journal or as they wait through the submission process (e.g., to an institutional database or via their own personal websites, etc.). In doing so, this allows both for a fruitful exchange of ideas and feedback, as well as allows for the paper to be earlier as well as more widely referenced (see: The Effects of Open Access).