

ISSN: 1308-9064

Cilt: 33 / Sayı: 1 / Yıl: 2021

# FIRAT ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ





**F ı r a t Ü n i v e r s i t e s i**  
**Fen Bilimleri Dergisi (FBD)**  
**Cilt:33, Sayı:1, Yıl:2021**  
**ISSN: 1308 - 9064**

**İ l e t i Ő i m**

Fırat Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
23119, ELAZIĞ

**Tel:** 0 424 212 27 07  
**Faks:** 0 424 236 99 55  
**e-posta:** [fenbilim@firat.edu.tr](mailto:fenbilim@firat.edu.tr)

**Baskı:** Fırat Üniversitesi Matbaası

**Bu dergi yılda 2 kez ve hakemli olarak yayımlanır.**

***Derginin Eski Adı: Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi***  
***Derginin Eski ISSN Numarası: 1300-2708***

<http://dergipark.gov.tr/fufbd>



**Fırat Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Dergisi (FBD)**

**Sahibi**

**Prof Dr. Fahrettin GÖKTAŞ**  
Fırat Üniversitesi Rektörü

**Genel Yayın Yönetmeni**

**Doç. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ**  
F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Baş Editör**

**Doç. Dr. Fatih ÖZKAYNAK**  
Fırat Üniversitesi Enstitüsü Müdür Yrd.

**Editör**

**Doç. Dr. Emrah YILMAZ**  
Fırat Üniversitesi Enstitüsü Müdür Yrd.

**DANIŞMA KURULU**

<b>Leyla AÇIK</b>	Gazi Ü., Biyoteknoloji	<b>Turgay SEÇKİN</b>	İnönü Ü., Kimya
<b>Haluk KORALAY</b>	Gazi Ü., Fizik	<b>İbrahim KARATAŞ</b>	Selçuk Ü., Kimya
<b>Mahmut ELP</b>	Kastamonu Ü., Su Ürünleri	<b>Zihni DEMİRBAĞ</b>	K.T.Ü., Biyoloji
<b>Yusuf AYVAZ</b>	S.Demirel Ü., Biyoloji.	<b>Seyfettin ÇAKMAK</b>	S.Demirel Ü., Fizik
<b>Mikail ET</b>	Fırat Ü., Matematik	<b>Orhan ERMAN</b>	Fırat Ü., Biyoloji
<b>Hikmet GEÇKİL</b>	İnönü Ü., Biyoloji	<b>Ömer AKIN</b>	T.O.B.B. Matematik
<b>Kenan GÜLLÜ</b>	Muğla S.K.Ü. Su Ürünleri	<b>Sinan AKPINAR</b>	Fırat Ü., Fizik
<b>Mehmet KAYA</b>	Fırat Ü., Kimya	<b>Ahmet ŞAHİN</b>	Erciyes Ü., Biyoloji
<b>İlhami KIZIROĞLU</b>	Hacettepe Ü., Biyoloji	<b>Kadir DEMİRELLİ</b>	Fırat Ü., Kimya
<b>S.Güneş KÜRKÇÜOĞLU</b>	Osmangazi Ü., Fizik	<b>Kenan GÜLLÜ</b>	Muğla Ü., Su Ürünleri
<b>Dursun ŞEN</b>	Fırat Ü., Su Ürünleri	<b>Vedat ASİL</b>	Fırat Ü., Matematik
<b>Serdar SALMAN</b>	Marmara Ü. Metal. Müh.	<b>Ertan GOKALP</b>	K.T.Ü. Harita. Müh.
<b>İzzet KARA</b>	Pamukkale Ü., Fizik	<b>Ekrem ARTUNÇ</b>	S.Demirel Ü., Fizik



**Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (FBD)**  
**33-1, 2021**

**İÇİNDEKİLER / CONTENTS**

1. **Gelişmiş Bitkilerde Nikel Elementinin Fizyolojik Fonksiyonları ve Nikel Toksisitesi**  
*Physiological Functions of Nickel and Nickel Toxicity in Higher Plants*  
Ali DOĞRU, Hüseyin ALTUNDAĞ, Mustafa Şahin DÜNDAR..... 1-19
2. **Bayburt Kenti Kentsel Açık Yeşil Alan Yeterliği Üzerine Bir Araştırma**  
*A Research on Urban Open Green Area Competence of Bayburt City*  
Nurhan KOÇAN ..... 21-29
3. **Bazı Ağrı Kesici İlaçların Foton Etkileşim Parametrelerinin Hesaplanması**  
*Calculation of Photon Interaction Parameters of Some Pain Relief Drugs*  
Saniye TEKEREK ..... 31-36
4. **Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi Isıtma Sisteminin Enerji ve Ekserji Analizi**  
*Energy and Exergy Analysis of Adıyaman University Research and Application Hospital Heating System*  
Emine OĞUR, Aydın ÇITLAK..... 37-49
5. **Global Optimizasyon İçin Sürü Tabanlı Bir Yaklaşım: Salp Sürü Algoritması**  
*A Swarm-Based Approach to Global Optimization: Salp Swarm Algorithm*  
Harun BİNGÖL, Muhammed YILDIRIM..... 51-59
6. **İleri Öğütme İşlemi Uygulanan Tufal ve Karbonize Badem Kabukları Karışımının Yapısında Meydana Gelen Fiziksel Değişimler**  
*Physical Changes Occurring in the Structure of the Mixture of Scale and Carbonized Almond Hulls Refined by Advanced Grinding Process*  
Canan Aksu Canbay, Selçuk Karataş, Mustafa Boyrazlı, Nadir Şengül, Ramazan Aydoğmuş ..... 61-70
7. **FeMnSi ve FeMnSiCr Şekil Hafızalı Alaşımı Üzerinde Doğal Yaşlanmanın Etkisi**  
*Effect of Natural Aging on FeMnSi and FeMnSiCr Shape Memory Alloy*  
Ş. Nevin Balo ..... 71-79
8. **Fen ve Mühendislik Çalışmalarındaki Rastgelelik Gereksinimleri için Orta Kare ve SHA3 Algoritmasını Temel Alan Bir Üreteç Tasarımı**  
*A Generator Design Based on the Middle Square and SHA3 Algorithm for the Requirements of Randomness in Science and Engineering Studies*  
Seda Nur YAŞAR, Fatma Ceren DİKİCİ, Erkan TANYILDIZI, Ebru KARAKÖSE..... 81-91
9. **Öncü Deprem Habercisi Analizi için Otonom VLF Sinyali Hata Ayıklama Algoritması**  
*Autonomous VLF Signal Debug Algorithm for Leading Earthquake Precursors Analysis*  
Mustafa ULAŞ, Hasan Hüseyin BALIK, Fikret ATA ..... 93-102
10. **Fırat- Dicle Havzası Nehir Kollarında Su Kalitesi Karakterizasyonu için Antibiyotik Grubu Tetrasiklin ve Bazı Minerallerin Takibi ve Değerlendirilmesi**  
*Production and Characterization of PVA/GO and PVA/rGO Polymeric Nanocomposite Materials*  
Aytekin ÇELİK, Ekrem AYDIN ..... 103-113





## Gelişmiş Bitkilerde Nikel Elementinin Fizyolojik Fonksiyonları ve Nikel Toksisitesi

Ali DOĞRU<sup>1\*</sup>, Hüseyin ALTUNDAĞ<sup>2</sup>, Mustafa Şahin DÜNDAR<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Biyoloji Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye

<sup>2,3</sup> Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye

<sup>\*1</sup> adogru@sakarya.edu.tr, <sup>2</sup> haltundag@yahoo.com, <sup>3</sup> dundarms@yahoo.com

(Geliş/Received: 03/09/2020;

Kabul/Accepted: 21/10/2020)

**Öz:** Nikel bitkiler için bir mikroelementtir ve bitkilerde düşük konsantrasyonlarda birçok önemli role sahiptir. Nikel birçok metaloenzimin aktif bölgesinin bir bileşenidir. Sonuç olarak nikel eksikliği; büyümenin indirgenmesi, senesens ve yaprak klorosisinin induksiyonu, azot metabolizmasında değişiklikler ve demir alınımı ile süperoksit radikalının detoksifikasyonunda indirgenme gibi etkilere sebep olur. Nikel bitkiler için fizyolojik olarak önemli olmasına rağmen, yüksek konsantrasyonlarda birçok bitki için toksiktir. Nikel toksisitesinin semptomları arasında tohum çimlenmesi, fotosentez ve transpirasyonun inhibisyonu, mineral madde alınımı ve mitotik aktivitede bozukluklar ve farklı bitki organlarında hücresel değişimler sayılabilir. Bu derlemede, nikelin doğada bulunuşu ve kontaminasyonu ile fizyolojik rolü ve nikel toksisitesinin bitkilerdeki etkileri tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Gelişmiş bitkiler, nikel, oksidatif stres, toksisite.

### Physiological Functions of Nickel and Nickel Toxicity in Higher Plants

**Abstract:** Nickel is a micronutrient for plants and fulfills a variety of essential roles in plants at low concentrations. Nickel is a constituent in the active site of several metallo-enzymes. Therefore, Ni deficiency produces some effects on growth and metabolism of plants including reduced growth, induction of senescence and leaf chlorosis, alterations in N metabolism, reduced Fe uptake, reduced scavenging of superoxide free radical. Although Ni is physiologically important in plants, it is toxic to most plant species when present at excessive amount in soil. Toxicity symptoms of nickel are inhibition of seed germination, photosynthesis and transpiration, disruption of mineral uptake and mitotic activity and ultrastructural changes in different plant organs. In this review, occurrence of nickel in nature and its contamination, physiological role and effects of nickel toxicity in plants are discussed.

**Key words:** Higher plants, nickel, oxidative stress, toxicity.

### 1. Giriş

Nikel volkanik kayaların yapısında ya serbest metal ya da demir (Fe) ile kompleks oluşturmuş şekilde yaygın olarak bulunur. Yerkabuğunda en fazla miktarda bulunan 22. elementtir [1]. Nikel elementi İsveçli kimyacı Ronstadt tarafından 1751 yılında keşfedilmiştir. Nikelin atom numarası 28, atom ağırlığı 58.71' dir ve birçok oksidasyon durumunda bulunabilir. Ni<sup>+2</sup> formu toprakta geniş bir pH aralığı ve farklı redoks koşulları altında stabildir. Nikelin topraklardaki ve yüzey sularındaki doğal konsantrasyonu genellikle sırasıyla 100 ve 0.005 ppm' dir [2]. Ayrıca döküm işleri, fosil yakıtların kullanılması, motorlu araç emisyonları, ev atıklarının doğaya bırakılması, kentsel ve endüstriyel atıkların kontaminasyonu, madencilik faaliyetleri, tarımsal alanların gübrelenmesi gibi faktörler de toprakların yapısındaki Ni miktarının artmasına neden olabilir [3,4]. Ancak doğadaki Ni kontaminasyonunun temel nedenleri arasında metalürji ve elektrokaplama endüstrisinde kullanılan ham maddeler, kimya ve besin endüstrisinde kullanılan katalizörler ve piller daha ön planda yer alır [5]. Bu sebeplerden dolayı doğadaki Ni kirliliğinin boyutları artış göstermiştir. Örneğin kirlenmiş bölgelerdeki toprakların Ni içeriği 26,000 ppm, yüzey sularında ise 0.2 ppm seviyelerine ulaşmıştır [3,2,6,7]. Bu değerler kirlenmemiş alanlardaki değerlerden yaklaşık olarak 20-30 kat fazladır. Nikel toksisitesi tüm dünyada tarımsal faaliyetleri tehdit eden önemli bir faktör haline gelmiştir. Cd, Pb, Hg, Cu ve Cr gibi diğer elementlerle karşılaştırıldığında Ni, bitkilerdeki toksisite mekanizmasının anlaşılmasını zorlaştıran bazı özelliklerinden dolayı daha az çalışılmış bir elementtir. Nikelin duyarlı bitkilerdeki toksisite eşik değeri kuru ağırlık olarak 10 mg kg<sup>-1</sup> [8], orta derecede toleranslı bitkilerde 50 mg kg<sup>-1</sup> [9,10], *Alyssum* ve *Thlaspi* gibi hiperakümülatör bitkilerde ise 1,000 mg kg<sup>-1</sup> dir [11,12].

\* Sorumlu yazar: [adogru@sakarya.edu.tr](mailto:adogru@sakarya.edu.tr). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> ORCID 0000-0003-0060-4691, <sup>2</sup> ORCID 0000-0003-3675-4133, <sup>3</sup> ORCID 0000-0002-5117-7864

Nikel toksisitesinin bitkilerdeki fizyolojik olaylar üzerindeki etkileri bitki türüne, bitkinin o anda içinde bulunduğu büyüme evresine, bitkinin yetiştirildiği ortamın koşullarına, nikel konsantrasyonuna ve bitkinin nikel maruz kalma süresine bağlı olarak değişiklik gösterir [13-17]. Yüksek konsantrasyonlardaki nikelin bitkiler üzerindeki etkileri arasında mitotik aktivitenin inhibisyonu [18], büyümenin yavaşlaması [19], bitki-ortam arasındaki su ilişkilerinin ve fotosentezin olumsuz etkilenmesi [20], enzim aktivitelerinin ve azot metabolizmasının inhibisyonu [21], mineral madde beslenmesinin bozulması [20], oksidatif stresin indüksiyonu sayılabilir [20]. Tüm bu etkiler sonuçta tarımsal bitkilerde fizyolojik olaylarda değişime ve verimin azalmasına neden olur [22].

## 2. Doğada Nikel

Nikelin doğada en fazla miktarda bulunduğu formu nikel iyonudur ( $Ni^{+2}$ ). Nikel ayrıca toprakların yapısında hidrate olmuş formda da bulunmaktadır ( $Ni(H_2O)_6^{+2}$ ). Dünya topraklarının yapısındaki nikelin yaklaşık % 20' si Ontario' daki pentlandit bakımından zengin olan topraklardan kaynaklanır. Pentlandit Ni, sülfür, Cu ve Fe bakımından zengin olan bir maden cevheridir. Nikel topraktaki kaynaklarından endüstriyel, kimyasal ve biyolojik vasıtalarla ekstrakte edilir. Sulama yapıldıkça volkanik ve metamorfik kayaların yapısındaki nikel de toprağın yapısına geçer ve genellikle ya kil minerallerine bağlı olarak, ya sulu iyonlar halinde ya da mangan oksitlerle kompleks oluşturmuş halde bulunur. Topraklardaki serbest nikel konsantrasyonu ise öncelikle Mn ve Fe metallere sulu oksitleriyle gerçekleşen çökeltme reaksiyonları ile kontrol edilir.

Nikel aynı zamanda çeşitli su kaynaklarında ve atmosferde de eser miktarlarda bulunur. Kentsel ve endüstriyel atıklar da atığın kaynağına bağlı olarak, toprak ve su kaynaklarındaki nikel konsantrasyonunu artıran faktörlerdir. Bu tip atıklar özellikle yeryüzündeki bazı ırmakların sedimentlerindeki nikel konsantrasyonu toksik seviyelere ulaşmıştır. Örneğin Hindistan' daki Ganj nehrinin yukarı kısımlarında sudaki nikel konsantrasyonunun 35-211 ppm, sedimentteki nikel konsantrasyonunun ise 70,900-511,000 ppm olduğu belirlenmiştir [23]. Nikel atmosfere kirliliğe yol açan çeşitli partiküllerle verilir. Bu partiküllerin kaynağı da bacalardan çıkan dumanlar ve hem maden yatakları hem de çimento cürufurlarının taşınmasını sağlayan hava akımlarıdır [24]. Sonuçta nikel toprak, su ve bitki yüzeylerine ulaşır.

(1)

### 2.1. Doğadaki Nikel Kontaminasyonunun Sebepleri

Nikel doğaya birçok doğal veya antropojenik kaynaktan kontamine olabilir. Doğaya nikelin verilmesine yol açan endüstriyel kaynaklar arasında kömür, petrol ve diğer fosil yakıtlarının kullanımı oldukça önemlidir. Nikel emisyonuna neden olan diğer endüstriyel kaynaklar ise madencilik aktiviteleri, arıtma prosesleri, çelik imalatı, kaplama işlemleri ve kentsel atıkların yakılmasıdır [25]. Bitkilerin kentsel kanalizasyon atıklarına maruz kalması da doğada metal birikimine neden olur [26].

Nikelin modern toplumlarda birçok kullanım alanı vardır. Nikel alaşım yoluyla üretilen birçok malzemenin imalatında kullanılır. Günümüzde nikel alaşım 3,000' den fazla ürün endüstri, tarım ve günlük yaşantıda kullanılmaktadır [27]. Endüstriyel alanda birçok nikel bileşiği kullanılmaktadır. Örneğin nikel asetat, tekstil endüstrisinde boya sabitleştirici olarak, bitkisel yağ üretiminde hidrojenasyon katalizatörü ve nikel kaplamacılığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikel hidroksid ise nikel-kadmium içeren yeniden doldurulabilir pil üretimi için gereklidir. Nikel karbonat vakum tüpleri ve transistör kutularında, atık sularındaki organik kontaminantların uzaklaştırılmasında katalizatör olarak, renkli cam imalatında ve nikel kaplamacılığında kullanılır. Kaplama sanayisinde ise nikel okside gereksinim duyulur. Ancak tüm bu faaliyetler sırasında belirli miktarda nikel doğaya kontamine olabilmektedir [28,29].

Nikel emisyonuna yol açan diğer faktörler arasında güç santralleri ve çöplerin yakıldığı tesisler de sayılabilir. Bu gibi faaliyetler sonucu özellikle nikelin atmosfere karışması söz konusudur [30]. Ancak nikelin atmosferden uzaklaştırılması kolay değildir ve uzun zaman alır [31]. Atmosferde birikim gösteren nikel içeren bileşikler ya çökelti olarak ya da yağışlarla toprağın yapısına katılırlar [32]. Ancak sonuçta nikel içeren bileşikler yer altı sularına karışırlar [32]. Doğaya verilen nikel ve nikel içeren bileşikler sedimentlerin veya toprak partiküllerinin yüzeyinde adsorbe edilir ve hareketsiz hale geçer [33,34]. Ancak asidik topraklarda nikelin çözünürlüğü artar ve mobil hale geçer [35] ve nikel yer altı sularına karışır [36]. Bu şekilde farklı kaynaklardan doğaya kontamine olan nikel yaşamları boyunca birçok defa canlı organizmaları etkiler.

### 3. Nikelin Bitkiler için Önemi

Bir metalin bitkiler için esansiyel element olarak tanımlanması için, bitkinin bu metalin eksikliğinde yaşam döngüsünün tamamlayamaması ve bu metalin eksikliği yüzünden ortaya çıkan metabolik problemlerin başka bir metalle düzeltilmemesi gerekir [37,38]. Bu kriterlere göre nikelin bitkiler için esansiyel bir element olduğu açık bir şekilde kanıtlanmıştır [37,39,40,41]. Nikel ilk olarak 1987 yılında bitkilerde yaşam döngüsünün tamamlanması için gerekli olduğu anlaşıldığından esansiyel bir element olarak tanımlanmıştır. Nikel eksikliğinin arpa bitkisinde embriyo büyümesini ve canlı tohum oluşumunu engellediği belirlenmiştir [39,40]. Ayrıca nikel eksikliğinin embriyonik kök gelişimini kısmen veya tamamen engellediği, endosperm gelişiminde bazı anormalliklere neden olduğu ve dehidrogenaz aktivitesini azalttığı gözlenmiştir. Arpa bitkisinin dokularında ürün miktarını %15 oranında azaltan kritik Ni konsantrasyonunun kuru ağırlık olarak  $90 \pm 10$  ng olduğu belirlenmiştir [40]. Bunun yanı sıra nikel, birçok enzimin önemli bir bileşenidir. Nikel S, O ve tetrapirrol yapıya sahip ligandlarla koordinasyon sağlar [41]. Ancak üreaz, yapısında nikel bulundurduğu belirlenen tek enzimdir [42].

Soya bitkisinde üreaz enziminin aktivitesinin, bu enzimin nikel elementine bağlanması ile ilgili olduğu ve bu bağlanmanın iki gen (*Eu2* ve *Eu3*) tarafından regüle edildiği belirlenmiştir. Bu genlerde meydana gelen mutasyonlar ise üreaz aktivitesinin inhibisyonuna yol açmaktadır. Bu genlerden *Eu3*, 32 kDa'lık bir proteini kodlar ve bu protein de *Eu2*'nin kodladığı proteinle etkileşime girerek embriyonik üreaz enziminin aktive olmasını sağlar. Bu iki proteinin etkileşimi sonucunda nikelin üreaz enzimine bağlanması ve bu enzimin aktivite kazanması sağlanır. Ancak *Eu3* geninin ürününün inaktif hale geçmesi, nikelin enzime bağlanmasını engeller. Bu sonuçlar üreazın aktive olabilmesi için yeterli miktarda nikelin bulunması gerektiğini göstermektedir [43,44]. Farklı bitki türleriyle yapılan bazı çalışmalar nikel elementi ile üreaz enziminin bitkiler için oldukça önemli olduğunu göstermiştir. Örneğin nikel eksikliği ve düşük üreaz aktivitesi, azot metabolizmasının bozulmasına ve bitki gövdelerindeki üre birikiminin toksik seviyelere ulaşmasına neden olmuştur. Bu tip metabolik problemler de yaşlı yaprakların uç kısımlarında fenotipik olarak nekrotik bölgelerin oluşumuna yol açmıştır [45,37,46,47,48,49,50]. Topraktaki üre miktarının azalması da yaprak uçlarında benzer nekrotik bölgelerin oluşmasına neden olmuştur. Bitkilere üreaz inhibitörlerinin verilmesi sonucu nekroz oluşumunun azalması, nekroz olayına amonyağın değil ürenin yol açtığını göstermektedir [51]. Bu tip yaprak hasarları özellikle azot fikse eden bakterilerle simbiyotik yaşam birliği oluşturabilen bitki türlerinde gözlenmiştir. Bu bitki türlerinde köklerdeki nodül oluşumu 2-3 gün gecikmeli olarak meydana gelmiştir [37]. Büyüme ortamına düşük miktarda nikel verildiğinde bu semptomların azaldığı ortaya çıkarılmıştır. Ortama verilen Al, Cd, Sn, V, Cr ve Pb iyonlarının bu semptomların iyileşmesinde herhangi bir etkisi olmamıştır [52]. Bazı baklagillerde az miktarda nikel köklerdeki nodüllerin oluşumu ve hidrogenaz enziminin aktivasyonu için gereklidir. Azot fiksasyonunun etkinlik derecesi büyük ölçüde hidrogenaz aktivitesine bağlıdır. Çünkü hidrojenin oksidasyonu azotun amonyağa indirgenmesi için gerekli olan ATP enerjisinin oluşmasını sağlar. Nikel eksikliğinin nodüllerdeki hidrogenaz aktivitesini azalttığı bilinmektedir. Örneğin soya bitkileri 1 mM NiCl<sub>2</sub> içeren besin çözeltisi ile sulandığında, büyümenin 52. gününde nodüllerdeki hidrogenaz aktivitesinin kontrole göre %45 oranında artmasına neden olmuştur. Ancak denemenin 100. gününde nikel toksisitesinden dolayı bu etki ortadan kalkmıştır [49]. Nikel eksikliğine maruz bırakılan bitkilerin yapraklarında; üreid katabolizmasında, amino asit metabolizmasında ve ornitin döngüsünde meydana gelen anomaliler sonucunda azot metabolizmasının bozulduğu belirlenmiştir [53]. Nikel eksikliği altındaki bitkilerde üreid katabolizmasındaki anomaliler sonucunda; ksantin, allantoinik asit ve üreidglikolat birikimi görülür. Ancak üreid ve üre miktarı ile üreaz aktivitesi azalmaktadır. Nikel eksikliği bitkilerde amino asit metabolizmasının da bozulmasına yol açar. Sonuç olarak bu bitkilerin yaprak dokularında glisin, valin, izolösin, tirozin, triptofan, arjinin ve toplam serbest amino asit miktarı artarken; histidin ve glutamik asit miktarı azalmaktadır. Nikel eksikliği aynı zamanda bitkilerdeki sitrik asit döngüsünü de bozar ve sitrat miktarını azaltır. Bu bitkilerde karbon metabolizmasının bozulması da laktik asit ve okzalik asit birikimine ve en sonunda önemli bir morfolojik semptom olan fare kulağı görünümünün oluşumuna yol açar [53]. Birçok enzimin aktivitesinin nikel iyonlarına bağlı olması, kabak, kolza, pamuk, biber, domates, patates ve kenevir gibi bitkilerde nikelin düşük konsantrasyonlarda büyüme ve gelişmeyi olumlu etkilediğini göstermektedir [45,47,48,54]. Pamuk bitkisinin 234.8 ppm NiSO<sub>4</sub>'ün foliar olarak uygulanması sonucu tomurcuk ve çiçek sayısı ile tohumlardaki yağ miktarı % 4.6 oranında artmıştır [38]. Bu sonuçlar nikel elementinin tohum çimlenmesinden vejetatif büyüme evresine ve tohum oluşumuna kadar birçok evredeki fizyolojik olaylar üzerinde önemli etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca bitkiler uygun miktarda nikel verilmediği sürece yaşam döngülerini tamamlayamamaktadır. Bu nedenlerden dolayı nikel elementi bitkiler için esansiyel bir mikro elementtir [41].

#### 4. Nikelin Bitkilerde Kullanılabilirliği ve Alınımı

Topraktaki nikel bitki kökleri ile pasif veya aktif mekanizma ile alınır [55,20]. Ancak nikelin pasif veya aktif transport mekanizması ile alınımı bitki türüne, topraktaki nikelin formuna ve nikelin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir [56]. Örneğin çözümlü nikel bileşikleri öncelikle pasif mekanizma ile ve bir katyon transport sistemi ile alınmaktadır. Şelatlanmış nikel bileşikleri ise permeazlar gibi nikelde spesifik olarak bağlanan bazı proteinlerin yardımıyla sekonder aktif transport mekanizması ile alınır [57,58]. Ancak çözümlülük özelliği olmayan nikel bileşikleri bitki hücrelerine endositoz ile girerler [59].

Nikelin biyolojik olarak kullanılabilirliğini ve bitkiler tarafından alınımını etkileyen faktörler arasında topraktaki nikel konsantrasyonu [60], toprak veya toprak çözeltisinin asiditesi [61,62], nikel ile rekabete girebilecek diğer metallerin topraktaki varlığı [63] ve toprağın organik kompozisyonu bulunur [64,65]. Bunlar arasında nikelin çözümlülüğünü ve bitkiler tarafından alınabilirliğini etkileyen en önemli faktör toprağın pH değeridir [66,67,62]. Ancak toprağın pH değerini değiştirebilecek antropojenik prosesler nikelin topraktaki çözümlülüğünü etkiler. Örneğin pH değeri düşük olan asidik topraklarda nikelin çözümlülüğü ve mobilitesi yüksektir [35]. Bu koşullar altında asidik topraklarda, ortama başka bir metal ilave edilmese bile, bitkilerde metal toksisitesi ile ilgili semptomlar gözlenebilir [68].

#### 5. Nikelin Bitkilerdeki Taşınımı ve Dağıtımını

Nikel ve bazı metaller köklerden gövdeye [69] ve oradan da yapraklara [13] ksilemler ve transpirasyon akımı ile taşınır [70]. Nikelin bitkilerdeki mobilitesi oldukça yüksektir ve yaşlı yapraklardan genç yapraklara kolayca taşınabilir [71,72]. Esansiyel bir element olduğu için nikel floem yoluyla tomurcuklar, meyveler ve tohumlar gibi yeni oluşan bazı organlara ve dokulara da taşınır [61,73,74,75]. Bu tip taşınım olayları nikotianamin, histidin ve organik asitler [76-79] gibi metal-ligand kompleksleri ve spesifik olarak nikelde bağlanıp taşıyan proteinlerle regüle edilir [80,81].

Bitki kökleri tarafından alınan nikelin yaklaşık olarak yarısı köklerde tutulur [60]. Bunun nedeni nikelin trake borularının, ksilem parankima hücrelerinin çeperlerindeki katyon değişim bölgelerinde tutulması veya köklerdeki immobilizasyonundan kaynaklanabilir [55]. Ayrıca köklerdeki vasküler silindirde oldukça fazla miktarda nikel bulunurken, nikelin az bir kısmı korteks bölgesinde bulunur. Bu dağılım, nikelin ksilem ve floem dokularındaki mobilitesinin iyi olduğunu göstermektedir [15,82,83]. Ancak nikelin gövde ve yapraklardaki dağılımı farklılık göstermektedir. Örneğin nikel çeperlerden çok epidermal hücrelerde ve muhtemelen de vakuollerde bulunur [11]. Nikelin yaprak organellerinde ve sitoplazmadaki dağılımı da farklılık gösterir. Bu noktada nikelin sitoplazmik sıvıdaki ve vakuollerdeki dağılımı oldukça yüksektir (%87' den fazla), kloroplastlarla (%8-9.9), mitokondri ve ribozomlarda (%0.32-2.85) ise daha düşüktür [84].

Nikel meyve ve tohum gibi organlara floem yoluyla taşınır [61,73,74,75]. Ancak nikelin bir tohum içerisindeki dağılımı bitki türüne, patojen ve böceklerin varlığına bağlı olarak değişiklik gösterir [85]. Örneğin hiperakümülatör bir tür olan *Stackhousia tryonii* tohumlarında nikel özellikle perikarpta bulunurken, endosperm ve kotiledonlardaki nikel miktarı düşüktür. Ancak perikarpta yüksek konsantrasyonda nikelin bulunması bu bitki türünde tohum çimlenmesi üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir [86]. Nikelin embriyonik dokulardan dışarı verilmesi, metal bakımından zengin topraklarda büyüyen hiperakümülatör türlerde yüksek bir reproduktif başarı sağlayabilir.

#### 6. Bitkilerde Nikel Toksikitesi

Bitkiler normal büyüme ve gelişme için birçok elemente gereksinim duyarlar. Bu elementler birçok redoks reaksiyonu ve hücre fonksiyonu için gereklidir. Ancak nikelin de içinde bulunduğu bu elementlerin topraktaki miktarı belli bir değeri aştığı zaman birçok hücre fonksiyonu bozulur ve normal metabolizma değişir. Sonuçta meydana gelen hücre hasarları bitkilerin ölümüne bile sebep olabilir. Yapılan birçok toksikolojik ve biyokimyasal analiz, yüksek nikel konsantrasyonları sonucu yapı ve aktivitesi inhibe edilen, modifiye edilen veya artan birçok hedef molekülün belirlenmesini sağlamıştır.

Ochiai (1977), nikel gibi geçiş (ağır) metallerinin bitkilerde toksik etkiler oluşturması ile ilgili önemli roller oynayan en azından 3 kavramın bulunduğunu bildirmiştir [87]. Bunlar biyomoleküllerdeki önemli bileşenlerin bu metallerle yer değiştirmesi, moleküllerdeki önemli biyolojik fonksiyonel grupların bloke edilmesi, enzim ve proteinlerle plazma membranı ve/veya membran taşıyıcılarının yapı ve fonksiyonlarındaki modifikasyonlardır. Bu

enzim ve proteinler metallerle şelasyon sağlayacak olan birçok merkaptoligandları içerirler ve sonuçta fonksiyonel özelliklerini kaybederler. Bunun yanı sıra ağır metaller bitki dokularında serbest radikallerin oluşumuna ve oksidatif strese yol açarlar [88,89]. Nikelin neden olduğu toksisite semptomları arasında klorosis, nekrosis, kök ve gövde büyümesinin inhibisyonu ile yaprak alanının azalması sayılabilir [90].

### 6.1. Nikel Toksisitesi ve Bitkilerde Büyüme-Gelişme

Bitkilerde büyüme ve gelişme türlerin varlığını sürdürmeleri açısından önemli bir süreçtir. Büyüme ve gelişme sürekli bir olaydır ve hem topraktaki hem de atmosferdeki bazı faktörlere bağlıdır. Büyüme içsel ve dışsal faktörlere bağlı olup, öncelikli olarak genotip ve çevrenin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Dış ortamda bulunan aşırı miktardaki nikel bitkilerde büyüme ve gelişme modelini değiştirebilir.

### 6.2. Nikel Toksisitesi, Tohum Çimlenmesi ve Fide Büyümesi

Tohum çimlenmesi ve bunu izleyen fide büyümesi bir bitkinin yaşam döngüsünün ilk evreleridir ve daha sonraki evrelere meydana gelecek olan fizyolojik ve biyokimyasal süreçleri belirleyici etkiye sahiptir. Tohum çimlenmesi evresi bitkilerde ağır metal toksisitesine en dayanıklı olan evredir [55]. Nikel toksisitesinin bitkilerde tohum çimlenmesi ve fide büyümesi üzerindeki etkileri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bir nikel hiperakümülatörü olan *Alyssum murale*'nin yapraklarının döküldüğü topraklardaki diğer bitkilerin tohumlarının çimlenmesinin inhibe olduğu bildirilmiştir [94]. *Cajanus cajan* tohumlarının çimlenmesi 1.5 mM Ni uygulaması sonucunda %20 oranında azalmış ve inhibisyon oranı nikel konsantrasyonuna bağlı olarak azalma göstermiştir [18]. 42 günlük lahana bitkilerine uygulanan 0.5 mM nikel çözeltisi 8 gün boyunca büyümede önemli bir değişime neden olmamış, ancak daha sonraki dönemde büyüme yavaşlamıştır [95].

Mısır bitkilerinde ise fide büyümesi artan nikel konsantrasyonlarına paralel olarak yavaşlamıştır [96]. Buğday bitkisine uygulanan 100 ve 200  $\mu\text{M}$  nikel gövde ağırlığını sırasıyla %20 ve %26 oranında inhibe etmiştir [97]. *Brassica juncea*'da ise 25, 50 ve 100  $\text{mg dm}^{-3}$  konsantrasyonlarında uygulanan nikel, tohum çimlenmesini ve fide büyümesini önemli oranda azaltmıştır [98]. 0.43 mM'lık nikel uygulaması tütün bitkisinde 7-10 gün içinde köklerde kararmaya ve büyümenin inhibe edilmesine yol açmıştır [99]. Nikelin tohum çimlenmesi ve fide büyümesi üzerindeki toksik etkileri, nikelin birçok metabolik olay üzerindeki olumsuz etkilerinden, hücre çeperlerindeki elastisitenin bozulmasından, hücre çoğalmasındaki anormalliklerden ve hidrolitik enzimlerin aktivitelerindeki inhibisyonundan kaynaklanmaktadır [100,55,46].

### 6.3. Nikel Toksisitesi ve Kök Büyümesi

Kökler metal anyonlarının primer hedefi olduğu için, kök büyümesi toprak üstü organlarla karşılaştırıldığında ağır metallerden daha olumsuz etkilenir [95]. Nikeli çoğunlukla köklerinde biriktiren dışlama mekanizmasına sahip olan bitki türlerinde, kök büyümesi gövde büyümesine göre daha olumsuz etkilenir [101,102] ve sonuç olarak ağır metalleri de içeren toksik bileşiklerin olumsuz etkilerini belirlemek için yaygın olarak kök testleri kullanılır [103,55]. Kök büyümesinin tersine, lateral kök oluşumu birçok ağır metale oldukça dirençlidir [103,104]. Bunun nedeni olarak endodermisin bir bariyer görevi yapması ve merkezi silindirin karakteristik yapısı gösterilmektedir [105,106]. Ancak toksik konsantrasyonlarda nikel uygulanan pirinç ve mısırdaki lateral köklerin sayısı önemli derecede azalmıştır. Bu sonuç nikel iyonlarının endodermisi geçerek perisikl hücrelerinde birikim gösterebileceğini kanıtlamaktadır [102,101].

Buğday fidelerine 100 ve 200  $\mu\text{M}$ 'lık nikel uygulamaları sonucu kök büyümesi kontrole göre %37 ve %53 oranında inhibe edilmiştir [97]. Yine buğday fidelerine yüksek konsantrasyonda nikel uygulamaları, köklerde aşırı nikel birikimine yol açmıştır [22]. Yapılan diğer bir çalışmada da 10  $\mu\text{M}$ 'lık nikel uygulamasının buğday köklerinde büyüme inhibisyonuna neden olmadığı, 200  $\mu\text{M}$ 'lık nikel uygulamasının ise kök büyümesini önemli derecede inhibe ettiği belirlenmiştir [22]. *Brassica juncea*'da da 100  $\mu\text{M}$  nikel uygulaması kök büyümesini %33 oranında inhibe etmiştir [107].

### 6.4. Nikel Toksisitesi ve Gövde Büyümesi

Yapılan araştırmalar nikel gibi ağır metallerin bitkilerde büyümeyi, hücre, organ ve tüm organizma seviyesinde etkilediğini göstermiştir [108,109]. Ancak nikel üzerinde yapılan araştırma sayısının oldukça sınırlı olması bu konudaki bilgilerin de yetersiz olmasına neden olmaktadır.

Gövde büyümesinin nikel ve diğer ağır metaller tarafından inhibe edilmesinin nedeni genel metabolik olaylarla birlikte hücre bölünmesinin inhibisyonundan kaynaklanmaktadır. Ancak nikelin hücrelerin nükleusuna yüksek konsantrasyonlarda girip girmediği bilinmemektedir. Nikelin nükleusa girdiği kabul edilirse, nikelin DNA ve çeşitli nüklear proteinlerle ne tip etkileşimlere girerek hücre bölünmesini inhibe ettiği de bilinmemektedir.

### 6.5. Nikel Toksisitesi ve Yaprak Büyümesi

Yaprak büyümesi, yaprak alanı ve toplam yaprak sayısı tarımsal bitkilerde ürün miktarı ve kalitesini belirleyen çok önemli parametrelerdir. Nikel eksikliği durumunda bitkiler, aşırı üre birikimi yüzünden yaprak ucu yanması gibi spesifik semptomlar geliştirirken, yüksek konsantrasyonda nikel de yapraklarda klorosis ve nekrosise yol açar [110,61,15,55]. Bir hafta süreyle 5-15 ppm nikel uygulaması yapılan su ıspanağı yapraklarında orta damar boyunca klorosis ve nekrosis oluşumları gözlenmiştir [111]. 0.5 mM'lık nikel uygulaması ise yaprak marjinlerinde koyu kahve renkli nekrotik alanların oluşumuna, su potansiyeli ve transpirasyon hızının azalmasına ve dış kısımda bulunan yaprakların solmasına yol açmıştır [95]. Benzer şekilde 14 gün boyunca 0.1 mM nikel uygulanan arpa yapraklarında da klorosis ve nekrosis gözlenmiştir [112]. Düşük konsantrasyonlardaki (0.05 ve 0.1 mM) nikel uygulamalarının yaprak alanını önemli derecede azalttığı bildirilmiştir [113]. Tohum çimlenmesini geciktirme şeklindeki etkisi, nikel iyonlarının embriyonik eksenin uzaması üzerindeki inhibitör etkisinden kaynaklanmaktadır. Çünkü nikelin hücre bölünmesini ve hücre uzamasını inhibe ettiği bilinmektedir [103]. Benzer şekilde yapraklarda gözlenen deformasyon da muhtemelen düzensiz hücre uzamasının bir sonucudur. Bazı araştırmacılar da yaprak büyüme özelliklerinin ağır metal kirliliği için uygun bir biyoindikatör olabileceğini ve ağır metallere dayanıklı bitki türlerinin seleksiyonunda bir kriter olarak kullanılabileceğini savunmaktadır.

### 6.6. Nikel Toksisitesi ve Kuru Madde Birikimi

Bitkilerde yüksek verim için gerekli ilk koşul, kuru madde anlamında biyokütle birikiminin artmasıdır. Karbon bileşikleri bitkilerdeki toplam kuru madde birikiminin %80-90'ını oluşturur. Kaynak boyutunun büyük olması ve fotosentetik aktivitenin sürdürülmesi, organik madde sentezi ve kuru madde birikimi için oldukça önemlidir. *Brassica juncea*'da nikel birikimi ve toksisitesi ile kuru madde birikimi arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için yapılan bir çalışmada, 100 µM'lık nikel uygulamasının kuru madde birikimini azalttığı belirlenmiştir [107]. Toplam kuru madde birikimin belirleyen diğer önemli bir özellik de gövde/kök ağırlığı oranıdır. Yapılan bir çalışmada düşük nikel konsantrasyonlarının (10 ve 50 µM) mısır fidelerinde gövde/kök oranını artırdığı belirlenmiştir [114].

Toplam kuru madde birikimi ile ilgili önemli parametreler taze ve kuru ağırlıktır. Bashmakov ve ark. (2006)'ya göre, 10 µM nikel uygulaması sonucunda 21 günlük mısır bitkilerinde taze ağırlığın önemli derecede azalmıştır [113]. Ayrıca nikel konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak, kök ve gövdenin taze ve kuru ağırlıkları da lineer olarak azalmıştır. Kök ve gövdenin su miktarı da 0.1 mM ve 50 µM'lık nikel uygulaması ile önemli oranda azalmıştır. Bu sonuçlar mısır bitkisinde nikelin taze ve kuru ağırlığı azaltmasının bir sebebi olabilir.

### 6.7. Nikel Toksisitesi ve Karbohidratlar

Nişasta birçok tohumun yapısındaki temel karbohidrattır. İmbibisyon gerçekleşince endospermde bulunan karbohidrat rezervleri mobilize edilir ve hem tohum çimlenmesi hem de embriyonik eksenin büyümesi sağlanır [115]. Çimlenmekte olan tohumlarda karbohidrat metabolizması α- ve β-amilazlar, nişasta fosforilaz ve invertaz (asit ve alkalın) gibi enzimlerle kontrol edilir [109,116,117]. Nikel gibi birçok toksik iyon yüksek konsantrasyonlarda buldukları zaman protein, karbohidrat ve nükleik asit metabolizması üzerinde olumsuz etkilere yol açarlar [118]. Yüksek nikel konsantrasyonları önemli metabolik enzimler üzerinde direkt olarak etki yaparak çimlenmekte olan tohumlar ve büyüyen fidelerde; şekerler, amino asitler, proteinler ve nükleotidler gibi önemli biyomoleküllerin miktarını değiştirirler [119]. Sonuç olarak nikel stresi altındaki bitkilerde şeker miktarı (toplam, indirgen ve indirgen olmayan) azalır. Nikelin şeker metabolizması ile ilgili hidrolitik enzimlerin aktiviteleri üzerindeki etkileri de direkt etkilerdir.

### 6.8. Nikel Toksisitesi ve Fotosentetik Pigmentler

Yüksek nikel konsantrasyonları bitkilerde klorofil a, klorofil b ve karotenoidler gibi fotosentetik pigmentlerin miktarını değiştirebilir [61,120,55]. Bu gibi değişiklikler nikel toksisitesinin yaygın semptomları olarak kabul edilen yaprak klorozu ve nekrozuna yol açar [22]. Yüksek nikel konsantrasyonları yapraklardaki fotosentetik aygıtta birkaç mekanizma ile hasara yol açar. Örneğin aşırı miktardaki nikel mezofil ve epidermal hücrelere zarar

verebilir [121,122], kloroplastlardaki grana yapısını ve tilakoid membranlarda hasara yol açabilir [123,19], grana boyutlarını azaltıp lamel miktarını artırabilir [19]. Bu tip değişimler de hem klorofil (a, b ve toplam) hem de ksantofil ve karotenoid miktarını azaltır [13,95,22,124].

Nikel aynı zamanda diğer esansiyel elementlerle rekabete girerek bunların bitkiler tarafından alınmasını ve taşınım hızını azaltabilir. Sonuçta da bitkilerin bu metallerin eksikliğine maruz kalmasına neden olur. Yani nikel toksisitesine maruz kalan bitkilerde Fe, Cu, Zn, Mg, Fe, ve Mn miktarı azalabilir [125]. Bu da fotosentetik pigment miktarını azaltan sekonder bir etkiye yol açabilir [126,22,127]. Örneğin Mg klorofil moleküllerinin ve hem yapılarının bir bileşenidir. Fe ve Mn ise klorofil moleküllerinin metabolik fonksiyonları için gereklidir. Ni toksisitesi aşırı derecede artarsa, kloroplastlardaki klorofiller tamamen parçalanır ve sonuçta yapraklarda kloroz ve nekroz görülür.

### 6.9. Nikel Toksisitesi ve Fotosentez

Fotosentez olayı ağır metaller de dahil olmak üzere her türlü stres faktöründen ilk etkilenen mekanizmalardan biridir. Yapılan araştırmalar fotosentez üzerinde spesifik olmayan inhibisyona neden olan birçok direkt ve dolaylı mekanizmanın varlığını ortaya çıkarmıştır. Nikel elementinin fotosentez üzerindeki etkileri hem izole edilmiş kloroplastlarda hem de bitkilerde araştırılmıştır [100,128,19,129]. Her iki durumda da nikel fotosentetik aygıt mezofil hücrelerinde ve epidermal dokularda hasar oluşturarak [130] ve klorofil miktarını azaltarak (klorofil a, b, toplam klorofil ve klorofil a/b oranı) olumsuz etkiler [22,124,107]. Nikel tilakoid membranlara ve granalara zarar vererek [123,19,131], grana boyutlarını azaltıp lamel sayılarını artırarak fotosentetik aktiviteyi olumsuz etkiler [19].

Ağır metal toksisitesinin primer fonksiyonel mekanizması ağır metallerin diğer esansiyel iyonlarla yer değiştirmesidir. Bu durum özellikle Mg' nin yerine Ni' nin geçmesi şeklinde görülür [132]. Bu yer değiştirme klorofil molekülünde yapısal ve/veya aktivite anlamında değişikliklere yol açar [133,134]. Aynı durum rubiloz-1,5- bisfosfat karboksilaz oksijenaz enzimi için de geçerlidir [132]. Nikel aynı zamanda fotosentetik elektron taşınım reaksiyonlarını da olumsuz etkiler [135,136]. Nikelin elektron taşınım sistemindeki sitokrom b6f ve sitokrom b559 gibi bileşenlerin fonksiyonunu bozduğu da belirlenmiştir [108,13]. Nikel fotosentetik elektron taşınım reaksiyonlarını inhibe edici etkisini özellikle fotosistem II (FSII)' nin donör bölgesinde [135,128], kinon B' nin bağlanma bölgesinde ve FSII' nin sekonder kinon akseptör bölgesinde göstermektedir [136,137]. Ayrıca fotosentetik protein kompleksleri üzerinde yapılan araştırmalar, nikelin *in vivo* ortamda özellikle fotosistem I (FSI)'i [128]; *in vitro* ortamda ise FSII'yi inaktif hale getirdiğini göstermiştir [100]. Ispanak bitkisinde yapılan bir çalışmada, nikel eksikliğinin FSII'nin yapısındaki oksijen evolüsyonundan sorumlu olan kompleksin yapısındaki iki tane proteinin (16 ve 24 kDa'lık ekstrinsik proteinler) bu komplekten ayrılmasına neden olduğu; 1 mM nikel uygulaması sonucu tekrar komplekse panetre olduğunu göstermiştir [18].

Burada belirtilen tüm anormallikler, nikel toksisitesinin bitkilerde fotosentez hızını azalttığını göstermektedir. Nikel hem elektron taşınım reaksiyonları hem klorofil pigmentleri hem de fotosentezin enzimatik bileşenleri üzerinde toksik etkilere sahiptir.

### 6.10. Nikel Toksisitesi ve Bitki-Su İlişkileri

Eğer transpirasyon olayı fotosentetik reaksiyonlar durmayacak şekilde elimine edilirse bitkilerde kuraklık hasarları ortaya çıkmaya başlar ve tarımsal bitkiler bu koşullar altında yarı kurak bölgelerde büyüyemezler. Ağır metallerin bitkilerde köklerden toprak üstü organlara suyun taşınımını bloke ettikleri ve böylece gövdelerde şiddetli su eksikliğine yol açtıkları bilinmektedir [138,139]. Geçiş metali olan ağır metallerin de bitkilerle ortam arasındaki su ilişkilerini değiştirdiği bilinmektedir [140, 141]. Bunun sonucunda bitkiler tarafından ortamdaki suyun alınımı, apoplastik ve simplastik olarak taşınımı ve stoma fonksiyonları gibi çok yönlü olumsuz etkiler gözlemlenebilir [142]. Ancak bitkilerdeki su rezervlerinin stabilitesi su alınımı ile transpirasyon arasındaki dengeye bağlıdır. Yapılan birçok çalışma nikel elementinin bitkilerde transpirasyon hızını yavaşlattığını ve su içeriğini azalttığını göstermiştir [143,144,109,131].

Bishnoi ve ark., (1993), kum kültüründe yetiştirilen 4 günlük *Triticum aestivum* bitkilerine 10 mM'lık nikel uygulaması sonucu yaprakların su potansiyelinin, stoma iletkenliğinin, transpirasyon hızının ve toplam su miktarının azaldığını göstermişlerdir [109]. Nikelin toksik konsantrasyonları bitkilerde transpirasyonun gerçekleştiği bölgeler olan yaprak laminalarının alanını azaltmaktadır [20]. Kum kültüründe yetiştirilen ve 1 mM nikel uygulanan *Cajanus cajan* ve agar ortamında yetiştirilip 5.20 g m<sup>-3</sup> nikel uygulanan *Brassica oleracea*

bitkilerinde yaprak alanının yaklaşık %40 oranında azaldığı belirlenmiştir [143,131]. Nikel stresi altındaki bitkilerde transpirasyon hızında gözlenen azalmanın nedeni stoma yoğunluğunun azalması olabilir. Ancak bu konuda elde edilen sonuçlar birbiriyle çelişkilidir. Yaprak yüzeyindeki stomaların sayısında, yaprak alanının ve epidermal hücrelerin boyutlarının azalması nedeniyle azalabilir [131] veya artabilir [144]. Ayrıca ağır metallere maruz kalan bitkilerde verilen ilk cevap, transpirasyon hızının azalmasına neden olan stoma kapanmasıdır [131,103]. Nikel uygulanan fasulye bitkilerinin yaprak dokularında ABA birikimi hızlanmış ve stomalar belirli oranda kapanmıştır [131]. Nikel stresi altındaki bitkilerde transpirasyon hızının azalması, stomaların kapanması ve artan ABA seviyesi gibi değişimlerin sonucunda su ilişkileri de değişebilir.

### 6.11. Nikel Toksikitesi ve Mineral Madde Beslenmesi

Nikelin K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn ve Mn gibi diğer bazı elementlerle birlikte bitki büyümesi için gerekli olduğu bilinmektedir ve bu nedenle mikroelement olarak tanımlanmıştır [144]. Ancak toksik ağır metallere diğer esansiyel mikroelementlerin ortamdaki kullanılabilirliği ve alınabilirliği arasındaki etkileşimlerin araştırılması gerekmektedir. Nikelin bazı özellikleri Ca, mg, Mn, Fe, Zn ve Cu gibi elementlerin özelliklerine benzerlik göstermektedir. Bu nedenle nikel bu elementlerle absorpsiyon, alım ve bitki sistemlerindeki kullanım konusunda rekabete girebilir [140,145,20]. Bu rekabetin bir sonucu olarak ortamda bulunan yüksek konsantrasyondaki nikel, bu metallere absorpsiyonunu inhibe ederek bitki dokularındaki konsantrasyonlarını azaltabilir ve hatta eksiklik semptomlarına neden olabilir [110,145,124]. Sonuçta bitkilerde fizyolojik ve biyokimyasal olaylarda düzensizlik ve toksik etkiler gözlenebilir [146,22,147]. Örneğin nikel ve diğer bazı ağır metallere (Cd, Cr, Co, Zn ve Pb), bitkilerde ya alım hızını azaltarak ya da taşınımını inhibe ederek bitkilerde Fe eksikliğine sebep olduğu bilinmektedir [148]. Sonuçta bu tip bitkilerde çimlenme süresinin uzaması, büyümenin inhibisyonu ve verimin azalması gibi durumlar görülür [20]. Nikelin bu tip inhibe edici etkileri, bitkilere uygun miktarda Mg veya Fe verilmesiyle ortadan kaldırılabılır [146,147]. Örneğin yüksek konsantrasyonlardaki nikel arpa bitkilerinin kök ve yapraklarında Ca, Fe, K, Mg, Mn, P ve Zn eksikliğine neden olmuştur [92]. Nohut ve maş fasulyesinde ise nikel toksisitesi kök ve yapraklardaki azot miktarının azalmasına yol açmıştır. Ancak nikelin Cd, Co, Pb, Zn ve Cu gibi diğer ağır metallere birlikte uygulanması toksik etkilerin şiddetini artırmaktadır [149]. Yapılan araştırmalar nikel uygulanan bitkilerde gövdelerdeki azot miktarında köklere göre daha fazla azalma olduğunu göstermiştir. *Helianthus annuus* ve *Hyptis suaveolens* bitkilerinde ise nikel uygulamaları P miktarında önemli derecede azalmaya yol açmıştır. Araştırmacılar bunun nedeni olarak asit fosfataz ve ATPaz enzimlerinin aktivitesinde meydana gelen artışları göstermiştir [150]. Süperoksit dismutaz (SOD) ve katalaz (KAT) gibi birçok metaloenzim, prostetik gruplarında Fe, Cu, Zn veya Mn içerirler. Yüksek konsantrasyonlardaki nikelin bitki dokularındaki Fe [95], Cu ve Zn [151] miktarını azalttığı belirlendiğine göre, nikelin bu metaloenzimlerin biyosentezini belli oranda inhibe ettiği düşünülebilir [22]. Bunun dışında ağır metaller membranlarda yapısal ve fonksiyonel değişimlere de neden olmaktadır [89]. Membranlarda meydana gelen bu değişimlerin de bitkilerde mineral maddelerin alımını ve taşınımını engellediği düşünülmektedir.

### 6.12. Nikel Toksikitesi ve Metabolitler

Soya bitkisinde yapılan bir çalışmada 200 mM'lık nikel uygulamasının köklerde serbest amino asit birikimini artırdığı; alanin aminotransferaz ve aspartat amino transferaz enzimlerinin aktivitesini ise azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca fitoşelatinlerin yapısına giren bir amino asit olan sistein birikimi (toplam amino asit havuzunun %17.5' i kadar) de hem kök hem de gövdede artış göstermiştir [93]. Nikel uygulaması sonucunda lahana [95], soya [152,153], bezelye [154], buğday [22] ve pirinç [118] bitkilerinde prolin birikiminin gerçekleştiği de ortaya çıkarılmıştır. Toksik seviyelerdeki nikel ayrıca mısır [114], soya [93], ayçiçeği ve *Myplis snavelus* [150] bitkilerinde protein ve karbohidrat miktarını azaltmıştır. Baklagillerde ise nikel toksisitesinin *Rhizobium* bakterileri ile oluşan simbiyotik etkileşimi etkileyerek bitkilerde azot fiksasyon hızını ve azot miktarını azalttığı gözlenmiştir [149]. Ağır metallere bitkiler üzerindeki etkileri, bunların membran ve fotosentetik aygıt üzerindeki direkt etkilerinden ve/veya bazı sinyal mekanizmaları üzerindeki dolaylı etkilerinden de kaynaklanabilir [155]. Sekonder metabolitlerin ve patogenesisle ilgili proteinlerin (PR) sentez hızlarındaki artış, harcanan enerji miktarını artırarak bazı metabolitlerin miktarını ve sonuçta bitki verimliliğini sınırlayabilir [155].

### 6.13. Nikel Toksikitesi ve Plazma Membranı

Plazma membranı bitki hücrelerinin toksik metallere etkileşime giren ilk fonksiyonel bölgesidir ve bu metaller hem membran akışkanlığını hem de membrana bağlı olan ATPaz gibi enzimlerin yapısal konformasyonlarını ve aktivitesini değiştirebilirler [156,157]. Nikelin membrana bağlı ATPaz aktivitesini azaltarak [156,157], çözünür maddelerin membranlardan geçişini etkilediği belirlenmiştir [158,159]. Bu tip



modifikasyonların, metallerin direkt olarak sebep oldukları konformasyonel değişimlerin ve membranların lipid içeriğinin değiştirmesinin sonucu olduğuna inanılmaktadır [160,161]. Cd ve Ni uygulanan pirinç bitkilerinde, lipid içeriğinin değişmesi sonucu plazma membranının yapısında ve bütünlüğünde değişimlerin meydana geldiği belirlenmiştir [157]. Ağır metaller plazma membranı dışında tilakoid membran sisteminde de yapısal ve fonksiyonel değişimler meydana getirebilmektedir. Bu değişimlerin nedeni de membranların hem lipid içeriğinde meydana gelen değişimler hem de kloroplast membranlarındaki lipid peroksidasyonudur [162]. Benzer değişimler nikel uygulanan mısır bitkilerinde de gözlenmiştir [114]. Sonuç olarak nikel gibi ağır metallerin membranlarda neden olduğu fonksiyonel bozuklukların nedeni hem membran lipidlerinde meydana gelen değişimler hem de lipid peroksidasyonudur.

#### 6.14. Nikel Toksisitesi ve Enzimler

Yapraklardaki nitrat redüktaz aktivitesinin (NR) Cd [163], Cu [164] ve Ni [107] gibi ağır metaller nedeniyle kontrole göre önemli derecede azaldığı bilinmektedir. *Brassica juncea*, buğday ve soya bitkilerine verilen 100 µM nikelin NR aktivitesini önemli derecede inhibe ettiği belirlenmiştir [107, 165,93]. NR aktivitesinde gözlenen bu azalmaların yapraklarda köklere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Buna göre nikelin bitkilerde köklerle azot alımını mekanizmasını olumsuz etkilediği söylenebilir. Nitratların bitki hücrelerine alınımı ve taşınımı, plazma membranının polarizasyonu için gerekli olan metabolik enerjiye bağlıdır. Bu olaydaki temel rolü ise H<sup>+</sup>-ATPaz proton pompası oynamaktadır [166,167]. Bu nedenle nikelin H<sup>+</sup>-ATPaz pompası üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle nitrat alınımını inhibe ettiği söylenebilir. Nikel bunun yanı sıra H<sup>+</sup>/NO<sup>3</sup> simport mekanizmasını da etkileyebilir. Ayrıca nitrat alınım mekanizmasında rol oynayan proteinlerin yapısında bulunan sülfidril grupları nikel gibi ağır metallerle oldukça duyarlıdır [128,168]. Nikel stresi altındaki bitkilerde NR aktivitesinde görülen inhibisyonun NADH oluşumundaki azalmadan kaynaklanması da mümkündür. Çünkü nikelin kloroplastların organizasyonunu bozduğu, fotosentez ve solunum hızını azalttığı, NADH oksidasyonunu yavaşlattığı ve nitratın ilgili enzimlerin bulunduğu bölgeye taşınım hızını azalttığı bilinmektedir. Bunun dışında nikel bitkilerde su eksikliğine yol açarak ve protein sentezini olumsuz yönde etkileyerek de toksisiteye yol açabilir [169,128,170,171].

#### 6.15. Nikel Toksisitesi ve Azot Metabolizması

Atmosferde yeterli miktarda (yaklaşık %79) azot bulunmasına rağmen, azot bitkiler için büyümesi kısıtlayıcı bir faktördür. Çünkü bitkilerde atmosferdeki azotun fikse edilmesini sağlayan enzimleri kodlayan genler bulunmaz. Bu nedenle bitkiler azot bakımından toprakta ve atmosferde gerçekleşen ve azot fiksasyonunu sağlayan bazı aktivitelere bağımlıdır. Toprakta yaşayan ve azot fikse eden bakteriler ya serbest olarak ya da bitki kökleriyle simbiyotik yaşam birliği oluşturmuş şekilde yaşayabilir. Örneğin köklerle yaşam birliğini oluşturan *Rhizobium* genusuna ait bakteriler, kök nodüllerinin oluşumunu indüklerler ve dinitrojenaz enziminin uygun şekilde aktivite gösterebilmesi için gerekli düşük oksijen konsantrasyonuna sahip ortamı leghemoglobin yardımıyla oluşturur. Bu etkileşimde bitki köklerindeki bakterilere yaşamsal faaliyetler için gerekli enerjisi sağlarken, bakteriler de büyüme ve gelişme için gerekli olan azotu bitkiye sağlarlar. Azot fiksasyonunun ürünü olan amonyak, nodüllerden dışarıya taşınmadan önce, GS/GOGAT enzim kompleksinin aktivitesi ile amino asitlerin yapısına girer. PII proteinleri hücrelerdeki karbon/azot dengesini algılayarak GS/GOGAT aktivitesini regüle ederler. Azot fikse eden bakterilerle ortak yaşam birliği oluşturamayan bitkiler gereksinim duydukları azotu topraktan nitrat formunda alırlar. Nitratın da bitki hücrelerinde organik moleküllerin yapısına girmeden önce amonyağa indirgenmesi gereklidir.

Gajewska ve ark. (2009), 100 µM'lık nikel uygulamasının buğday fidelerinde aktivasyon durumunu değiştirmeden NR aktivitesini azalttığını rapor etmişlerdir [21]. Aynı çalışmada NiR aktivitesindeki azalmanın NR'ye göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca GS ve NADH-GOGAT aktivitelerinin nikel stres sonucu azaldığı, NADH-GOGAT enziminin nikel toksisitesine daha duyarlı olduğu bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada da nikel uygulaması yapılan buğday gövdelerinde azot metabolizmasının değiştiği, prolin ve amonyak birikiminin gerçekleştiği ortaya çıkarılmıştır. NADH-GOGAT ve NADH-GDH aktiviteleri ile glutamat oluşturan amino transferaz aktivitesi, glutamat sentezi için alternatif bir mekanizma sağlayarak azalan Fd-GOGAT aktivitesini tamponlayabilir.

#### 6.16. Nikel Toksisitesi ve Plazma Membranı H<sup>+</sup>-ATPaz Sistemi

Bitkilerde metal stresinden etkilenen membrana bağlı enzimlerden birisi de H<sup>+</sup>-ATPaz'dır. Bu enzim plazma membranında lokalize olan ve bitki hücrelerinde iyon homeostatisinde önemli rol oynayan tek proton pompasıdır.

Yapılan bazı çalışmalar Cu ve Cd' nin farklı bitki türlerinin köklerindeki H<sup>+</sup>-ATPaz' ın hidrolitik aktivitesini inhibe ettiği belirlenmiştir [172,173,174]. 100 µM Cd, Cu ve Ni uygulanan salatalık fidelerinde de plazma membranına bağlı H<sup>+</sup>-ATPaz' ın hidrolitik ve transport aktivitesini değiştirdiği gözlenmiştir [175]. Bu çalışmada Cd' nin izole edilmiş kök hücrelerinin plazma membranlarında ATP hidroliz oranının %60, Cu' nun %45 ve Ni' nin %20 oranında inhibe olduğu belirlenmiştir. Ağır metal stresi altındaki bitkilerin kök hücrelerindeki plazma membranına bağlı proton pompalarının inhibisyonu, transkripsiyonel ve translasyonel seviyedeki değişimlerden de kaynaklanabilir.

Yapılan çalışmalar, proton pompalarının aktivitesinin genetik regülasyon dışında, protein seviyesindeki post-translasyonel olarak da regüle edilebileceğini ve bu konuda özellikle geri dönüşümlü fosforilasyon mekanizmasının etkili olduğu belirlenmiştir [176,177]. Plazma membranına bağlı H<sup>+</sup>-ATPaz' ın regülasyonunda, enzimin karboksil ucundaki bir bölgenin otoinhibitör mekanizmasında da önemlidir [178,179,180].

### 6.17. Nikel Toksikitesi, Oksidatif Stres ve Antioksidant Sistem

Nikel bitkiler için sadece yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptir. Nikelin bitkilerde aktif oksijen türleri (AOT) ve antioksidant enzim aktiviteyi üzerindeki etkileri ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Süperoksid radikali (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve singlet oksijen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) gibi AOT' ler bitki dokularında metabolik olaylar sırasında ara ürün olarak sürekli üretilir [181]. Solunumsal elektron taşınım reaksiyonları sırasında elektronlar asıl hedef molekül yerine O<sub>2</sub>' ye verilir ve böylece O<sub>2</sub>' nin süperoksid radikaline dönüşmesini sağlayan monovalent indirgenme reaksiyonları başlar. Elektronların O<sub>2</sub>' ye verilmesine en çok sebep olan yapı NADH-koenzim redüktaz kompleksi I' dir [182]. Ancak fotosentetik elektron taşınım reaksiyonları sırasında triplet klorofil süperoksid radikali oluşumunu kolaylaştırır [183]. Oluşum şekli ne olursa olsun AOT' ler O<sub>2</sub>' den daha reaktiftir ve canlı sistemler için toksiktir. Bu AOT' ler DNA molekülünde hasarlara, protein ve lipidlerin oksidasyonuna ve klorofil pigmentlerinde parçalanmaya yol açabilir [89].

Nikelin de içinde bulunduğu geçiş metalleri, Fenton/Haber-Weiss reaksiyonu vasıtasıyla hidroksil radikali oluşturma yeteneğine sahiptir [184]. Ancak nikel nispeten yüksek oksidasyon/redüksiyon potansiyeline sahip olması nedeniyle bu reaksiyonu etkili bir şekilde katalizleyemez [185]. Ayrıca böyle bir reaksiyonun nikel tarafından direkt olarak katalizlendiğine dair herhangi bir kanıt yoktur. Ancak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' nin nikel bağımlı olarak indirgenmesi sonucu hidroksil radikalinin oluştuğu kanıtlanmıştır. AOT' ler aynı zamanda NADPH oksidaz grubu enzimlerin katalizlediği reaksiyonlar sonucunda da oluşabilir (Sagi ve Fluhr, 2006). Bu enzimler elektronları sitoplazmik NADPH' dan O<sub>2</sub>' ye transfer ederek süperoksid radikalinin oluşumuna neden olurlar. Buğday köklerinin NADPH oksidazları inhibe eden bileşiklerle muamele edilmesinden sonra nikelin indüklediği süperoksid radikalinin oluşum hızı azalmıştır. Hao ve ark. (2006), NADPH oksidaz enziminin aracılığıyla gerçekleşen nikelin indüklediği süperoksid radikali oluşumuna Ca iyonlarının etkisini ortaya çıkarmıştır [186]. Ancak Torreilles ve Guerin (1990), nikelin glisilglisil-L-histidin sırası içeren peptidlerle şelatlanması durumunda, hidroksil radikali oluşumuna neden olarak lipid peroksidasyonuna yol açtığını belirlemişlerdir [187]. Bitki dokularında şelatlanmış nikel ile katalizlenen Haber-Weiss reaksiyonu vasıtasıyla hidroksil radikali oluşumu mümkün olabilir. Bitkilerde AOT' lerin toksik etkilerine karşı koruma sağlayan enzimatik ve enzimatik olmayan bileşenlerden oluşan bir antioksidant sistem evrimleşmiştir. Bu sistem hem AOT' leri detoksifiye ederek hem de kontrolsüz bir şekilde meydana gelecek oksidasyon reaksiyonlarını engelleyerek koruma sağlar [188,189]. Bitkilerdeki AOT' lerin detoksifikasyonundan sorumlu olan bu mekanizmanın enzimatik bileşenlerinden bir tanesi, süperoksid radikalinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' ye dismutasyonunu sağlayan süperoksid dismutaz (SOD) enzimidir. Oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, askorbat peroksidaz (APOD) ve apoplastlardaki GPX enzimi ile; peroksisomlarda ise katalaz enzimi ile detoksifiye edilir [188,190,191]. GPX sitosolde, katalaz peroksisomlarda lokalize olmasına rağmen, SOD ve APOD' un kloroplast, mitokondri, peroksisomlar, sitosol ve apoplastlarda bulunan birçok izoformu belirlenmiştir [192]. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' nin APOD ile detoksifiye edilmesi sırasında askorbatın monodehidroaskorbata oksidasyonu gerçekleşir. Askorbatın rejenerasyonu da monodehidroaskorbata NADPH' dan bir elektron verilmesiyle sağlanır. Bunun dışında monodehidroaskorbat dehidroaskorbata kendiliğinden de dismute olabilir. Askorbat rejenerasyonu dehidroaskorbat redüktaz (DHAR) enzimi ile sağlanır ve bu sırada GSH' nin GSSG' ye oksidasyonu söz konusudur. GR ise elektron vericisi olarak NADPH molekülünü kullanarak, GSSG' den GSH' yi tekrar oluşturur [192].

Nikel gibi ağır metallerin bitkilerde antioksidant sistemi indüklediği belirlenmiştir. Mısır ve bezelyeye nikel uygulamaları sonucunda iki bitki türünde de antioksidant sistemin aktivitesinin arttığı görülmüştür [114,18]. Metal uygulamaları başlangıçta glutatyon miktarının aşırı derecede azalmasına neden olur [18]. Ancak 200 ppm' lik nikel

uygulanması ayçiçeği ve *Hyptis*' de katalaz aktivitesini baskılamıştır. Katalaz aktivitesinin ayçiçeğinde kontrole göre 1/5 oranında azaldığı, peroksidaz ve polifenol oksidaz aktivitelerinin ise sırasıyla 2 ve 8 kat arttığı belirlenmiştir [150]. Hardal ve ayçiçeği yapraklarında da katalaz aktivitesinin azaldığı ve peroksidaz aktivitesinin arttığı gözlenmiştir [193,194]. *Crotalaria juncea*' da ise nikel stresi katalaz aktivitesinde belirgin şekilde değişmemiş, kök ve gövdedeki GR aktivitesi artmıştır [195]. Bu konuda yapılan çalışmaların çoğunda, metal stresine maruz kalan bitki dokularındaki GR aktivitesinin metal konsantrasyonuna ve uygulama süresine bağlı olarak arttığını göstermiştir [188]. Gajewska ve ark. (2006), 200 µM nikele maruz bırakılan buğday yapraklarındaki katalaz ve SOD aktivitesinin inhibe olduğunu belirlemiştir [22]. Bu iki enzimin aktivitesindeki değişimlere benzer sonuçlar, nikel stresi altındaki *Alyssum bertolonii* ve *Nicotiana tabacum*' da da elde edilmiştir [99]. Ancak Baccouch ve ark. (2001), nikel uygulamalarının mısırdaki SOD aktivitesini artırdığını rapor etmiştir [114]. Peroksidaz ve glutatyon transferaz aktiviteleri ise nikel stresi altındaki buğdayda önemli derecede artmıştır [22]. Nikel uygulamaları sonucunda buğday, biber ve arpada da peroksidaz aktivitesi stimüle olmuştur [196,197,198]. Benzer şekilde Alam ve ark. (2007) ve Sharma ve ark. (2008), nikel uygulanan *Brassica juncea*' da katalaz, peroksidaz ve SOD aktivitelerinin arttığını bildirmişlerdir [107,98].

### 6.18. Nikel Toksisitesi ve Tarımsal Verim Bileşenleri

Yüksek nikel konsantrasyonlarının fasulye [124], domates [120], salatalık [199,200] ve ayçiçeği [201] gibi tarımsal bitkilerde verimi azalttığı bilinmektedir. Nikelin kültür bitkilerinde verimi azaltmasının nedenleri arasında, nikelin diğer elementlerin köklerle alım hızını azaltması [202,203], bitki metabolizmasını bozması [95] ile fotosentez ve transpirasyon hızının azalması sayılabilir [108,204]. Matraszek ve ark. (2002) ıspanak, marul ve fasulye gibi bitkilerde düşük nikel konsantrasyonlarının (10 mg L<sup>-1</sup>) bile verimi önemli derecede azalttığını bildirmiştir [205]. Singh ve Nayyar (2001) 50 ppm' lik nikel uygulamasının börülce bitkisinde kuru madde birikimini azalttığı, börülcenin diğer bitki türlerine göre nikel toksisitesini daha iyi tolere edebildiğini belirlemiştir [206]. Ancak bazı çalışmalar da 500 ppm' lik nikelin pırasada verimi artırdığı gözlenmiştir [207]. Nikel toksisitesi birçok bitkide gövdenin taze ağırlığını ve boyunu, yaprakların taze ağırlığını azaltır. Birçok bitki türünde nikel toksisitesinin çiçek ve meyve sayısını azalttığı rapor edilmiştir [120,208]. 50, 100, 150 ve 200 ppm nikel uygulanan *Vigna mungo*' nun dört genotipinde kök ve gövde boyları, kuru madde birikimi, kök nodüllerinin sayısı ve yaprak alanında azama belirlenmiştir [209]. Yapılan bir çalışmada da 0-1000 ppm seviyesinde nikel uygulanan buğday bitkisinde kök boyu, bitki ağırlığı, yaprak alanı ve tohum miktarının azaldığı gözlenmiştir. Bu çalışmada 100 ppm nikel uygulanan bitkilerde maksimum spika boyuna ulaşılrken, 25 ppm' lik nikel tohum ağırlığının artmasına neden olmuştur [210,211]. Sonuç olarak verim kavramı bitkilerin farklı gelişme evrelerinde meydana gelen birçok metabolik olay arasındaki etkileşime bağlıdır. Nikelin de bu metabolik olaylar üzerinde önemli bir etkisi vardır.

### 6.19. Nikel Toksisitesi ve Anatmik Değişimler

Ağır metaller büyüme üzerindeki etkileri dışında belirli bitkisel yapılarda daha lokal etkilere de sahiptir. Örneğin 1 mM nikel uygulanan buğday yapraklarında mezofil hücrelerinin kalınlığı, vasküler demetlerin boyutu, ana ve lateral vasküler demetlerdeki damarların boyutları ve epidermal hücrelerin genişliğinde azalmalar meydana gelmiştir [212]. Benzer şekilde 10-20 g m<sup>-3</sup> nikel uygulanan *Brassica oleraceae* yapraklarındaki hücreler arası boşlukların hacmi, palizat ve sünger parankimasi hücrelerinin boyutlarında azalma gözlenmiştir [131]. Kravkina (2000) nikel uygulanan *Dianthus repens* bitkilerinin yapraklarındaki mezofil ve demet kını hücrelerinde büyük inklüzyonlar oluştuğunu belirtmiştir [213]. Bunların sebebinin nikelin proteinlerle oluşturduğu kompleksler olduğu sanılmaktadır. Molas (1997) nikel uygulanan lahanaya yapraklarında birim alan başına stoma sayısının ve açık durumdaki stoma sayısının azaldığını belirtmiştir. Bunun yanında nikel yaprağın alt ve üst yüzeyindeki stomalarda deformasyona neden olmuştur. Nikel uygulamaları üzerinde çalışma yapılan tüm bitki türlerinde palizat ve sünger parankimasi hücrelerinin hacimlerini azaltmış ancak bu hücrelerin sayısını artırmıştır. Düşük nikel konsantrasyonları (5 ppm) mezofil dokusundaki hücreler arası boşlukları artırırken; yüksek nikel konsantrasyonlarında (10-20 ppm) azalmıştır. 5 ppm' lik nikel uygulamaları mezofil dokusundaki kloroplast sayısının kontrole göre artmasına neden olmuştur. Nikel uygulamaları ayrıca lahanaya yapraklarındaki grana boyutlarını azaltmış, lamel sayısını artırmıştır [131]. Bu anatomik modifikasyonların yapraklardaki klorofil miktarındaki azalmayla aynı anda meydana gelmesi, ışık toplayıcı komplekslerin fonksiyonunun da inhibe edildiğini göstermektedir.

Ultrafamik toparklarda yetiştirilen ve nikel uygulanan *Thlaspi japonicum* bitkilerinde alt epidermis hücrelerindeki nikel miktarı ve stoma sayısı maksimumdur. Yaprak kenarları ve üst epidermisteki nikel miktarı ve stoma sayısı daha düşüktür. Bu çalışmada en düşük nikel konsantrasyonuna mezofil hücrelerinde rastlanmıştır.

Yapılan mikroskopik incelemeler ve dimetilglioksim boyamaları sonucunda, nikel içeren bileşiklerin çomak şeklinde kristaller oluşturduğu ve bunların en çok stomaların etrafında ve yaprak kenarlarında lokalize olduğu belirlenmiştir. Önemli miktarda nikelin de gutasyon sıvısıyla dışarı atıldığı ortaya çıkarılmıştır [208].

Ağır metallerin bazı bitki türlerinde gövde dokularının organizasyonunu değiştirdiği de gösterilmiştir. Buğday ve bezelye bitkilerinde nikel özellikle epidermal hücrelerde disorganizasyona, kökteki korteks hücrelerinde şekil bozukluklarına ve parçalanmalara neden olmuştur [214,215]. Nikel aynı zamanda bitkilerde gövde çapını, depo organlarındaki hücrelerin boyutlarını ve vasküler demetlerin sayısını azaltabilir. Nikel uygulanan bitkilerin gövdelerindeki epidermis ve hipodermis hücrelerinin çeper kalınlığı, kök ve gövde çapları da azalmıştır [214]. Yüksek nikel konsantrasyonu uygulanan bitkilerde ayrıca yapraklardaki orta damarların genişliği ve kalınlığı ile kök, gövde ve yapraklardaki ksilem borularının çapları da değişmiştir. Nikel uygulanan buğdayda ise gövdedeki parankimatik hücrelerin alanları ve köklerdeki öz ve korteks hücrelerinin alanı azalmıştır. Nikel gövdedeki vasküler demetlerin boyutlarını da etkilemiş, köklerdeki ksilem borularının sayısını azaltmıştır. Kök, gövde ve yapraklarda meydana gelen bu tip değişimler nikelin hücre uzaması üzerindeki direkt etkisinden kaynaklanabilir [212].

### Sonuç

Nikel düşük konsantrasyonlarda bir mikroelement olarak fonksiyon yapar ve birçok tarımsal bitkide büyüme ve gelişmeyi olumlu yönde etkiler. Nikel bitkilerde birçok önemli role sahiptir. Örneğin birçok metaloenzim yapısında bulunur. Bu enzimler arasında üreazlar, süperoksit dismutazlar (SOD), NiFe hidrogenazlar, metil koenzim M redüktaz, karbon monoksit dehidrogenaz, asetil koenzim A sentaz, hidrogenazlar ve RNAaz sayılabilir. Sonuç olarak nikel eksikliği altındaki bitkilerde üreaz aktivitesinin azalması sonucunda azot metabolizması olumsuz yönde etkilenirken, SOD aktivitesinin azalması sonucunda ise süperoksit radikalının detoksifikasyon etkinliği azalır. Nikel ayrıca bitkilerde fitoaleksin sentezinde ve dolayısıyla stres savunmasında önemli bir role sahiptir. Nikel bakteri ve mantarlarda hidrojen metabolizması, metanobiyogenes ve asetogenes gibi önemli metabolik reaksiyonlarda etkilidir. Bu nedenle nikel eksikliği bitkilerde senesens, azot metabolizması ve demir alımını gibi olaylarda aksaklıklara yol açar. Nikeli eksikliğine maruz kalan bitkilerde yeni oluşan yapraklarda klorosis ve meristematik aktivitede yavaşlama gözlenir.

Birçok toprakta nikel eksikliği görülmez. Ancak topraktaki nikel birikimi sonucunda bitkiler nikel toksisitesine daha sık maruz kalır. Yüksek konsantrasyonlarda nikel bitkilerde kök ve gövdenin hem büyüme hızında hem de dallanma oranında azalmaya yol açar. Bunun dışında yaprak morfolojisinde anormalliklere, biyokütle birikiminde azalmaya, köklerdeki mitotik aktivitede azalmaya, tohum çimlenmesinin inhibisyonuna, demir eksikliğine ve yapraklarda klorosis ve nekrosise neden olur. Nikel toksisitesinin diğer semptomları arasında mineral madde alınımında bozulmalar, fotosentetik aktivitenin azalması ve transpirasyonun inhibisyonu sayılabilir. Nikel metaloenzimlerin aktif bölgesindeki kobalt ve diğer bazı metallerle yer değiştirerek bu enzimlerin aktivitelerini olumsuz yönde etkileyebilir. Nikel toksisitesinin bu etkileri sonucunda tarımsal verim de azalır. Ancak nikel toksisitesinin membran geçirgenliği, su ilişkileri ile ilgili parametreler, bitkisel hormonlar ve ozmolitler üzerindeki etkileri ile ilgili verilen son derece sınırlıdır. Nikel toksisitesinin farklı bitki organlarındaki hücresel yapılarda neden olduğu anatomik değişimler hakkında birçok araştırma yapılmış olmasına rağmen, bu tip değişimlerin bitkilerde nikel toleransı ile ilişkileri hakkında da bilgi yoktur. Bu konularda yapılacak araştırmalar bitkilerde nikel toleransının daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

### Teşekkür

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2012-02-04-014).

### Kaynaklar

- [1]. Sunderman FW, Oskarsson A. Metals and their compounds in the environment. Weinheim, Germany: VCH Verlag, 1991.
- [2]. McGrath SP. Heavy metals in soils. London, England: Blackie Academic and Professional, 1995.
- [3]. Alloway BJ. Heavy metals in soils. London, England: Blackie Academic and Professional, 1995.
- [4]. Salt DE, Kato N, Kramer U, Smith RD, Raskin I. The role of root exudates in nickel hyperaccumulation and tolerance in accumulator and nonaccumulator species of *Thlaspi*. London, England: CRC Press, 2000.
- [5]. Easton DF. Nickel and human health: current perspectives. New York, USA: Wiley, 1992.

- [6]. Astros M, Bjorklund A. Hydrogeochemistry of a stream draining sulfide bearing postglacial sediments in Finland. *Water Air Soil Pollut* 1996; 89:233-246.
- [7]. Zwolsman JGG, Van Bokhoven AJ. Impact of summer droughts on water quality of the Rhine River-a preview of climate change. *Water Sci Technol* 2007; 56: 45-55.
- [8]. Kozłow MV. Pollution resistance of mountain birch, *Betula pubescens* subsp. *czerepanovii*, near the copper-nickel smelter: natural selection or phenotypic acclimation? *Chemosphere* 2005; 59: 189-197.
- [9]. Bollard EG. Encyclopedia of plant physiology. Berlin, Germany: Springer, 1983.
- [10]. Asher CJ. Micronutrients in agriculture. Madison, USA: Willey, 1991.
- [11]. Kupper H, Lombi E, Zhao FJ, Wieshammer G, McGrath SP. Cellular compartmentation of nickel in the hyperaccumulators *Alyssum lesbiacum*, *Alyssum bertolonii* and *Thlaspi goesingense*. *J Exp Bot* 2001; 52: 2291-3000.
- [12]. Pollard AJ, Powel KD, Harper HA, Smith JAC. The genetic basis of metal hyperaccumulation in plants. *Crit Rev Plant Sci* 2002; 21: 539-566.
- [13]. Krupa Z, Siedlecka A, Maksymiec W, Baszynski T. *In vitro* responses of photosynthetic apparatus of *Phaseolus vulgaris* L. to nickel toxicity. *Plant Physiol* 1993; 142: 664-668.
- [14]. Xylander M, Braune W. Influence of nickel on the green alga *Haematococcus lacustris* Rostafinski in phases of its life cycle. *J Plant Physiol* 1994; 144: 86-93.
- [15]. Marschner H. Mineral nutrition of higher plants. 2<sup>nd</sup> Edition, New York, USA: Academic Pres, 1995.
- [16]. Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants, 3<sup>rd</sup> edition, Boca Raton: CRC Press Inc, 2001.
- [17]. Assuncao AGL, Schat H, Aarts MGM. *Thlaspi caerulescens*, an attractive model species to study heavy metal hyperaccumulation in plants. *New Phytol* 2003; 159: 351-360.
- [18]. Rao KVM, Sresty TV. Antioxidative parameters in the seedlings of pigeonpea (*Cajanus cajan* L.) Millspaugh in response to Zn and Ni stress. *Plant Sci* 2000; 157: 113-128.
- [19]. Molas J. Changes of chloroplast ultrastructure and total chlorophyll concentration in cabbage leaves caused by excess of organic Ni II complexes. *Environ Exp Bot* 2002; 47: 115-126.
- [20]. Chen C, Huang D, Liu J. Functions and toxicity of nickel in plants: recent advances and future prospects. *Clean* 2009; 37: 304-313.
- [21]. Gajewska E, Wielanek M, Bergier K, Skłodowska M. Nickel induced depression of nitrogen assimilation in wheat roots. *Acta Physiol Plant* 2009; 31: 1291-1300.
- [22]. Gajewska E, Skłodowska M, Slaba M, Mazur J. Effect of nickel on antioxidative enzyme activities, proline and chlorophyll content in wheat shoots. *Biol Plant* 2006; 50: 653-659.
- [23]. Israili AW. Occurrence of heavy metals in Ganga river and sediments. *Indian J Environ Health* 1992; 34: 63-66.
- [24]. Orlov DS, Sadovnikova LK, Lozanovskaya IN. Ecology and protection of biosphere under chemical pollution. *Vysshaya Shkola, Moscow*, 2002.
- [25]. Sharma PD. Environmental Biology and Toxicology. Rastogi Publications, 2005.
- [26]. van der Hoek W, Hassan MUL, Ensink JHJ, Feenstra S, Raschid-Sally L, Munir S, Aslam R, Ali N, Hussain R, Matsuno Y. Urban Wastewater: A Valuable Resource for Agriculture A Case Study from Haroonabad, Pakistan. IWMI Research Report no. 63, International Water Management Institute, Colombo, Sri Lanka, 2002.
- [27]. Sigel H, Sigel A. Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry. CRC Press, 1994.
- [28]. Dennis JK, Such TE. Nickel and Chromium Plating, 3<sup>rd</sup> edition, Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd., 1993.
- [29]. Cempel M, Nikel G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish J Environ Stud* 2006; 15: 375-382.
- [30]. Hilgenkamp K. Environmental Health: Ecological Perspectives. Jones and Bartlett Publishers, 2005.
- [31]. Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 1989; 338: 47-49.
- [32]. Galloway JN, Thornton JD, Norton SA, Volchok HL, McClean HL. Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmo Environ* 1982; 16: 1677-1700.
- [33]. Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manag* 1995; 19: 81-97.
- [34]. Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field LJ. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 1996; 22: 624-638.
- [35]. Zhang M, Zhou C, Huang C. Relationship between extractable metals in acid soils and metals taken up by tea plants. *Comm Soil Sci Plant Anal* 2006; 37: 347-361.
- [36]. Sullivan JB, Krieger GR. Clinical Environmental Health and Toxic Exposures. Lippincott Williams and Wilkins Publishers, 2001.
- [37]. Eskew DL, Welch RM, Cary EE. Nickel: an essential micronutrient for legumes and possibly all higher plants. *Science* 1983; 222: 691-693.
- [38]. Andreeva IV, Govorina VV, Vinogradova SB, Yagodin BA. Nickel in plants. *Agrokhimiya* 2001; 3: 82-94.
- [39]. Brown PH, Welch RM, Cary EE. Nickel: a micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiol* 1987; 85: 801-803.
- [40]. Brown H., Welch RM, Cary E., Checkai RT., Beneficial effects of nickel on plant growth. *J Plant Nutr* 1987; 10: 2125-2135.

- [41]. Marschner H. Mineral nutrition of higher plants, 3<sup>rd</sup> edition, London, UK: Academic Press, 2002.
- [42]. Dixon NE, Hinds JA, Fihelly AK, Gozala C, Winzor DJ, Blakeley RL, Zerner B. Jack bean urease (EC 3.5.1.5). IV. The molecular size and mechanism of inhibition by hydroxamic acids. Spectrophotometric fixation of enzymes with reversible inhibitors. *Can J Biochem* 1980; 58: 1323-1334.
- [43]. Polacco J, Freyermuth S, Gerendas J, Cianzio S. Soyabean genes involved in nickel insertion into urease. *J Exp Bot* 1999; 50: 1149-1156.
- [44]. Sirko A, Brodzik R. Plant ureases: roles and regulation. *Acta Biochim Polon* 2000; 47: 1189-1195.
- [45]. Welch RM. The biological significance of nickel. *J Plant Nutr* 1981; 3: 345-356.
- [46]. Walker CD, Graham RD, Madison JT, Cary EE, Welch RM. Effects of Ni deficiency on some nitrogen metabolites in cowpeas (*Vigna unguiculata* L. Walp). *Plant Physiol* 1985; 79: 474-479.
- [47]. Gerendas J, Sattelmacher B. Significance of N source (Urea vs.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) and Ni supply for growth, urease activity and nitrogen metabolism of zucchini (*Cucurbita pepo* var. Giromontiina). *Plant Soil* 1997; 196: 217-222.
- [48]. Gerendas J, Sattelmacher B. Significance of Ni supply for growth, urease activity and the concentrations of urea, amino acids and mineral nutrients of urea grown plants. *Plant Soil* 1997; 190: 153-162.
- [49]. Dalton DA, Evans HJ, Hanus FJ. Stimulation by nickel of soil microbial urease activity and urease and hydrogenase activities in soybeans grown in a low-nickel soil. *Plant Soil* 1985; 88: 245-258.
- [50]. Ali B, Hayat S, Fariduddin Q, Ahmad A. Nickel: essentiality, toxicity and tolerance in plants. In: Ali B, Hayat S, Ahmad A (eds) Nickel in relation to plants. New Delhi, India: Narosa Publishing House, 2009.
- [51]. Krogmeier MJ, McCarty GW, Bremner JM. Phytotoxicity of foliar-applied urea. *Proc Natl Acad Sci USA* 1989; 86: 8189-8191.
- [52]. Eskew DL, Welch RM, Norvell WA. Nickel in higher plants: further evidence for an essential role. *Plant Physiol* 1984; 76: 691-693.
- [53]. Bai C, Reilly CC, Wood BW. Nickel deficiency disrupts metabolism of ureids, amino acids and organic acids of young pecan foliage. *Plant Physiol* 2006; 140: 433-443.
- [54]. Gerendas J, Sattelmacher B. Influence of Ni supply on growth and nitrogen metabolism of *Brassica napus* L. grown with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  or urea as N source. *Ann Bot* 1999; 83: 65-71.
- [55]. Seregin IV, Kozhevnikova AD. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. *Russ J Plant Physiol* 2006; 53: 257-277.
- [56]. Vogel-Mikus K, Drobne D, Regvar M. Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonization of pennycress *Thlaspi praecox* Wulf. (Brassicaceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia. *Environ Pollut* 2005; 133: 233-242.
- [57]. Wolfram L, Friedrich B, Eitinger T. The *Alcaligenes eutrophus* protein HoxN mediates nickel transport in *Escherichia coli*. *J Bacteriol* 1995; 177: 1840-1843.
- [58]. Eitinger T, Mandrand-Berthelot MA. Nickel transport systems in microorganisms. *Arch Microbiol* 2000; 173: 1-9.
- [59]. Costa M, Zhuang Z, Cosentino S, Klein CB, Salnikow K. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. *Sci Total Environ* 1994; 148: 191-199.
- [60]. Cataldo DA, Garland TR, Wildung RE. Nickel in plants: I. Uptake kinetics using intact soybean seedlings. *Plant Physiol* 1978; 62: 563-565.
- [61]. McIlveen WD, Negusanti JJ. Nickel in the terrestrial environment. *Sci Total Environ* 1994; 148: 109-138.
- [62]. Antoniadis V, Robinson JS, Alloway BJ. Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field. *Chemosphere* 2008; 71: 759-764.
- [63]. Kochian LV. Mechanisms of micronutrient uptake and translocation in plants. Madison, USA: Willey, 1991.
- [64]. Burke DJ, Weis JS, Weis P. Release of metals by the leaves of the salt marsh grasses *Spartina alterniflora* and *Phragmites australis*. *Estuar Coast Shelf Sci* 2000; 51: 153-159.
- [65]. Jean L, Bordas F, Gautier-Moussard C, Vernay P, Hitmi A, Bollinger JC. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*. *Environ Pollut* 2008; 153: 555-563.
- [66]. Smith SR. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils: Nickel, copper, and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environ Poll* 1994; 85: 321-327.
- [67]. Weng LP, Wolthoorn A, Lexmond TM, Temminghoff EJM, van Riemsdijk WH. Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of nickel using speciation models. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 156-162.
- [68]. Rautaray SK, Ghosh BC, Mittra BN. Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rice-mustard cropping sequence under acid lateritic soils. *Bioresour Technol* 2003; 90(3): 275-283.
- [69]. Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL, Gomez E, Tiemann KJ, Parsons JG, Carrillo G. Effect of mixed cadmium, copper, nickel and zinc at different pHs upon alfalfa growth and heavy metal uptake. *Environ Pollut* 2002; 119: 291-301.
- [70]. Neumann PM, Chamel A. Comparative phloem mobility of nickel in nonsenescent plants. *Plant Physiol* 1986; 81: 689-691.

- [71]. Zhao F, McGrath SP, Dunham SJ. Factors affecting the solubility of zinc, cadmium, copper and nickel in sewage sludge amended soils. In: Proceedings of Fifth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Metals, Vienna, 1999.
- [72]. Gray CW, McLaren RG. Soil factors affecting heavy metal solubility in some New Zealand soils. *Water Air Soil Poll* 2006; 175: 3-14.
- [73]. Welch RM. Micronutrient nutrition of plants. *Crit Rev Plant Sci* 1995; 14: 49-82.
- [74]. Fismes J, Echevarria G, Leclerc-Cessac E, Morel JL. Uptake and transport of radioactive nickel and cadmium into three vegetables after wet aerial contamination. *J Environ Qual* 2005; 34: 1497-1507.
- [75]. Page V, Weisskopf L, Feller U. Heavy metals in white Lupin: Uptake, root-to-shoot transfer and redistribution within the plant. *New Phytol* 2006; 171: 329-341.
- [76]. Vacchina V, Mari S, Czernic P, Marques L, Pianelli K, Schaumlöffel D, Lebrun M, Lobinski R. Speciation of nickel in a hyperaccumulating plant by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray MS/MS assisted by cloning using yeast complementation. *Anal Chem* 2003; 75: 2740-2745.
- [77]. Kim S, Takahashi M, Higuchi K, Tsunoda K, Nakanishi H, Yoshimura E, Mori S, Nishizawa NK. Increased nicotianamine biosynthesis confers enhanced tolerance of high levels of metals, in particular nickel, to plants. *Plant Cell Physiol* 2005; 46: 1809-1818.
- [78]. Pianelli K, Mari S, Marques L, Lebrun M, Czernic P. Nicotianamine over-accumulation confers resistance to nickel in *Arabidopsis thaliana*. *Transgen Res* 2005; 14: 739-748.
- [79]. Haydon MJ, Cobbett CS. Transporters of ligands for essential metal ions in plants. *New Phytol* 2007; 174: 499-506.
- [80]. Hausinger RP. Metallocenter assembly in nickel-containing enzymes. *J Biol Inorg Chem* 1997; 2: 279-286.
- [81]. Colpas GJ, Hausinger RP. *In vivo* and *in vitro* kinetics of metal transfer by the *Klebsiella aerogenes* urease nickel metallochaperone, UreE. *J Biol Chem* 2000; 275: 10731-10737.
- [82]. Page V, Feller U. Selective transport of zinc, manganese, nickel, cobalt and cadmium in the root system and transfer to the leaves in young wheat plants. *Ann Bot* 2005; 96: 425-434.
- [83]. Riesen O, Feller U. Redistribution of nickel, cobalt, manganese, zinc and cadmium via the phloem in young and in maturing wheat. *J Plant Nutr* 2005; 28: 421-430.
- [84]. Brooks RR, Shaw S, Marfil AA. The chemical form and physiological function of nickel in some *Iberian Alyssum* species. *Physiol Plant* 1981; 51: 167-170.
- [85]. Boydi R. S, Wall MA, Jaffre T. Nickel levels in arthropods associated with Ni hyperaccumulator plants from an ultramafic site in New Caledonia. *Insect Sci* 2006; 13(4): 271-277.
- [86]. Bhatia NP, Orlic I, Siegele R, Ashwath N, Baker AJM, Walsh KB. Elemental mapping using PIXE shows the main pathway of nickel movement is principally symplastic within the fruit of the hyperaccumulator *Stackhousia tryonii*. *New Phytol* 2003; 160: 479-488.
- [87]. Ochiai EI. Bioinorganic chemistry: an introduction. Boston, USA: Allyn and Bacon, 1977.
- [88]. Di Toppi LS, Gabbrielli R. Response to cadmium in higher plants. *Environ Exp Bot* 1999; 41: 105-130.
- [89]. Schützendubel A, Polle A. Plant responses to abiotic stresses: heavy-metal induced oxidative stress and protection by mycorrhization. *J Exp Bot* 2002; 53: 1351-1365.
- [90]. Shaw BP, Sahu SK, Mishra RK. Heavy metal induced oxidative damage in terrestrial plants. New Delhi, India: Narosa Publishing House, 2004.
- [91]. Liu D, Jiang W, Guo L, Hao Y, Lu C, Zhao F. Effects of nickel sulphate on root growth and nucleoli in root tip cells of *Allium cepa*. *Isra J Plant Sci* 1994; 42: 143-148.
- [92]. Brune A, Deitz KJ. A comparative analysis of element composition of roots and leaves of barley seedlings grown in the presence of toxic cadmium, molybdenum, nickel and zinc concentrations. *J Plant Nutr* 1995; 18: 853-868.
- [93]. El-Shintinawy F, El-Ansary A. Differential effect of Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> on amino acid metabolism in soybean seedlings. *Biol Plant* 2000; 43: 79-84.
- [94]. Zhang L, Angle JS, Chaney RL. Do high-nickel leaves shed by the nickel hyperaccumulator *Alyssum murale* inhibit seed germination of competing plants? *New Phytol* 2007; 173: 509-516.
- [95]. Pandey N, Sharma CP. Effect of heavy metals CO<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> on growth and metabolism of cabbage. *Plant Sci* 2002; 163: 753-758.
- [96]. Bhardwaj R, Arora N, Sharma P, Arora HK. Effects of 28-homobrassinolide on seedling growth, lipid peroxidation and antioxidative enzyme activities under nickel stress in seedlings of *Zea mays* L. *Asian J Plant Sci* 2007; 6: 765-772.
- [97]. Gajewska E, Sklodowska M. Differential biochemical responses of wheat shoots and roots to nickel stress: antioxidative reactions and proline accumulation. *Plant Growth Regul* 2008; 54: 179-188.
- [98]. Sharma P, Bhardwaj R, Arora N, Arora HK, Kumar A. Effects of 28-homobrassinolide on nickel uptake, protein content and antioxidative defence system in *Brassica juncea*. *Biol Plant* 2008; 52: 767-770.
- [99]. Boominathan R, Doran PM. Nickel induced oxidative stress in roots of Ni hyperaccumulator *Alyssum bertolonii*. *New Phytol* 2002; 156: 205-215.

- [100]. Tripathy BC, Bhatia B, Mohanty P. Inactivation of chloroplast photosynthetic electron-transport activity by Ni<sup>2+</sup>. *Biochem Biophys Acta* 1981; 638: 217-224.
- [101]. Seregin IV, Kozhevnikova AD, Kazyumina EM, Ivanov VB. Nickel toxicity and distribution in maize roots. *Russ J Plant Physiol* 2003; 50: 711-717.
- [102]. Samantaray S, Rout GR, Das P. Tolerance of rice to nickel in nutrient solution. *Biol Plant* 1997; 40: 295-298.
- [103]. Seregin IV, Ivanov VB. Physiological aspects of cadmium and lead toxic effects on higher plants. *Russ J Plant Physiol* 2001; 48: 606-630.
- [104]. Ivanov VB. Root growth responses to chemicals. *Sov Sci Rev Ser D* 1994; 1-70.
- [105]. Seregin IV, Ivanov VB. Is the endodermal barrier the only factor preventing the inhibition of root branching by heavy metal salts? *Russ J Plant Physiol* 1997; 44: 922-925.
- [106]. Seregin IV, Ivanov VB. The transport of cadmium and lead ions through root tissues. *Russ j Plant Physiol* 1998; 45: 899-905.
- [107]. Alam MM, Hayat S, Ali B, Ahmad A. Effect of 28-homobrassinolide treatment on nickel toxicity in *Brassica juncea*. *Photosynthetica* 2007; 45: 139-142.
- [108]. Sheoran IS, Aggarwal N, Singh R. Effect of cadmium and nickel on *in vivo* carbon dioxide exchange rate of pigeon pea (*Cajanus cajan* L.). *Plant Soil* 1990; 129: 243-249.
- [109]. Bishnoi NR, Sheoran IS, Singh R. Influence of cadmium and nickel on photosynthesis and water relations in wheat leaves of differential insertion levels. *Photosynthetica* 1993; 28: 473-479.
- [110]. Van Assche F, Clijsters H. Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell Environ* 1990; 13: 195-206.
- [111]. Sun EJ, Wu FY. Along-vein necrosis as indicator symptom on water spinach caused by nickel in water culture. *Bot Bull Acad Sin* 1998; 39: 255-259.
- [112]. Rahman H, Sabreen S, Alam S, Kawai S. Effects of nickel on growth and composition of metal micronutrients in barley plants grown in nutrient solution. *J Plant Nutr* 2005; 28: 393-404.
- [113]. Bashmakov DI, Lukatkin AS, Prasad MNV. Temperate weeds in Russia: sentinels for monitoring trace element pollution and possible application in phytoremediation. In: Trace elements application of quantitative fluorescence and absorption-edge computed microtomography to image metal compartmentalization in *Alyssum murale*. *Environ Sci Technol* 2006; 39: 2210-2218.
- [114]. Baccouch S, Chaoui A, El Ferjani E. Nickel toxicity induces oxidative damage in *Zea mays* roots. *J Plant Nutr* 2001; 24: 1085-1097.
- [115]. Briggs DE. Barley germination: Biochemical changes and hormonal control. CAB International, Wallingford, 1992.
- [116]. Yang J, Zhang J, Wang Z, Zhu Q. Activities of starch hydrolytic enzymes and sucrosephosphate synthase in the stems of rice subjected to water stress during grain filling. *J Exp Bot* 2001; 52: 2169-2179.
- [117]. Van den Ende W, Michiels A, Le Roy K, Van Laere A. Cloning of a vacuolar invertase from *Belgian endive* leaves (*Cichorium intybus*). *Physiol Plant* 2002; 115: 504-512.
- [118]. Maheshwari R, Dubey RS. Nickel toxicity inhibits ribonuclease and protease activities in rice seedlings: protective effects of proline. *Plant Growth Regul* 2007; 51: 231-243.
- [119]. Veer B. Effect of nickel and zinc on seedling growth and hydrolytic enzymes in *Phaseolus aureus* cv. R-851. *Geobios* 1989; 16: 245-248.
- [120]. Balaguer J, Almendo MB, Gomez I, Navarro-Pedreno J, Mataix J. Tomato growth and yield affected by nickel presented in the nutrient solution. *Acta Hort* 1998; 458: 269-272.
- [121]. Heath SM, Southworth D, D'Allura JA. Localization of nickel in epidermal subsidiary cells of leaves of *Thlaspi montanum* var. Siskiyouense (Brassicaceae) using energy-dispersive X-ray microanalysis. *Int J Plant Sci* 1997; 158: 184-188.
- [122]. Hermle S, Vollenweider P, Günthardt-Goerg MS, Mcquattie CJ, Matyssek R. Leaf responsiveness of *Populus tremula* and *Salix viminalis* to soil contaminated with heavy metals and acidic rainwater. *Tree Physiol* 2007; 27: 1517-1531.
- [123]. Szalontai B, Horvath LI, Debreczeny M, Droppa M, Horvath G. Molecular rearrangements of thylakoids after heavy metal poisoning, as seen by Fourier transform infrared (FTIR) and electron spin resonance (ESR) spectroscopy. *Photosynth Res* 1999; 61: 241-252.
- [124]. Ahmad MSA, Hussain M, Saddiq R, Alvi AK. Mungbean: a nickel indicator, accumulator or excluder? *Bull Environ Contam Toxicol* 2007; 78: 319-324.
- [125]. Krupa Z, Baszynski T. Some aspects of heavy metals toxicity towards photosynthetic apparatus - direct and indirect effects on light and dark reactions. *Acta Physiol Plant* 1995; 17: 177-190.
- [126]. Ewais EA. Effects of cadmium, nickel and lead on growth, chlorophyll content and proteins of weeds. *Biol Plant* 1997; 39: 403-410.
- [127]. Shukla R, Gopal R. Excess nickel alters growth, metabolism, and translocation of certain nutrients in potato. *J Plant Nutr* 2009; 32: 1005-1014.
- [128]. Singh DP, Khare P, Singh PS. Effect of Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on growth, oxygen evolution and photosynthetic electron transport in *Cylindrospermum* IU 942. *J Plant Physiol* 1989; 134: 406-412.
- [129]. Boisvert S, Joly D, Leclerc S, Govindachary S, Harnois J, Carpentier R. Inhibition of the oxygen-evolving complex of photosystem II and depletion of extrinsic polypeptides by nickel. *Biometals* 2007; 20: 879-889.



- [130]. Bethkey PC, Drew MC. Stomatal and non-stomatal components to inhibition of photosynthesis in leaves of *Capsium annuum* during progressive exposure to NaCl salinity. *Plant Physiol* 1992; 99: 219-226.
- [131]. Molas J. Changes in morphological and anatomical structure of cabbage (*Brassica oleracea* L.) outer leaves and in ultrastructure of their chloroplasts caused by an in vitro excess of nickel. *Photosynthetica* 1997; 34: 513-522.
- [132]. Van Assche F, Clijsters H. Inhibition of photosynthesis in *Phaseolus vulgaris* by treatment with toxic concentration of Zinc: effects on electron transport and photophosphorylation. *Physiol Plant* 1986; 66: 717-721.
- [133]. Kupper H, Kupper F, Spiller M. Environmental relevance of heavy metal substituted chlorophylls using the example of water plants. *J Exp Bot* 1996; 47: 259-266.
- [134]. Kupper H, Kupper F, Spiller M. *In situ* detection of heavy metal substituted chlorophylls in water plants. *Photosynth Res* 1998; 58: 123-133.
- [135]. Tripathy BC, Bhatia B, Mohanty P. Cobalt ions inhibit electron transport activity of photosystem II without affecting photosystem I. *Biochim Biophys Acta*, 1983; 722: 88-93.
- [136]. Mohanty N, Vass I, Demeter S. Impairment of photosystem 2 activity at the level of secondary quinone acceptor in chloroplasts treated with cobalt, nickel and zinc ions. *Physiol Plant* 1989; 76: 386-390.
- [137]. El-Sheekh MM. Inhibition of photosystem II in the green alga *Scenedesmus obliquus* by nickel. *Biochem Physiol Pflanzen* 1993; 188: 363-372.
- [138]. Haag-Kerwer A, Schafer H, Heiss S, Walter C, Rausch T. Cadmium exposure in *Brassica juncea* causes a decline in transpiration rate and leaf expansion without effect on photosynthesis. *J Exp Bot* 1999; 50: 1827-1835.
- [139]. Chen C, Chen TH, Lo KF, Chiu CY. Effects of proline on copper transport in rice seedlings under excess copper stress. *Plant Sci* 2004; 166: 103-111.
- [140]. Barcelo J, Poschenrieder CH. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *J Plant Nutr* 1990; 13: 1-37.
- [141]. Prasad MNV. Trace elements. New York, USA: Wiley, 1997.
- [142]. Barcelo J, Poschenrieder CH. Structural and ultrastructural changes in heavy metal exposed plants. Berlin, Germany: Springer, 2004.
- [143]. Sheoran IS, Singal HR, Singh R. Effect of cadmium and nickel on photosynthesis and enzymes of the photosynthetic carbon reduction cycle in pigeonpea (*Cajanus cajan* L.) *Photosynthesis Res* 1990; 23: 345-351.
- [144]. Breckle SW, Kahle H. Ecological geobotany/autecology and ecotoxicology. Progress in botany, vol 52. Heidelberg, Berlin: Springer, 1991.
- [145]. Rubio MI, Escrig I, Martinezcortina C, Lopezbvenet FJ, Sanz A. Cadmium and nickel accumulation in rice plants—effect of mineral nutrition and possible interaction of abscisic acid and gibberellic acids. *Plant Growth Regul* 1994; 14: 151-157.
- [146]. Genrich I, Burd GI, Dixon DG, Glick BR. A plant growth promoting bacterium that decreases nickel toxicity in seedlings. *Appl Environ Microbiol* 1998; 64: 3663-3668.
- [147]. Goncalves SC. Genetic diversity and differential *in vitro* responses to Ni in *Cenococcum geophilum* isolates from serpentine soils in Portugal. *Mycorrhiza* 2007; 17: 677-686.
- [148]. Mysliwa-Kurczak B, Prasad MNV, Strzalka K. Photosynthesis in heavy metal stressed plants. New Delhi, India: Narosa Publishing House, 2004.
- [149]. Athar R, Ahmad M. Heavy metal toxicity in legume microsymbiont system. *J Plant Nutr* 2002; 25: 369-386.
- [150]. Pillay SV, Rao VS, Rao KVN. Effect of nickel toxicity in *Hyptis suaveolens* (L.) Poit. and *Helianthus annuus* L. *Indian J Plant Physiol* 1996; 1: 153-156.
- [151]. Parida BK, Chhibba JM, Nayyar VK. Effect of nickel contaminated soil on fenugreek (*Trigonella corniculata* L.) growth and mineral composition. *Sci Hort* 2003; 98: 113-119.
- [152]. Prasad SM, Dwivedi R, Zeeshan M. Growth, photosynthetic electron transport, and antioxidant responses of young soybean seedlings to simultaneous exposure of nickel and UV-B stress. *Photosynthetica* 2005; 43: 177-185.
- [153]. Mishra S, Agrawal SB. Interactive effects between supplemental ultraviolet-B radiation and heavy metals on the growth and biochemical characteristics of *Spinacia oleracea* L. *Braz J Plant Physiol* 2006; 18: 307-314.
- [154]. Gajewska E, Sklodowska M. Antioxidative responses and proline level in leaves and roots of pea plants subjected to nickel stress. *Acta Physiol Plant* 2005; 27: 329-339.
- [155]. Maksymiec W. Signaling responses in plants to heavy metal stress. *Acta Physiol Plant* 2007; 29: 177-187.
- [156]. Ros R, Cooke DT, Burden RS, James CS. Effect of herbicide MCPA and the heavy metals, cadmium and nickel, on the lipid composition, Mg-ATPase activity and fluidity of plasma membrane from rice, *Oryza sativa* cv. Bhatia shoots. *J Exp Bot* 1990; 41: 457-462.
- [157]. Ros R, Morales A, Segura J, Picazo I. *In vivo* and *in vitro* effects of nickel and cadmium on the plasma ATPase from rice (*Oryza sativa* L.) shoots and roots. *Plant Sci* 1992; 83: 1-6.
- [158]. Cakmak I, Horst WJ. Effect of aluminum on net efflux of nitrate and potassium from root tips of soybean (*Glycine max* L.). *J Plant Physiol* 1991; 130: 400-403.
- [159]. Yang X, Baliger VC, Martens DC, Clark RB. Cadmium effects on influx and transport of mineral nutrients in plant species. *J Plant Nutr* 1996; 19: 643-656.
- [160]. Vuletic M, Kohler K. Effect of aluminum on the channels in plant membranes. *Studies Biophys* 1990; 138: 185-188.
- [161]. Strass A, Horst WJ. Effect of aluminum on membrane properties of soybean (*Glycine max*) cells in suspension culture. *Plant Sci* 1995; 171: 113-118.

- [162]. Devi SR, Prasad MNV. Membrane lipid alterations in heavy metal exposed plants. New Delhi, India: Narosa Publishing House, 2004.
- [163]. Hasan SA, Hayat S, Ali B, Ahmad A. Homobrassinolide protects chickpea (*Cicer arietinum*) from cadmium toxicity by stimulating antioxidant. Environ Pollut 2008; 151: 60-66.
- [164]. Fariduddin Q, Yusuf M, Hayat S, Ahmad A. Effect of 28-homobrassinolide on antioxidant capacity and photosynthesis in *Brassica juncea* plants exposed to different levels of copper. Environ Exp Bot 2009; 66: 418-424.
- [165]. Yusuf M, Fariduddin Q, Hayat S, Hasan SA, Ahmad A. Protective responses of 28 homobrassinolide in cultivars of *Triticum aestivum* with different levels of nickel. Archv Environ Contam Toxicol 2011; 60: 68-76.
- [166]. McClure PR, Kochian LV, Spanswick RM, Shaff JE. Evidence for cotransport of nitrate and protons in maize roots. II. Measurements of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{H}^+$  fluxes with ion selective microelectrodes. Plant Physiology 1990; 93: 290-294.
- [167]. McClure PR, Kochian LV, Spanswick RM, Shaff JE. Evidence for cotransport of nitrate and protons in maize roots. I. Effect of nitrate on the membrane potential. Plant Physiol 1990; 93: 281-289.
- [168]. Tan XW, Ikeda H, Oda M. Effects of nickel concentration in the nutrient solution on the nitrogen assimilation and growth on tomato seedlings in hydroponic culture supplied with urea or nitrate as the sole nitrogen solution. Sci Hort 2000; 84: 265-273.
- [169]. Rai PK, Rai LC. Interactive effects of UV-B and Cu on photosynthesis, uptake and metabolism of nutrients in a green alga *Chlorella vulgaris* under simulated ozone column. J Gen Appl Microbiol 1997; 43: 281-288.
- [170]. Ahmad A, Abdin MZ. NADH: nitrate reductase and NAD(P)H: nitrate reductase activities in mustard seedlings. Plant Sci 1999; 143: 1-8.
- [171]. Gouia H, Ghorbal MH, Meyer C. Effects of cadmium on activity of nitrate reductase and other enzymes of nitrate assimilation pathway in bean. Plant Physiol Biochem 2000; 38: 629-638.
- [172]. Kennedy CD, Gonsalves FAN. The action of divalent Zn, Cd, Hg, Cu and Pb ions on the ATPase activity of plasma membrane fraction isolated from roots of *Zea mays*. Plant Soil 1989; 117: 167-175.
- [173]. Fodor E, Szabo-Nagy A, Erdei L. The effects of cadmium on the fluidity and  $\text{H}^+$ -ATPase activity of plasma membrane from sunflower and wheat roots. J Plant Physiol 1995; 147: 87-92.
- [174]. Burzynski M, Kolano E. *In vivo* and *in vitro* effects of copper and cadmium on the plasma membrane  $\text{H}^+$ -ATPase from cucumber (*Cucumis sativus* L.) and maize (*Zea mays* L.) roots. Acta Physiol Plant 2003; 25: 39-45.
- [175]. Janicka-Russak M, Kabala K, Burzynski M, Klobus G. Response of plasma membrane  $\text{H}^+$ -ATPase to heavy metal stress in *Cucumis sativus* roots. J Exp Bot 2008; 59: 3721-3728.
- [176]. Schaller GE, Sussman MR. Phosphorylation of the plasma membrane  $\text{H}^+$ -ATPase of oat roots by a calcium-stimulated protein kinase. Planta 1988; 173: 509-551.
- [177]. Portillo F. Regulation of plasma membrane  $\text{H}^+$ -ATPase in fungi and plants. Biochim Biophys Acta 2000; 1469: 31-42.
- [178]. Jahn T, Fuglsang AT, Olsson A, Bruntrup IM, Collinge DB, Volkmann D, Sommarin M, Palmgren MG, Larsson C. The 14-3-3 protein interacts directly with the C-terminal region of the plant plasma membrane  $\text{H}^+$ -ATPase. Plant Cell 1997; 9: 1805-1814.
- [179]. Baunsgaard L, Fuglsang AT, Jahn T, Korthout HA, de Boer AH, Palmgren MG. The 14-3-3 proteins associate with the plant plasma membrane  $\text{H}^+$ -ATPase to generate a fusicoccin binding complex and a fusicoccin responsive system. Plant J 1998; 13: 661-671.
- [180]. Camoni L, Fullone MR, Marra M, Aducci P. The plasma membrane  $\text{H}^+$ -ATPase from maize roots is phosphorylated in the C-terminal domain by a calcium-dependent protein kinase. Physiol Plant 1998; 104: 549-555.
- [181]. Dat JF, Van Breusegem F, Vandenabeele S, Vranova E, Van Montague M, Inze D. Dual action of active oxygen species during plant stress responses. Cell Mol Life Sci 2000; 57: 779-795.
- [182]. Moller IM. Plant mitochondria and oxidative stress: Electron transport, NADPH turnover, and metabolism of reactive oxygen species. Ann Rev Plant Physiol Plant Mol Biol 2001; 52: 559-561.
- [183]. Foyer CH, Descourvieres P, Kunert KJ. Protection against oxygen radicals: an important defence mechanism studied in transgenic plants. Plant, Cell and Environment 1994; 17: 507-523.
- [184]. Kehler JP. The Haber-Weiss reaction and mechanisms of toxicity. Toxicol 2000; 149: 43-50.
- [185]. Leonard SS, Harris GK, Shi X. Metal-induced oxidative stress and signal transduction. Free Rad Biol Med 2004; 37: 1921-1942.
- [186]. Hao FS, Wang XC, Chen J. Involvement of plasma-membrane NADPH oxidase in nickel-induced oxidative stress in roots of wheat seedlings. Plant Sci 2006; 170: 151-158.
- [187]. Torrelles J, Gue'rin MC. Nickel (II) as a temporary catalyst for hydroxyl radical generation. FEBS Lett 1990; 272: 58-60.
- [188]. Gratao PL, Polle A, Lea PJ, Azevedo RA. Making the life of heavy metal-stressed plants a little easier. Funct Plant Biol 2005; 32: 481-494.
- [189]. Pitzschke A, Fornazi C, Hirt H. Reactive oxygen species signalling in plants. Antioxid Redox Signal 2006; 8: 1757-1764.

- [190]. Zoller T, Skroppa T, Johnsen O, Polle A. Apoplastic peroxidases in needles of Norway spruce (*Picea abies* progenies from different crossing environments. Forstwissenschaftliches Centralblatt 2003; 122: 153-159.
- [191]. Igamberdiev AU, Lea PJ. The role of peroxisomes in the integration of metabolism and evolutionary diversity of photosynthetic organism. Phytochem 2002; 60: 651-674.
- [192]. Apel K, Hirt H. Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress and signal transduction. Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol 2004; 55: 373-399.
- [193]. DeKock PC, Commissong K, Farmer VG, Inkson RHE. Interrelationship of catalase, peroxidase, hematin and chlorophyll. Plant Physiol 1960; 35: 599-604.
- [194]. Agarwala SC, Kumar A. The effect of heavy metals and bicarbonate excess on sunflower plants grown in sand culture with special reference to catalase and peroxidase. J Ind Bot Soc 1962; 41: 77-92.
- [195]. Cardoso PF, Gratao PL, Gomes-Junior AL, Medici LO, Azevedo RA. Response of *Crotalaria juncea* to nickel exposure. Braz J Plant Physiol 2005; 17: 267-272.
- [196]. Pandolfini T, Gabbielli R, Comparini C. Nickel toxicity and peroxidase activity in seedlings of *Triticum aestivum* L. Plant Cell Environ 1992; 15: 719-725.
- [197]. Diaz J, Bernal A, Pomar F, Merino F. Induction of skhikimate dehydrogenase and peroxidase in pepper (*Capsicum annuum* L.) seedlings in response to copper stress and its relation to lignification. Plant Sci 2001; 161: 179-188.
- [198]. Simonovicova M, Tamas L, Huttova J, Mistrik I. Effect of aluminum on oxidative stress related enzymes activities in barley roots. Biol Plant 2004; 48: 261-266.
- [199]. Aziz EE, Gad N, Badran NM. Effect of cobalt and nickel on plant growth, yield and flavonoids content of *Hibiscus sabdariffa* L. Australian J Basic Appl Sci 2007; 1: 73-78.
- [200]. Tabatabaei SJ. Supplements of nickel affect yield, quality, and nitrogen metabolism when urea or nitrate is the sole nitrogen source for cucumber. J Plant Nutr 2009; 32: 713-724.
- [201]. Lavado RS. Effects of sewage-sludge application on soils and sunflower yield: Quality and toxic element accumulation. J Plant Nutr 2006; 29: 975-984.
- [202]. Kochian LV. Mechanisms of micronutrient uptake and translocation in plants. Madison, USA: Soil Science Society of America, 1991.
- [203]. Hasinur R, Shamima S, Shah A, Shigenao KW. Effects of nickel on growth and composition of metal micronutrients in barley plants grown in nutrient solution. J Plant Nutr 2005; 28: 393-404.
- [204]. Shi GR, Cai QS. Photosynthetic and anatomic responses of peanut leaves to cadmium stress. Photosynthetica 2008; 46(4): 627-630.
- [205]. Matraszek R, Szymanska M, Wroblewska M. Effect of nickel on yielding and mineral composition of the selected vegetables. Acta Sci Pol 2002; 1: 3-22.
- [206]. Singh P, Nayyar K. Influence of lime on nickel availability to plants and its toxic level in cowpea. J Res Punjab Agri Univ 2001; 38: 10-13.
- [207]. Atta-Aly MA. Effect of nickel addition on the yield and quality of parsley leaves. Sci Hort 1999; 82: 9-24.
- [208]. Mizuno N, Nosaka S, Mizuno T, Horie K, Obata H. Distribution of Ni and Zn in the leaves of *Thlaspi japonicum* growing on ultramafic soil. Soil Sci Plant Nutr 2003; 49: 93-97.
- [209]. Chawan DD. Environment and Adaptive Biology of Plants. Jodhpur, India: Scientific Publishers, 1995.
- [210]. Yadav R, Aery NC. Effect of nickel on the growth performance of wheat. Plant Arch 2002; 2: 133-135.
- [211]. Keeling SM, Stewart RB, Anderson CWN, Robinson BH. Nickel and cobalt phytoextraction by the hyperaccumulator *Berkheya coddii* implications for polymetallic phytomining and phytoremediation. Int J Phytoremed 2003; 5: 235-244.
- [212]. Kovacevi G, Kastori R, Merkulov LJ. Dry matter and leaf structure in young wheat plants as affected by cadmium, lead, and nickel. Biol Plant 1999; 42: 119-123.
- [213]. Kravkina IM. The chloroplast structure in leaf chlorenchyma cells of *Dianthus repens* (Caryophyllaceae) in response to high concentrations of soil nickel. Botanicheskii Zhurnal 2000; 85: 83-85.
- [214]. Setia RC, Bala R. Anatomical changes in root and stem of wheat (*Triticum aestivum* L.) in response to different heavy metals. Phytomorph 1994; 44: 95-104.
- [215]. Sresty TVS, Rao KVM. Ultrastructural alterations in response to zinc and nickel stress in the root cells of pigeon pea. Environ Exp Bot 1999; 41: 3-13.



## Bayburt Kenti Kentsel Açık Yeşil Alan Yeterliği Üzerine Bir Araştırma

Nurhan KOÇAN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye

\*<sup>1</sup> nkocan@bartin.edu.tr

(Geliş/Received: 24/09/2020;

Kabul/Accepted: 04/11/2020)

**Öz:** Kentleşmeyle birlikte insanların doğaya olan özlemleri ve bunun sonucu olarak da kentsel açık yeşil alanların önemi artmıştır. Kentlerde yaşam süren insanların yaşamlarını bedensel ve ruhsal olarak sağlıklı ve mutlu devam ettirebilmeleri için kentsel açık yeşil alanlar önemli görevler üstlenmektedirler. Kentsel açık yeşil alanlar, kentin fiziksel yapısını ortaya koyan ve kenti biçimlendiren temel alan kullanımlarından birisi olup diğer alan kullanımlarını bütünleştiren bir denge unsurudur. Bazen bu alanlar belli planlar çerçevesinde gelişirken bazen de plansız olarak kendiliğinden oluşabilmektedirler. Her iki durumda da kentsel açık yeşil alanların kentte var oluşlarında kentin doğal ve kültürel unsurları etkili olur. Bu çalışmada Bayburt kentinin açık yeşil alan yeterliği niceliksel olarak irdelenmiştir. Çalışmada AutoCad 2017 programıyla mevcut açık yeşil alan miktarı sayısal olarak tespit edilmiş ve kişi başına düşen açık yeşil alan miktarı hesaplanmıştır. Çalışmanın sonucu Bayburt kentinin imar kanununda belirtilen açık yeşil alan oranını sağladığını göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kentleşme, açık yeşil alan, kent planlama, Bayburt.

### A Research on Urban Open Green Area Competence of Bayburt City

**Abstract:** With urbanization, people's longing for nature and as a result of this, the importance of urban open green spaces has increased. Urban open green spaces play an important role in helping people living in cities to continue their lives physically and mentally in a healthy and happy manner. Urban open green spaces are one of the basic land uses. They are balance element that integrates other land uses. They shape the city and its physical structure. Sometimes these areas develop within the framework of certain plans and sometimes they can occur spontaneously without planning. In both cases, the natural and cultural elements of the city are effective in the existence of urban open green spaces in the city. In this study, the open green space sufficiency of the city of Bayburt was examined quantitatively. In the study, the amount of open green space available was determined numerically with the AutoCad 2017 program and the amount of open green space per person was calculated. The result of the study has shown that the city of Bayburt provides the ratio of open green spaces specified in the zoning law.

**Key words:** Urbanization, open green space, urban planning, Bayburt.

### 1. Giriş

Açık yeşil alanlar insanın yaşantısını sürdürdüğü, üzerinde yapı yapılmış kapalı mekânların dışında kalan doğal durumda bırakılmış ya da tarımsal ve konut dışı dinlenme amaçlarına ayrılmış kent parçası olarak tanımlanmıştır. Başka bir deyişle açık alanlar; kent sınırları içerisinde planlanmış alanlarda yer alan kamu ve özel mülkiyette bulunan düzenlenmiş/tasarlanmış veya düzenlenmemiş doğal ve/veya yapılaşmamış kentsel peyzaj alanlarıdır [4, 9]. Açık yeşil alanlar; tarımsal alanlar, ormanlar, fundalıklar, göller vb. gibi belirli bir arazi üzerinde kullanma amacıyla ayrılmış veya park, bahçe, meydan, gezinti yeri, spor alanları, oyun alanları vb. gibi belirli amaçlara hizmet eden kent içinde veya dışında yapılaşmaların bulunmadığı boş alanlardır [16]. Aydemir [4] bu alanları “belirli bir arazi kullanım özelliğine sahip, kent içindeki ve dışındaki yapılaşmamış arazi parçaları” olarak tanımlamıştır. 3194 Sayılı İmar Kanunu’nda aktif yeşil alanlar; parklar, çocuk bahçeleri ve oyun alanları olarak üç farklı şekilde görülmektedirler. Piknik alanları, botanik ve hayvanat bahçeleri, rekreasyon amacıyla yararlanılan koruluklar, ağaçlandırma alanları gibi alanlarda aktif yeşil alanların dışında kalmış olan diğer yeşil alanlar içerisinde bulunmaktadır [12].

#### 1.1 Açık ve Yeşil Alanların İşlevleri

Açık yeşil alanlar özellikle kentleşmiş alanlarda solunum organı görevi yapmakta rekreatif ve sportif etkinliklerin yapılması yoluyla kişilerin bedensel ve psikolojik olarak sağlıklı gelişmelerine olanak vermektedir.

\* Sorumlu yazar: [nkocan@bartin.edu.tr](mailto:nkocan@bartin.edu.tr). <sup>1</sup> ORCID: 0000-0001-9433-7007

Bu alanlar insanların bir araya gelerek birlikte eğlenmesine ve dinlenmesine olanak sağlayıp toplumsal dayanışmayı artırır [5].

Açık yeşil alanlar doğal zenginliklerin korunması, turizmin geliştirilmesi, konut alanlarıyla ticaret ve sanayi alanları arasında tampon bölgelerin oluşturması, yaya ve taşıt dolaşımının kolaylaştırması gibi birçok fiziksel işlevlere sahiptir. Açık ve yeşil alanlar günümüz bireylerinin kaliteli zaman geçirdikleri alanlardır [8].

İyi planlanmış ve tasarlanmış açık yeşil alanların, kent ve kentli üzerinde çok yönlü olumlu etkisi vardır. Kentsel açık yeşil alanların fonksiyonlarını şöyle açıklamıştır: [4, 7, 13]

- Açık yeşil alanlar bir kentin fiziksel dengesini sağlar. Bunlar kentlerde ikamet, ticaret ve endüstri gibi farklı karakteri olan gruplar arasındaki karşılıklı olumsuz etkilerin ve sorunların giderilmesinde tamamlayıcı alanlar olarak önemli görev yüklenirler.
- Kent içi insan ve bina yoğunluğunun fazlalaşmasına engel olurlar veya bu yoğunluğu azaltırlar. Ortama yayılma eğilimi gösteren kent dışı yerleşimlerin kontrol altında ve uygun şekilde tutulmasına yardımcı olurlar.
- Açık yeşil alanlar, kentin monoton geometrik binaları ve yapı kütlelerinin birer anlam kazanmasında, bu kütlelerin birbirine bağlanmasında, önemli işlevlere sahiptir.
- Açık yeşil alanlar fiziksel yapısı içinde kente estetik bir vizyon kazandırır. Yeşil kitleler (ağaçlar), düz yeşil alanlar (çayır ve çimenlikler) yapıları nitelik, kitle, form katarak onların algısını olumlu yönde değiştirirler. Açık yeşil alanlar kentlerin karakteristiği belirlerler.
- Açık yeşil alanlar, araç trafiğini yaşam ve rekreasyon bölgelerinden ayırarak trafik güvenliğinin oluşmasına ve artırılmasına yardımcı olurlar.
- Açık yeşil alanların, kente ve kentte yaşayan halka ışık ve temiz hava sağlanmasında önemli rolleri vardır.
- Açık yeşil alanlar kent iklimine etki ederek kentin lokal iklimik özellikler kazanmasına yardımcı olurlar.
- Açık yeşil alanlar kentteki biyolojik çeşitliliğin devamında temel etkenlerin başında gelir. Ayrıca, çocuk oyun alanları ve spor yerleri gibi kullanım alanları bireylerin ve çocukların aktif eğitimi için önemli yerlerdir.
- Açık yeşil alanlar kişilerin aktif ve pasif rekreasyonel ihtiyaçlarının (eğlenme, dinlenme, görme, spor etkinlikleri gibi) karşılanması için olanak sağlar.
- Bitkilerin renk, biçim, doku, ölçü gibi özellikleriyle insanın psikolojisini sakinleştirerek, insan yaşamını sıradanlaştırır ve önem kazandırır.
- Açık yeşil alanlar toprak ve su korumasına katkıda bulunur, toprağın kalitesini artırır.
- Açık yeşil alanlar peyzaj amaçlı bitkisel üretim ve pazarlama ile ilgili sektörlerin gelişmesine katkıda bulunur.

## 1.2 Açık ve Yeşil Alanların Sınıflandırılması

Kentsel açık-yeşil alanlar, kullanım durumuna göre genel, yarı özel ve özel alanlar olarak 3 grup adı altında toplanabilir [10].

○ **Kamusal (Genel) Açık Yeşil Alanlar**, toplumun yararlandığı veya tüm rekreasyonel ihtiyaçlarının karşılandığı kamusal alanlardır. Kent ve mahalle parkları, kent ormanları ve koruluklar, mezarlıklar, botanik bahçeleri, hayvanat bahçeleri, fuar ve sergi alanları, yol-bulvar ve refüjler, spor alanları gibi yerler sayılabilir.

○ **Yarı-Özel Açık Yeşil Alanlar**, çoğunlukla toplumun tümüyle yararlanamadığı sadece kurum ve kuruluşların çalışanları, ailesi veya belirli bir kesim tarafından belli şartlarda kullanımına açık alanlardır. Okullar, askeri alanlar, kamu kurum ve kuruluşlar, fabrika bahçeleri gibi.

○ **Özel Açık Yeşil Alanlar** ise sadece özel mülkiyetli alanlarda, sahipleri tarafından kullanılan alanlardır. Özel mülkiyetli konut veya toplu konutlar gibi.

Kent içindeki açık yeşil alanları, hizmet ettikleri kent birimine bağlı olarak işlev ve etkinliklerine göre bina düzeyinde, komşuluk düzeyinde, mahalle düzeyinde ve kent düzeyinde olmak üzere 4 grup altında sınıflandırmak mümkündür [16].

○ **Konut Düzeyinde Yeşil Alanlar:** Yeşil alanların en küçük birimini oluşturur. Tek veya çok katlı konutların bahçeleri, teras ve çatı bahçeleri, balkon düzenlemeleri bu birim içinde değerlendirilir. Büyüklükleri, işlevleri ve estetik etkinlikleri, konut sahiplerinin kültür ve ekonomik durumu ile orantılı olduğu kadar kentin fiziksel ve toplumsal özellikleri de önemli bir rol oynar.

○ **Komşuluk Ünitesi Düzeyinde Yeşil Alanlar:** Yaklaşık olarak 6 ile 400 konutu içeren ve 30 ile 5000 nüfusu barındırabilen kent birimidir. Alan olarak en fazla 15 ha.lık bir alanı kaplayabilmektedir. Bu düzeydeki yeşil alanlar, çocuk bahçeleri, spor ve oyun alanları ve toplu konut bahçelerinden oluşurlar.

○ **Mahalle-Semt Düzeyinde Yeşil Alanlar:** Üç komşuluk ünitesi kapasitesi kadar nüfusu en az 15.000 olan ve 15 ha.lık alanı kapsamaktadır. Mahalle parkları, spor alanları, çocuk bahçeleri, oyun alanları ve okul bahçelerinden oluşur.

○ **Kent Düzeyinde Yeşil Alanlar:** Kent düzeyindeki yeşil alanların etki alanı, bütün bir kent halkına hizmet edecek büyüklük ve işleve sahiptirler. Yerleşim yerlerinin, nüfus ve yapı yoğunluğu arttıkça yeşil alan gereksinimi de büyümeye başlar. Bu nedenle mahalle düzeyindeki yeşil alanların en az 3 katı olacak şekilde 45 bin nüfusa, en az 135 ha.lık bir alana ve hektar başına en az 350 kişilik bir kapasiteye sahip olmalıdır. Kent düzeyindeki yeşil alanlar, kent parkları, spor kompleksleri, rekreasyonel alanlar, hayvanat bahçeleri, botanik bahçeleri, fuar ve sergi alanları, kent içi yol-bulvar ve refüjler, yaya yolları, kent ormanları, koruluklar, yeşil kuşak ve mezarlıklar sayılabilir.

### 1.3 Açık ve Yeşil Alanların Standartları

3194 sayılı İmar Kanununun, 1999 yılında çıkarılan 23804 sayılı yeni yönetmeliğe göre, belediye olan yerlerde nüfus ne olursa olsun kişi başına aktif yeşil alan miktarı (park, çocuk bahçesi ve oyun alanlarının toplamı) 10 m<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir.

Açık-yeşil alan normu, genelde kişi başına düşen açık yeşil alanların m<sup>2</sup> miktarı olarak, yani kent üzerindeki yeşil doku barındıran alanların tümünün, kentin genel nüfusuna bölünmesi biçiminde ifade edilmektedir. Ancak bu ifade sadece niceliksel bir yaklaşımdır. Açık yeşil alanlar, kapladığı alan kadar sahip olduğu donanımlar, işlevsellik ve estetik özellikleri de önemlilik arz etmektedir [7].

Açık-yeşil alan kavramı, ülkeden ülkeye olduğu gibi ülkedeki şehirlerarasında da farklılaşan bir tanımdır. Kent insanının yaş, kültür, meslek ve ekonomik vb. durumlarında farklılıklar ortaya çıkacağından dolayı, yeşil alana olan ihtiyaç durumu da farklılık göstermektedir. Açık yeşil alanların belirlenmesinde, kentin fiziksel özellikleri (topografik yapı, iklim, yerleşim yerinin konumu gibi) sosyal, kültürel, ekonomik faktörler, kullanım etkinliği de önemli bir etken olmaktadır. Açık yeşil alanlar sundukları hizmet ile insanların yaşamını devam ettirdikleri bölgelere (mahalle, semt vb.) kolayca ulaşılabilir olmalıdır [7].

### 1.4 Dünya’da ve Türkiye’de Açık ve Yeşil Alan Durumu

Dünyanın farklı ülkelerinde bulunan yeşil alan miktarları çeşitlilikler göstermektedir. Bu farklılıkların yaşanmasında hükümet politikaları, toplumun istekleri ve kentin fiziki yapısı gibi etkenler fazlaca etkilemektedir. Birçok ülkede vilayet ve kentler arasında bile çeşitli ölçüler görülmektedir. Ülkelerin kazandığı yeşil alan miktarında gelişmişlik durumları da etkili olmaktadır. Gelişmiş ülkeler, gelişmekte olan ülkelere oranla daha fazla yeşil alana sahiptirler [14].

Planlama çalışmalarında her ülkede, rekreasyonel ölçülerin belirlenmesi bir zorunluluktur. Her ülke kendi koşullarına uygun standartlar geliştirmiş ve uygulamaya koymuştur. Türkiye’de kişi başına düşen açık-yeşil alan miktarı, gelişmiş ülkelerle karşılaştırıldığında çok düşük seviyelerde bulunmaktadır. Dünya standartlarına bakıldığında, Amerika’da kent düzeyinde açık-yeşil alan normu, genelde kent yoğunluğu 250 kişi/ha (10 kişi için 400 m<sup>2</sup>) olması koşuluyla kişi başına 40 m<sup>2</sup> kabul edilmektedir. Newyork, Paris, Kopenhag gibi kentlerde ise kişi başına 40 m<sup>2</sup> den fazladır [7].

Avrupa’da 386 şehirde yapılan araştırmaya göre kentin toplam alanında mevcut olan yeşil alan miktarı oranlarının ortalamaları % 18,6’dır. Bu şehirlerarasında İtalya’da bulunan Reggio di Calabri şehri %1,9 ile en az yeşil alana sahipken, İspanya’nın Ferrol kenti % 46 ile en fazla yeşil alan miktarına sahip olan bölgelerdir [6].

Bazı Dünya ülkelerinin yeşil alan standartlarına (m<sup>2</sup>/kişi) bakıldığında İsveç 87.5 m<sup>2</sup>/kişi, İngiltere 78 m<sup>2</sup>/kişi, Amerika 77 m<sup>2</sup>/kişi, İtalya 45.8 m<sup>2</sup>/kişi, Hollanda 45.5 m<sup>2</sup>/kişi, Polonya 45.3 m<sup>2</sup>/kişi, Fransa 35.7 ve Türkiye 10 m<sup>2</sup>/kişidir. Türkiye’deki yeşil alanlar 3194 Sayılı İmar Kanununca planlanmaktadır. 1985 yılında, kişi başına minimum olarak 7.0 m<sup>2</sup> olan bu standart, 1999 yılındaki yönetmelikteki yapılan değişiklikle birlikte asgari olarak kişi başına 10.0 m<sup>2</sup> kişi başı olarak güncellenmiştir [12].

## 2. Materyal-Yöntem

Araştırmada, Bayburt ilinin mevcut ve olası açık-yeşil alanlarını irdelemek amacıyla 1/11.500 ölçekli kent haritasından yararlanılmıştır. Ayrıca çalışmaya katkı sağlamak amacıyla, ulusal ve uluslararası türdeki çeşitli tez, kitap, makale, bildiri, proje ve raporlar kullanılmıştır. Verilerin toplanması, işlenmesi, analizi ve yorumlanması AutoCad 2017 programı aracılığıyla yapılmıştır. Öncelikle 1/11.500 ölçekli kent haritası taranarak bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Daha sonra alandaki mevcut açık alanlar ile yapısal alanları tespit etmek amacıyla harita

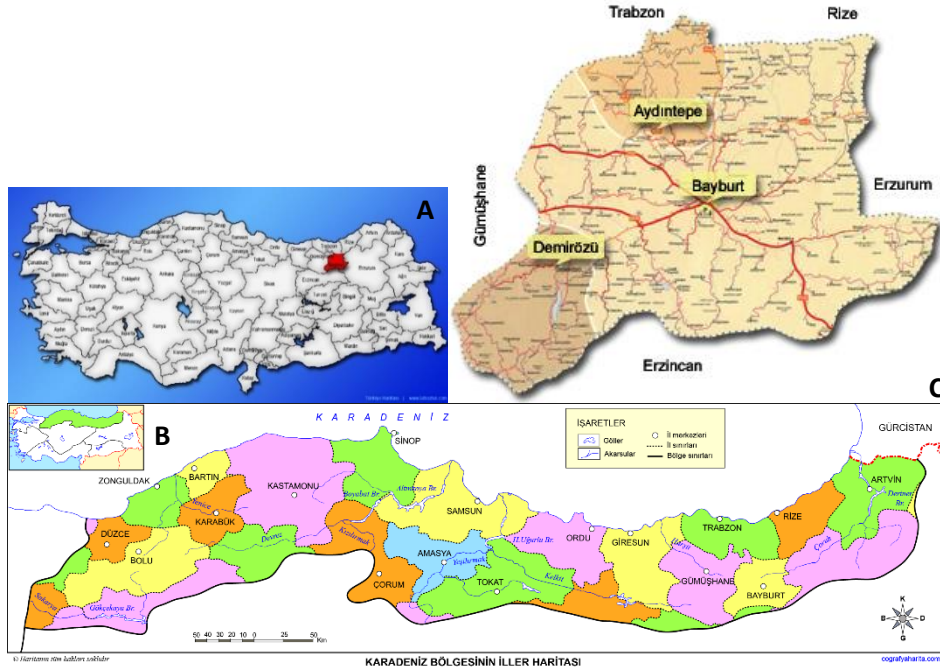
Google Map ve Google Earth programlarıyla karşılaştırılmıştır. Tespitlerden sonra kentin tüm alan kullanımları bilgisayar ortamında AutoCad 2017 programıyla çizilmiştir. Tüm çizimlerin tamamlanmasından sonra kentsel açık yeşil alanların yüzölçümleri hesaplanmış ve sayısal veri elde edilmiştir. Açık yeşil alan oranını belirlemek için; Açık yeşil alan miktarı / Kentsel alan miktarı x 100 ile % olarak kentsel açık yeşil alan miktarı bulunmuştur. Ayrıca açık yeşil alan miktarı kent merkezi nüfusuna oranlanarak kişi başına düşen açık yeşil alan miktarı bulunmuştur. Daha sonra çalışma alanına ilişkin doğal ve kültürel veriler toplanmış ve GZFT analizi yapılmıştır. Elde edilen veriler ışığında kentin mevcut açık yeşil alanlarının korunması ve geliştirilmesi ve yeni açık yeşil alanların kent bütününe katılması için alan önerilerinde bulunulmuştur.

### 3. Bulgular

#### 3.1 Alana Ait Doğal Peyzaj Özellikleri

##### 3.1.1 Coğrafi Konum

Bayburt, 40°37' dakika kuzey enlemi, 40°45' doğu boylamı, 39°52' güney enlemi ile 39°37' batı boylamları arasında yer alır. Doğusunda Erzurum, batısında Gümüşhane, kuzeyinde Trabzon ve Rize, güneyinde Erzincan illeri bulunur. Anadolu'nun kuzeydoğusunda Çoruh Nehri kenarında ve denizden 1550 m. yükseklikte kurulmuş, 3738 km<sup>2</sup> yüzölçüme sahip bir ildir. Yüksek dağ sıraları ile geniş vadi arasından aşağıya doğru akan Çoruh Nehri, Bayburt şehri ikiye ayırmaktadır. Şehrin bir kısmı yani yukarı semti dağ eteğinde ve aşağı semti bağ ve bahçeler arasındadır. Bayburt ili sadece karayolu ulaşım imkânına sahiptir ve toplam 1639 km karayolu bulunmaktadır (Şekil 1a,b,c) [2].



Şekil 1a,b,c. İlin Türkiye, Karadeniz Bölgesi ve komşu iller arasındaki konumu

##### 3.1.2 Toprak

İl sınırları içinde büyük toprak gruplarından, Çoruh vadisi boyunca yaygın alüvyial birikintiler, yamaç eteklerinde kollüvyial depozitler ve bundan başka kestane rengi topraklar, kahverengi topraklar, yüksek dağ çayırı toprakları ve çıplak kayalıklar bulunmaktadır. İl topraklarının pH'ları nötr ve hafif alkalidir. Bölge topraklarında çoraklık problemi görülmemektedir. Toprakların kireç içerikleri genellikle düşük olmakla beraber belirli alanlarda orta ve fazla sınıfa sokulabilecek topraklarda mevcuttur. Topraklar, organik madde ve fosfor içeriği bakımından fakir, potasyum içeriği bakımından zengindir (Tablo 1, 2, 3) [1].



**Tablo 1.** Bayburt ili büyük toprak grupları [11]

<b>Büyük Toprak Grupları</b>	<b>Alan (Ha)</b>	<b>Oran (%)</b>
Alüviyal	35.353	9,34
Kolüviyal	8.491	2,24
Kestanerengi	30.197	7,98
Kireçsiz kahverengi orman	6.311	1,67
Kahverengi topraklar	222.005	58,65
Kahverengi orman toprakları	1.437	0,38
Kireçsiz kahverengi	27.552	7,28
Yüksek dağ çayırları	41.417	10,94
Organik topraklar	94	0,02
Çıplak kayalıklar	5.536	1,46
Göller	162	0,04
<b>Toplam</b>	<b>378.555</b>	<b>100</b>

Çalışma alanında arazi kabiliyet yetenek sınıflarından en fazla oranda VII. Sınıf (%55.32) ve VI. Sınıf (%73.37) görülmektedir.

**Tablo 2.** Bayburt ili arazi yetenek sınıfları [11]

<b>Arazi Yetenek Sınıfları</b>	<b>Alan (Ha)</b>	<b>Oran (%)</b>
I. Sınıf	13.461	3,56
II. Sınıf	31.401	8,29
III. Sınıf	21.009	5,55
IV. Sınıf	23.821	6,29
VI. Sınıf	73.37	19,38
VII. Sınıf	209.425	55,32
VIII. Sınıf	5.900	1,57
Göller	162	0,04
<b>Toplam</b>	<b>378.555</b>	<b>100</b>

Bitki örtüsünün step formasyonunu oluşturması, arazinin engebeli oluşu ve iklimin de etkisi ile yörede şiddetli erozyon olayı görülmektedir. Bu durum eğimin fazla olduğu kesimlerde daha da etkinlik kazanmaktadır. Çizelgede alan ve oran olarak ilin erozyon grupları yer almaktadır. İl topraklarının %52,7'sinde şiddetli erozyon görülmektedir.

**Tablo 3.** Bayburt ili erozyon grupları [11]

<b>Erozyon Durumu</b>	<b>Alan (Ha)</b>	<b>Oran (%)</b>
Çok az ya da hiç yok	38.125	10,07
Orta şiddetli	103.676	27,39
Şiddetli	199.020	52,57
Çok şiddetli	37.572	9,93
Göller	162	0,04
<b>Toplam</b>	<b>378.555</b>	<b>100</b>

### 3.1.3 İklim

Bayburt ve çevresinin iklimi, kurak ve az nemli, orta sıcaklıkta, su fazlasının kış mevsiminde olduğu ve orta derecede deniz tesirine yakın iklim bölgelerine girmektedir. Bayburt'ta Doğu Karadeniz iklimi ile Doğu Anadolu iklimi arasında, karasal özellikleri ağır basan bir geçiş iklimi hüküm sürmektedir. Kuzeyde sınır oluşturan Karadeniz sıradağları, Karadeniz iklim etkilerinin bu alanda ilerlemesini engellemektedir. Bu nedenle bölgede yazlar sıcak ve kurak, kışlar ise soğuk ve kar yağışlı olan Doğu Anadolu'nun karasal ikliminin etkileri söz konusudur. Ancak, gerek ortalama yüksekliğin azlığı, gerekse vadiler sisteminin oluşturduğu "mikroklima" sayesinde Doğu Anadolu'ya göre iklim yumuşaktır. Bayburt ilinin hakim rüzgar yönü batı-kuzeybatıdır. Bayburt'ta yıllık ortalama sıcaklık 6,9°C olup, yıllık maksimum sıcaklık 37,1°C ve yıllık minimum sıcaklık -31,3°C, ortalama yıllık toplam yağış ise 442.1 mm'dir [2, 3].

### 3.1.4 Flora

Bayburt ili iklim özelliklerinde olduğu gibi bitki örtüsü bakımından da Doğu Karadeniz bölümünde yer almasına rağmen, Doğu Anadolu Bölgesi'nin Erzurum-Kars bölümünün karakterini taşımaktadır. Türkiye Bitkileri Veri Servisi Sistemi (TUBİVES) kayıtlarına göre Bayburt ilinde 21 familya, 54 cins ve 87 tür endemik bitki bulunmaktadır. İlde step formasyonu geniş yayılış alanı bulmuştur. Step formasyonu, parlak çiçekli ve yaşama devresi çok kısa olan bitkilerden oluşur. Alanda, ormanlık alanlar ise özellikle Çoruh Nehrinin kaynaklandığı dağlık alanlarda küçük koruluklar halinde yar almaktadır. Ormanlık alanlar; *Pinus sylvestris* L., *Quercus* sp., *Populus* sp., *Juniperus* sp. bitkilerinin birçoğunun birlikliliklerinden oluşmaktadır. İlin kuzeyinde birkaç lokal alanda *Pyrus elaeagrifolia* (Ahlat-Yabani armut) topluluğu yer almaktadır. Ayrıca Çoruh Nehri boyunca çeşitli *Populus* sp., ve *Salix* sp. türleri de topluluklar oluşturmaktadır [1].

Kop Dağı Tarihi Milli Parkı ortalama 2500 m. rakımı ile yüksek dağ ekosisteminin gerektirdiği her türlü doğal zenginlik, habitat özellikleri ve görsel değere sahip bir alandır. Alanın büyük bir kesimi bozulmadan doğal kimliği ve ekolojik değerleri ile bugüne ulaşabilmiştir. Bayburt Ovası, Çoruh ve kolları tarafından sulanır (Anonim, 2018).

## 3.2 Alana Ait Kültürel Peyzaj Özellikleri

Türkiye İstatistik Kurumu 2018 yılı Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi (ADNKS) verilerine göre; Bayburt ilinin toplam nüfusu 82.274'tür. Nüfusun 41.377'si erkek, 40.897'si kadındır [15]. Bayburt ili ekonomisi iklim ve coğrafi şartlara bağlı olarak tarım ve hayvancılığa dayalıdır. Ancak Bayburt Havzasının deniz seviyesinden oldukça yüksekte yer alması, iklimin karasal karakter göstermesi ve yeterli düzeyde sulamanın yapılamaması, tarımda yetişen ürün çeşidini azaltmıştır. Bu da gelir yetersizliğine yol açmaktadır. Tarım işletmelerinde işçi istihdamının ihtiyaca cevap verememesi ve yeni işletmelerin kurulmaması nedeniyle halk genelde yabancı ülkelere ve diğer gelişmiş vilayetlere göç ederek geçimini temin etme yollarını aramaktadır. Sanayileşme ise yok denecek kadar azdır [1].

Bayburt ili, sanayi yönünden devlet yatırımlarından mahrum kalmış bir ildir. Hali hazırdaki sanayi tesisleri tuğla fabrikası, un fabrikası ve yem sanayidir. Ancak bu tesislerde, başta girdi ve finansman yetersizliği olmak üzere çeşitli nedenlerden dolayı kapasitelerinin aşağısında işletilmektedir. İlde taş ve mermer, çay ve un paketleme, civciv yem ürünleri, poşet ve ambalaj malzemeleri üretimi, süt işleme tesisleri bulunmaktadır [2].

Bayburt'ta Erzurum-Erzincan-Bayburt illerinin kesiştiği noktada bulunan krom ile Bayburt il merkezinde yoğun olarak bulunan ve Bayburt'a özgü olan taş madeni bulunmaktadır. Bu madenlerdeki üretim il ekonomisi için önemli potansiyeldir.

### 3.2.1 Çalışma Alanına İlişkin GZFT Analizi

#### Güçlü Yönler

- Kentte tarih, kültür, sanat eserleri ve doğal güzelliklerin bulunması.
- Milli park bulunması.
- Doğa turizmi yapılabilecek turizm imkânlarının olması.
- Gelişmiş el sanatları, yöresel ürünler ve mutfak kültürünün bulunması.
- Bayburt Üniversitesi'nin varlığı ile kent için yapılacak çalışmalara destek olması.
- Hayvancılık sektöründe hammadde varlığı.

- Kentin sakin yaşamı.

#### Zayıf Yönler

- Ulusal ve uluslararası platformda tanıtım eksikliğinin bulunması.
- Yeterli turizm tesisleri ve acentelerinin olmaması.
- Kentin topografik ve iklimik özellikleri bakımından zorlu yaşam koşulları.
- Genç nüfusun göçü.
- Donatı / hizmet sunumu eksikliği.
- Kısıtlı doğal kaynakların yeterli değerlendirilmemesi.
- Erişim sorunu / ulaşım altyapısının yetersizliği.
- Kalkınmada örgütlenme eksikliği.
- İlde atık su arıtma tesisinin tam olarak faaliyete geçmemiş olması sebebiyle evsel nitelikli atık suların Çoruh nehrine deşarj edilmesi ve su kirliliği oluşturması.
- İlde kış mevsiminin ağır geçmesi nedeniyle kullanılan yakıtın fazlalığından kaynaklı hava kirliliği.

#### Fırsatlar

- Karadeniz iklimi ile karasal iklim arasındaki geçiş noktası olması nedeniyle farklı iklim ve kültüre sahip olması.
- Çoruh Irmağı ve Çoruh Havzası'nın varlığı nedeniyle yeterli su varlığı.
- Genç nüfus oranının yüksek olması.
- Önemli merkezlere (Erzurum ve Trabzon) yakınlık.
- Doğalgaz kullanımının her geçen gün yaygınlaşması ile şehir merkezindeki hava kirliliğinin azalması.
- Yerel kimliğin ögesi olan Bayburt Taşının ekonomik olarak potansiyeli.

#### Tehditler

- Turizm konusunda gerekli bilgi ve bilinçlendirmenin eksik olması.
- Ulaşım imkânlarının geliştirilmesindeki coğrafi konumun elverişsizliği.
- Şehrin tarihi ve kültürel dokusunun muhafaza edilememesi.
- Kentin gelişebilecek yeni alanlarında topografyanın engebeli olması nedeniyle inşaat masraflarının artması.
- Tarım yapılabilir alanın az olması.
- Nüfusu ilde tutacak dinamiklerin eksikliği.

#### 4. Sonuçlar

Bayburt kenti açık ve yeşil alan durumu incelendiğinde 2016 yılında orman, ağaçlandırma ve erozyon kontrolü çalışmaları ile ormanlık alanlarda yüzde 100'lük artış sağlanmıştır. İl genelinde 15 bin hektarlık ormanlık alan (Bayburt genel alanının %4'ü), çalışmalarla 30 bin hektara (Bayburt genel alanının %8'i) çıkarılmıştır. Kop Dağı'ndan başlayarak kent merkezine kadar 46 kilometrelik yol güzergâhı başta olmak üzere il genelinde ağaçlandırma çalışmaları yapılmıştır.

Alanın toplam nüfusu: 82.274 kişi

Bayburt kenti mevcut toplam açık yeşil alan miktarı: 897.513 m<sup>2</sup>

Çalışma alanında mevcut durumda kişi başına düşen açık yeşil alan oranı: 10.9 m<sup>2</sup>

Bayburt kenti öneri toplam açık yeşil alan miktarı: 24.875 m<sup>2</sup>

Çalışma alanında öneri durumda kişi başına düşen açık yeşil alan oranı: 11.2 m<sup>2</sup>

Mevcut durumda Bayburt kenti imar planında yer alan kişi başına 10 m<sup>2</sup> yeşil alan miktarı standardını sağlamaktadır. Ancak şu anda kentte fazla göç bulunmaktadır. Çalışmanın bulgular bölümünde bahsedilen fırsatların değerlendirilmesi durumunda göçün engellenmesi, kent nüfusunun artması ve dolayısıyla kentsel gelişmenin hızlanması sonucuna göre hazırlıklı ve planlı olmak gerekmektedir. Aksi takdirde mevcut durumda yer alan açık yeşil alanların kaybedilmesi gibi bir risk bulunmaktadır.

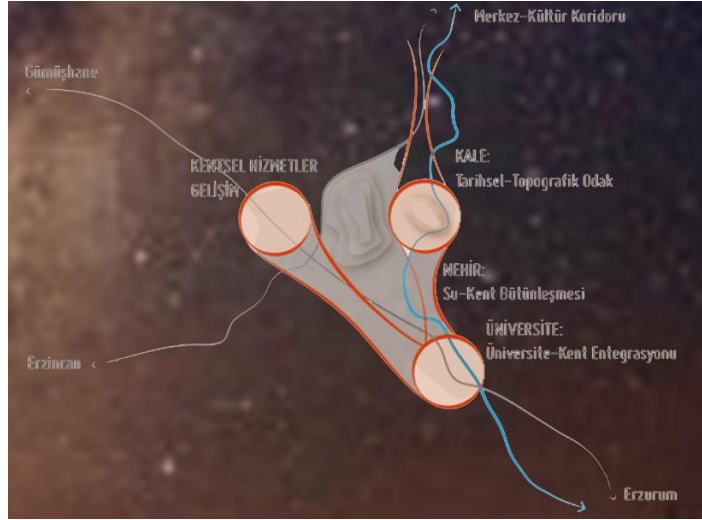
Kent, iklim ve topografyanın getirdiği bazı kısıtlamalara sahiptir. Açık yeşil alanların korunması ve geliştirilmesi olası bu tür afet ve riskleri de önleyecektir.

Öneri kent kurgusuyla mevcut ve öneri açık yeşil alan çevrelerinde kentin doğal ve kültürel olarak gelişeceği öngörülmektedir. Bu anlamda açık yeşil alanlar kentin gelişimini yönlendiren önemli bir etmen olarak

görülmektedir. Tarihi kale bölgesi öneri açık yeşil alan sınırı içinde bulunmaktadır. Bu alanda yapılacak iyileştirme ve geliştirme çalışmaları alanın tarihi dokusunun geliştirilmesine, kente turizm geliri sağlanmasına ve kentlilere ve ziyaretçilere açık alanda dinlenme fırsatı sunacaktır (Şekil 2, 3).



Şekil 2. Bayburt kenti açık ve yeşil alan durumu (Açık yeşil alan bölgelerin mevcut yeşil alanları belirtmektedir. Koyu yeşil alan bölgeleri de öneri yeşil alanları belirtmektedir.)



Şekil 3. Öneri kent kurgusu

Bayburt Kenti doğal yapısı ile farklı peyzaj değerlerine sahip bir kenttir. Kentin Kop Dağı Milli Parkı tarihi değerleri yaşattığı gibi kentin açık yeşil alanları ve rekreasyon alanlarının geliştirilmesi ile kent bir kış turizm kenti olarak daha iyi bir platforma taşınabilir. Kentte Üniversitenin olması bilimsel bir bakış açısıyla kentin gelişmesi

için bir fırsattır. Yerel yönetimler, üniversite ve halk üçgeni arasındaki bağlantının sağlanmasıyla kent için araştırmalar ve yatırımlar yapılabilir.

Üniversite bölgesindeki açık yeşil alanların korunması ve gelecekteki yapılaşmanın açık yeşil alanları koruyarak uygulanması gerekmektedir.

Çoruh Nehrinin varlığı su kaynakları ve ekolojik koridor niteliği ile nehrin farklı açık yeşil alanlar arasındaki bağlantıyı sağlaması ve ekosistemin devamına katkı sağlaması bir fırsattır. Nehir kenarında başlayan koruma ve açık yeşil alan geliştirme çalışmalarının kenti saran bir yeşil kuşak şeklinde devamı sağlanmalıdır. Kentsel gelişim bölgesi ve çevresinde mevcut durumda yer alan açık yeşil alanların korunması ve yeni bağlantılarla güçlendirilmesi kent için yararlı bir uygulama olacaktır. Bu kapsamda Çoruh Nehri yanı sıra otoyollar boyunca ağaçlandırma çalışmaları ile bu etki güçlendirilebilir.

### Kaynaklar

- [1] Anonim (2011). 2011 Yılı Brifingi, TC. Bayburt Valiliği İl Gıda, Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü, Bayburt.
- [2] Anonim (2018). TC. Bayburt Valiliği Web Sitesi. [www.bayburt.gov.tr](http://www.bayburt.gov.tr). (20.03.2018).
- [3] Anonim (2019). Bayburt Belediyesi Web Sitesi. <http://www.bayburt-bld.gov.tr>. (29.09.2019).
- [4] Aydemir Ş, Aydemir SE, Beyazlı DŞ, Ökten N, Öksüz AM, Sancar C, Özyaba M, Türk YA. (1999). Kentsel Alanların Planlanması ve Tasarımı, Akademi Kitapevi, Trabzon, 287-342.
- [5] Bilgili C. (2009). Ankara Kenti Yeşil Alanlarının Kent Ekosistemine Olan Etkilerinin Bazı Ekolojik Göstergeler Çerçevesinde Değerlendirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [6] Fuller RA., Gaston KJ. (2009). The Scaling of Green Space Coverage in European Cities. *Biology Letters* 5(3): 352-355(24)
- [7] Gül A, Küçük V. (2001). Kentsel Açık Yeşil Alanlar Ve Isparta Kenti Örneğinde İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi Seri: A Sayı: 2, Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Isparta. Kentsel Açık Yeşil Alanlar.
- [8] Kandemir RV. (2010). Kamusal Alan İçerisinde Mahalle Parkları ve Bir Mahalle Parkı Tasarım Rehberi Düşüncesi. Yüksek Lisans Tezi.
- [9] Keleş R. (1980). Kentbilim Terimleri Sözlüğü, Türk Dil Kurumu Yayınları, Ankara.
- [10] Önder S. (1997). Konya Kenti Açık ve Yeşil Alan Sisteminin Saptanması Üzerinde Bir Araştırma, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı Doktora Tezi. Ankara.
- [11] Özhancı E. (2014). Kırsal Alanlarda Ekolojik Temelli Görsel Peyzaj Karakter Analizi; Bayburt Örneği. Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.
- [12] Öztürk S, Özdemir Z. (2013). Kentsel ve Yeşil Alanların Yaşam Kalitesine Etkisi “Kastamonu Örneği”. Araştırma Makalesi, Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, Yıl: 2013, Sayfa: 109-116, Kastamonu.
- [13] Pamay, B. (1978). Kentsel Peyzaj Planlaması, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No:2487, Çağlayan Basımevi, İstanbul.
- [14] Singh SV, Pandey DN, Chaudhry P. (2010). Urban forests and open green spaces: lessons for Jaipur, Rajasthan, India. Rajasthan State Pollution Control Board 4-Jhalana Institutional Area Jaipur, Rajasthan, India, Paper No, 1.
- [15] URL 1 (2020). Bayburt'un Nüfusu, <https://www.nufusu.com/il/bayburt-nufusu> (20.09.2020)
- [16] Yıldızcı AC. (1982). Kentsel Yeşil Alan Planlaması ve İstanbul Örneği. Basılmamış Doçentlik Tezi, İ.T.Ü. Mimarlık Bölümü. İstanbul.



## Bazı Ağrı Kesici İlaçların Foton Etkileşim Parametrelerinin Hesaplanması

Saniye TEKEREK\*

\*Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, TÜRKİYE  
\*saniyetekerek@ksu.edu.tr

(Geliş/Received: 21/01/2021;

Kabul/Accepted: 10/02/2021)

**Öz:** Gama radyasyonunun madde ile etkileşiminin incelenmesi nükleer tıp, radyasyondan korunma ve radyasyon fiziği alanında önemli bir konudur. Gelişen teknoloji ile birlikte radyasyonun başta sağlık, sanayi ve enerji gibi alanlarda kullanılması artmıştır. Lineer soğurma katsayısı ( $\mu$ ), geçirgenlik ve gama ışını karakterize eden fiziksel bir niceliktir ve radyasyon perdeleme bakımından büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada çeşitli enerjilerde Ketoprofen, Flurbiprofen, Etodolac, İbuprofen, Meloksikam, Diklofenak ve Aspirin adlı ağrı kesicilerin lineer soğurma katsayısı ( $\mu$ ) hesaplandı. Toplam elektronik tesir kesiti ( $\sigma_{te}$ ) değerleri belirlendi. Çalışmada lineer soğurma katsayısının değeri WinXCOM data programı yardımıyla hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** Kütle soğurma katsayısı, Elektronik tesir kesiti, WinXCOM

### Calculation of Photon Interaction Parameters of Some Pain Relief Drugs

**Abstract:** Study of the interaction of gamma radiations with matter is an important subject in the field of nuclear medicine, radiation protection and radiation physics. With the development of technology the using of radiation has increased in the area of medicine, industry and energy. The linear attenuation coefficient ( $\mu$ ) is the basic physical quantity characterizing penetration, gamma radiations and is of great importance in radiation shielding. In this study, the mass attenuation coefficient of painkillers named Ketoprofen, Flurbiprofen, Etodolac, Ibuprofen, Meloxicam, Diclofenac and Aspirin were calculated at various energies. total electronic cross-section ( $\sigma_{te}$ ) were determined. The linear attenuation coefficient values were computed via with the help of the WinXCOM data program.

**Key words:** Linear attenuation coefficient, Electronic cross-section, WinXCOM

#### 1. Giriş

Radyasyon kaynaklarının nükleer tıp ve radyoloji gibi insan sağlığını ilgilendiren alanlarda yoğun kullanımlarının artması ile radyasyonun maddeyle etkileşiminde önemli olan parametrelerin incelenmesi büyük önem kazanmıştır. Radyasyon doz hesaplamalarında, radyasyonun materyal içinde soğurulması bilgilerine ihtiyaç vardır. Radyasyonun madde ile etkileşiminin tanımlanmasında soğurma katsayısı önemli bir parametredir [1,2]. Bileşikler için karakteristik bir özellik olan soğurma katsayısı, ziraat, eczacılık, dozimetri, biyoloji, nükleer ve radyasyon fiziğinde oldukça önemli olan bir kavramdır. Radyasyon koruyucu malzemelerin soğurma özellikleri soğurma parametreleri ile açıklanabilmektedir. Bileşik malzemeler için bu katsayı hesaplanabilir [3]. Moleküler tesir kesiti, atomik tesir kesiti, etkin atom numarası ve etkin elektron yoğunluğu değerleri soğurma katsayısı değerleri kullanılarak hesaplanan büyüklüklerdir [4]. Lineer ve kütle soğurma katsayısının hesaplanması, nükleer fizikte, dozimetri, tıp alanında ve pek çok diğer radyasyon uygulamalarında ayrıca önemlidir. Lineer soğurma katsayısı materyal kalınlığını belirleme ve kontrol etmek için de kullanılmaktadır. Radyasyon malzemenin karakteristiğini değiştirebilir. Bu değişik istenmeyen sonuçlar doğurabileceği için birçok maddenin, alaşımın, bileşiğin ya da polimer malzemenin radyasyonla etkileşimini incelemek ve malzemede ne gibi değişikliklere yol açtığını bilmek çok önemlidir [5,6].

Element, bileşik veya karışım için toplam lineer ve kütle soğurma katsayıları WinXCom programı yardımıyla hesaplanabilmektedir. WinXCom karışım kuralına dayalı bir programdır. Bu kuralda materyal içindeki elementler birbirinden bağımsız kabul edilerek birbirleriyle etkileşimleri ihmal edilir [7].

Literatürde farklı enerjilerdeki ışın madde etkileşimlerinin soğurma parametreleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Radyasyon zırhlama açısından önemli olan parametreler Ni esaslı alaşımlar için Ni katkısına bağlı

olarak karışım kuralı kullanılarak 15,746-40,930 keV enerji aralığında hesaplanmalar yapılmıştır [8]. Temel aminoasitlerin 1 keV-100 GeV enerjileri arasındaki soğurma parametreleri teorik olarak hesaplanmıştır [9]. 280 ile 1115 keV enerji aralığında H-, C-, N- ve O tabanlı kompozit materyallerin soğurma katsayıları hesaplanmıştır [10]. Demir ve arkadaşları bazı vitaminlerin soğurma parametrelerini 30,82-1408,01 keV enerji aralığında hesaplamışlardır [11]. Biyomedikal öneme sahip bazı element ve bileşiklerin soğurma parametrelerini 59,54 keV enerjide incelemiştir [12].

Bu çalışmada çeşitli enerjilerde Ketoprofen, Flurbiprofen, Etodolak, İbuprofen, Meloksikam, Diklofenak ve Aspirin adlı ağrı kesicilerin WinXCOM programını kullanılarak lineer soğurma katsayısı ( $\mu$ ) hesaplandı.

## 2. Materyal ve Yöntem

Türkiyede ve dünya çapında çeşitli ağrıları gidermek amacıyla kullanılan maddeler Tablo 1’de listelenmiştir. Bu ağrı kesiciler tıp alanında farklı amaçlar içinde kullanıldığından dolayı yüksek enerjili ışınlarla verdikleri tepkileri incelemek gerekmektedir.

**Tablo 1.** Bu çalışmada kullanılan ağrı kesici aktif maddeleri.

Ketoprofen	$C_{16}H_{14}O_3$
Flurbiprofen	$C_{15}H_{13}FO_2$
Etodolak	$C_{17}H_{21}NO_3$
İbuprofen	$C_{13}H_{18}O_2$
Meloksikam	$C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$
Diflofenak	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Aspirin	$C_9H_8O_4$

Birden fazla elementten oluşan bileşik yapıya sahip malzemeler için karışım kuralı kullanılarak ( $\mu/\rho$ ) kütle soğurma katsayısı denklem (1) kullanılarak hesaplanabilir [13]. Bileşik yapıda bir materyal için toplam kütle soğurma katsayısı her bir elementin kütle soğurma katsayılarının karışım kuralına göre toplanmasıyla elde edilir.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \omega_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (1)$$

Denklem (1)’de  $\omega_i$  atomik kesri,  $(\mu/\rho)_i$  ise kütle soğurma katsayısını,  $\omega_i$  terimi atomik kesri ifade eder.

Bileşik malzeme için her bir elemente ait kütle soğurma katsayısından yararlanarak elektronik tesir kesiti belirlenmiştir. Toplam elektronik tesir kesiti ( $\sigma_{te}$ ) Formül (2) kullanılarak hesaplanmıştır [4].

$$\sigma_{te} = \frac{1}{N_A} \sum_i f_i \frac{A_i}{Z_i} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i ; \quad f_i = \left( \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right) \quad (2)$$

$A_i$  bileşiği oluşturan i elementin atom ağırlığı,  $Z_i$  i elementinin atom numarası,  $f_i$  i elementinin bolluk kesri,  $n_i$ , atom sayısıdır.

Yarı değer katmanı (HVL), malzeme ile etkileşime giren radyasyon şiddetini yarı yarıya azaltmak için gereken malzeme kalınlığını ifade etmektedir. Onda bir (1/10) değer katmanı (TVL) ise malzeme ile etkileşime giren ışının şiddetini 1/10’a düşürmek için gereken malzeme kalınlığıdır [14,15]. Denklem (3) ve (4) kullanılarak HVL ve TVL değerleri hesaplanmıştır.

$$HVL = \ln 2 / \mu \quad (3)$$

$$TVL = \ln 10 / \mu \quad (4)$$

Mfp parametresi, 1 (mean free path) Denklem (5) kullanılarak hesaplanmıştır.



$$\lambda=1/\mu$$

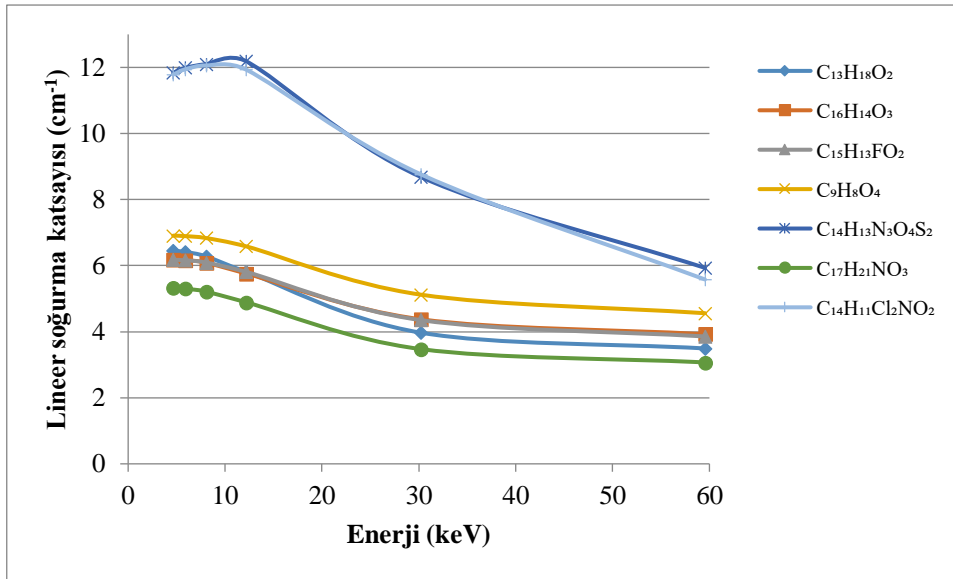
(5)

### 3. Bulgular ve Tartışma

WinXCOM programı kütle soğurma katsayılarını hesaplarken karışım kuralını dikkate alarak herhangi bir bileşik için birden fazla elementten oluşan malzemenin lineer soğurma katsayısını belirler [16]. Bileşiklerin belirtilen enerjilerde hesaplanan lineer soğurma katsayıları ve elektronik tesir kesiti değerleri Tablo 2-3'de verilmiştir. Hesaplanan değerlerin kıyaslama grafikleri Şekil 1-4'de gösterilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü üzere  $C_{13}H_{18}O_2$  İbuprofen adlı ağrı kesici bileşiğin en yüksek HVL değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Etodolak adlı ağrı kesici  $C_{17}H_{21}NO_3$  bileşiğin en yüksek TVL ve Mfp değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak bileşiklerde artan enerjiyle beraber lineer soğurma katsayı değerlerinde de bir azalış gözlenmektedir.

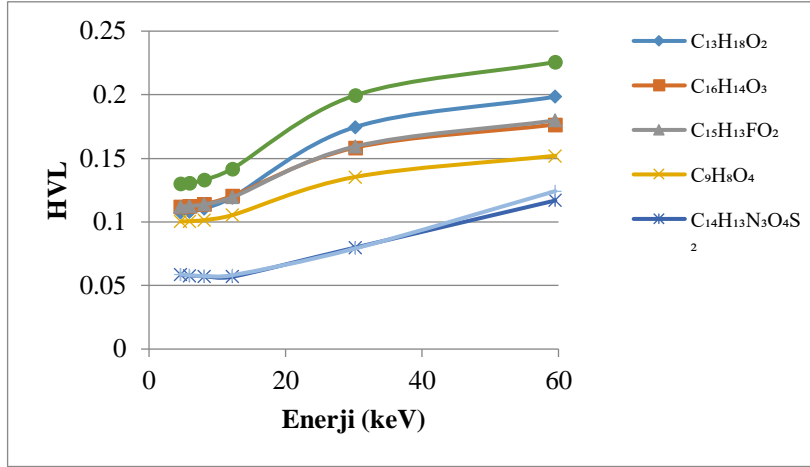
**Tablo 2.** Enerjiye (keV) bağlı olarak bileşiklere ait lineer soğurma katsayı  $\mu$  ( $cm^{-1}$ ) değerleri

	4,65	5,9	8,1	12,2	30,2	59,543
$C_{13}H_{18}O_2$	6,450801	6,412728	6,275871	5,810763	3,970911	3,493455
$C_{17}H_{21}NO_3$	5,328503	5,301893	5,21105	4,888973	3,474034	3,071207
$C_{16}H_{14}O_3$	6,186472	6,167304	6,088236	5,759984	4,376294	3,925846
$C_{15}H_{13}FO_2$	6,175862	6,161708	6,090938	5,809038	4,351176	3,855786
$C_9H_8O_4$	6,9076	6,8936	6,832	6,5814	5,1212	4,5598
$C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$	11,83781	11,98782	12,09911	12,18299	8,686005	5,932614
$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	11,78285	11,94456	12,05904	11,93025	8,764875	5,5809

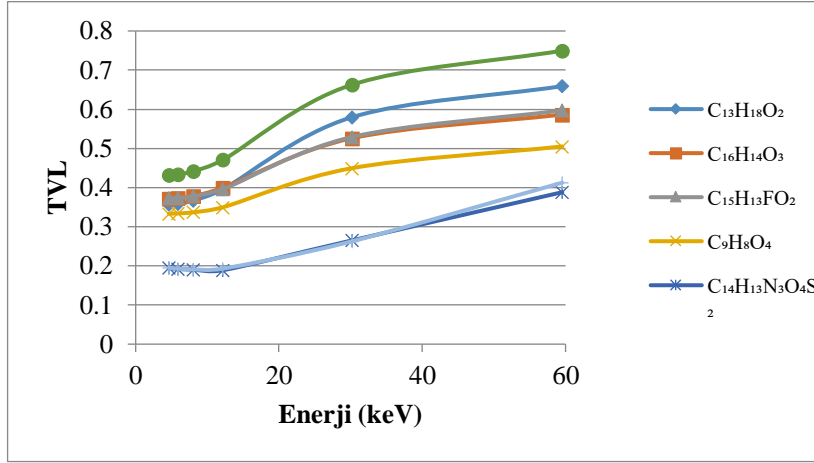


**Şekil 1.** Bileşiklerin enerjiye bağlı olarak lineer soğurma katsayısı ( $\mu$ ) değişim grafiği

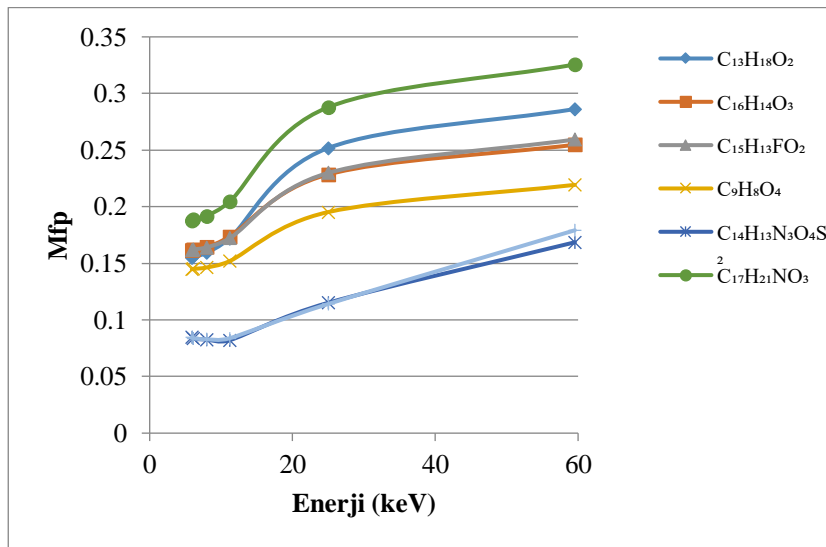
$C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$  bileşiğine sahip olan Meloksikam adlı ağrı kesici 11,83781 değeri ile en yüksek lineer soğurma katsayısına sahip olduğu Tablo 2'de görülmektedir. Bileşik içindeki Cl varlığı ile Diklofenak ( $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ ) bileşiği en büyük lineer soğurma katsayısı değerine sahiptir. Aynı zamanda bileşiklere ait lineer soğurma katsayısı azalırken buna paralel olarak elektronik tesir kesiti değerlerinde de azalma gözlemlenmiştir. Çoklu elemente sahip bileşiklerde düşük enerjilerde pek fazla değişim gözlenmemekle beraber enerji artışına bağlı olarak soğurma parametrelerinin genelinde bir düşüş gözlenmiştir. Etodolak ( $C_{17}H_{21}NO_3$ ) tüm enerji aralığında en düşük lineer soğurma katsayısı değerine sahip olan ağrı kesicidir. Genel olarak bileşiği oluşturan element sayısının artmasıyla lineer soğurma katsayısı değerleri artış göstermektedir.



Şekil 2. Bileşiklerin enerjiye göre yarı değer katman (HVL) değişimi



Şekil 3. Bileşiklerin enerjiye göre onda bir değer katman (TVL) değişimi



Şekil 4. Bileşiklerin enerjiye göre Mfp değişimi

**Tablo 3.** Farklı enerjilerde (keV) elektronik tesir kesiti ( $\sigma_{te} \times 10^{-23}$ ) ( $\text{cm}^2/\text{electron}$ ) değerleri.

	<b>4,65</b>	<b>5,9</b>	<b>8,1</b>	<b>12,2</b>	<b>30,2</b>	<b>59,543</b>
$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$	14,211	7,206	2,894	0,885	0,114	0,061
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	4,359	2,130	0,837	0,279	0,073	0,056
$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	4,966	2,424	0,948	0,310	0,075	0,056
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$	5,670	2,763	1,075	0,346	0,077	0,057
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FO}_2$	6,054	2,955	1,150	0,368	0,078	0,057
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	7,190	3,509	1,361	0,427	0,082	0,057
$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$	16,370	8,430	3,433	1,080	0,127	0,063

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada ağır kesicilere ait bazı bileşikler için çeşitli enerjilerde lineer soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Lineer soğurma katsayısı ( $\mu$ ) değerleri kullanılarak yarı değer katmanı, onda bir değer katmanı, Mfp değerleri hesaplanmıştır. Çeşitli enerjilerde fotonunun soğurulması incelenen malzemenin özelliklerine bağlı olarak gerçekleşir. Bu nedenle farklı enerjilerde ışın geçirgenlik verileri malzemenin soğurma ve zırlama özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Ağır kesici bileşikler için incelenen enerjilerde radyasyon soğurma özellikleri daha iyi sonuçlar vermektedir. Elde edilen hesaplama sonuçlarından da görüldüğü gibi radyasyon enerjisi ile lineer soğurma katsayısı değişim göstermekte buda malzemelerin artan radyasyonla maddenin soğurma parametrelerinde değişime sebep olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen veriler yardımıyla TVL, HVL, Mfp parametreleri hesaplanmıştır. TVL, HVL değerlerinin birbiriyle ilişkili ve paralellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Ağır kesici bileşiklerin  $\mu$ , TVL, HVL ve Mfp değerlerinin bu çalışmada sunulan hesaplama sonuçları çeşitli tıbbi uygulamalarda ve alanlarda yol gösterici olarak referans alınabilir. Literatürde ağır kesici bileşiklere ait benzer bir çalışmaya rastlanmadığı için sonuçların kıyaslanması mümkün olmamıştır.

Bu çalışmadaki değerler kullanılarak bileşikler için kütle soğurma katsayısı ( $\mu/\rho$ ), moleküler tesir kesiti ( $\sigma_{tm}$ ), atomik tesir kesiti ( $\sigma_a$ ), etkin atom numarasının ( $Z_{eff}$ ), etkin elektron yoğunluğu ( $N_{eff}$ ) parametrelerinin hesaplanması yapılabilir.  $\mu$ , TVL, HVL ve Mfp değerleri tıp alanında, onkoloji, molekül fiziğinde, nükleer fizik uygulamalarında kullanılmalarından dolayı radyasyon madde etkileşim değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler bu alanda çalışan araştırmacılara yol göstermesi açısından önemlidir. Bu değerler ışığında elde edilen veriler çeşitli alanlarda kullanılacağı gibi, yüksek enerjili ışınlarda radyasyondan korunmak amacıyla zırlama maddesi olarak kullanıma uygun olduğu düşünülmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Gerward, L., Guilbert, N., Jensen, K.B., Levring, H., 2001. X-ray absorption in matter Reengineering XCOM. Radiation Physics and Chemistry, 60, 23–24.
- [2] Chantler, C.T., 1995. Theoretical form factor, attenuation and scattering tabulation for Z=1-92 from E=1-10 eV to E=0.4-1.0 MeV. J. Phys. Chem. 24, 71-643.
- [3] Singh, V.P., Medhat, M.E., Badiger, N.M., Rahman, A.Z.M.S., 2015. Radiation shielding effectiveness of newly developed superconductors. Radiation Physics and Chemistry, 106, 175-183.
- [4] Singh, M.P., Sandhu, B.S., Singh B., 2007. Measurement of effective atomic number of composite materials using scattering of  $\gamma$ -rays. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 580, 50–53.
- [5] Singh, K., Singh, H., Sharma, V., Nathuram, R., Khanna, A., Kumar, R., Bhatti, S.S., Sahota, H.S., 2002. Gamma-ray attenuation coefficients in bismuth borate glasses. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 194, 1-6.
- [6] Han, I., Demir, L., 2009. Determination of mass attenuation coefficients, effective atomic and electron numbers for Cr, Fe and Ni alloys at different energies. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B., 267, 3–8.
- [7] Kerur, B.R., Thontadarya, S. R., Hanumarah, B. 1994. Anomalous x-Ray Attenuation Coefficients Around the Absorption Edges Using Mn  $K\alpha$ , and Cu  $K\alpha$  X-Rays. Appl. Radiat. 45 (2), 159-163.
- [8] İçelli, O., Erzenoğlu, S., Karahan, I.H., Çankaya, G., 2005. Effective atomic numbers for CoCuNi alloys using transmission experiments. Journal of Quant. & Radiative Transfer, 91, 485–91. .
- [9] Manohara, S.R., Hanagodimath, S.M., 2007. Studies on effective atomic numbers and electron densities of essential amino acids in the energy range 1 keV–100 GeV, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 258, 321–328.

- [10] Kumar, P.S., Manjunathagura, V., Umesh, T.K., 2010. Effective atomic numbers of some H-, C-, N-, and O-based composite materials derived from differential incoherent scattering cross-sections. *Journal Physics*, 74 (4), 555-562.
- [11] Demir, D., Turşucu, A., 2012. Studies on mass attenuation coefficient, mass energy absorption coefficient and kerma of some vitamins. *Annals of Nuclear Energy*. 48, 17–20.
- [12] Hubbell, J.H., Seltzer, S.M., 1995. Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for Elements Z=1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, National Institute of Standards and Physics Laboratory, NISTIR, p5632.
- [13] Akça, B. and Erzeneoğlu, S. Z. 2014. The mass attenuation coefficients, electronic, atomic, and molecular cross sections, effective atomic numbers, and electron densities for compounds of some biomedically important elements at 59.5 keV, *Science and Technology of Nuclear Installations*.
- [14] Agar, O., et al., 2019. An extensive investigation on gamma ray shielding features of Pd/Ag-based alloys. *Nuclear Engineering and Technology*, 51(3), 853-859. Kavun et. al. / *Cumhuriyet Sci. J.*, Vol.40-4 (2019) 846-853.
- [15] Kavaz, E., et al., 2019. The Mass stopping power/projected range and nuclear shielding behaviors of barium bismuth borate glasses and influence of cerium oxide. *Ceramics International*, 45, (12).
- [16] Morabad, R.B., Kerur, B.R., 2010. Mass attenuation coefficients of X-rays in different medicinal plants. *Applied Radiation and Isotopes*. 68 (2), 271-274.

## Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi Isıtma Sisteminin Enerji ve Ekserji Analizi

Emine OĞUR<sup>1\*</sup>, Aydın ÇITLAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Makine Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

<sup>2</sup> Makine Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

\*<sup>1</sup> emine3302@hotmail.com, <sup>2</sup> acitlak@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 25/11/2020)

Kabul/Accepted: 23/01/2021)

**Öz:** Günümüzde dünya ve ülkemiz için en büyük eksikliklerden biride enerjidir. Bu sebeple enerji en verimli biçimde kullanılmalıdır. Bu çalışmada Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi binasında bulunan ısıtma hattının ekserji ve enerji analizi yapılmıştır. Kazanda yakıt olarak doğal gaz kullanılmıştır. Isıtma sistemindeki sıcak su fan-coil ve klima santralleri hatlarına boylar vasıtasıyla iletilerek, istenilen mahallerin ısıtılması sağlanmıştır. Kazan Ocak ayında 75 °C de çalıştırılmıştır. Değişik zamanlarda ölçüm yapıp kazan, klima santrali ve fan-coil giriş ve çıkış su sıcaklıkları belirlenmiş, suyun termodinamik özellikleri bulunarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplama sonucunda sistemde; ortalama kazan ekserji kaybı 43526,79 kW, ortalama klima santrali ekserji kaybı 2624,65 kW ve ortalama fan-coil ekserji kaybı 953,73 kW olarak bulunmuştur. Benzer şekilde kazan ekserji verimi % 75, klima santrali ekserji verimi % 88 ve fan-coil ekserji verimi % 92 olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, sistemde; kazan ortalama enerji kaybı 7116,86 kW, klima santrali ortalama enerji kaybı 2624,65 ve fan-coil ortalama enerji kaybı 945 kW olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre iyileştirme için, öneriler sunulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Enerji, ekserji, ısıtma, soğutma, hastane.

### Energy and Exergy Analysis of Adıyaman University Research and Application Hospital Heating System

**Abstract:** Today, one of the biggest deficiencies for the world and our country is energy. For this reason, energy should be used in the most efficient way. In this study, the exergy and energy analysis of the heating line in the Adıyaman University Research and Application Hospital building was made. Natural gas was used as fuel in the boiler. The hot water in the heating system is transmitted to the lines of the fan-coil and air handling units via the boiler and the desired spaces are heated. The boiler was operated at 75 °C in January. Measurements were made at different times, boiler, air handling unit and fan-coil inlet and outlet water temperatures were determined, and the necessary calculations were made by finding the thermodynamic properties of the water. As a result of the calculation in the system; The average boiler exergy loss was 43526.79 kW, the average air handling unit exergy loss was 2624.65 kW and the average fan-coil exergy loss was 953.73 kW. Similarly, the exergy efficiency of the boiler was calculated as 75%, the air handling unit exergy efficiency 88% and the fan-coil exergy efficiency 92%. As a result of the calculations, in the system; boiler average energy loss 7116.86 kW, air handling unit average energy loss 2624.65 and fan-coil average energy loss 945 kW. According to the results obtained, suggestions for improvement are presented.

**Key words:** Energy, exergy, heating, cooling, hospital.

### 1. Giriş

Bir sistemin kendisi dışında etkinlik üretme yeteneğine enerji denir. Diğer bir tanımla enerji iş ve ısı verebilmektir. Enerjiler farklı biçimde sınıflandırılır. Sınıflandırma nasıl yapılırsa yapılsın enerji birbirine dönüştürülebilir. Enerjinin dönüşebilirliğinin ölçümüne ekserji denir. [2]

Ülkemizde enerji tüketiminin %20'si konut sektöründe kullanılmaktadır. Konutta kullanılan enerjinin %85'i ısıtma, soğutma ve sıcak su ihtiyacı için kullanılmaktadır. Bu sebeple konut sektöründe kullanılan enerji, tüketilen enerji miktarı içerisinde yüksek bir orana sahiptir ve verimli bir şekilde kullanılması gerekir [3].

Sistemde kullanılan enerjinin en verimli şekilde kullanılması için, sistemin enerji giriş ve çıkış değerlerinin iyi belirlenmesi ve alınan değerler sonucunda enerji analizinin yapılması gerekir. Bu işlem enerji harcayan tüm enerji sistemlerinde yapılmalıdır. Giren enerjinin ne kadarının gerekli olan ihtiyaca göre kullanıldığı, ne kadarının da atıldığı sayısal değerler ile belirlenmelidir. Bu tür analizler enerjinin ne kadarının yararlı olarak kullanıldığı ve hangi kısımlarda iyileştirme yapılabileceğini göstermek amaçlıdır. Bunun için de kontrollerin iyi yapılması

\* Sorumlu yazar: emine3302@hotmail.com. Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0001-8020-9477, <sup>2</sup> 0000-0002-6837-4178

gerekir. Enerji analizi termodinamiğin birinci yasasına bağlı olarak yapılır. Sistemin gerçek enerji yeteneğini belirlemek içinde termodinamiğin ikinci yasasına dayalı olan ekserji analizi yapılır [3].

Termodinamik sistemlerin enerji ve ekserji analizleri üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bir kaç;

Terhan tarafından yapılan çalışmada [7], doğalgaz yakıtlı bir kazanda baca gazındaki duyulur ve gizli enerji kayıplarının geri kazanımını araştırmış ve gizli enerjinin geri kazanımı için baca gazındaki su buharının yoğunlaşmasını incelemiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda her biri 80 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip 316 kalite yatay paslanmaz çelik borularından yapılmış 3 adet yoğunlaşmalı ekonomizer, yardımıyla 184 adet lojman dairesinin sıcak su ihtiyacı karşılanabilmektedir. Bu senaryonun yaklaşık maliyeti 205 176,06 TL olup, sistemin geri ödeme süresi 3 aydır. Sistemin 20 yıllık ekonomik ömrü süresince sağlayacağı toplam tasarruf miktarı, şimdiki değer metodu kullanılarak 12 443 041,31 TL olarak bulunmuştur.

Çam tarafından yapılan çalışmada [9], Kazım Taşkent Eskişehir Şeker Fabrikasına ait şeker üretim birimlerinin verimliliğini enerji ve ekserji yöntemi ile hesaplamıştır. Çalışmada şeker üretiminde kullanılan denklemlere göre, giren ve çıkan ürünler belirlenmiş buna bağlı olarak, içerdikleri katı madde ve şeker oranları hesaplanmıştır. Şeker üretimi için gerekli olan karbondioksit ve kireç sütü miktarları hesaplanmıştır. Daha sonra şerbetleri ve lapaları ısıtmak için kullanılacak brüde miktarları, her brüde çeşidi için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çalışmada birinci ve ikinci kanuna göre en verimsiz ünite, buharlaştırıcı ünitesi olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte birinci ve ikinci ünite olan ham şerbet üretim ünitesi ve şerbet arıtım üniteleri düşük tersinmezlik oranları sebebi ile en verimli üniteler olarak tespit edilmiştir.

Tüfekçi tarafından yapılan çalışmada[8],Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi klima ve havalandırma projesinin ameliyathane ve yoğun bakım odalarının, VDI 2167 standartlarına göre yapılacak olsa, sistemin enerji harcamalarının ne derece değişeceği hesaplanmıştır. Yapılan araştırma sonucu incelenen sistem soğutma durumunda çalışırken en yüksek ekserji kaybı aydınlatmada, ısıtma durumunda çalışırken ise en yüksek ekserji kaybının nemli havada görüldüğü gözlemlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı ise mevcut bir mahalde doğalgaz yakan bir cihazın ekserji ve enerji analizini yaparak, bulunan sonuçlara göre sistemden mahale ne kadar ısı verildiğini hesaplamak ve sistemde oluşan tersinmezlikleri belirlemektir.

## 2. Materyal ve Metot

Hastanenin ısıtma sisteminde bir adet iki geçişli (100 kW kapasiteli) kazan kullanılmaktadır. Şekil.1’de iki geçişli kazanların çalışma şekli görülmektedir. Kazana giren su sıcaklığı 70°C-90°C ısıtma suyu çevrim sisteminde çalışmaktadır. Kazandan çıkan sıcak su, ana ısıtma kollektörüne gitmektedir. Isıtma kollektörü pompa ve bağlantı elamanları; balans vanası, çek valf, emniyet valfi gibi ekipmanlardan oluşmaktadır.



Şekil 1.iki geçişli kazan.

Uygulama yapılan hastane binasında 7 adet 15 m<sup>3</sup>/saat debi kapasitesinde çalışan karışım havalı klima santralleri bulunmaktadır. Klima santralinin 3 adeti hijyenik klima santralidir. Klima santralleri sulu batarya sistemi ile çalışmaktadır. Klima santrali soğutucu bataryaları 3,8 m<sup>3</sup>/s debi kapasitesindedir ve santraller 500C -80 0C ısıtma suyu, 60C -9 0C soğutma suyu çevrim sistemine göre çalışmaktadır. Hastanede kullanılan fan-coil cihazları 450 adettir. Fan-coiler 30 m<sup>3</sup>/saat debisinde 4 yöne üflemlerli tavan tipi cihazlardır.

## 2.1. Isıtma Sistemlerinde Enerji Analizi

Kapalı sistemdeki toplam enerjinin değişimi çevresiyle ısı veya iş alışverişi sonucu değişebilir. Bunun sonucunda kapalı sistemlerdeki hal değişimi sürecinde toplam enerji, kapalı sistem içerisinde oluşan net ısı ve iş eşittir [4].

$$Q - W = \Delta E \quad (2.1)$$

Açık sistemde ise işe eşit olan ısıya ek olarak kütle giriş ve çıkış değerleri, sistemi değiştirir. Sisteme kütle girdiği zaman giren kütlelerin enerjisi arttığı için sistemin enerjisi de artar. Aynı şekilde kütle çıkışı sırasında da bir miktar enerji açığa çıktığı için, sistemin enerjisi azalır.

$$Q - E + \sum E_g - \sum E_ç = \Delta E \quad (2.2)$$

### 2.1.1. Kazanın Enerji Analizi

Kazanda oluşan ısı kayıplarını hesaplayabilmek için öncelikle kayıp parametrelerini bilmek gerekmektedir. Şekil 2’de Kazan tesisatına ait değişkenler verilmiştir.



Şekil 2. Kazan tesisatına ait değişkenler.

Yakıtın yanması sonucu ortaya çıkan enerji;

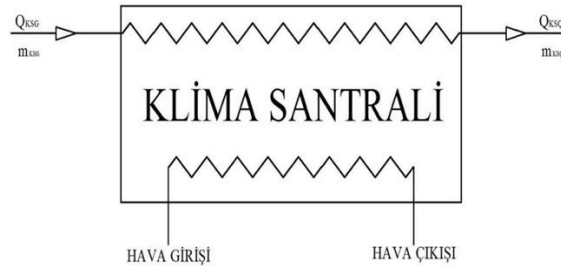
$$Q_{yakıt} = \dot{m}_{yakıt} \times H_a \quad (2.3)$$

Kazanda meydana gelen enerji kaybı;

$$Q_{kk} = Q_{yakıt} - [\dot{m}_k \times (h_{kç} - h_{kg})] \quad (2.4)$$

### 2.1.2. Klima Santrali Hattının Enerji Analizi

Klima santralleri hattında istenilen hesaplamaları yapabilmek için gerekli olan değişkenler Şekil 3’de verilmiştir.

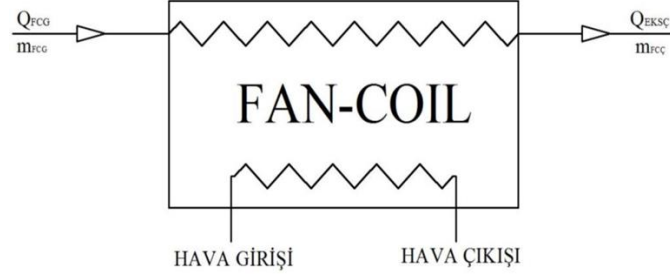


Şekil 3. Klima santrali tesisatına ait değişkenler.

$$Q_{ks} = [\dot{m}_{ks} \times (h_{ksg} - h_{ksç})] \quad (2.5)$$

### 2.1.3. Fan-Coil Sisteminde Enerji Analizi

Fan-Coil hattında istenilen hesaplamaları yapabilmek için gerekli olan değişkenler Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 4. Fan-coil tesisatına ait değişkenler.

Yukarıdaki parametrelere göre fan-coil hattının enerji dengesi:

$$Q_{fc} = [\dot{m}_{fc} \times (h_{fcg} - h_{fcç})] \quad (2.6)$$

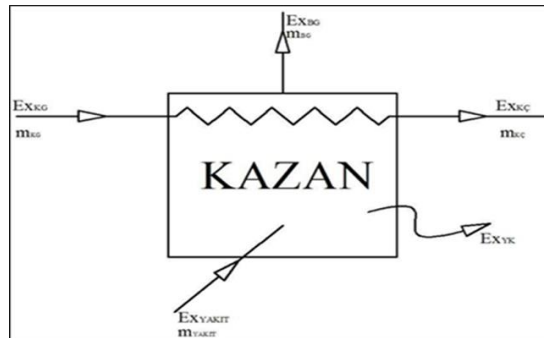
## 2.2. Isıtma Sistemlerinde Ekserji Analizi

Ekserji, enerjinin işe dönüşebilmesi veya iş yapma potansiyelinin sayısal incelenmesidir. Bir sistemin performansını artırmak için ekserji kayıplarının en aza indirgenmesi gerekir. Ekserji analizi ile hesaplanan ekserji verimleri gerçek sistem performansını maksimum performansla karşılaştırdığı için termodinamik kayıpların yerleri, miktarları ve nedenleri tespit edilebilir ve bulunan sonuçlara göre sistemin performansını daha verimli hale getirilmesinde kullanılabilir. Ekserji hesabı yapabilmek için, çevrenin sıcaklık, basınç ve tüm kimyasal durumlarının belirtilmesi gerekmektedir. Sistemin tersinir bir süreçte çalıştığının kabul edilmesi gereklidir [5].

Bir sistemin özgül ekserjisi:

$$E_x = (h - h_o) - T_o (S - S_o) \quad (2.7)$$

### 2.2.1. Kazanın Ekserji Analizi



Şekil 5. Kazan için ekserji faktörleri.

Kazanda oluşan kayıplar:

$$\sum E_{x_{giren}} = \sum E_{x_{çıkan}} + \sum E_{x_{kayıp}} \quad (2.8)$$



$$Ex_{Yakıt} + Ex_{KG} = Ex_{KÇ} + Ex_{ÇK} + Ex_{BG} + Ex_{kayıp} \quad (2.9)$$

$$Ex_{kayıp} = Ex_{Yakıt} + Ex_{KG} - (Ex_{KÇ} + Ex_{ÇK} + Ex_{BG}) \quad (2.10)$$

Birim kütle için yakıtın ekserji değeri:

$$Ex_{yakıt} = Ha \times \Phi \quad (2.11)$$

$\Phi$ : kimyasal ekserji faktörü 1,04

Kazan giriş ve çıkış suyu ekserji hesabı:

$$Ex_{ksg} = \dot{m} \times [(h_{kg} - h_o) - T_o \times (s_{kg} - s_o)] \quad (2.12)$$

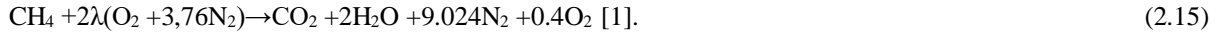
$$Ex_{kç} = \dot{m} \times [(h_{kç} - h_o) - T_o \times (s_{kç} - s_o)] \quad (2.13)$$

Kazan yüzeyinde ısı transferi ile meydana gelen kayıplar:

$$Q_y = A_y \times \alpha_y \times (T_y - T_o) \quad (2.14)$$

Baca gazı ekser hesabı:

Doğalgazın tamamen metan ( $CH_4$ ) gazından oluştuğu kabul edilerek denklem kurulur.



Yanma ürünlerinin toplam kütle formülü:

$$\dot{M}_{top} = (1. M_{CO_2}) + (2. M_{H_2O}) + (9,02 \times M_{N_2}) + (0,4. M_{O_2}) \quad (2.16)$$

Kazan için toplam ekserji kaybı:

$$Ex_{kayıp} = Ex_{yakıt} + Ex_{kgiriş} - [Ex_{yk} + Ex_{kçıkış} + Ex_{bg}] \quad (2.17)$$

### 2.2.2. Klima Santrali Hattında Meydana Gelen Ekserji Analizi

Klima santrali sisteminde kazana bağlı giriş- çıkış ekserji faktörleri Şekil 6'de verilmiştir.



Şekil 6. Klima santrali hattına bağlı ekserji faktörleri.

Klima Santrali Girişi Suyu Ekserji Hesabı:

Sistemde suyun klima santraline girişindeki ekserji hesabı:

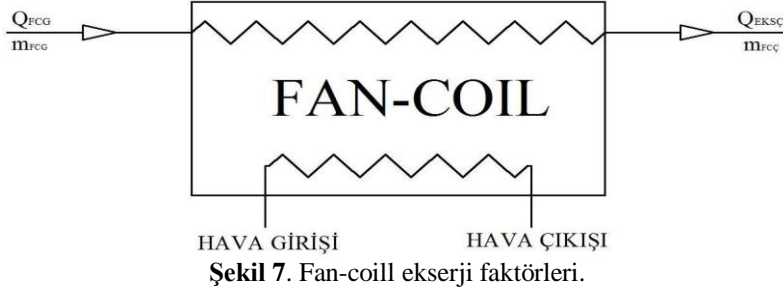
$$Ex_{ksg} = \dot{m}_{ksg} \times [(h_{ksg} - h_o) - T_o \times (s_{ksg} - s_o)] \quad (2.18)$$

Sistemde suyun klima santralinden çıkışındaki ekserji hesabı:

$$Ex_{ksç} = \dot{m}_{ks} \times [(h_{ksç} - h_o) - T_o \times (s_{ksç} - s_o)] \quad (2.19)$$

### 2.2.3. Fan-Coil Hattında Meydana Gelen Ekserji Kayıpları

Fan-Coil hattında meydana gelen ekserji faktörleri Şekil 7’de verilmiştir.



Yukarıdaki parametrelere göre fan coil hattının enerji dengesi [1].

Fan-Coil hattı giriş suyu ekserji kayıpları:

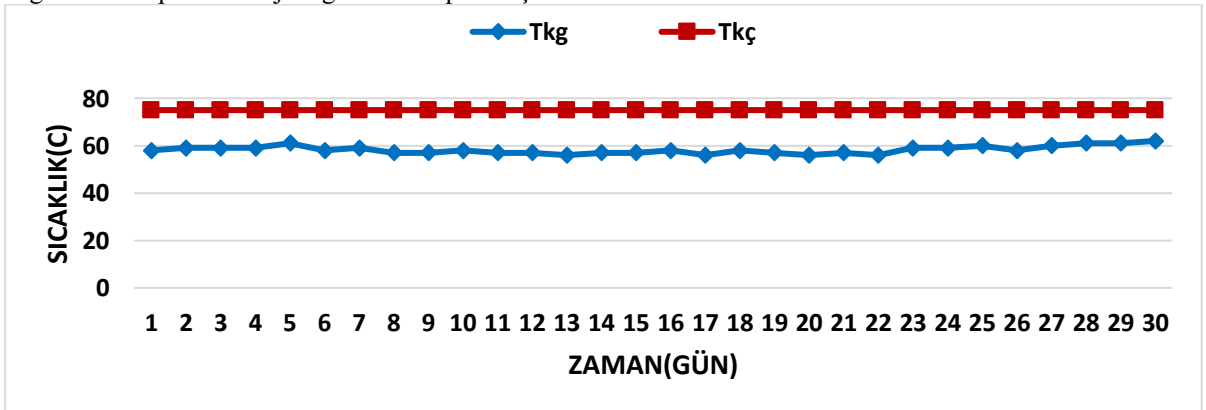
$$Ex_{fcg} = [\dot{m}_{fc} \times (h_{fcg} - h_o) - T_o \times (S_{fcg} - S_o)] \quad (2.20)$$

Fan-Coil hattı çıkış suyu ekserji kayıpları:

$$Ex_{fcc} = [\dot{m}_{fc} \times (h_{fcc} - h_o) - T_o \times (S_{fcc} - S_o)] \quad (2.21)$$

### 3. Sonuçlar Ve Tartışma

Bu çalışmada Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesinde ısıtma sisteminin ekserji ve enerji analizi hesaplanmıştır. Kazan yüzeyinde oluşan ısı transferi, yakıtın yanması ile oluşan ısı kaybı, baca gazı hesabı, mahalde suyun dolaşımından kaynaklı ekserji kayıpları, klima santrali ve fan-coil ekserji kayıpları hesaplanıp, sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur. Kazanın enerji ve ekserji hesaplamalarına ait suyun giriş ve çıkış sıcaklıkları önemlidir. Ocak ayı günlük sıcaklık değerleri alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Tablo 1’de net görülebileceği gibi Ocak ayı kazan giriş suyu sıcaklığı 56°C ile 62°C aralığında değişmiş olup, kazan çıkış suyu sıcaklığı 75 °C olarak kazan otomasyon sisteminde ayarlanmıştır. Günlük olarak kazan giriş ve çıkış sıcaklıkları ölçümü yapılmış ve alınan değerlerin termodinamik özellikleri termodinamik tablolardan elde edilmiştir. Tablo 1 de gösterilen değerlere göre bölüm 2’ de verilen formüller yardımıyla kazan enerji kaybı, kazan giriş-çıkış ekserji değerleri ve toplam ekserji değerleri hesaplanmıştır.

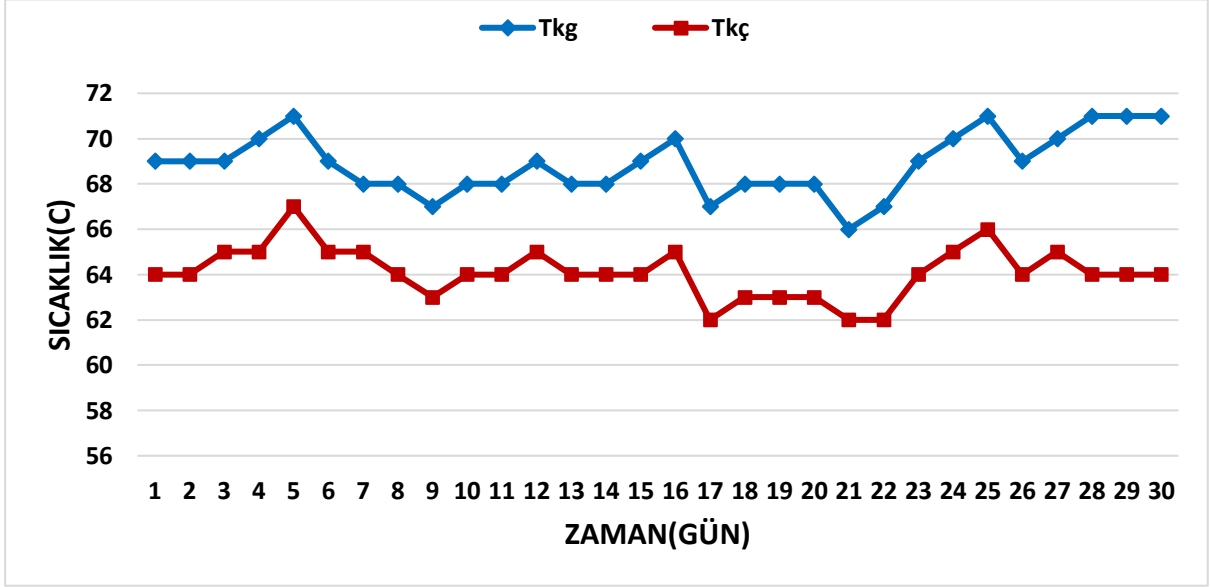


Şekil 8. Kazan su sıcaklığının zamana bağlı olarak değişim grafiği.

**Tablo 1.** Zamana bağlı olarak kazan su sıcaklığının termodinamik özellikleri.

Zaman (gün)	T <sub>hava</sub> (°C)	T <sub>kg</sub> (°C)	h <sub>g</sub> (kJ/kg)	s <sub>g</sub> (kJ/kgK)	T <sub>kç</sub> (°C)	h <sub>ç</sub> (kJ/kg)	s <sub>ç</sub> (kJ/kgK)	m <sub>Su</sub> (kg/s)
.Ocak	3	58	242,80	0,7855	75	314,03	1.0158	109
2 Ocak	6	59	246,99	0,7990	75	314,03	1.0158	109
3 Ocak	7	59	246,99	0,7990	75	314,03	1.0158	109
4 Ocak	8	59	246,99	0,7990	75	314,03	1.0158	109
5 Ocak	10	61	255,36	0,8260	75	314,03	1.0158	109
6 Ocak	5	58	242,80	0,7855	75	314,03	1.0158	109
7 Ocak	6	59	246,99	0,7990	75	314,03	1.0158	109
8 Ocak	4	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
9 Ocak	3	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
10 Ocak	5	58	242,80	0,7855	75	314,03	1.0158	109
11 Ocak	4	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
12 Ocak	6	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
13 Ocak	5	56	234,43	0,7758	75	314,03	1.0158	109
14 Ocak	4	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
15 Ocak	7	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
16 Ocak	8	58	242,80	0,7855	75	314,03	1.0158	109
17 Ocak	5	56	234,43	0,7758	75	314,03	1.0158	109
18 Ocak	6	58	242,80	0,7855	75	314,03	1.0158	109
19 Ocak	6	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
20 Ocak	6	56	234,43	0,7758	75	314,03	1.0158	109
21 Ocak	5	57	238,62	0,7720	75	314,03	1.0158	109
22 Ocak	6	56	234,43	0,7758	75	314,03	1.0158	109
23 Ocak	9	59	246,99	0,7990	75	314,03	1.0158	109
24 Ocak	10	59	246,99	0,7990	75	314,03	1.0158	109
25 Ocak	11	60	251,18	0,8313	75	314,03	1.0158	109
26 Ocak	9	58	242,80	0,7855	75	314,03	1.0158	109
27 Ocak	10	60	251,18	0,8415	75	314,03	1.0158	109
28 Ocak	11	61	255,36	0,8415	75	314,03	1.0158	109
29 Ocak	10	61	255,36	0,8415	75	314,03	1.0158	109
30 Ocak	10	62	259,55	0,8590	75	314,03	1.0158	109

Şekil 8 de fan-coil enerji ve ekserji hesaplamalarına ait suyun giriş ve çıkış sıcaklıkları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi fan-coil giriş suyu sıcaklığı 66°C ile 71°C aralığında değişmiş, fan-coil çıkış sıcaklığı 62°C -67°C arasında değişmiştir.



Şekil 8. Fan-coil ocak ayı su sıcaklığının zamana bağlı olarak değişim grafiği.

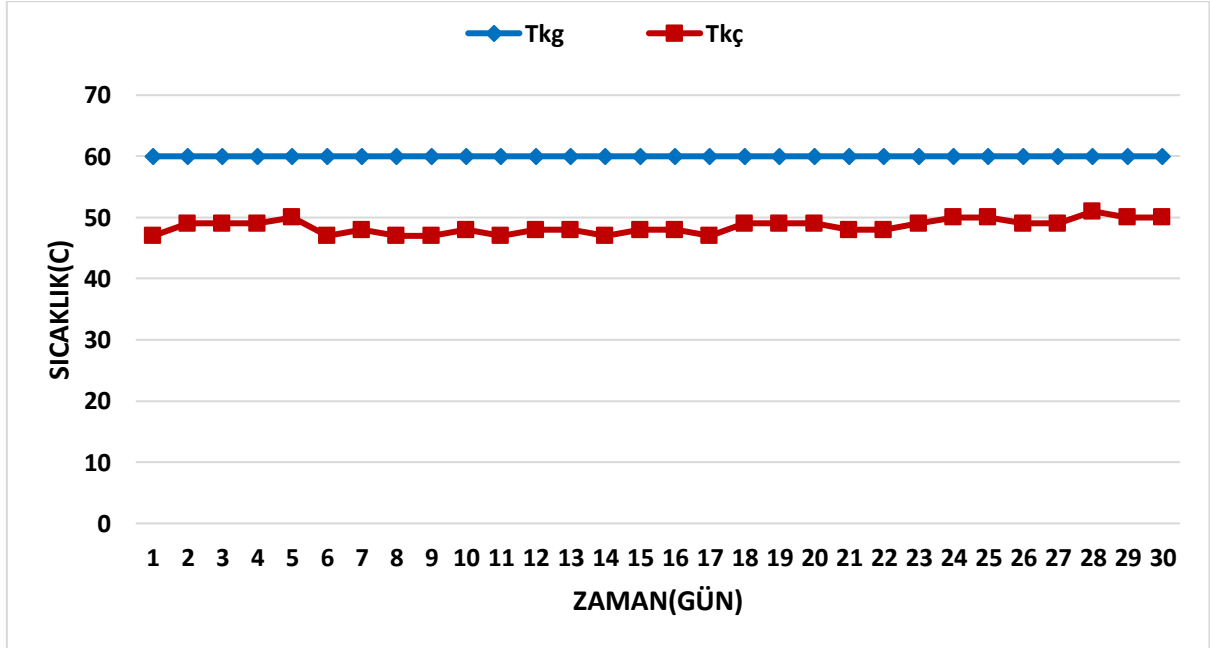
Elde edilen ölçüm sıcaklıklarına göre fan-coil hattına gidiş-dönüş suyu sıcaklığının termodinamik özellikleri bulunarak Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Zamana bağlı olarak fan-coil su sıcaklığının termodinamik özellikleri.

Zaman (gün)	T <sub>dıç</sub> (°C)	T <sub>kg</sub> (°C)	h <sub>g</sub> (kJ/kg)	s <sub>g</sub> (kJ/kgK)	T <sub>kç</sub> (°C)	h <sub>ç</sub> (kJ/kg)	s <sub>ç</sub> (kJ/kgK)	m <sub>s</sub> u ((kg/s)
1 Ocak	3	69	288,85	0,9414	64	267,92	0,8799	48
2 Ocak	6	69	288,85	0,9414	64	267,92	0,8799	48
3 Ocak	7	69	288,85	0,9414	65	272,12	0,8937	48
4 Ocak	8	70	293,07	0,9551	65	272,12	0,8937	48
5 Ocak	10	71	297,25	0,9687	67	280,48	0,9141	48
6 Ocak	5	69	288,85	0,9414	65	272,12	0,8937	48
7 Ocak	6	68	284,69	0,9278	65	272,12	0,8937	48
8 Ocak	4	68	284,69	0,9278	64	267,92	0,8799	48
9 Ocak	3	67	280,48	0,9141	63	263,73	0,8662	48
10 Ocak	5	68	284,69	0,9278	64	267,92	0,8799	48
11 Ocak	4	68	284,69	0,9278	64	267,92	0,8799	48
12 Ocak	6	69	288,85	0,9414	65	272,12	0,8937	48
13 Ocak	5	68	284,69	0,9278	64	267,92	0,8799	48
14 Ocak	4	68	284,69	0,9278	64	267,92	0,8799	48

15 Ocak	7	69	288,85	0,9414	64	267,92	0,8799	48
16 Ocak	8	70	293,07	0,9551	65	272,12	0,8937	48
17 Ocak	5	67	280,48	0,9141	62	259,55	0,8524	48
18 Ocak	6	68	284,69	0,9278	63	263,73	0,8662	48
19 Ocak	6	68	284,69	0,9278	63	263,73	0,8662	48
20 Ocak	6	68	284,69	0,9278	63	263,73	0,8662	48
21 Ocak	5	66	276,29	0,9074	62	259,55	0,8524	48
22 Ocak	6	67	280,48	0,9141	62	259,55	0,8524	48
23 Ocak	9	69	288,85	0,9414	64	267,92	0,8799	48
24 Ocak	10	70	293,07	0,9551	65	272,12	0,8937	48
25 Ocak	11	71	297,25	0,9687	66	276,29	0,9074	48
26 Ocak	9	69	288,85	0,9414	64	267,92	0,8739	48
27 Ocak	10	70	293,07	0,9551	65	272,12	0,8937	48
28 Ocak	11	71	297,27	0,9687	64	272,12	0,8739	48
29 Ocak	10	71	297,25	0,9687	64	272,12	0,8739	48
30 Ocak	10	71	297,25	0,9687	64	267,92	0,8739	48

Ocak ayında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen, klima santrali hattında gidiş - dönüş su sıcaklık değerleri grafiği Şekil 9.'da gösterilmiştir. Kazandan klima santrali hattına giren su sıcaklığı klima santrali otomasyon sistemi ile 60 °C sabit olarak ayarlanmıştır.



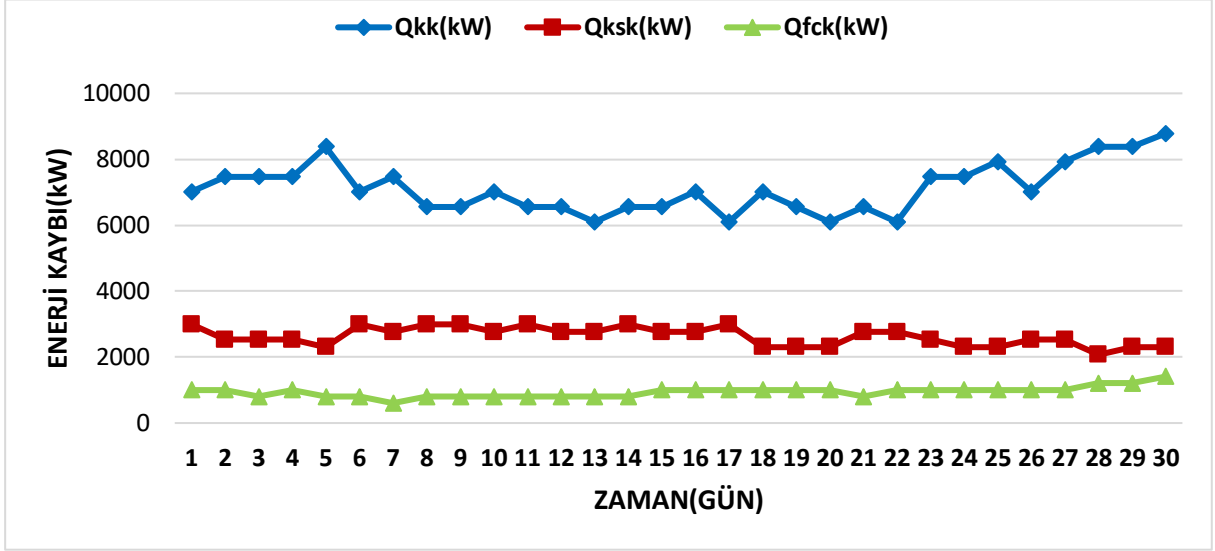
Şekil 9. Klima Santrali ocak ayı su sıcaklığının zamana bağlı olarak değişim grafiği.

Elde edilen ölçüm sıcaklıklarına göre klima santrali hattı gidiş-dönüş suyu sıcaklığının termodinamik özellikleri bulunarak Tablo 3’de verilmiştir.

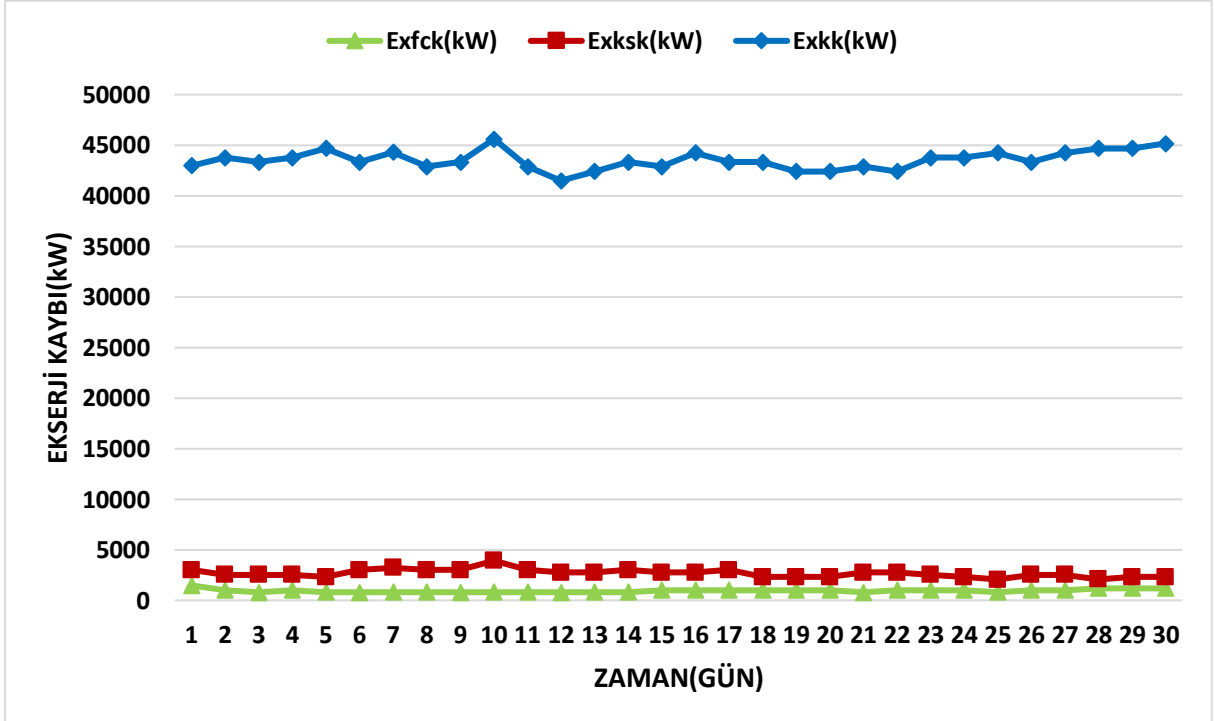
**Tablo 3.** Zamana bağlı olarak klima santrali su sıcaklığının termodinamik özellikleri.

Zaman (gün)	T <sub>hava</sub> (°C)	T <sub>kg</sub> (°C)	h <sub>g</sub> (kJ/kg)	s <sub>g</sub> (kJ/kgK)	T <sub>kç</sub> (°C)	h <sub>ç</sub> (kJ/kg)	s <sub>ç</sub> (kJ/kgK)	m <sub>s</sub> u (kg/s)
1 Ocak	3	60	251,18	0,8313	47	196,75	0,6615	55
2 Ocak	6	60	251,18	0,8313	49	205,13	0,6897	55
3 Ocak	7	60	251,18	0,8313	49	205,13	0,6897	55
4 Ocak	8	60	251,18	0,8313	49	205,13	0,6897	55
5 Ocak	10	60	251,18	0,8313	50	209,34	0,7038	55
6 Ocak	5	60	251,18	0,8313	47	196,75	0,6615	55
7 Ocak	6	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
8 Ocak	4	60	251,18	0,8313	47	196,75	0,6615	55
9 Ocak	3	60	251,18	0,8313	47	196,75	0,6615	55
10 Ocak	5	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
11 Ocak	4	60	251,18	0,8313	47	196,75	0,6615	55
12 Ocak	6	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
13 Ocak	5	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
14 Ocak	4	60	251,18	0,8313	47	196,75	0,6615	55
15 Ocak	7	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
16 Ocak	8	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
17 Ocak	5	60	251,18	0,8313	47	196,75	0,6615	55
18 Ocak	6	60	251,18	0,8313	49	209,34	0,6893	55
19 Ocak	6	60	251,18	0,8313	49	209,34	0,6893	55
20 Ocak	6	60	251,18	0,8313	49	209,34	0,6893	55
21 Ocak	5	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
22 Ocak	6	60	251,18	0,8313	48	200,94	0,6756	55
23 Ocak	9	60	251,18	0,8313	49	205,13	0,6893	55
24 Ocak	10	60	251,18	0,8313	50	209,34	0,7038	55
25 Ocak	11	60	251,18	0,8313	50	209,34	0,7038	55
26 Ocak	9	60	251,18	0,8313	49	205,13	0,6893	55
27 Ocak	10	60	251,18	0,8313	49	205,13	0,6893	55
28 Ocak	11	60	251,18	0,8313	51	213,50	0,7178	55
29 Ocak	10	60	251,18	0,8313	50	209,34	0,7038	55
30 Ocak	10	60	251,18	0,8313	50	209,34	0,7038	55

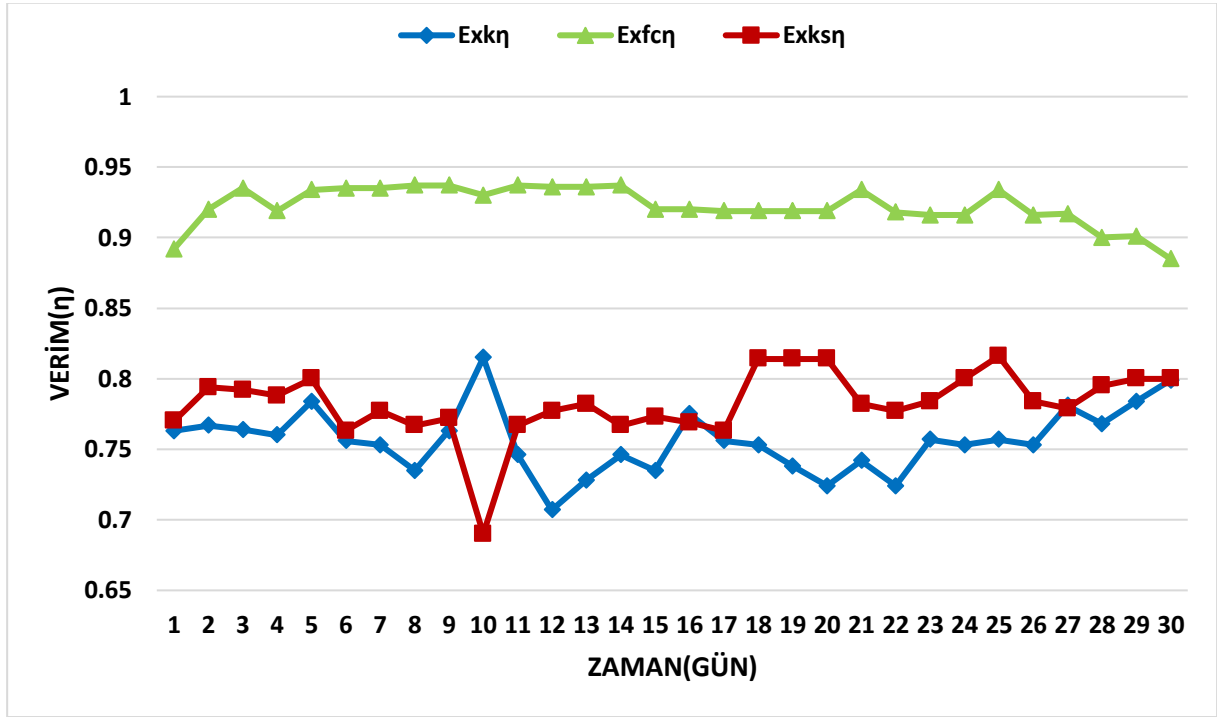
Hesaplamalar sonucunda belirli zaman aralığında klima santrali, kazan ve fan-coil enerji kaybı değişim grafiği Şekil 10'da gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere kazan enerji hesabı en yüksek 30 Ocak günü 8780,96 kW olarak hesaplanmıştır. En düşük olarak bulunan değer ise 13 Ocak günü 6099,56 kW çıkmıştır. Klima santrali enerji hesabı en yüksek 01 Ocak günü 2993,65 kW olarak bulunmuştur. En düşük olarak bulunan değer ise 28 Ocak günü 2072,4 kW çıkmıştır. Fan-coil enerji hesaplamaları sonucu en yüksek değer 30 Ocak günü 1407,84 kW, en düşük değer ise 07 Ocak günü 603,36 kW hesaplanmıştır.



Şekil 10. Kazan, klima santrali ve fan-coil enerji kaybı değişim grafiği.



Şekil 11. Klima santrali, kazan ve fan-coil ekserji kaybı değişim grafiği.



Şekil 12. Kazan, klima santrali ve fan-coil ekserji verim grafiği.

Hesaplamalar sonucunda belirli zaman aralığında klima santrali, kazan ve fan-coil ekserji kaybı değişim grafiği Şekil 11’de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere toplam ekserji kaybı en yüksek 10 Ocak günü 45611,66 kW olarak hesaplanmıştır. 10 Ocak günü sisteme bağlı pompa arıza vermiştir ve sonucunda sisteme yeteri kadar su basılamamış, dolaşım suyunun basıncı ayarlanamamıştır. Sistemde yeteri kadar su dolaşımı sağlanamadığı için ısı kaybı artmıştır. En düşük olarak hesaplanan değer ise 12 Ocak günü 41489,84 kW çıkmıştır. Kazan verimi en yüksek 12 Ocak günü 0,815 olarak, en düşük ise, 10 Ocak günü 0,707 olarak hesaplanmıştır. Klima santrali toplam ekserji kaybı hesaplamalar sonucu en yüksek 10 Ocak günü 3917,53 kW olarak hesaplanmıştır. En düşük olarak hesaplanan değer ise 25 Ocak günü 2068,3 kW çıkmıştır. Santral verimi en yüksek 25 Ocak günü 0,816, en düşük ise 10 Ocak gününde 0,69 olarak hesaplanmıştır. Fan-coil toplam ekserji kaybı en yüksek 10 Ocak günü 1481,95 kW olarak hesaplanmıştır. En düşük olarak hesaplanan değer ise 12 Ocak günü 802,8 kW çıkmıştır. Fan-coil verimi en yüksek 12 Ocak günü 0,816, en düşük 10 Ocak günü 0,69 olarak hesaplanmıştır.

#### 4. Sonuç Ve Öneriler

Bu çalışmada Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi binasında bulunan, ısıtma hattının ekserji ve enerji analizi yapılmıştır. Ocak ayı temel alınarak günlük ölçümler sonucunda kazan, klima santrali ve fan-coil kayıpları ve verimleri bulunmuştur. Doğalgaz yakıtlı sistemde, kazanda ortalama kayıp 43526,79 kW, klima santrali ortalama kayıp 2624,65 kW, fan-coil ortalama kayıp 953,73 kW bulunmuştur. Aynı şekilde kazan ortalama verimi % 75, klima santrali ortalama verimi, % 88 fan-coil ortalama verimi % 92 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yapılan yorum ve öneriler;

1. Kazan ekserji kaybının yüksek olması yanma sırasında oluşan kimyasal enerjinin, ısı enerjisindeki düzensizlikten kaynaklanmış olabilir.
2. Dış hava sıcaklığına bağlı olarak kazanın çıkış sıcaklığının yüksek olması kazanın ekserji verimini artırmıştır. Bu durumun literatürdeki %20-%40 arasında oluşan ekserji verimine uygun olduğu sonucuna varılmaktadır.
3. Sistemde oluşan ekserji kayıplarını önlemek için ısıtma sisteminde kullanılmayan hatların vanaları hava oluşmaması için kapatılmalıdır.



4. Sisteme bağlı kollektördeki su miktarını kontrol edecek otomasyon sistemi bulunması gerekir. Çünkü sisteme yeterli su basılmadığı zaman basınç düşer, hava oluşur ve su daha hızlı soğur. Bu durum da ısı kayıplarını artırır.
5. Kazan dairesinin ve cihazların yıllık bakımları 2 dönem halinde yapılmalıdır. Düzenli olarak baca temizliği yapılmalıdır.
6. Fan-coillerin düzenli olarak bakımları yapılmalı, filtreleri temizlenmelidir.
7. Klima Santralinde bulunan filtreler ve kayışlar kontrol edilmeli, temizlenmeli, bataryalar yıkanmalıdır.
8. Gerçek ısıtma enerjisi ihtiyacı hesaplanırken kayıplar hesaba katılmayarak, sistemin binaya verdiği net ısı enerjisi olarak hesaplanmaktadır. Kayıp hesabı kurulu sistemin yakıt türüne bağlı olarak hesap yapılır. Hesaplanan değerler istenenden fazla çıkmıştır. Bunun sebebi ısı dış hava sıcaklığının düşük olmasından kaynaklı olabilir.
9. Herhangi bir yakıt yakılarak ısı üretimi için kullanılan kazanların dizayn edildiği yakıtla çalıştırılması esastır. Bu durumda, dönüşümün kazanın yenilenmesi ile birlikte ele alınması daha uygundur. Uygun olmayan kazanla fazla yakıt yakılarak devamlılık arz eden işletme giderlerinin artmasına ve çevre kirliliğine neden olduğu için, bu husus çok önemlidir. Dönüşüm esnasında, ister büyük ısı santrallerinde, isterse küçük apartman kazan dairelerinde olsun sistemdeki teçhizatın gerekli bakımları yapılmalıdır [2].
  - Çok yaşlı ve ekonomik ömrünü doldurmuşsa
  - Kazan tekniğine uygun olarak imal edilmemişse ve tadilatla iyileştirilemiyorsa,
  - Su yönü çok kirlenmiş ve temizlemek de mümkün değil ise,
  - Gerekli kapasite ve beklenen verim için uygun büyüklükte değilse kazanın dönüştürülmesi önerilmez.
10. 10 yaşından küçük kömürlü kazan doğalgazlı kazana dönüştürülebilir fakat verimin %65-70'lere düştüğü teknik olarak bilinmektedir [2]. Uygulama yapılan hastanede yapım aşamasında ısıtma sistemi katı yakıtlı kazana göre projelendirilmiştir. İlerleyen zamanda kazan doğalgaz yakıtlı kazana çevrilmiştir. Bu durumun sistemin kayıplarını artırdığı ve kazan veriminin düşük çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir.
11. Hastanelere genel olarak çok fazla insan giriş ve çıkışı olmaktadır. Aynı şekilde odalarda hastaların ve yakınlarının kapı ve pencereleri sürekli açık bıraktığı görülmüştür. Bu durum ısı kaybının artmasına sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak ısıtma sistemi mahali ayarlanan sıcaklıkta tutmak için sürekli devreye girmesi gerekir, bu durumda enerji kaybına sebep olur.
12. Uygulama yapılan hastanede bina yalıtımının yeterli olmadığı, bu durumun enerji ve ısı kaybını artırdığı görülmüştür.
13. Isıtma hattının yalıtımı düzenli olarak kontrol edilmeli, yırtık yerler yamalanmalı bakımları yapılmalıdır.

### Kaynaklar

- [1] Altundağ, A. "Bir Hastanede Ameliyathane Klima Santrali Isıtma Hattının Ekserji Analizi. Yüksek Lisans Tezi Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Karabük (Haziran 2015).
- [2] Çengel, Y.A., Boles, M.A. "Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik "Literatür Yayıncılık İstanbul (2007).
- [3] Tetik, T. " Doğalgaz Yakıtlı Bireysel Isıtma Sisteminin Ekserji ve Enerji Analizi" Yüksek Lisans Tezi Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Temmuz 2011).
- [4] Güngör, A. " Bir Kombine Çevrim Santralinin Ekserji Analizi " Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul (Haziran 2003).
- [5] Dinçer, İ. ve ark, Exergy; Energy Environment and Sustainable Development Elsevier, 454p (2007).
- [6] Hepbaşlı, A "HVAC Sistemlerinde ekserji analizinin Gerekliliği ve Uygulamaları"6.Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi. İzmir (Ekim 2009).
- [7] Terhan 2015, "Doğalgaz Yakıtlı Bir Kazanda Baca Gazından Enerji Geri Kazanımı ve Yoğuşma Olayının Enerji, Ekserji ve Ekonomik Yönden İncelenmesi" Doktora Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum (2015).
- [8] Tüfekçi, H. "Hastanelerde Kullanılan Klima Sistemlerinin Enerji ve Ekserji Analizi" Yüksek Lisans Tezi Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bursa (Haziran 2009).
- [9] Çam, B, "Enerji ve Ekserji Analizi ile Kazım Taşkent Şeker Fabrikası Verimliliğinin Hesaplanması " Yüksek Lisans Tezi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Eskişehir ( Temmuz 2011).



## Global Optimizasyon İçin Sürü Tabanlı Bir Yaklaşım: Salp Sürü Algoritması

Harun BİNGÖL<sup>1\*</sup>, Muhammed YILDIRIM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Yazılım Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

<sup>2</sup>Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

\*171137201@firat.edu.tr, <sup>2</sup>171129205@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 26/01/2021;

Kabul/Accepted: 01/02/2021)

**Öz:** Metasezgisel optimizasyon algoritmaları doğadaki canlıların beslenme, hareket etme ve birlikte yaşama gibi olaylarından esinlenerek, yani doğayı taklit ederek en iyi sonuca ulaşmaya çalışmaktadırlar. Metasezgisel optimizasyon yöntemleri taklit ettikleri doğa olayına göre gruplandırılmaktadır. Işık, fizik, biyoloji, sürü, müzik, spor, kimya, bitki tabanlı çeşitleri mevcuttur. Salp sürü algoritması (SSA) sürü tabanlı bir yaklaşımdır. Salp'ların okyanus içerisinde besin arama ve hareket etme olaylarından esinlenilerek geliştirilmiştir. Bu çalışmada SSA, kalite test fonksiyonları üzerinde denenip, başarımı ise spor tabanlı bir metasezgisel optimizasyon algoritması olan Lig şampiyonası algoritması (LŞA) ile kıyaslanmıştır. SSA rastrigin ve griewank kalite test fonksiyonlarında LŞA'ya göre global minimuma daha iyi yakınsamıştır. Buna karşın SSA sphere, rosenbrock ve ackley kalite test fonksiyonlarında LŞA'ya göre global minimuma daha kötü yakınsamaktadır. SSA, deneyler esnasında kullanılan bütün kalite testlerinde LŞA'ya göre daha iyi sonuç çıkarmamasına rağmen, rekabetçi bir algoritma olduğunu kanıtlamıştır.

**Anahtar kelimeler:** Metasezgisel algoritmalar, salp sürü algoritması, lig şampiyonası algoritması, optimizasyon.

### A Swarm-Based Approach to Global Optimization: Salp Swarm Algorithm

**Abstract:** Metaheuristic optimization algorithms try to reach the best result by imitating nature, inspired by the events such as feeding, moving and living together in nature. Meta heuristic optimization methods are grouped according to the nature event they imitate. Light, physics, biology, swarm, music, sports, chemistry, plant-based varieties are available. Salp swarm algorithm (SSA) is a swarm-based approach. SSA was developed by inspiring Salps in ocean, food exploration and movement. In this paper, SSA was tested on the benchmark test functions and the performance was compared with the league championship algorithm (LCA), which is a sport based meta-heuristic optimization algorithm. SSA converged better to global minimum in the rastrigin and griewank benchmark functions than LCA. On the other hand, SSA converges worse to the global minimum in sphere, rosenbrock and ackley benchmark functions than LCA. Although SSA cannot get better results than LCA in all quality tests used during the experiments, it has proven to be a competitive algorithm.

**Key words:** Metaheuristic algorithms, salp swarm algorithm, league championship algorithm, optimization.

#### 1. Giriş

Metasezgisel yöntemler, arama uzayı içerisinde birçok yerel optimum bulduran karmaşık mühendislik problemlerini etkili, esnek ve yerel optimuma takılmadan, global optimuma yakınsayarak çözmektedirler. Metasezgisel yöntemler mühendislikten sağlığa, havacılıktan endüstriye kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Yalnız her metasezgisel yöntem matematiksel modeli çıkartılması zor olan bütün problemlerin hepsinde iyi sonuç vermesi beklenemez. Metasezgisel algoritmaların başarımı problem tipine göre değişiklik göstermektedir. Yani bir problemde iyi sonuç veren bir algoritma başka bir problem için uygun olmayabilir. Bu sebepten ötürü, yıllardan beri bilim insanları sürekli olarak doğayı incelemekte, özel problemler için daha iyi sonuç üretecek bir metasezgisel algoritma arayışında olmaktadır. Ancak esinlenen doğal fenomen olarak sadece hayvan toplulukları değil ayrıca ışık tabanlı algoritmalarda yaygındır ki Optik İlham Optimizasyon (OIO) buna bir örnektir [11, 12]. Metasezgisel yöntemler, evrimsel ve sürü zekası teknikleri olarak genel itibari ile iki ana grup altında bulunmaktadır ve bu algoritmaların melez versiyonları da mevcuttur. Evrimsel algoritmalar genellikle doğadaki

\* Sorumlu Yazar 171137201@firat.edu.tr Yazarların ORCID Numaraları : <sup>1</sup>0000-0001-5071-4616 <sup>2</sup>0000-0003-1866-4721

evrimsel konsepti taklit ederler [1]. Bunlardan en ünlü olanı Genetik algoritmadır [2]. Evrimdeki Darwin Teorisinden esinlenilmiştir. Genetik algoritmanın yanı sıra Diferansiyel Evrim [3] ve Evrimsel programlama [4] da bu gruba örnek teşkil etmektedir. Sürü zekası teknikleri ise doğada var olan canlıların sürü içindeki zeki davranışlarından esinlenilmiştir. Karınca Koloni Algoritması[5] ve Parçacık Sürü Algoritmaları[6] bu teknikte de en popüler olan algoritmalarındandır. Salp sürü algoritması (SSA) Seyyadali Mirjalili ve arkadaşları [1] tarafından önerilmiştir. Salp canlısı Şekil 1’de görülmektedir. Salp zinciri ise okyanus derinliklerinde genellikle bir zincirin halkaları gibi Şekil 2’de görüldüğü gibi dizilerek bir arada yaşamaktadır. Bu davranışın sebebi henüz tam olarak net olmasa da bazı bilim adamları bunun hızlı koordineli değişiklikler ve avlanma için yapıldığına inanmaktadır. SSA salp zincirine ait popülasyon, lider ve takipçiler olarak iki gruba ayrılmaktadır[1]. Lider zincirin en önündeki salp canlısı iken zincirdeki geri kalan salp canlıları takipçilerdir. Bu çalışmada, SSA’nın başarımını test etmek amacıyla kullanılan spor tabanlı sezgisel optimizasyon algoritması Lig Şampiyonası Algoritması (LŞA) ‘nın akış diyagramı Şekil 4’te ve sözde kodu Şekil 5’te gösterilmiştir. LŞA, yapay bir ligde oynayan yapay takımlardan oluşan bir turnuvayı taklit etmektedir[8]. Literatürde LŞA algoritmasının çeşitli teknikler kullanılarak iyileştirilmiş versiyonları mevcuttur. Bu iyileştirme yöntemlerinden bir tanesi algoritma içinde yer alan rassal değişkenler yerine kaotik haritalar kullanmaktır [9]. LŞA’nın da kaotik versiyonu mevcuttur ve bu algoritmada Kaotik LŞA’dır [10]. Ancak deneylerimiz esnasında standart LŞA algoritması ile karşılaştırma yapılmıştır.

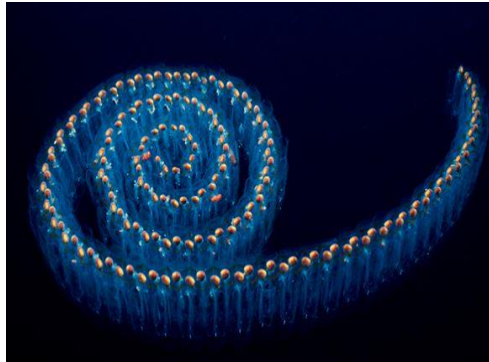
Bu çalışmada sürü optimizasyon algoritmalarının en yenilerinden biri olan Salp Sürü Algoritması (SSA) detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca SSA’nın performansı, popüler metasezgisel algoritmalarından LŞA ile tek modlu ve çok modlu kalite testi fonksiyonlarıyla ilk kez karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Bu makalenin organizasyonu şu şekilde yapılmaktadır. Bölüm 2’de SSA’nın matematiksel modeli oluşturulmakta ve algoritmaya ait sözde kod verilmektedir. Bölüm 3’te LŞA algoritmasına ait akış diyagramı ve sözde kodu verilerek algoritmasının modellenmesi detaylı bir şekilde açıklanmaktadır. Bölüm 4’te deneyler esnasında kullanılan tek modlu ve çok modlu kalite testi fonksiyonları gösterilmektedir. Bölüm 5’te algoritmaların deneysel sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Son olarak Bölüm 6’da algoritmaların başarımları üzerine yorumlar gerçekleştirilmekte ve gelecekte yapılabilecek uygulamalar hakkında bilgi verilmektedir.

## 2. Salp Sürü Algoritması

Sürü zekası merkezi bir kontrol sistemi olmayan, doğal ya da yapay olarak kendi kendini organize eden sistemlerin gösterdiği toplu davranış biçimidir [13]. Salp’ler Salpidae ailesine ait Şekil 1’de gösterildiği gibi bir deniz canlısıdır. Vücutları jöleli balıklara oldukça benzerdir. Aynı zamanda jöle balığına çok benzer şekilde hareket ederler. Vücudun ileriye doğru itilmesi için suyun vücuda pompalanması sağlanır. Salp’ların en ilginç davranışlarından biri okyanusun derinliklerinde sıklıkla salp zinciri olarak Şekil 2’de gösterildiği gibi bir sürü şeklinde davranış göstermeleridir.



Şekil 1. Salp canlısı.



Şekil 2. Salp zinciri.

### 2.1.Salp Zincirinin Matematiksel Modeli

Sürü halinde yaşayana arı, karınca, balık gibi birçok canlının doğadaki davranışlarından ilham alınarak çeşitli arama algoritmaları oluşturulmuş durumdadır. Ancak salplerin sürü halindeki davranışını örnek alıp bir optimizasyon problemini çözebilen bir matematiksel model mevcut değildir [1]. Burada Seyyadali Mirjalili tarafından önerilen arama yöntemi ile gerçek dünya problemleri etkili bir şekilde belirli bir zaman içerisinde optimum olarak bulunmaktadır [1]. Popülasyon ilk olarak lider ve takipçiler olarak iki gruba ayrılmaktadır. Lider

zincirin en önündeki salp canlısıdır. Takipçiler ise lideri takip eden zincirin geri kalanlarıdır. Diğer sürü tabanlı tekniklere benzer şekilde salplerin pozisyonu  $n$  boyutlu arama uzayında tanımlanmaktadır.  $n$  verilen problemin değişken sayısıdır. Sürünün hedefi arama uzayında  $F$  olarak adlandırılan bir besin kaynağı olduğu varsayılmaktadır. Liderin pozisyonunu güncellemek için kullanılacak olan matematiksel ifade, Denklem 1'de gösterilmektedir.

$$x_j^i = \begin{cases} F_j + c_1 ((ub_j - lb_j)c_2 + lb_j), & c_3 \geq 0 \\ F_j - c_1 ((ub_j - lb_j)c_2 + lb_j), & c_3 < 0 \end{cases} \quad (1)$$

$x_j^1$ ,  $j$ 'nci boyutdaki ilk salp (lider)' in pozisyonunu gösterir.  $F_j$  ise  $j$ 'nci boyutdaki yiyecek kaynağının pozisyonu gösterir.  $c_1, c_2, c_3$  rassal sayılar olup  $ub_j$ ,  $j$ 'nci boyutdaki üst bandı gösterirken  $lb_j$ ,  $j$ 'nci boyutdaki alt bandı gösterir.

Denklem 1'de gösterilen liderin pozisyonu sadece yiyecek kaynağına doğru güncellenir.  $c_1$ , SSA algoritmasının en önemli parametresidir. Çünkü keşif ve sömürme prosedürlerinin dengelenmesini Denklem 2'de gösterilen  $c_1$  katsayısı belirler.

$$C_1 = 2e^{-\left(\frac{4t}{L}\right)^2} \quad (2)$$

$t$  şimdiki iterasyonu ve  $L$  ise maksimum iterasyon sayısını belirtir.  $c_2, c_3$  parametreleri  $[0, 1]$  aralığında rastgele üretilen sayılardır. Takipçilerin pozisyonunu güncellemek için kullanılan matematiksel ifade Denklem 3'te gösterilmektedir (Newton'un hareket yasası).

$$x_j^i = \frac{1}{2}at^2 + v_0t \quad (3)$$

$i \geq 2$  olduğunda  $x_j^i$ ,  $j$ 'nci boyuttaki  $i$ 'nci takipçi olan salpların pozisyonunu gösterir.  $t$  zamandır ve  $v_0$  ise başlangıç hızını ifade etmektedir.

$a = \frac{v_{final}}{v_0}$  ve  $v = \frac{x-x_0}{t}$  'dır. Optimizasyondaki zaman iterasyon olduğu için, iterasyonlar arasındaki çelişki 1'e denktir ve  $v_0 = 0$  'dır. Bu olay Denklem 4'te gösterilmektedir. Algoritmayı salp zincirine benzetmek için Denklem 1 ve Denklem 4 kullanılır.

$$x_j^i = \frac{1}{2}(x_j^i + x_j^{i-1}) \quad (4)$$

SSA'nın genel çalışma mantığı şu şekildedir. Sabit ya da hareketli bir yiyecek kaynağının olduğu bir arama uzayında birden fazla salp'in bulunduğu bir zincirde lider olan salp, pozisyonunu yiyecek kaynağı çevresinde değiştirir ve takipçi salpler ise dereceli olarak iterasyonlar boyunca lider salp'i takip eder.

## 2.2.Salp Zincirinin Matematiksel Modeli

Salp sürü optimizasyon algoritmasının iteratif olarak ilerlemesini ve adımlarını gösteren sözde kodu Şekil 3'te gösterilmiştir.

```

Başlangıç durumu  $ub$  ve  $lb$  düşünülerek  $x_i(i=1,2,\dots,n)$  belirlenir.
While (sonlandırma şartı veya memnuniyet durumu)
Her bir arama ajanının (salp) uygunluğunun hesaplanması
 $F=en$  iyi arama ajanı
Denklem 2'yi kullanarak  $c_1$ 'in güncellenmesi
For her salp ( $x_i$ )
If ( $i=1$ ) Denklem 1'i kullanarak lider salpin pozisyonunu güncelle
Else Denklem 4'ü kullanarak takipçi salplerin pozisyonunu güncelle
End End
Değişkenlerin alt ve üst bantlarına bağlı olarak salpler düzeltilir.
End return  $F$ 

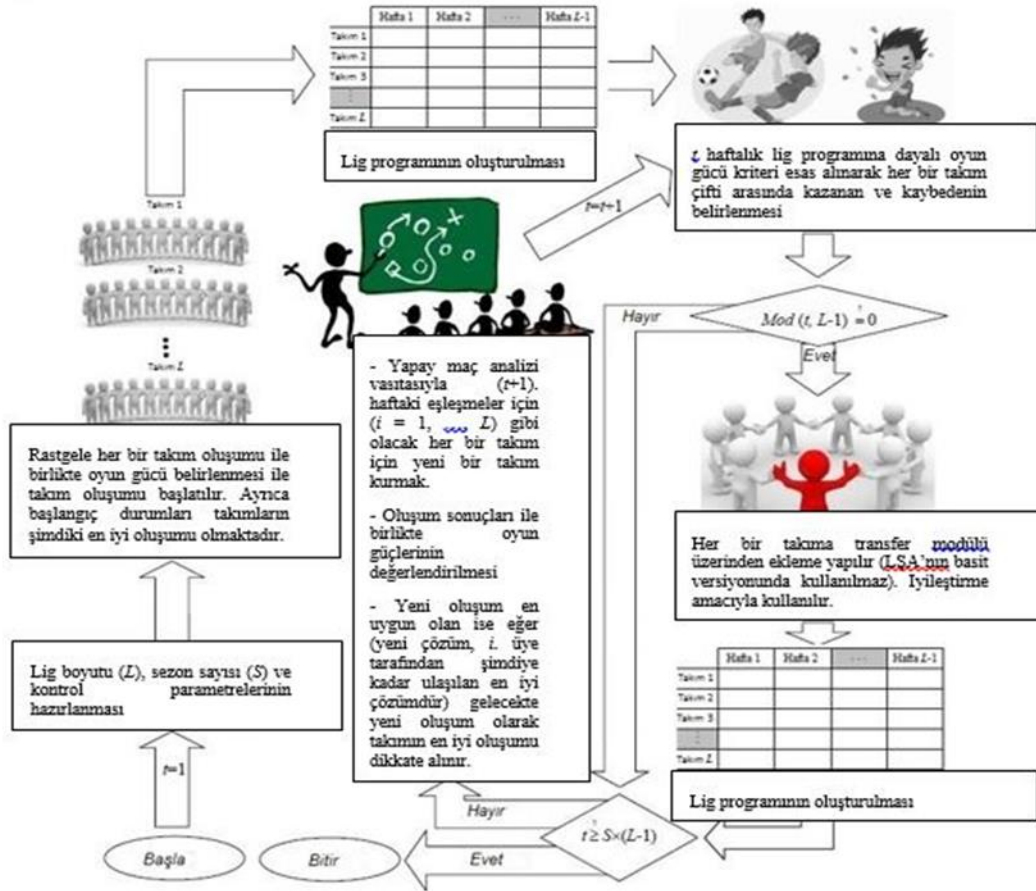
```

Şekil 3. SSA sözde kodu.

### 3. Lig Şampiyonası Algoritması

LŞA yapay bir ligde haftalık lig programı sayısı kullanıcı tarafından belirlenen, spor takımlarının mücadelesinden esinlenilerek geliştirilmiş yapay zeka optimizasyon algoritmasıdır. Haftalık lig programına göre takımların ikili eşleşmeleri sonucunda maç sonuçlarını kazanan ya da kaybeden olarak belirler. Her takımda, takım oluşturma ile oyun gücü artırımı hedeflenmiştir [7, 8]. Lig, sezon sonuna kadar ya da durdurma kriterine kadar devam etmekte ve takımlar gelecek haftalardaki maçı kazanabilmek için takım oluşumlarını ve oyun tarzlarını bir önceki hafta maçlarına bakarak, gereksinim duydukları güncellemeleri gerçekleştirirler [7,8,20].

LŞA takımların karşılaştırılmasına odaklanıp, yerel ve global arama yöntemini etkileyerek, kazanacak veya kaybedecek takımları belirlemektedir. Bu sistemde, iyi olan takımın kazanma oranı güçsüz takımın kazanma oranından büyük olması garanti altındadır. Bu yüzden arama yönünün kazanan takıma doğru yaklaşması ve kaybedenden takımdan da uzaklaşması hedeflenir [7,8,20]. Şekil 4'te LŞA'nın akış diyagramı ve Şekil 5'te sözcüğü verilmektedir.



Şekil 4. Lig şampiyonası algoritması akış diyagramı [7].

```

Lig boyutu ( $L$ ), sezon sayısı ( $S$ ) ve kontrol parametrelerinin hazırlanması;  $t = 1$ ;

Lig programının oluşturulması

Rastgele her bir takım oluşumu ile birlikte oyun gücü belirlenmesi ile takım oluşumu (formasyon) başlatılır. Ayrıca başlangıç durumları
takımların şimdiki en iyi oluşumu olmaktadır.

While  $t <= S \times (L - 1)$ 

 $t$  haftalık lig programına dayalı oyun gücü kriteri esas alınarak her bir takım çifti arasında kazanan ve kaybedenin belirlenmesi

 $t = t + 1$ 

For  $i = 1$  to  $L$ 

 $i$  takımı için yeni oluşum kurulurken; takımın şimdiki mevcut olan en iyi oluşumu ile geçen haftaki maçları göz önünde bulundurulur.
Oluşum sonuçlarına göre oyun güçleri değerlendirilir.

If yeni oluşum en uygun olan ise (yani bu yeni çözüm, popülasyonun  $i$ . bireyinin şimdiye kadar ulaştığı en iyi çözümdür), gelecekte
takımların şimdiki en iyi oluşumları olarak şimdiki oluşumları dikkate alınacaktır.

End If

End For

If  $\text{mod}(t, L-1) = 0$ 

Lig programının oluşturulması

End If

End While

```

Şekil 5. Lig şampiyonası algoritması sözde kodu [7,8].

#### 4. Kalite Test Fonksiyonları

Matematiksel fonksiyonlara bağlı kalite testi fonksiyonları, metasezgisel optimizasyon algoritmalarının performanslarını analiz etmek için kullanılmaktadır. Bu fonksiyonlarının doğası, karmaşıklığı ve diğer özellikleri tanımlarından kolaylıkla elde edilebilmektedir. Çoğu kalite testi fonksiyonların zorluk dereceleri parametrelerinin değiştirilmesiyle ayarlanabilir [7]. SSA algoritmasının başarımını ölçmek için kullanılan beş kalite test fonksiyonu Tablo 1’de listelenmiştir [14]. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde bu fonksiyonların açıklamaları verilmiştir.

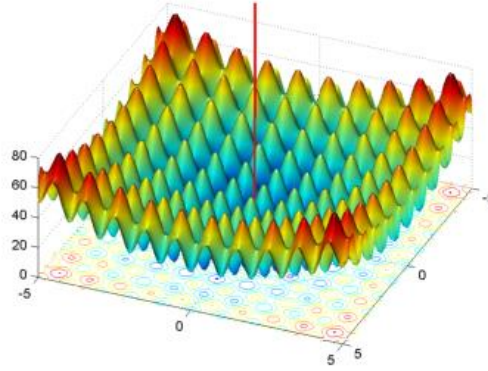
Tablo 1. Kalite test fonksiyonlarına ait denklemler.

Fonksiyon Adı	Fonksiyon Tanımı
Griewank	$f(x) = 1 + \frac{1}{4000} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \prod_{i=1}^n \cos \frac{x_i}{\sqrt{i}}$
Rastrigin	$f(x) = \sum_{i=1}^n (x_i^2 - 10 \cos(2\pi x_i) + 10)$
Rosenbrock	$f(x) = \sum_{i=1}^n (100 (x_i^2 - x_{i+1})^2 + (1 - x_i^2))$
Ackley	$f(x) = 20 + e - 20 \exp(-0.2 \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2}) - \exp(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos(2\pi x_i))$
Sphere	$f(x) = \sum_{i=1}^n (x_i^2)$

#### 4.1. Rastrigin Fonksiyonu

Rastrigin fonksiyonu içerisinde birden fazla lokal minimumu içeren ve bu yüzden de optimizasyon tekniklerinin performansını ölçmek için kullanılabilir ideal bir test fonksiyonu ve problemidir. Fonksiyonun global minimumu iki boyutlu uzay için  $[0, 0]$  noktasıdır ve bu noktada  $f(x) = 0$ 'dır. Üç boyutlu uzay için ise  $[0, 0, 0]$  noktasıdır. Diğer bir deyişle boyut ne olursa olsun merkez nokta global minimumdur [7]. Rastrigin fonksiyonunu ifade eden matematiksel gösterim Denklem 5'te verilmiştir. Ayrıca Şekil 6'da fonksiyona ait grafik belirtilmiştir.

$$f(x) = An + \sum_{i=1}^n [(x_i^2 - A \cos(2\pi x_i))] \quad x_i \in [-5.12, 5.12] \quad (5)$$

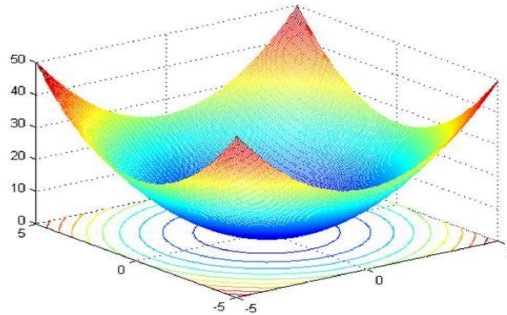


Şekil 6. Rastrigin fonksiyonuna ait grafik.

#### 4.2. Sphere Fonksiyonu

Sphere fonksiyonu basit, düz, oldukça konveks tek-modlu bir fonksiyondur. Fonksiyon küresel olmasından dolayı metasezgisel optimizasyon algoritmalarının yerel minimuma takılma olasılıkları oldukça düşüktür [15]. Sphere fonksiyonu kareler toplamını maksimize etmeye çalışmaktadır ve formülü Denklem 6'da verilmiştir. Şekil 7'de Sphere fonksiyonunun grafiği belirtilmiştir.

$$f(x) = \sum_{i=1}^n (x_i^2) \quad x_i \in [-5.12, 5.12] \quad (6)$$



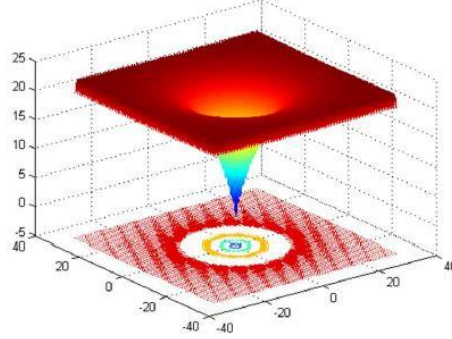
Şekil 7. Sphere fonksiyonuna ait grafik.

#### 4.3. Achley Fonksiyonu

Derin yerel optimumları olan çok-modlu bir fonksiyondur ve değişkenleri birbirinden bağımsızdır[14]. Ackley fonksiyonunun formülü Denklem 7'de verilmiştir. Şekil 8'de fonksiyonun grafiği belirtilmiştir. [16,17].



$$f(x) = -20\exp\left(-0.2\sqrt{0.5\left(\sum_{i=1}^n x_i^2\right)}\right) - \exp\left(0.5\left(\sum_{i=1}^n \cos(2\pi x_i)\right)\right) + e + 20 \quad x_i \in [-5, 5] \quad (7)$$

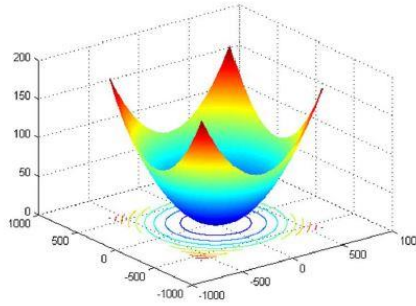


Şekil 8. Ackley fonksiyonuna ait grafik.

#### 4.4. Griewank Fonksiyonu

Test fonksiyonu düzenli dağıtılmış birçok yaygın lokal minimuma sahiptir [15,19]. Griewank fonksiyonuna ait matematiksel ifade Denklem 8’de verilmiştir. Şekil 9’da fonksiyonun grafiği belirtilmiştir.

$$f(x) = 1 + \frac{1}{4000} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \prod_{i=1}^n \cos \frac{x_i}{\sqrt{i}} \quad x_i \in [-600, 600] \quad (8)$$

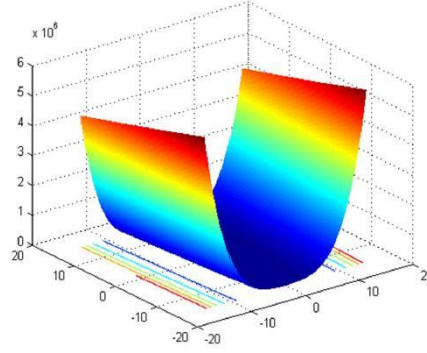


Şekil 9. Griewank fonksiyonuna ait grafik.

#### 4.5. Rosenbrock Fonksiyonu

Bu kalite testi fonksiyonu bazı değerleri arasında önemli etkileşimleri olan tek-modlu bir fonksiyondur. Birçok dar tepecik içerdiğinden dolayı zor bir fonksiyon olarak düşünülmektedir. Tepe noktaları çok keskindir. Global minimum nokta uzun, dar, parabolik şekilli düz bir vadiye yer almaktadır. Vadiyi bulmak kolay olabilir ancak global optimuma yakınsamak zordur [15,18]. Formülü Denklem 9’da verilmiştir. Şekil 10’da fonksiyonun grafiği belirtilmiştir.

$$f(x) = \sum_{i=1}^{n/2} [100(x_{2i-1}^2 - x_{2i})^2 + (x_{2i-1} - 1)^2] \quad x_i \in [-2.39, 2.39] \quad (9)$$



Şekil 10. Rosenbrock fonksiyonuna ait grafik.

## 5. Deneysel Çalışmalar

SSA'nın problem boyutu 2, iterasyon sayısı 50 ve arama ajanı sayısı 10 olacak şekilde 30 defa Tablo 1'deki kalite test fonksiyonları çalıştırılarak en iyi amaç fonksiyon değerlerinin ortalaması, standart sapması, minimum ve maksimum değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

**Tablo 2.** Salp sürü algoritmasının kalite test fonksiyon değerlerinin karşılaştırılması.

	Rastrigin	Sphere	Rosenbrock	Griewank	Ackley
<b>Ortalama</b>	497,7645e-3	8,1725e-6	3,7975e+0	81,9741e-3	88,7310e-3
<b>Standart Sapma</b>	1,2184e+0	30,0565e-6	7,8089e+0	72,7170e-3	470,6895e-3
<b>Min</b>	2,2382e-12	2,3673e-12	1,5766e-3	856,4900e-6	1,9482e-6
<b>Maks</b>	4,9748e+0	144,3000e-6	37,0989e+0	263,7600e-3	2,5799e+0

SSA, LŞA algoritmaları problem boyutu 2, iterasyon sayısı 50 ve arama ajanı sayısı 10 olacak şekilde Tablo 1'deki kalite test fonksiyonlarında çalıştırılmıştır. Ortalama değer açısından SSA ve LŞA'nın başarımını Tablo 3'te gösterildiği gibi karşılaştırılmıştır.

**Tablo 3.** Kalite test fonksiyonlarında SSA ve LŞA'nın başarımının karşılaştırılması.

$f(x)$	SSA	LŞA
<b>Rastrigin</b>	497,7645e-3	9.847269e-01
<b>Sphere</b>	8,1725e-6	3.086805e-06
<b>Rosenbrock</b>	3,7975e+0	1.174493e-01
<b>Griewank</b>	81,9741e-3	1.682114e-01
<b>Ackley</b>	88,7310e-3	7.555316e-03

## 6. Sonuçlar

SSA, okyanus derinliklerinde yaşayan salp canlılarının bir araya gelerek oluşturduğu, salp zinciri olarak adlandırılan topluluğun okyanus içerisinde hareket etme ve besin arama özelliklerinden esinlenerek geliştirilmiş sürü tabanlı yeni sezgisel arama ve optimizasyon yöntemlerinden biridir. Basit ve uygulaması çok kolay bir algoritmadır ve geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Karmaşık matematiksel problemleri basit şekilde çözebilen kısa matematiksel denklemlerden oluşmaktadır.

SSA ve LŞA algoritmaları sezgisel algoritmalarıdır. Sezgisel algoritmalar doğası gereği en iyi çözüm için garanti vermezler fakat en iyi çözüme yakınsama garantisi veririler. Bu algoritmalar rastgele parametreler içerdiğinden dolayı aynı kısıtlar ile yeniden çalıştırıldıklarında farklı sonuçlar üretmektedirler.

SSA rastrigin ve griewank kalite test fonksiyonlarında LŞA'ya göre global minimuma daha iyi yakınsamıştır. Buna karşın SSA sphere, rosenbrock ve ackley kalite test fonksiyonlarında LŞA'ya göre global minimuma daha kötü yakınsamıştır. SSA, deneyler esnasında kullanılan bütün kalite testlerinde LŞA'ya göre daha iyi sonuç çıkarmamasına rağmen, rekabetçi bir algoritma olduğunu kanıtlamıştır. Literatür tarama çalışmaları esnasında

LŞA'nın kaotik versiyonları bulunmasına rağmen SSA'nın böyle bir versiyonunun olmadığı görülmüştür. İleriki çalışmalarda SSA'nın kaotik ve paralel versiyonları geliştirilebilir.

### Kaynaklar

- [1] Mirjalili S., Gandomi A.H., Mirjalili S.Z., Saremi S., Faris H., Mirjalili S.M.:Salp Swarm Algorithm: A bio-inspired optimizer for engineering design problems. *Advances in Engineering Software*, 1-29, 2017.
- [2] Goldberg D.E., Holland J.H. : Genetic algorithms and machine learning. *Mach Learn*, 3:95–9, 1988.
- [3] Storn R., Price K.: Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *J Global Optim*,11:341–59, 1997.
- [4] Yao X., Liu Y., Lin G.: Evolutionary programming made faster. *Evol Comput IEEE Trans*, 3:82–102, 1999.
- [5] Colomi A., Dorigo M., Maniezzo V.: Distributed optimization by ant colonies. In: *Proceedings of the first European conference on artificial life*, p. 134–42, 1991.
- [6] Eberhart R.C., Kennedy J.: A new optimizer using particle swarm theory. In: *Proceedings of the sixth international symposium on micro machine and hu- man science*.; p. 39–43, 1995.
- [7] Bingöl H., Alataş B.: Metasezgisel Optimizasyon Tekniklerine Spor Tabanlı Yeni Bir Yaklaşım: Lig Şampiyonası Algoritması: Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi, 27(1), 1-11, 2015.
- [8] Kashan A.H.:An efficient algorithm for constrained global optimization and application to mechanical engineering design: League championship algorithm (LCA). *Ifac Symp Series*; 43: 1769-1792, 2011.
- [9] Bingol, H., & Alatas, B. (2020). Chaos based optics inspired optimization algorithms as global solution search approach. *Chaos, Solitons & Fractals*, 141, 110434.
- [10] Bingol H., Alatas B.: Chaotic League Championship Algorithms, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41 (12), 1-25, 2016.
- [11] Alatas, B., & Bingol, H. (2019). A physics based novel approach for travelling tournament problem: optics inspired optimization. *Information Technology and Control*, 48(3), 373-388.
- [12] Alatas, B., & Bingol, H. (2020). Comparative Assessment Of Light-Based Intelligent Search And Optimization Algorithms. *Light & Engineering*, 28(6).
- [13] Bonabeau E., Dorigo M., Theraulaz G.: *Swarm Intelligence: From Natural to Artificial System*, New York: Oxford University Press, 1999.
- [14] Bouchekara H.R.E.H., Abido M.A., Chaib A.E., Mehasni R.: Optimal Power Flow Using the League Championship Algorithm: A Case Study of the Algerian Power System. *Energy Conversion and Management*, 87, 58-70, 2014.
- [15] Can Ü., Alataş B.:Bitki Zekasında Yeni Bir Alan: Kök Kütlesi Optimizasyonu, *Türk Doğa ve Fen Dergisi, Bingöl Üniv. Fen Bilimleri Enst.*, 4, 1, 8-14, 2015.
- [16] Alvarez-Suarez JM, Tulipani S, Diaz D, Estevez Y, Romandini S, Giampieri F, Damiani E, Astolfi P, Bompadre S, Battino M.: Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content ant other chemical compounds. *Food Chem Toxicol*; 48: 2490–2499, 2010.
- [17] Fallico B, Zappala M, Arena E, Verzera A.: Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. *Food Chem*; 85: 305– 313, 2004.
- [18] Griewank, A. O.: Generalized Descent of Global Optimization, *Journal of Optimization Theory and Applications*, 34: 11.39, 1981.
- [19] Digalakis, J. G., Margaritis, K. G.: An Experimental Study of Benchmarking Functions for Genetic Algorithms. *International Journal Comput. Math.* 79(4): 403–416, 2002.
- [20] Kashan A.H.: League Championship Algorithm: A New Algorithm for Numerical Function Optimization, *Soft computing and Pattern recognition, International Conference*, DOI:10.1109/SoCPaR.2009.21., 2009.



## İleri Öğütme İşlemi Uygulanan Tufal ve Karbonize Badem Kabukları Karışımının Yapısında Meydana Gelen Fiziksel Değişimler

Canan Aksu Canbay<sup>1</sup>, Selçuk Karataş<sup>2</sup>, Mustafa Boyrazlı<sup>2</sup>, Nadir Şengül<sup>2</sup>, Ramazan Aydoğmuş<sup>3</sup>

Fırat Üniversitesi Fen ve İnsani Bilimler Fakültesi Fizik Bölümü, Elazığ-Türkiye

<sup>2</sup>Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Elazığ-Türkiye

<sup>3</sup>İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya-Türkiye

<sup>1</sup> caksu@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 27/01/2021;

Kabul/Accepted: 10/02/2021)

**Öz:** Bu çalışmada KARDEMİR'den temin edilen ve demir çelik atıklarından olan tufalin, karbonize badem kabukları ile birlikte ileri öğütme işlemine tabi tutulması sonucu malzemede meydana gelen fiziksel değişimler incelenmiştir. Çalışmalarda önce badem kabuklarının karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş, 800 °C'de 1440 dakika işleme tabi tutulan badem kabuklarının karbon oranı %97,97, kükürt oranı %0,014 olarak tespit edilmiş olup; bu numunenin ısı değeri 8647,6 kal/g olduğu görülmüştür. Çalışmanın ikinci aşamasında, tufal ve karbonize ürün karışımı, karışım/ bilye oranı 1/10, FeO/C oranı 80/20, 70/30 ve 60/40 olacak şekilde hazırlanıp, 30-120 dk arasında değişen sürelerde yüksek enerjili bir değirmende öğütülmüştür. Öğütme sonrası elde edilen ürünlerin PSD ve SEM-EDX görüntüleri alınmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Karbonizasyon, mekanik öğütme, yapısal analiz.

### Physical Changes Occurring in the Structure of the Mixture of Scale and Carbonized Almond Hulls Refined by Advanced Grinding Process

**Abstract:** In this study, physical changes occurring in the material as a result of the advanced grinding process of scale, which is obtained from KARDEMİR and which is one of the iron and steel wastes, together with carbonized almond shells, was examined. In the studies, the carbonization processes of the almond shells were carried out first, and the carbon ratio of the almond shells, which were treated at 800 ° C for 1440 minutes, was found to be 97.97% and the sulfur rate 0.014%; The calorific value of this sample was found to be 8647.6 cal / g. In the second stage of the study, the scale and carbonized product mixture was prepared with a mixture / ball ratio of 1/10, FeO / C ratio of 80/20, 70/30 and 60/40 and grinded in a high energy mill for 30 - 120 minutes. PSD and SEM-EDX images of the products obtained after grinding were taken.

**Key words:** Carbonization, mechanical grinding, structural analysis.

#### 1. Giriş

Tufal, sıcak haddeleme işlemi sırasında çeliğin yüzeyinde oluşan bir tür demir oksittir. Dökümhanede, haddehanede kütük ve sıcak slab yüzeylerinin soğutulması işleminde yüksek sıcaklık ve oksitleyici ortam nedeni ile slab, kütük ve ingot yüzeyinde oluşan oksit tabakası olarak bilinir. Çelik üretim sürecinden kaynaklanan tufal, başlıca üç tür demir oksitten oluşur: wustit FeO, manyetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve hematit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bu demir oksitlerin farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri vardır. Bu üç fazın kalınlığı, oksidasyon koşulları, çelik bileşimleri ve yüzey kaplamasındaki değişikliklerle farklı olacaktır [1-5]. Badem (*Prunus dulcis*), gülgiller (*Rosaceae*) familyasının Prunoideae alt familyasından meyvesi yenebilen güneybatı Asya'ya özgü küçük bir ağaç türüdür. Global badem üretimi yaklaşık 1,5 milyon tondur. Yunanistan, Çin, İran, İtalya, Fas, Portekiz, İspanya, Suriye, Türkiye ve ABD ana üreticilerindedir. Badem kabukları ise genellikle yakılarak tüketilmektedir [6,7].

Bu çalışmanın asıl hedefi, mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan tufal ve badem kabuklarının fiziksel değişimlerini incelemek ve daha sonraki çalışmalarda mekanik aktivasyon işleminin demir oksitlerden oluşan tufalin redüksiyonuna nasıl etki edeceğini belirlemektir.

#### 2. Deneysel Çalışmalar

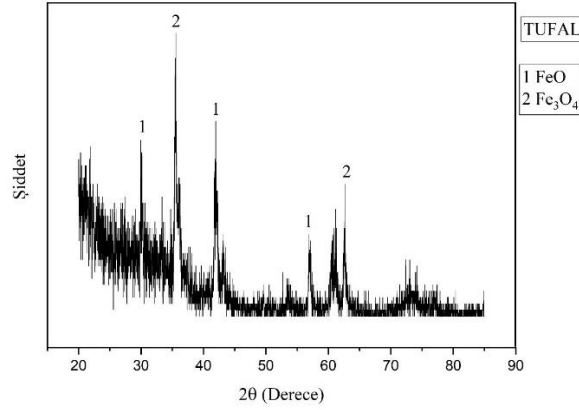
##### 2.1. Materyal metot

\* Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0002-5151-4576, <sup>2</sup> 0000-0002-8693-2487, <sup>3</sup> 0000-0002-2340-6703, <sup>4</sup> 0000-0002-8261-3956, <sup>5</sup> 0000-0002-8127-6775.

Çalışmalarda KARDEMİR'den temin edilen ve Tablo 1'de yaklaşık kimyasal analizi, Şekil.1'de ise XRD görüntüsü verilen tufal kullanıldı. XRD görüntüsüne göre tufalin ağırlıklı olarak manyetit ve vüstitten oluştuğu görülmektedir.

**Tablo 1.** Tufalin kimyasal bileşimi.

BİLEŞEN	(%)
$\Sigma\text{Fe}$	66,43
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,0113
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,256
$\text{MgO}$	0,266
$\text{MnO}$	0,522
$\text{NiO}$	0,0563
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3,7



**Şekil 1.** Tufalin XRD analizi.

İleri öğütme işlemleri için Şekil 2.(a)'da görülen MTI Corporation SFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller marka, yüksek enerjili bilyeli değirmen olan speks değirmeni kullanılmıştır. İleri öğütme işlemlerinin gerçekleştirildiği speks haznesi, tungsten karbürden özel olarak imal edilmiş olup, 56 mm derinlik, 48 mm iç çap ve 7 mm et kalınlığına sahiptir (Şekil 2.(b)). Öğütücü olarak kullanılan bilyeler paslanmaz çelikten imal edilmiş olup, yaklaşık 4,5-5 mm çapındadır.



(a) Speks Değirmen



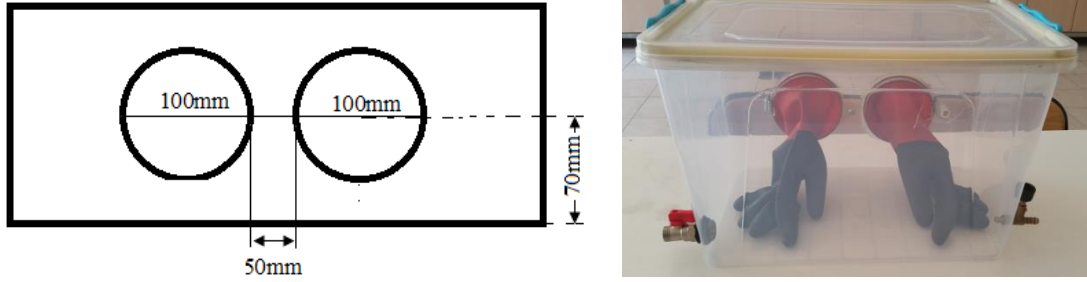
(b) Speks haznesi

**Şekil 2.** İleri öğütme işlemleri için kullanılan değirmen ve haznesi.

KARDEMİR'den temin edildiğinde iri pulcuklar halinde olan tufal, önce tek başına öğütülerek farklı tane boyutlarına getirilmiş, -75+45  $\mu\text{m}$  arasındaki malzeme ileri öğütme işlemlerinde kullanılmıştır. -75+45  $\mu\text{m}$  boyut aralığındaki tufal ve aynı boyut aralığına sahip karbonize ürün karışımı, karışım/ bilye oranı 1/10, FeO/C oranı 80/20, 70/30 ve 60/40 oranlarında hazırlanıp, 30-120 dk arasında değişen sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. İleri öğütme işlemlerinden sonra speks haznesi, öğütülen tozların ortam atmosferinden etkilenip

tekrar oksit hale gelmemesi için, Şekil 3’de görülen özel dizayn edilmiş kapalı bir plastik kutu içerisinde, argon gazı atmosferinde açılmıştır.

Plastik kutuya gaz girişini sağlamak için bir adet gaz vanası ve gaz çıkışını sağlamak için de 15 mm iç çapında bir su vanası takılmıştır. Vanaların hem iç tarafına hem de dış tarafına plastik contalar takılarak ortam atmosferiyle bağlantısı tamamen kesilmiştir. Kutu içinde yapılan işlemlerin tamamı argon gazı atmosferinde yapılmıştır. İşlem öncesi, öğütmenin yapıldığı tungsten karbür hazne, kutu içerisine alınmış, kutunun ağzı kapatıldıktan sonra 5 dakika süreyle argon gazı ile süpürme işlemi gerçekleştirilmiş ve daha sonra tungsten karbür hazne açılarak hazne içerisindeki tozların alınma işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Öğütme sonrası tozların atmosferik koşullardan etkilenmemesi için tasarlanmış özel kapalı kap.

DeneySEL çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin SEM ve EDX analizleri, Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazında yapılmıştır. Spekte yapılan öğütme işleminden sonra elde edilen ürünlerin tane boyut dağılım analizleri İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarlarında bulunan Mastersizer PRO2000 cihazıyla gerçekleştirildi. Öğütme işleminden sonra elde edilen öğütülmüş karışımın (karbonize badem kabuğu ve tufal karışımı) yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu analizi DAYTAM (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi) laboratuvarında bulunan Micromeritics 3Flex marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz 3 portlu BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu ölçüm cihazıdır. Bu portların tamamında yüksek çözünürlüklü olarak mikro gözenek ve gözenek boyut dağılımı ölçümleri yapılabilmektedir.

### 3. DENEY SONUÇLARI

#### 3.1. Badem kabuklarının karbonizasyonu

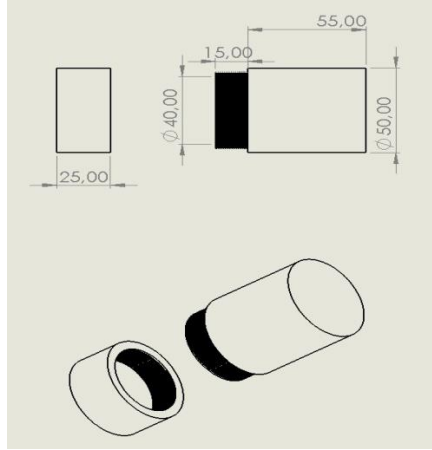
Badem kabukları herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan Şekil 4’de verilen vida kapaklı bir potada 400, 600, 800, 900 °C sıcaklıklarda ve 60, 120, 360, 720 ve 1440 dakika sürelerde, kamara tipi bir fırında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyon işlemlerine tabi tutulan badem kabukları %65-78 oranında ağırlık kaybına uğramıştır.

Karbonizasyondan sonra karbonize ürünün karbon ve kükürt analizleri LECO SC-144DR cihazı ile yapılmış, kalorifik güç ölçümleri ise LECO AC-350 cihazı ile yapılmıştır. Badem kabuklarının nem tayini Radwag-MAC110 nem tayin cihazında yapılmış olup ortalama %8,4 nem içerdikleri belirlenmiştir. En yüksek karbon içeriği ile ısıl değere sahip karbonize ürün belirlendikten sonra katı üründe kül analizi ASTM 5142 – 02a, 2003 standardına göre aşağıdaki (1) denklemi kullanılarak yapılmıştır. 1 g karbonize edilmiş badem kabuğu, bir potaya konularak oda sıcaklığındaki fırına yerleştirildi, fırın sıcaklığı 750±10 °C çıkarılıp 60 dakika bu sıcaklıkta bekletilen numune, fırından alındıktan sonra desikatörde soğutuldu. Hassas terazide tartılan numunelerin % kül içeriği aşağıdaki denkleme göre hesaplandı. Yapılan analiz sonucunda karbonize üründe %2,6 kül olduğu tespit edilmiştir.

$$A = \frac{(F-G)}{W} * 100 \quad (1)$$

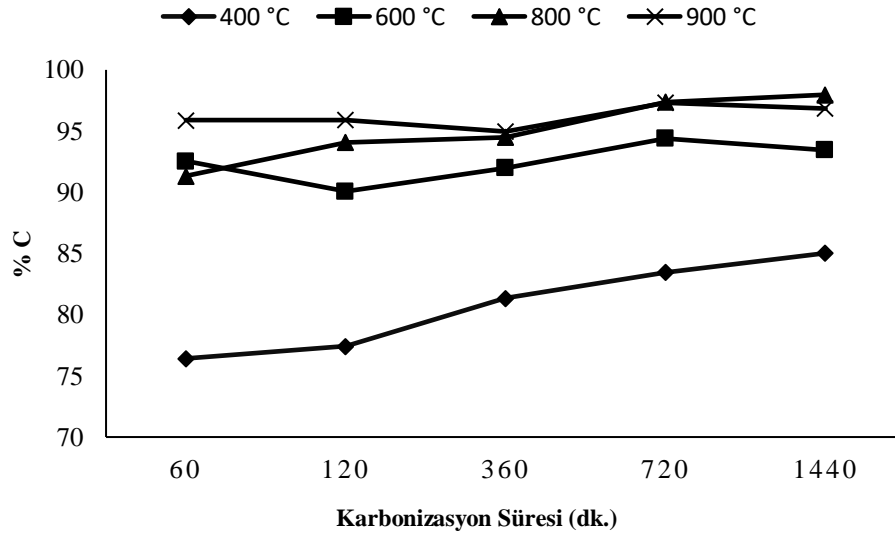
Burada; A= % kül içeriği, F= kül ve potanın ağırlığı, G= boş pota ağırlığı, ve W= Başlangıç numune ve pota ağırlığıdır.

Karbonizasyon işleminde önemli olan parametreler, sıcaklık, ısıtma hızı ve bu sıcaklıkta bekleme süresidir. Bu çalışmada karbonizasyon işlemi kapaklı bir pota içerisinde ve yetersiz havada, taşkömürünün koklaştırma prosesine benzer bir proses uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



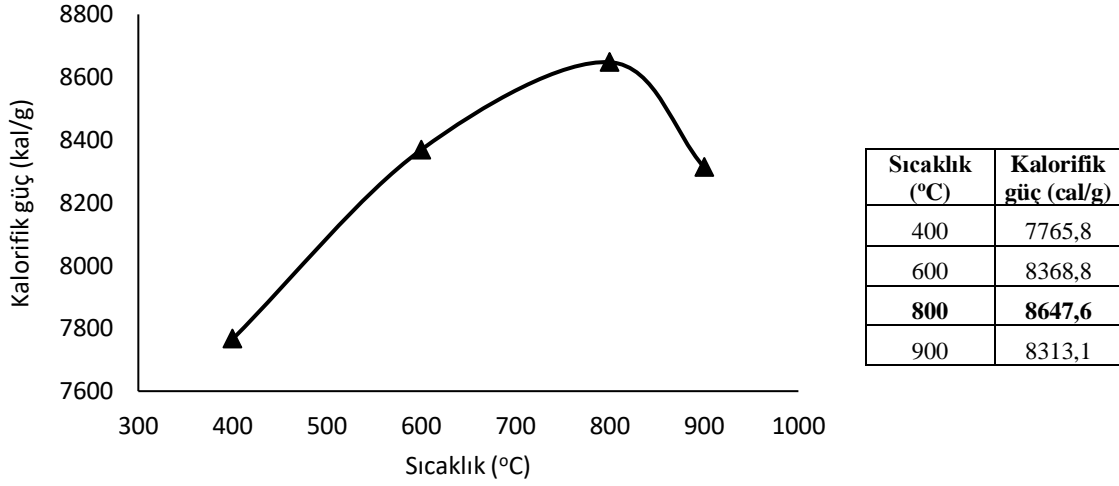
Şekil 4. Karbonizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği metal pota.

800 °C'de 1440 dk. süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucunda badem kabuklarında karbon oranı %97,97, kükürt oranı ise %0,0014 olarak tespit edilmiştir. Kullanılan biyokütle bünyesinde karbonizasyon işlemi öncesinde düşük sayılabilecek oranda kükürt olması ve işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kükürt içeriğinde meydana gelen düşüş dikkate değerdir. Şekil 5'de farklı süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucu elde edilen %C değerleri verilmiştir. 600 °C sıcaklıkta bile karbon içeriğinin %93,5 gibi bir değer olduğu görülmektedir. Şekil 6'da ise farklı sıcaklıklarda 1440 dakika süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işleminden sonra elde edilen kalorifik güç değerleri verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda 1440 dakika süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen karbonize ürünün kalorifik değerinin 7765 ile 8647 kal/gr arasında değiştiği görülmüştür.



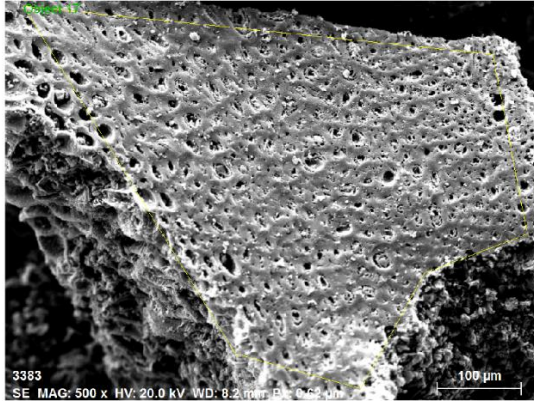
Şekil 5. Farklı süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri neticesinde elde edilen %C değerleri görülmektedir.





**Şekil 6.** Farklı sıcaklıklarda 1440 dakika süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işleminden sonra elde edilen karbonize ürüne ait kalorifik güç değerleri.

Şekil 7’de 800 °C’de 1440 dk. süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen karbonize ürüne ait SEM ve EDX görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsünde karbonize badem kabuklarının gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve alınan bölgesel analizde ise yapının neredeyse tamamının karbondan oluştuğu görülmektedir.



Spectrum: Object 17

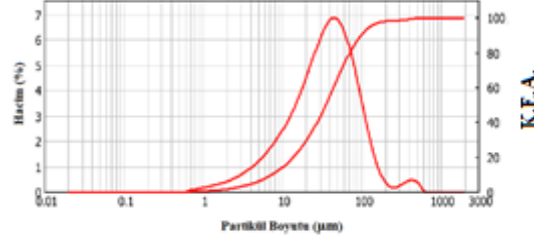
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2087	98.35	98.35	98.85
O	8	K-series	6	1.39	1.39	1.05
S	16	K-series	22	0.26	0.26	0.10
Total:			100.00	100.00	100.00	

**Şekil 7.** 800 °C’de 1440 dk. süreyle gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen karbonize ürüne ait SEM ve EDX görüntüsü.

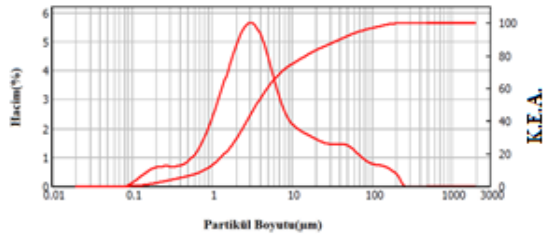
### 3.2. İleri öğütme işlemleri

-75+45 µm boyut aralığındaki tufal ve aynı boyuta getirilen karbonize ürün karışımı, karışım/bilye oranı 1/10, FeO/C oranı 80/20, 70/30 ve 60/40 oranlarında hazırlanıp, 30-120 dk arasında değişen sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Öğütme sonrası aktifleşen tozların PSD analizleri Şekil 8, 9 ve 10’da verilmiştir. PSD grafiklerinde x eksenini partikül boyutunu gösterir eksen, 1. y eksenini % hacim, 2. y eksenini ise kümülatif elek altını gösterir eksenidir. Kümülatif elek üstü-elek altı eğrileri ile elenen malzemenin % kaçının, hangi tane fraksiyonunda elek altı veya elek üstüne geçtiği belirlenir. Ayrıca elemanın hassasiyeti de elek altı-elek üstü eğrilerinin çakışma noktasının ordinatının 50 olması ile alakalıdır. Eğer elek altı-elek üstü eğrileri ordinat ekseninde 50 değerinde çakışmıyorsa; elemelerde bir sorun olduğunun göstergesidir. Tablo 2 ve Şekil 8.(a), öğütülmemiş malzemenin, (b) 30 dakika, (c) 60 dakika, (d) 90 dakika, (e) 120 dakika öğütülmüş malzemenin tane

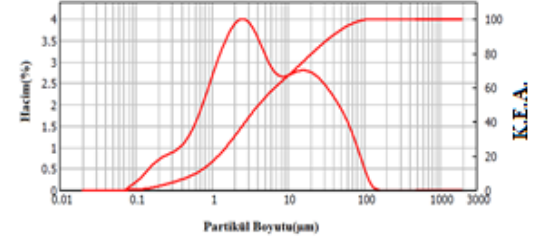
boyut analizini göstermektedir. Öğütme başlamadan malzemenin büyük çoğunluğunun yaklaşık 56 mikrondan oluştuğu, ilerleyen öğütme süresine bağlı olarak önce tane boyutunun küçüldüğünü, 90 dakika ve 120 dakikalık öğütme işleminden sonra malzemenin topaklaştığı ve partikül boyutunun büyüdüğü söylenebilir.



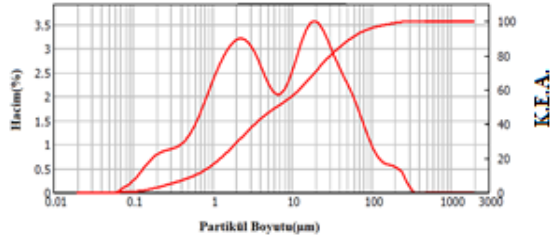
(a)



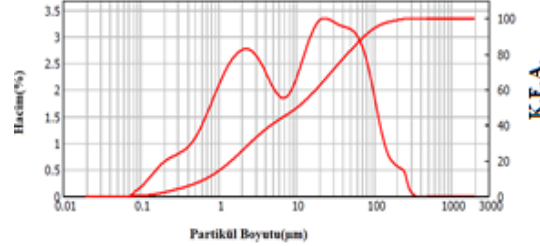
(b)



(c)



(d)



(e)

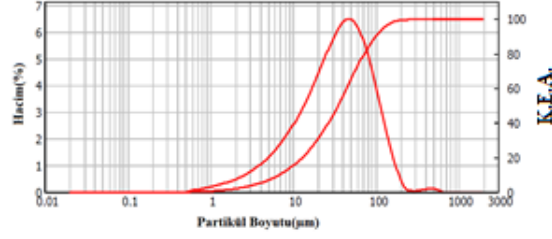
**Şekil 8.** FeO/C= 80/20 oranında karıştırılan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösterir diyagramlar (K.E.A. =Kümülatif Elek Altı); (a) öğütülmemiş, (b) 30 dk. öğütülmüş, (c) 60 dk. öğütülmüş, (d) 90 dk. öğütülmüş, (e) 120 dk. Öğütülmüş.

**Tablo 2.** FeO/C= 80/20 oranında karıştırılarak öğütülen numunelerin öğütme sürelerine bağlı PSD analiz sonuçları.

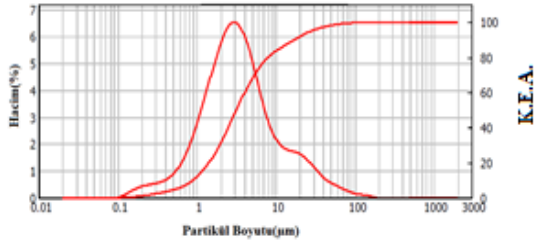
FeO/C	Öğütme Süresi (Dk.)	Partikül Boyut Dağılımı (µm)
80/20	0	50.656
80/20	30	14.655
<b>80/20</b>	<b>60</b>	<b>12.894</b>
80/20	90	21.337
80/20	120	27.214

Tablo 3 ve Şekil 9. (a), öğütülmemiş malzemenin, (b) 30 dakika, (c) 60 dakika, (d) 90 dakika, (e) 120 dakika öğütülmüş malzemenin tane boyut analizini göstermektedir. Burada yine Tablo 2 ve Şekil 6'da görülen olayın

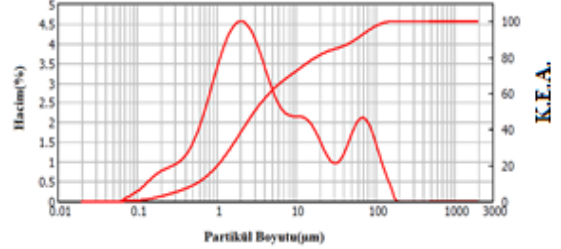
benzeri görülmektedir. Öğütme başlamadan malzemenin büyük çoğunluğunun yaklaşık 47 mikrondan oluştuğu, ilerleyen öğütme süresine bağlı olarak önce tane boyutunun küçüldüğünü (7,186 mikron), 60 ve 90 dakikalık öğütme işleminden sonra malzemenin topaklaştığı ve partikül boyutunun büyüdüğü 120 dakikalık öğütme işleminde ise göz ardı edilebilecek bir seviyede tane boyutunun tekrar küçüldüğü söylenebilir.



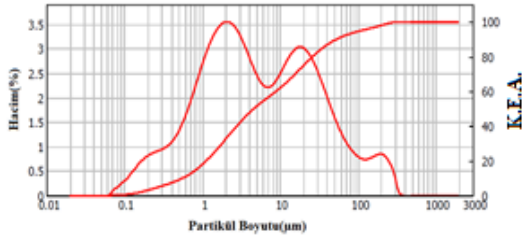
(a)



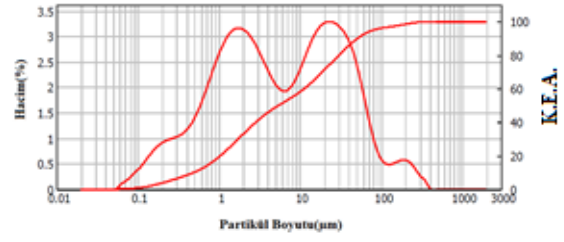
(b)



(c)



(d)

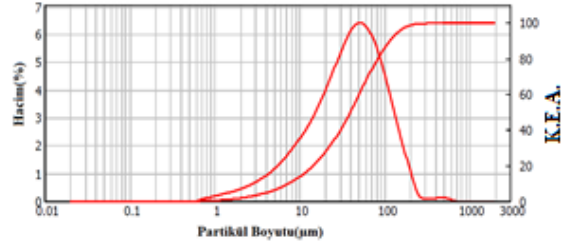


(e)

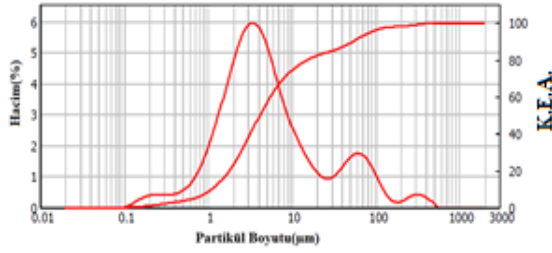
**Şekil 9.** FeO/C= 70/30 oranında karıştırılan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösterir diyagramlar, (K.E.A.= Kümülatif Elek Altı); (a) öğütülmemiş, (b) 30 dk. öğütülmüş, (c) 60 dk. öğütülmüş, (d) 90 dk. öğütülmüş, (e) 120 dk. Öğütülmüş.

**Tablo 3.** FeO/C= 70/30 oranında karıştırılarak öğütülen numunelerin öğütme sürelerine bağlı PSD analiz sonuçları.

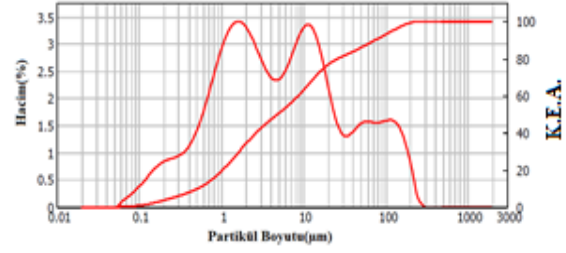
FeO/C	Öğütme Süresi (Dk.)	Partikül Boyut Dağılımı (µm)
70/30	0	46.892
<b>70/30</b>	<b>30</b>	<b>7.186</b>
70/30	60	15.372
70/30	90	21.797
70/30	120	20.966



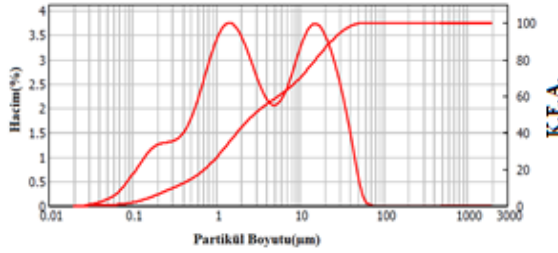
(a)



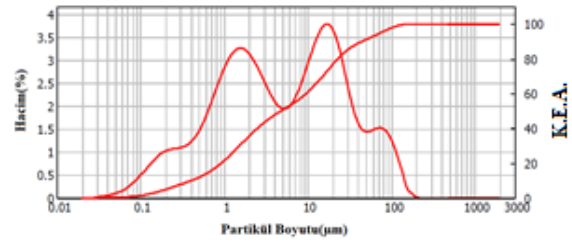
(b)



(c)



(d)



(e)

**Şekil 10.** FeO/C= 60/40 oranında karıştırılan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösterir diyagramlar, (a) öğütülmemiş, (b) 30 dk. öğütülmüş, (c) 60 dk. öğütülmüş, (d) 90 dk. öğütülmüş, (e) 120 dk. Öğütülmüş, (K.E.A.= Kümülatif Elek Altı).

**Tablo 4.** FeO/C= 60/40 oranında karıştırılarak öğütülen numunelerin öğütme sürelerine bağlı PSD analiz sonuçları.

FeO/C	Öğütme Süresi (Dk.)	Partikül Boyut Dağılımı (µm)
60/40	0	53.878
60/40	30	19.773
60/40	60	22.285
<b>60/40</b>	<b>90</b>	<b>8.273</b>
60/40	120	15.831

Şekil 8, 9 ve 10'da verilen partikül boyutu-hacim değişimini gösterir diyagramlar ve Tablo 2, 3 ve 4'de verilen partikül boyut dağılımı analiz sonuçları birlikte incelendiğinde, belirli bir süre gerçekleştirilen öğütme işleminden sonra partikül boyutunun arttığı görülmektedir. Tufalin manyetik bir malzeme oluşu, tufalle beraber öğütme ortamına konulan karbonize ürünün ilerleyen öğütme sürelerinde tufalin etrafında birikerek malzemenin aglomera olmasına neden olduğu söylenebilir. Tablo 5'de verilen BET analizi sonuçları da bu fikri desteklemektedir. Tane boyutu bakımından en uygun sonuçların FeO/C=70/30 olarak karıştırılıp 30 dakika ileri öğütme işlemine tabi

tutulan numunelerde elde edildiği görülmektedir. Bu malzemenin partikül boyut dağılımı 7,186 µm olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 5.** Farklı FeO/C oranlarında karıştırılıp - öğütülmüş numunelerin BET analizleri

	80/20	70/30	60/40
Öğütme Süresi (Dak.)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
0	54,5005	96,9932	152,5713
30	67,4873	107,8993	162,6600
60	60,6427	95,8338	135,0521
90	56,2925	96,3117	138,6072
120	48,9286	80,4163	178,0236

BET analizlerinde ilk özellikle FeO/C=70/30 olarak hazırlanıp 30 dakika öğütme işlemine tabi tutulan numunenin yüzey alanında bir artış olduğu, 30 dakikanın üzerindeki öğütme sürelerinde ise, aglomerasyondan dolayı yüzey alanlarında bir düşüş olduğu anlaşılmaktadır. FeO/C= 60/40 olan numunelerde her ne kadar daha büyük yüzey alanları elde edilmiş gibi görülse de, bu numunelerdeki karbonize ürünün neredeyse toplam malzemenin yarısı kadar olduğu ve öğütülebilirliğinin çok yüksek olduğu unutulmamalıdır.

#### 4. Sonuçlar

KARDEMİR'den temin edilen ve demir çelik atıklarından olan tufalin, karbonize badem kabukları ile birlikte ileri öğütme işlemine tabi tutulması sonucu malzemede meydana gelen fiziksel değişimler incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- Önce badem kabuklarının karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş olup, 800 °C'de 1440 dakika işleme tabi tutulan badem kabuklarının karbon oranı %97,97 olarak belirlenmiş olup; bu numunenin ısı değeri 8647,6 kal/g olduğu, ortalama %8,4 nem ve %2,6 kül içerdiği tespit edilmiştir.
- Karbonize ürünün SEM görüntüsünde karbonize badem kabuklarının gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve alınan bölgesel analizde ise yapının neredeyse tamamının karbondan oluştuğu görülmüştür.
- (-75+45) µm boyut aralığındaki tufal ve aynı boyuta getirilen karbonize ürün karışımı, karışım/bilye oranı 1/10, FeO/C oranı 80/20, 70/30 ve 60/40 oranlarında hazırlanıp, 30-120 dk arasında değişen sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuş, öğütme başlamadan malzemenin büyük çoğunluğunun ortalama 50-52 mikrondan oluştuğu, ilerleyen öğütme süresine bağlı olarak önce tane boyutunun küçüldüğü, ilerleyen öğütme süresinden sonra malzemenin topaklaştığı ve partikül boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Tufalin manyetik bir malzeme oluşu, tufalle beraber öğütme ortamına konulan karbonize ürünün ilerleyen öğütme sürelerinde tufalin etrafında birikerek malzemenin aglomera olmasına neden olduğu söylenebilir.
- BET analizlerinde ilk özellikle FeO/C=70/30 olarak hazırlanıp 30 dakika öğütme işlemine tabi tutulan numunenin yüzey alanında bir artış olduğu, 30 dakikanın üzerindeki öğütme sürelerinde ise aglomerasyondan dolayı yüzey alanlarında bir düşüş olduğu anlaşılmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Yang W. The Structure and Properties of Mill Scale in Relation to Easy Removal, Submitted for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Engineering Materials University of Sheffield, West Yorkshire, UK, 2001.
- [2] Hu X, Zhang B, Chen S, Fang F, and Jiang J. Oxide Scale Growth on High Carbon Steel at High Temperatures. Journal of Iron and Steel Research, International, 2013; vol.20, no.1: 47-52.
- [3] Sun W, Tieu AK, Jiang Z, Lu C and Zhu H. Surface Characteristics of Oxide Scale in Hot Strip Rolling. Journal of Materials Processing Technology. 2003; 140: 76-83.
- [4] Sun W, Tieu AK, Jiang Z, Zhu H and Lu C. Oxide scales growth of low-carbon steel at high temperatures. Journal of Materials Processing Technology. 2004; 155-156: 1300-1306.
- [5] Fisher K. the University of Sheffield, Department of Engineering Materials, final year project, 1998.

- [6] Şimşek M, Osmanoğlu A, Taş Z. Çermik'ten Seçilen Badem (*Prunus Amygdalus L.*) Tiplerinin Meyve Performansları. HR.Ü.Z.F. Dergisi, 2010; 14(2): 29-37.
- [7] Küden AB, ve Küden A. Badem Yetiştiriciliği. 18s, TÜBİTAK - TARP Yayınları, 2000.

## FeMnSi ve FeMnSiCr Şekil Hafızalı Alaşımı Üzerinde Doğal Yaşlanmanın Etkisi

Ş. Nevin Balo <sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ/Türkiye  
<sup>1</sup> nbalo@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 03/02/2021;

Kabul/Accepted: 15/02/2021)

**Öz:** Bu çalışmada (ağırlıkça %) Fe-30Mn-6Si ve Fe-30Mn-6Si-5Cr şekil hafızalı alaşımı kullanıldı. Yaşlanmamış ve oda sıcaklığında doğal yaşlanmış şekil hafızalı alaşım numunelerinin diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) ve X-ışını difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. DSC ölçümleri ile şekil hafıza etkisi belirlendi ve aktivasyon enerjileri hesaplandı. XRD ölçümleri ile FeMnSi ve FeMnSiCr alaşım numunelerinin yaşlanma ile meydana gelen yapısal değişimleri incelendi. Ayrıca, Cr elementinin yaşlanma üzerindeki etkisi belirlendi.

**Anahtar Kelime:** Şekil hafıza etkisi, yaşlanma, aktivasyon enerjisi, X-ışını difraksiyonu.

### Effect of Natural Aging on FeMnSi and FeMnSiCr Shape Memory Alloy

**Abstract:** In this study, (weight %) Fe-30Mn-6Si ve Fe-30Mn-6Si-5Cr shape memory alloy was used. Differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on the un-aged and naturally aged shape memory alloy samples at room temperature. The shape memory effect was determined by DSC measurements and activation energies were calculated. Structural changes of FeMnSi and FeMnSiCr alloy samples due to aging were investigated by XRD measurements. Also, the effect of Cr element on aging was determined.

**Key words:** Shape memory effect, aging, activation energy, X-ray diffraction.

#### 1. Giriş

Şekil hafıza etkisi martensitik dönüşümle ilişkili bir olgudur. İşlevsel bir özellik olan şekil hafıza etkisi, martensit durumunda deformasyonu takiben malzeme austenit faz bitiş sıcaklığının ( $A_f$ ) üzerine ısıtıldığında malzemenin orijinal şeklini geri kazanılması nedeniyle ortaya çıkar. Bu özelliği gösteren metalik malzemeler şekil hafızalı alaşımlar olarak adlandırılır [1]. Fe-bazlı alaşımlarda ferromanyetik ve şekil hafıza özelliğine sahip fonksiyonel malzemelerdir [2]. Bu alaşımlar, fcc→bcc, fcc→fct veya fcc→hcp dönüşümleri ile şekil hafıza etkisi seğileyebilir. Fe-Pd, Fe-Pt (fcc-fct), Fe-Ni-C, Fe-Ni-Ti-Co (fcc-bct) ve Fe-Ni-Cr gibi birkaç demir alaşımının da şekil hafıza etkisi sergilediği bilinmektedir [3-5].

Fe-bazlı şekil hafızalı alaşımlar düşük maliyetlidir ve mükemmel işlenebilirliğe sahiptir ve bu nedenle yaklaşık kırk yıldır sık sık araştırılmaktadır [6, 7]. Fe-bazlı şekil hafızalı alaşımlar bu özelliklerinin yanı sıra iyi mekanik özellikleri nedeniyle inşaat mühendisliği uygulamalarında da büyük ilgi görmüştür [8].

Dönüşüm sıcaklıkları (austenit faz başlama sıcaklığı  $A_s$ , austenit faz bitiş sıcaklığı  $A_f$ , martensit faz başlama sıcaklığı  $M_s$ , martensit faz bitiş sıcaklığı  $M_f$ ), malzemenin şeklinde bir değişikliğe yol açan faz değişikliklerinin meydana geldiği sıcaklıklardır. Dönüşüm sıcaklıkları çok kritiktir ve uygulama alanlarına göre önem kazanır. Örneğin, aktüatör uygulamaları için daha küçük bir dönüşüm histerezi, sönümleme uygulamaları için daha büyük bir dönüşüm histerezi gerekir. Dönüşüm sıcaklıkları, bileşimlerinden büyük ölçüde etkilendiğinden, bunlar aynı zamanda karakteristik dönüşüm sıcaklıkları olarak da adlandırılır.

Fe-30% Mn-1% Si tek kristalli alaşımı için ilk şekil hafıza etkisi Sato ve arkadaşları tarafından, ve daha sonra bu alaşımın polikristal formu için Murakami ve arkadaşları tarafından keşfedildi [9, 10]. Fe-Mn-Si alaşımlarında şekil hafıza etkisinin kökeni, zor-etkili hcp  $\epsilon$ -martensitin ısıtma sırasında fcc  $\gamma$ -austenite ters dönüşümü olduğu tespit edilmiştir. % ağırlıkça 28-33Mn ve % ağırlıkça 6Si aralığında hemen hemen tam şekil kazanımı olduğunu bildirmiştir [11]. Genellikle birçok alaşımda şekil hafıza etkisi termoelastik dönüşümlerle gözlenir, ancak genellikle Fe - Mn - Si alaşım sistemi,  $\gamma/\epsilon$  ara yüzünün veya Shockley kısmi dislokasyonunun ( $a/6$ ) $\langle 11^2 \rangle$  hareket edebilmesi nedeniyle yarı termoelastik davranış göstererek tersine çevrilebilir. Büyük bir histeris sergileyen bu dönüşümde  $A_f - M_s$  sıcaklık farkı 100 K kadar büyüktür [12,13]. Tsuzaki vd. Fe-17Mn-6Si alaşımına ağırlıkça % 0,3 karbon eklenmesinin şekil hafıza etkisinin daha da artmasına neden olduğunu bulmuşlardır [11].

\* Sorumlu yazar: nbalo@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0001-5632-9559.

Fe-Mn-Si alaşımına Cr ilavesi daha güçlü şekil hafıza etkisi oluşturmuştur. Ayrıca Cr ve Ni kombinasyonu şekil hafıza etkisi sergilerken daha iyi bir korozyon direncine yol açmıştır [10,14]. Bu arada Fe-bazlı alaşımların endüstriyel uygulamaları düşünülmüştür. Son zamanlarda, boru bağlantıları ve ray kaplinleri gibi yapı bileşenleri, Fe-Mn-Si bazlı şekil hafızalı alaşımların potansiyel uygulamaları olarak tartışılmıştır. Bununla birlikte, bu alaşımın uygulamaları, nispeten küçük şekil geri kazanım zorlanması nedeniyle sınırlı kalmıştır. Genel olarak Fe – Mn – Si bazlı şekil hafızalı alaşım, eritme ve ardından yüksek vakum altında (veya havada) döküm ve ardından termo-mekanik işleme ile üretilir [15].

## 2. Materyal ve Metot

Fe-30Mn-6Si (ağ. %) ve Fe-30Mn-6Si-5Cr (ağ.%) alaşımları, Türkiye bilimsel ve teknolojik araştırma kurumunda (TÜBİTAK), argon atmosferi altında yüksek frekanslı indüksiyon eritme yöntemi kullanılarak üretildi. Döküm halindeki alaşımlara  $\gamma$ -faz bölgesinde 1200°C de 1 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra tuzlu-buzlu suda soğutuldu. Alaşım numunelerinin homojen haliyle oda sıcaklığında doğal olarak  $7.8 \times 10^4$  saat yaşlanmış şekil hafızalı alaşım numunelerinin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri Shimadzu DSC-60A diferansiyel tarama kalorimetresi ile yapıldı. Karakteristik dönüşüm sıcaklıkları belirlendi. DSC ölçümlerinde farklı ısıtma/soğutma hızında alınarak aktivasyon enerjileri hesaplandı. Alaşımların X-ışını difraksiyon desenleri  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu kullanılarak Rigaku RadB-DMAX II marka cihazdan alınmıştır. Işının dalga boyu  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  dur. X-ışını difraktometresinin tarama hızı 6°/dak. olarak seçilmiştir.

## 3. Sonuçlar

### 3.1. Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri

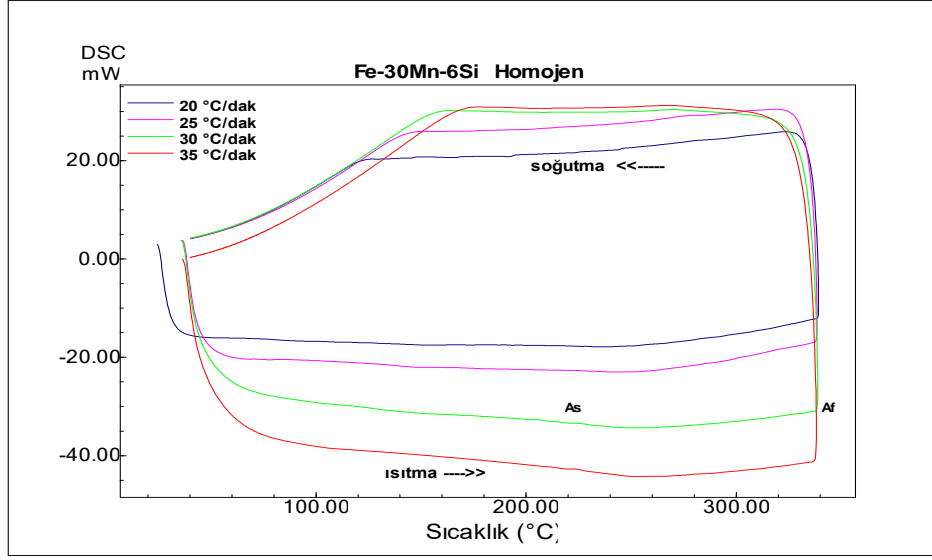
Homojenleştirilmiş ve doğal yaşlanmaya tabi tutulmuş FeMnSi ve FeMnSiCr şekil hafızalı alaşım numunelerinin karakteristik dönüşüm sıcaklıklarını elde etmek için farklı ısıtma/ ve soğutma hızlarında DSC ölçümleri alındı. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen DSC eğrilerinden austenit faz başlama ve bitiş sıcaklıkları ( $A_s$  ve  $A_f$ ) belirlendi.  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıklarından da anlaşıldığı gibi her iki alaşım da oda sıcaklığında martensit fazdadır. Isıtma ile austenit faza dönüşen numuneler soğutma ile tekrar martensit faza dönüşmemektedir. Şekil.1-2 ve Şekil 4-5 de görüldüğü gibi FeMnSi ve FeMnSiCr alaşımları tek yönlü şekil hafıza etkisi sergilemektedir. Yapılan çalışmalarda tane ne kadar küçük olursa austenit ve martensit dönüşüm sıcaklıklarının daha düşük olduğu görülmüştür [16]. FeMnSiCr elementinin  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları FeMnSi alaşımının  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıklarından daha düşüktür. Bu nedenle, Cr elementin tane boyutunu küçülttüğü düşünülmektedir.

Ayrıca DSC eğrilerinden elde edilen termodinamik parametreler Tablo.1 ve Tablo.2 de verilmiştir. Elde edilen bu değerlerden yararlanarak Kissinger metodu ile yaşlanmamış ve doğal yaşlanmış alaşım numunelerinin aktivasyon enerjileri hesaplandı. Kissinger eşitliği

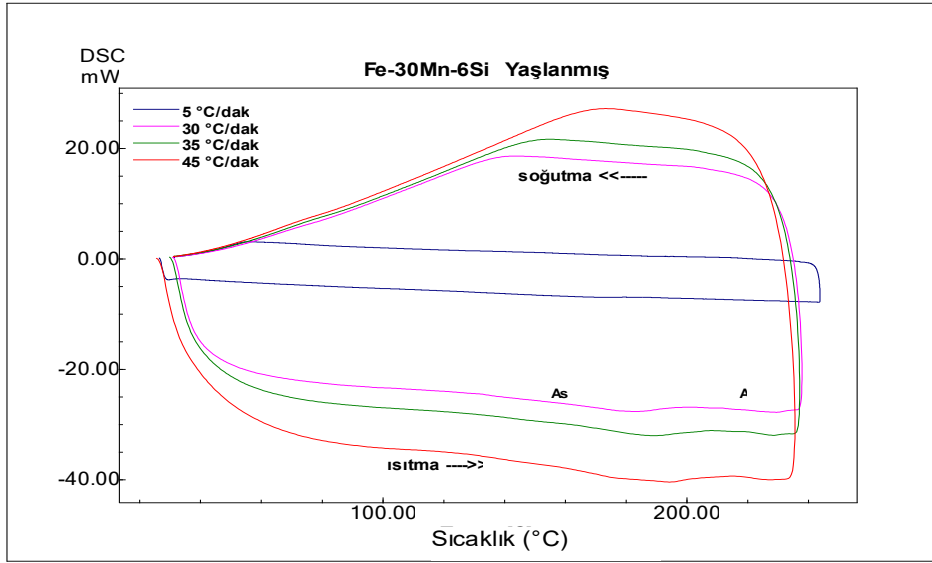
$$\frac{d[\ln(\phi/T_m^2)]}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (1)$$

ifadesi ile verilir [17,18]. İfadede E; aktivasyon enerjisi, R; evrensel gaz sabiti,  $T_m$ ; DSC eğrisinde tepe noktasının sıcaklığı ve  $\phi$ ; ısıtma hızıdır. Faz dönüşümünün aktivasyon enerjisini elde etmek için  $T/1000$  e karşı  $\ln(\phi/T_m^2)$  grafiği çizildi. Aktivasyon enerjisi, faz dönüşümünü sağlamak için gerekli olan dönüşüm reaksiyon enerjisidir. Kissinger eğrileri, FeMnSi alaşımı için Şekil-3 de ve FeMnSiCr alaşımı için Şekil-6 da verildi. Homojen FeMnSi şekil hafızalı alaşımın aktivasyon enerjisi 64.67 kJ/mol iken oda sıcaklığında  $7.8 \times 10^4$  saat doğal yaşlanmış alaşım numunesinin aktivasyon enerjisi 165.54 kJ/mol olarak hesaplandı. Homojen FeMnSiCr Şekil hafızalı alaşım numunesinin aktivasyon enerjisi 141.55 kJ/mol ve yaşlanmış numunenin 45.63 kJ/mol olarak hesaplandı.





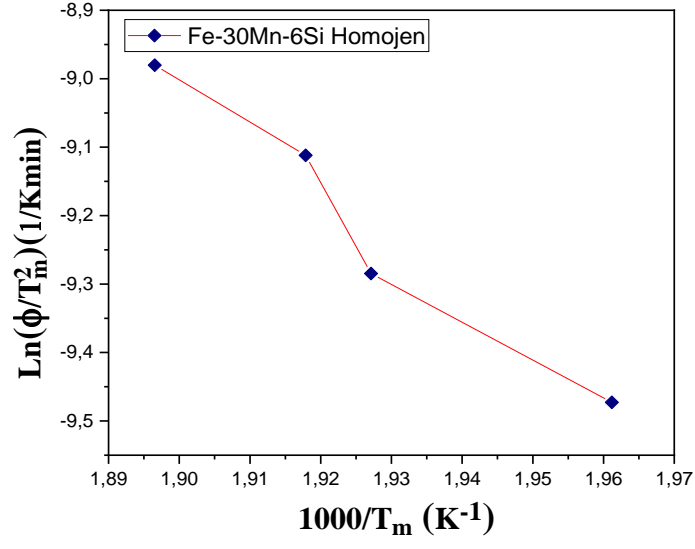
Şekil 1. Farklı ısıtma/soğutma hızlarında (20°C /dak, 25°C /dak, 30°C /dak, 35 °C /dak) homojen Fe-30Mn-6Si şekil hafıza alaşımının DSC eğrileri.



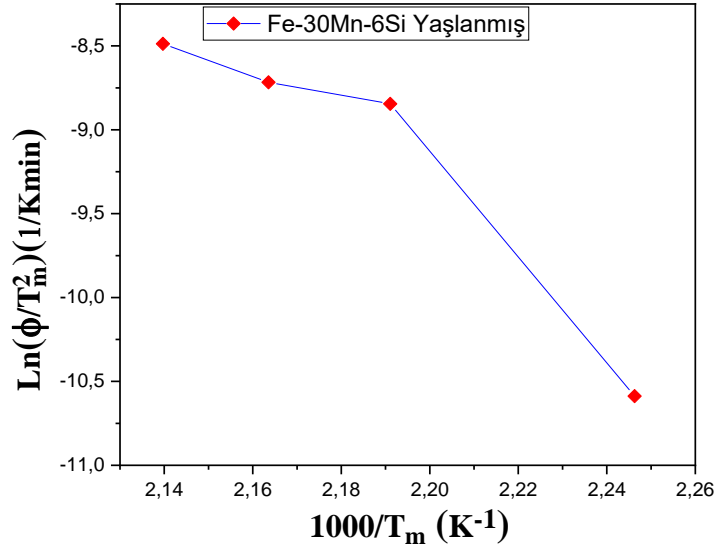
Şekil 2. Farklı ısıtma/soğutma hızlarında (5°C /dak, 30°C /dak, 35°C /dak, 45°C /dak) yaşlanmış Fe-30Mn-6Si şekil hafıza alaşımının DSC eğrileri.

Tablo 1. Homojen ve yaşlanmış FeMnSi şekil hafıza alaşımının farklı ısıtma/soğutma hızlarında termodinamik parametreleri.

Fe-30Mn-6Si	Isıtma Hızı (°C/dak.)	As (°C)	Ar (°C)	Amax (°C)	$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J/g)	E (kJ/mol)
Homojen	20	231.25	279.76	236.75	1.45	64.67
	25	218.79	285.91	245.76	1.67	
	30	261.26	299.72	248.26	2.28	
	35	223.17	299.43	254.13	1.86	
Yaşlanmış	5	147.95	179.09	172.03	1.97	165.54
	30	168.81	197.95	183.25	2.39	
	35	163.33	207.07	189.05	1.97	
	45	159.25	211.09	194.21	2.29	

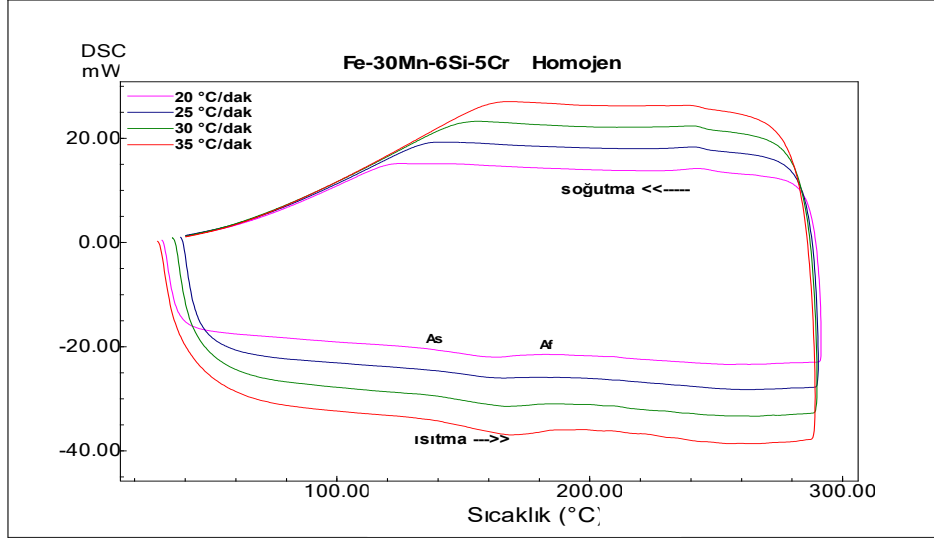


(a)

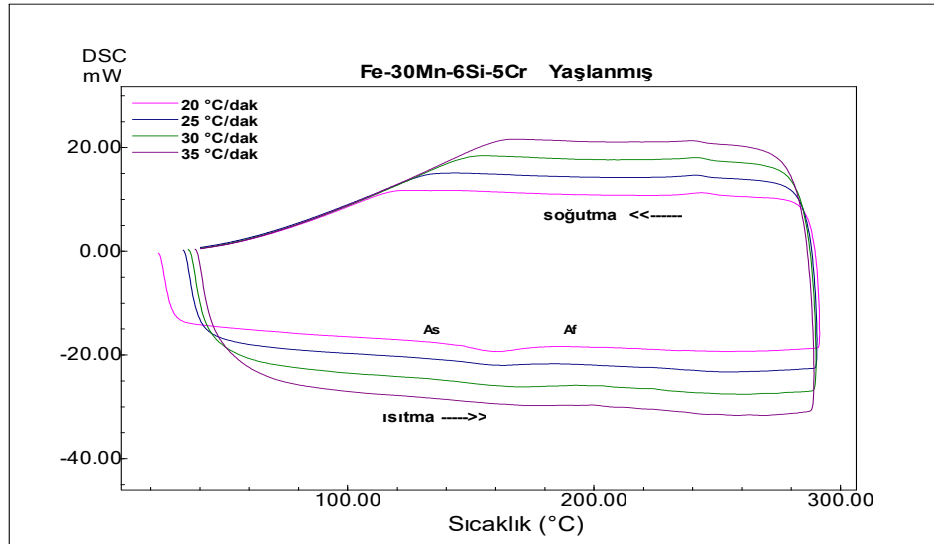


(b)

Şekil 3. Fe-30Mn-6Si şekil hafıza alaşımının Kissinger metoduna göre aktivasyon enerji eğrileri (a) homojen (b) yaşlanmış.



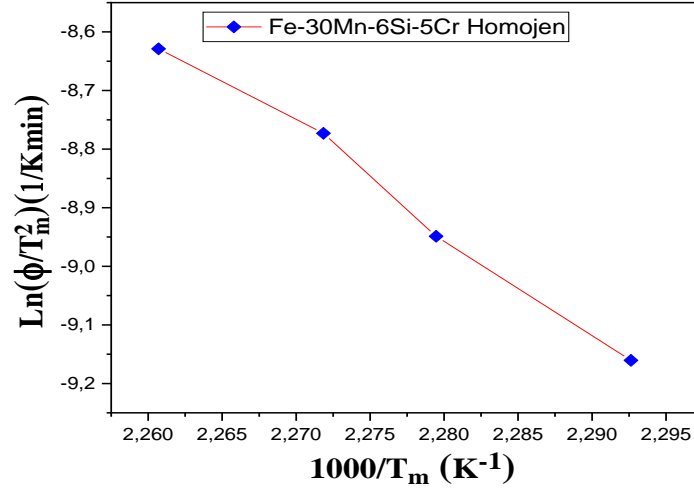
Şekil 4. Farklı ısıtma/soğutma hızlarında (20°C /dak, 25°C /dak, 30°C /dak, 35°C /dak) homojen Fe-30Mn-6Si-5Cr şekil hafıza alaşımının DSC eğrileri.



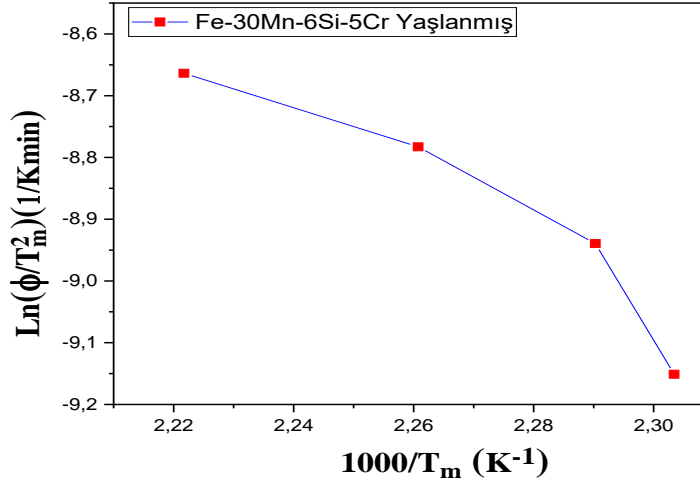
Şekil 5. Farklı ısıtma/soğutma hızlarında (20°C /dak, 25°C /dak, 30°C /dak, 35°C /dak) yaşlanmış Fe-30Mn-6Si-5Cr şekil hafıza alaşımının DSC eğrileri.

**Tablo 2.** Homojen ve yaşlanmış FeMnSiCr şekil hafıza alaşımının farklı ısıtma/soğutma hızlarında termodinamik parametreleri.

Fe-30Mn-6Si-5Cr	Isıtma Hızı (°C/dak.)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	A <sub>max</sub> (°C)	ΔH <sub>M→A</sub> (J/g)	E (kJ/mol)
Homojen	20	138.72	175.54	163.03	1.94	141.55
	25	142.15	177.31	165.55	1.17	
	30	139.67	183.00	167.02	1.47	
	35	140.58	185.33	169.19	2.07	
Yaşlanmış	20	143.65	176.97	160.99	2.97	45.63
	25	141.41	180.96	163.48	1.62	
	30	140.13	192.57	169.18	1.63	
	35	132.53	187.19	176.95	1.06	



(a)



(b)

**Şekil 6.** Fe-30Mn-6Si-5Cr şekil hafıza alaşımının Kissinger metoduna göre aktivasyon enerji eğrileri (a) homojen (b) yaşlanmış.

### 3.2. X-Işını difraksiyon analiz sonuçları

Şekil-7 FeMnSi alaşımının ve Şekil-8 FeMnSiCr alaşımının homojen ve yaşlanmış numunelerinin XRD desenlerini göstermektedir. Homojenleştirilmiş ve yaşlandırılmış FeMnSi alaşımının difraksiyon deseninde austenit yapıya ait  $\gamma$  ve oksit pikleri yer almaktadır. Yaşlanmayla birlikte oksit piklerinin şiddetlerinde bir artış ve yeni oluşmuş (400) $\gamma$  piki gözlenmiştir. Bunun yanı sıra (111) $\gamma$  ve (200) $\gamma$  pikleri kaybolmuştur. FeMnSiCr alaşımına ait difraksiyon desenlerinde yaşlanmayla oksit pik şiddetlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Yeni oluşmuş veya kaybolmuş bir pik görülmemektedir. Bu da Cr elementinin etkisi olarak düşünülmektedir. İndislenen difraksiyon pikleri referanslar ile uyumludur [10, 19-22].

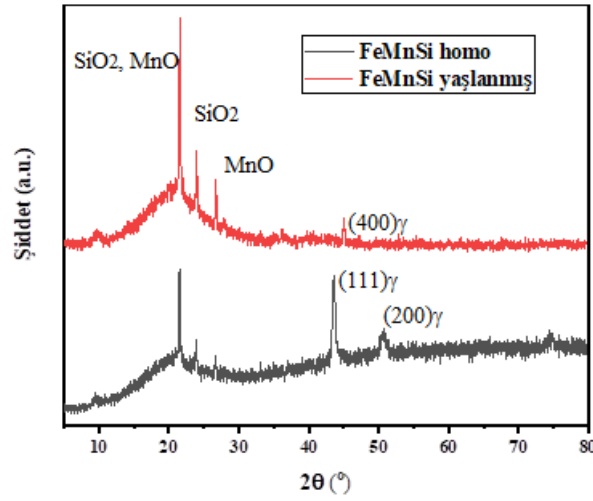
Alaşım numuneleri için kristal boyutu, Debye Scherrer bağıntısı ile hesaplandı [22-24].

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM\cos\theta} \quad (1)$$

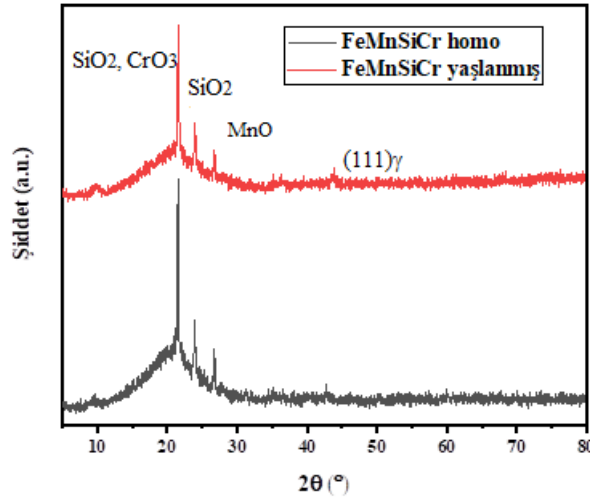
İfadede D kristalin boyutu,  $\lambda$  X-ışını dalga boyu, FWHM maksimum pikin yarısındaki tam genişlik,  $\theta$  Bragg açısıdır. Alaşım numunelerinin kristal boyutları Tablo.3 de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi homojen alaşım numunelerinin kristal boyutu Cr ilavesiyle azalmıştır. Yaşlanmış numuneler karşılaştırıldığında yaşlanmayla FeMnSiCr alaşımının kristal boyutu oldukça küçüktür. FeMnSi alaşımının yaşlanmış numunesinin kristal boyutu artmıştır. FeMnSiCr alaşımının yaşlanmış numunesinin kristal boyutu küçülmüştür.

**Tablo 3.** FeMnSi ve FeMnSiCr şekil hafıza alaşımının kristal boyutu.

Alaşım	Kristal Boyutu (nm)
Fe-30Mn-6Si Homojen	19.100
Fe-30Mn-6Si Yaşlanmış	31.384
Fe-30Mn-6Si-5Cr Homojen	21.278
Fe-30Mn-6Si-Cr Yaşlanmış	8.253



**Şekil 7.** Fe-30Mn-6Si şekil hafıza alaşımının homojen ve yaşlanmış numunelerinin X-ışını difraksiyon deseni.



**Şekil 8.** Fe-30Mn-6Si-5Cr şekil hafıza alaşımının homojen ve yaşlanmış numunelerinin X-ışını difraksiyon deseni.

#### 4. Tartışma

FeMnSi ve FeMnSiCr şekil hafızalı alaşımları tek yönlü şekil hafıza etkisi sergilemiştir.  $A_s$  ve  $A_f$  dönüşüm sıcaklıkları Cr ilavesiyle düşmüştür. Bunun yanı sıra yaşlanma ile birlikte FeMnSi alaşımının dönüşüm sıcaklıkları azalırken FeMnSiCr alaşımının dönüşüm sıcaklıkları artmıştır. Faz dönüşümünü sağlamak için gerekli dönüşüm reaksiyon enerjisi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Dolayısıyla ısı transferinde meydana gelecek etkileşme ile aktivasyon enerjisi değişim göstermektedir.  $A_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları daha düşük olan alaşımın aktivasyon enerjisi daha yüksektir. Homojen FeMnSi ve FeMnSiCr alaşımlarının aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında, Cr ilavesiyle aktivasyon enerjisi artmıştır. Yaşlandırılmış iki alaşım numunesinin aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında tam tersine FeMnSi alaşımının aktivasyon enerjisi artmış, FeMnSiCr alaşımının aktivasyon enerjisi azalmıştır. Aktivasyon enerjisi kristal boyutu ile de ilişkilendirilebilir. Kristal boyutu büyük olan alaşımın aktivasyon enerjisi de daha büyüktür. Oda sıcaklığında doğal olarak  $7.8 \times 10^4$  saat yaşlanmış FeMnSi şekil hafızalı alaşım numunesi, FeMnSiCr şekil hafızalı alaşımı numunesinden daha fazla oksitlendiği gözlenmiştir. Yaşlanmaya karşı FeMnSi alaşımının oksidasyon miktarındaki artışın Cr elementinin eklenmesiyle kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır.

#### Kaynaklar

- [1]. Sampath V, Ayyagari SVG, Srinithi R, Rajam AGD, Andra S, Anusha A. Theoretical Analysis of Hysteresis and Characteristic Transition Temperatures of Iron-Based Memory Metals. *Trans Indian Inst Met.* 2021; <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02147-9>.
- [2]. Todaka T, Yasuoka T, Enokizono M, Tsutsumi K, Groessinger R, Turtelli RS, Bormio- Nunes C, Wiesinger G. Magnetic properties of iron-based ferromagnetic shape-memory ribbon produced by melt-spinning technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2006; 304: e516–e518 doi:10.1016/j.jmmm.2006.02.140.
- [3]. Druker AV, Perotti A, Esquivel I, Malarria YJ. Design of Devices and Manufacturing of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy Couplings. *Procedia Materials Science* 2015; 8: 878 – 885.
- [4]. Otsuka H, Yamada H, Maruyama T, Tanahashi H, Matsuda S, Murakami M. Effects of Alloying Additions on Fe-Mn-Si ShapeMemoryAlloys. *ISIJ International* 1990; 30(8): 674-679.
- [5]. Maji BC, Krishnan M, Rama Rao VV. The Microstructure of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Stainless Steel Shape Memory Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2003; 34A: 1030-1042.
- [6]. Todaka T, Teshima S, Enokizono M. Magnetic properties and shape memory effect of Fe-Cr-Ni-Si-Mn alloys produced by melt spinning technique. *J. Mater. Process. Technol.* 2007;181: 217–221.
- [7]. Wan J, Chen S. Martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based alloys. *Curr. Opin. Solid StateMater. Sci.* 2005; 9: 303–312.
- [8]. Leinenbach C, Lee WJ, Lis A, Arabi-Hashemi A, Cayron C, Weber B. Creep and stress relaxation of a FeMnSi-based shape memory alloy at low temperatures. *Materials Science&Engineering A* 2016; 677: 106–115 <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.042>.
- [9]. Bujoreanu LG, Stanciu S, Özkal B, Comaneci RI, Meyer M. Comparative study of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys obtained by classical and by powder metallurgy, respectively. In: *ESOMAT 2009*; 05003.
- [10]. Balo ŞN. A Comparative Study on Crystal Structure and Magnetic Properties of Fe-Mn-Si and Fe-Mn-Si-Cr Alloys. *J Supercond Nov Magn.* 2013; 26:1085–1088 DOI 10.1007/s10948-012-1841-5.
- [11]. Bliznuk VV, Gavriljuk VG, Kopitsa GP, Grigoriev SV, Runov VV. Fluctuations of chemical composition of austenite and their consequence on shape memory effect in Fe–Mn–(Si, Cr, Ni, C, N) alloys. *Acta Materialia* 2004; 52:4791–4799. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.036.
- [12]. Eskil M, Kanca E. A new formulation for martensite start temperature of Fe–Mn–Si shape memory alloys using genetic programming. *Computational Materials Science* 2008; 43:774–784
- [13]. Eskil M, Kanca E. Phase evolution in Fe Mn Si shape memory alloys due to forging speed. *International Journal of Modern Physics B Vol.* 2013; 27: 1350182- 11
- [14]. Lin HC, Wang TP, Lin KM, Chung CY, Wang PC, Ho WH. The stress relaxation of a Fe59Mn30Si6Cr5 shape memory alloy. *J. Alloys Compd.* 2008; 466:119–125.
- [15]. Takeshi S, Kapusta Cz, Takasaki A. Synthesis and characterization of Fe–Mn–Si shape memory alloy by mechanical alloying and subsequent sintering. *Materials Science & Engineering A* 2014; 592: 88-94.
- [16]. Teixeira CA, Coelho RE, Lima PC, Conrado LC, Mendonça ES, Santos MS, Costa GKA, Carvalho CO, Lima EPR. Influence of Chromium in the phase Transformation Temperature of a CuAlNi Shape Memory Alloy. 2015; 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering December 6-11, 2015, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
- [17]. Wellen RMR, Canedo EL. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing* 2014; 40: 33.38 <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.08.008>.
- [18]. Canbay CA, Karaduman O, Ünlü N, Özkul İ. An exploratory research of calorimetric and structural shape memory effect characteristics of Cu–Al–Sn alloy. *Physica B* 2020; 580:411932 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411932>.

- [19]. Caenegem NV, Duprez L, Verbeken K, Segers D, Houbaert Y. Stresses related to the shape memory effect in Fe-Mn-Si based shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2008; 481-482: 183-189 doi:10.1016/j.msea.2007.02.159.
- [20]. Chou TS, Lin HC, Lin KM, Wu SK. Characterization of Internal Friction of Fe-30Mn-6Si-5Cr. *Scripta mater.* 2000; 42: 445-450.
- [21]. Lin HC, Lin KM, Wu SK, Wang TP, Hsiao YC. Effects of thermo-mechanical training on a Fe59Mn30Si6Cr5 shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2006; 438-440: 791-795 doi:10.1016/j.msea.2006.02.119.
- [22]. Balo ŞN, Yakuphanoglu F. The effects of Cr on isothermal oxidation behavior of Fe-30Mn-6Si alloy. *Thermochimica Acta*, 2013; 560: 43-46. doi:10.1016/j.tca.2013.03.005.
- [23]. Cullity B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1978.
- [24]. Canbay CA, Karaduman O, Ünlü N, Aziz, SB, Özkul İ. Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy. *Composites Part B-Engineering*, 2019;174:106940- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106940>.





## Fen ve Mühendislik Çalışmalarındaki Rastgelelik Gereksinimleri için Orta Kare ve SHA3 Algoritmasını Temel Alan Bir Üreteç Tasarımı

Seda Nur YAŞAR<sup>1\*</sup>, Fatma Ceren DİKİCİ<sup>2</sup>, Erkan TANYILDIZI<sup>3</sup>, Ebru KARAKÖSE<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ekobilisim, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elâzığ, Türkiye

<sup>2</sup>Yazılım Mühendisliği, Teknoloji Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elâzığ, Türkiye

<sup>3</sup>Yazılım Mühendisliği, Teknoloji Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elâzığ, Türkiye

<sup>4</sup>Ekobilisim, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elâzığ, Türkiye

\*<sup>1</sup>sedanur.yasar@hotmail.com, <sup>2</sup>cerendikici96@gmail.com, <sup>3</sup>etanyildizi@gmail.com, <sup>4</sup>eozybay@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 02/02/2021;

Kabul/Accepted: 22/02/2021)

**Öz:** Bu makalede Hash (Özet) Fonksiyonuna yer verilmiştir. Popüler kriptografik hash algoritmalarından olan SHA-3 Algoritması ile ilgili detaylı bir literatür araştırması yapılmıştır. Makalenin pratik uygulama kısmında ise Middle-Square (orta-kare) metodu ile rastgele sayı üretme işlemi yapılmıştır. C dili kullanılarak yazılan rastgele sayı üretici komutlarıyla istenilen basamakta rassal sayılar elde edilmiştir. Elde edilen rassal sayılar, Python diliyle rastgele sayı üreticiden alınan giriş değerleri olup SHA-3 uygulaması gerçekleştirilmiştir. Makalenin son kısmında ise SHA3-256 hash fonksiyonu ile elde edilen beş farklı çıktı Ki-Kare Testi ile analiz edilip güvenilirliği hesaplanmıştır. Bu makalenin amacı hash (özet) fonksiyonlarını anlaşılır bir şekilde ortaya koyarak popüler kriptografik hash algoritmalarından olan SHA-3 Algoritmasının güvenilirliğini kanıtlamaktır.

**Anahtar kelimeler:** bilgi güvenliği, kriptoloji, özet fonksiyonu, Sha-3 algoritması.

### A Generator Design Based on the Middle Square and SHA3 Algorithm for the Requirements of Randomness in Science and Engineering Studies

**Abstract:** The Hash function is included in this article. A detailed literature study was conducted on the SHA-3 Algorithm, one of the popular cryptographic hash algorithms. In the practical application part of the article, the process of generating random numbers using the Middle-Square method was performed. Random numbers were obtained in the desired digit using random number generator commands written using the C language. The resulting random numbers are input values taken from the random number generator in Python language, and SHA-3 was implemented. In the last part of the article, five different outputs obtained by SHA3-256 hash function were analyzed by Chi-Square Test and their reliability was calculated. The aim of this article is to prove the reliability of the SHA-3 algorithm, one of the popular cryptographic hash algorithms, by comprehensively outlining hash functions.

**Key words:** information security, cryptology, summary function, SHA-3 algorithm

#### 1. Giriş

Bilgi, çağımızın en önemli ögesi haline geldiğinden bu bilgiyi güvende tutma çabaları da giderek daha önem kazanmıştır. Bu sürece bilgi güvenliği ya da *infosec* denilir. Bilgi güvenliği, dijital veya dijital olmayan her türlü bilgiye izin dışında erişimi engellemek, bilgiyi korumak, tehditleri önlemek, yaşanabilecek her türlü problemlerde kayıpları azaltma amacı güden bir dizi uygulamadır. Bilgi güvenliği CIA üçlüsü denen bütünlük, gizlilik ve erişilebilirlik olarak üç temel unsurdan oluşur. Bu üç unsurdan yola çıkarak bilgi güvenliğinin önemini yadsıyabiliriz. Bilginin başkaları tarafından ele geçirilmesi sonucu; kişi-şirket ya da kurumların toplum içindeki itibarlarının zedelenmesi, temel işlev ve programlarının zarar görmesi, hizmette aksamalar, maddi-manevi kayıplar ve zaman kayıplarına uğrama gibi oluşacak çoğaltılabilir daha birçok sebepten ötürü bilgi güvenliği tüm kullanıcılar için gereklidir.

Gizli bilgilerimizi yetkisi olmayan kişilerden korumak amacıyla onu o kişiler için anlamsız olacak şekilde gizlemek isteriz ve bunu bir şifreleme sistemi ile sağlarız. Bu şifreleme yöntemlerinden biri de kriptografidir.

Kriptografi; iletişimde, bilgisayar sistemlerinde, elektronik ticarete ve ortaya çıkan bilgi toplumunda bilgi güvenliğini sağlamak için anahtar bir teknolojidir.[1] Aslında buna sanal kilit de diyebiliriz. Yüzyıllardan beri

\* Sorumlu yazar: sedanur.yasar@hotmail.com. Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0003-3900-3340, <sup>2</sup>0000-0003-1344-4404, <sup>3</sup>0000-0003-2973-9389, <sup>4</sup>0000-0003-1191-6375

gerek ilkel yöntemlerle gerekse teknolojik yöntemlerle yani bilgilerin kriptoloji aracılığıyla gizliliği sağlanıyor. Bu sayede gönderdiğimiz veriye sadece alıcı ulaşabiliyor ancak teknolojinin daha ilkel olduğu İkinci Dünya Savaşı zamanlarında İngiltere ile Almanya arasında olan savaşın seyri, savaş taktiklerini içeren mesajların deşifre edilmesiyle değişmiştir. Bilginin neden daha güvende olması gerektiğinin sebebi de budur. Bu yüzden zaman ilerledikçe gelişen teknolojiye ayak uydurabilecek kriptanaliz çalışmaları gün geçtikçe önem kazanmakta ve daha güvenli hale gelmektedir. Buna istinaden bilgi güvenliği için kriptoloji bilimi en iyi şifreleme sistemlerinden biridir.

Kriptoloji bilimi bilgi güvenliğini sağlayabilmek için bazı özet fonksiyonu da denen hash fonksiyonlarından yararlanmaktadır. Bu kriptografik hash(özet) fonksiyonlar modern kriptografide oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu fonksiyonlar bir girdiyi alır ve aldıkları girdinin boyutundan bağımsız bir çıktı üretirler. Yani her girdinin özel bir çıktısı vardır. Öyleyse kriptografik hash fonksiyonu; bilgi güvenliği ve uygulamalarını daha kullanışlı hale getirmek için hash fonksiyonları dahilinde ilave güvenlik özellikleri olan bir özet fonksiyonudur diyebiliriz.

Bu makalede amacımız; kriptografik hash(özet) fonksiyonlarından olan SHA-3 algoritmasının kapsamlı şekilde incelenmesi ve çalışma prensibinin anlatılıp uygulama üzerinde gösterilmesidir.

## 2.Hash (Özet) Fonksiyonu

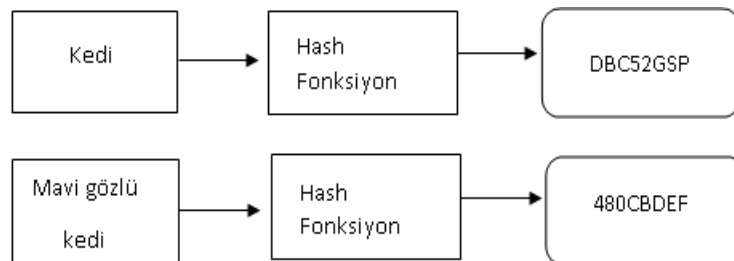
Hash(özet)fonksiyonu her boyutta olabilecek girdiyi (örn. resim ya da metin vb.) boyutlarından bağımsız olarak sabit boyutta çıktılara dönüştürür. Teorik olarak ifadesi şu şekildedir:  $x$  girdi/mesaj,  $h$  özet(hash) değeri ve  $H$  özet fonksiyonudur. Bu durumda elde edilen sabit boyutlu çıktı  $h=H(x)$ 'tir.

Özet fonksiyonlarının çıktı boyutları 160 ile 512 bit arasında değişir. Girdi boyutu ise ne kadar büyük olursa olsun sabit bir çıktı boyutu elde edildiği için göndermek istediğimiz verinin boyutu da tasarruflu olmuş olur.Özet fonksiyonunun en önemli özelliklerinden biri aynı girdi değerine karşılık aynı çıktıyı -bu çıktılara mesaj özeti denir.- oluşturur ancak iki farklı girdi için aynı çıktı sonucunu asla vermemesidir.Yani bir çıktı sadece bir girdi değerine özeldir. Eğer aynı çıktı değerine sahip iki farklı girdi değeri varsa bu hash fonksiyonu kırılmış diyerek basitçe ifade edebiliriz. Bu, kırılmış bir özet fonksiyonu kriptografik olarak yeterli değil anlamına gelir. Daha bilimsel bir dille iki farklı girdiye aynı çıktı üretilmesine “collision/çarpışma” denilir. Yani korumaya çalıştığımız iki girdi değerimize collision saldırısı ile ulaşılabilir.

Karma işlev tarafından döndürülen değerlere karma değerler/işlevler veya karmalar denir. İşlevler, karma tabloyu indekslemek için kullanılır. Karmanın temelinde, bir karma kod oluşturmak amacıyla iki sabit boyutlu veri bloğu ve matematiksel bir işlev vardır. Bu karma işlev, karma algoritmanın bir parçasıdır. Verilerin boyutu, algoritmaya bağlıdır. Genelde 128-512 bit arasındadır.

Karma işlevler, etkinlikleri için uygun olasılık dağılımları oluşturmaya dayanır ve erişim süresini neredeyse sabit hale getirir. Yüksek tablo yükleme faktörleri, patolojik anahtar kümeleri ve kötü tasarlanmış karma işlevler, erişim sürelerinin tablodaki öge sayısında doğrusal yaklaşmasına neden olabilir. Karma işlevler, en kötü durum performansını, yüksek tablo yükleme faktörleri altında iyi performansı ve özel durumlarda, anahtarların karma kodlara mükemmel (çarpışmasız) eşlenmesini sağlayacak şekilde tasarlanabilir. Uygulama, pariteyi koruyan bit işlemlerine (XOR ve ADD), çarpmaya veya bölmeye dayanır. Hızlı arama fonksiyonuna gerekli bir ek, bağlantılı listeler gibi yardımcı bir veri yapısını veya boş bir yuvayı bulmak için tablonun sistematik incelemesini kullanan eski bir çarpışma çözme yöntemidir. [2]

Hash fonksiyonu tek yönlüdür. Şekil 1’de hash fonksiyonunun açıklamalarla nasıl tek yönlü olduğu anlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 1. Hash (Özet) Fonksiyonu.

Yukarıdaki şekil temsili ve örnek amaçlıdır. Bu şekilde “Kedi” kelimesini girdi olarak verdiğimizde alınan çıktı DBC52GSP olmuştur. Diğer girdimiz ise “Mavi gözlü kedi”dir ve görüldüğü üzere üç kelime olmasına

rağmen çıktı boyutu diğeriyle aynıdır. Buradan hash fonksiyonunun her ne uzunlukta veri olursa olsun sabit boyutta çıktı ürettiğini de görmüş olduk. Yine şekildeki örnek çıktılardan birini ele alacak olursak, DBC52GSP çıktısından asla girdideki “Kedi” verimizi elde edemeyiz. Çünkü bir hash fonksiyonundan veriye ulaşmak gibi bir durum söz konusu değildir. Tek yönlü algoritma olmasından ötürü veriye dönüş sağlanamaz.

## 2.1.Hash (Özet) Fonksiyonu’nun Özellikleri

Bu fonksiyonun özelliklerini beş madde ile listeyebiliriz:

- Özet fonksiyona giren bir veri her zaman aynı sonucu verir.
- Özet fonksiyonları hızlı bir şekilde verinin özetini hesaplar. Girdi üzerindeki yapılan en ufak bir değer değişimi bile (örn. tek bir bitlik değişim) tamamen farklı çıktıya sahip özetle sonuçlanacaktır.
- Özet fonksiyonun çıktısından girdi verinin ne olduğunu bulmak polinom zamanda mümkün olmamalıdır. (tek yönlü fonksiyon/ön görümtü direnci).
- Özet algoritmaları da çarpışmaya dirençli olarak (ikincil ön-imağ (second preimage)) tasarlanmalıdır: aynı çıktıyı üreten iki veya daha fazla girdi bulmak polinom zamanda bulmak mümkün olmamalıdır. [3] İdeal bir hash fonksiyonu bu özelliklerin tümünü sağlamalıdır.

Bu kısımda kriptografi, kriptoloji ve kriptanaliz kavramlarından kısaca bahsedilecektir.

**Kriptografi:** Kodunu yalnız alıcısının açabileceği şekilde düzenlenen mesajların içeriğini gizleme ve mesajı tekrar eski haline dönüştürme prensipleri ve yöntemlerini içeren gizli dönüşümler bilimidir.[4]

**Kriptoloji:** Şifre bilimidir. Gönderilmek istenen verinin şifreleme algoritmalarıyla şifrelenip alıcıya ulaştırılmasıdır.

**Kriptanaliz:** Kod kırma olarak da adlandırılır. Bilgi, veri, anahtar vb. kaynakları olmadan şifrelenmiş veriye yasa dışı ulaşmayı, deşifre etmeyi amaçlayan analizdir.

## 2.2.Kriptografik Hash Fonksiyonu

Kriptografik hash (Kriptografik Özet) fonksiyonları, şifrelemede kullanılan matematiksel işlev olarak tanımlanır. Özellikleri hash fonksiyonları ile aynıdır bu fonksiyonlara güvenlik özelliklerini dahil ederek iletilecek verinin çözümünün daha zor olmasını sağlar.

### 2.2.1.Popüler Kriptografik Hash Algoritmaları

#### A) Mesaj Özü (MD)

128 bitlik bir hash fonksiyonu olan MD ailesi, MD2, MD4, MD5 ve MD6 karma işlevlerinden ibarettir. MD5, son yıllarda kullanılan en popüler hash işlevi olarak bilinmektedir. Profesör Ron Rivest tarafından 1991 yılında geliştirilmiştir. MD5 algoritması, herhangi bir uzunlukta metni, şifreyi, mesajı ya da dosyayı 128 bit parmak izine kodlar ve bunu hash fonksiyonlarına dayalı olarak yapar. Yani verilerin kendine has “parmak izi” nin oluşturan bir “hash” algoritmasıdır.

#### MD5 Hash Fonksiyonunun Özellikleri

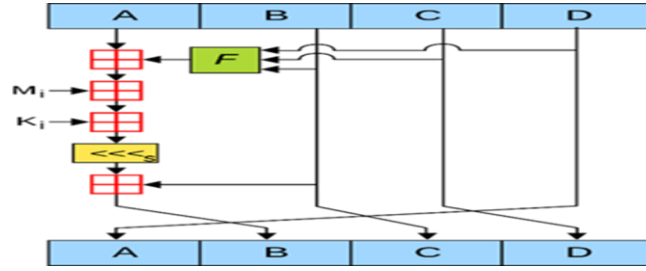
- MD5 algoritması da tek yönlüdür. Şifreleme yapar ama şifre çözüm işlemi yapılmasına olanak sağlamaz.
- MD5 algoritması, üzerinde işlem yaptığı dosyada herhangi bir değişiklik varsa bunu tespit eder. Bir değişiklik varsa yeni dosyanın çıkışı ilkinden farklı olacaktır.
- MD5, MD4’ten daha yavaştır. Bununla birlikte MD4’e göre şifreleme sistemi daha karmaşık ve çözülmesi daha zordur.
- Boyutu ne olursa olsun girişi yapılan dosyanın çıkışı 128-bit, 32 karakter,16’lık sayı sisteminde bir dizi olarak elde edilir.

#### Algoritması

- MD5 değişken uzunluktaki bir mesajı 128 bitlik sabit uzunlukta bir çıktıya dönüştürür.

- Daha sonra girişteki veri, 512 bitlik bloklara ayrılır (16 tane 32 bit). Eğer veri 512 ve katlarından biri olmasaydı ekleme yapılırdı(padding). Ekleme yapılırken; verinin sonuna bir bit 1 eklenir sonra 512'nin en yakın katından 64 bit eksik olma kaydıyla geri kalan kısma 0 eklenir.
- Geriye kalan 64 bite de orijinal mesajın uzunluğu mod 264 'de yazılır.
- Ana MD5 algoritması, A, B, C ve D olarak adlandırılan dört adet 32 bitlik kelimeye ayrılmış 128 bitlik parçalar üzerinde çalışır. Bunlar belirli sabit değerlerle başlatılır.Daha sonra ana algoritma, her 512-bit ileti bloğunu durumunu(128 bit) değiştirmek için kullanır.Bir mesaj bloğunun işlenmesi, tur denilen dört benzer aşamadan oluşur. Her tur, doğrusal olmayan bir fonksiyon, modüler toplama işlemi ve bit bazında sola kaydırma işlemlerinden oluşur. Toplamda 16 tur vardır. 4 olası F fonksiyonu vardır; her turda farklı bir fonksiyon kullanılır. [5]

Aşağıdaki şekil çalışma sistemini açıklamaktadır:



Şekil 2. MD5 çalışma diyagramı.

### **MD5 Kullanım Alanları**

- A. Bir verinin doğru transfer edilip edilmediğini sorgulamada
- B. Bir verinin değiştirilip değiştirilmediğini kontrol etmede
- C. Asimetrik şifrelemede(public-key)
- D. Kimlik doğrulamasında
- E. VPN, SSL gibi uygulamalarda MD5 algoritması tercih edilir.

### **Md5 Hash Algoritmasının Desteklediği Veri Formatları**

- a) **Dosya:** Binary/ikili mod (müzik/music, audio, ses/sound, video, resim/image, ikon/icon, metin/text, sıkıştırma/compression, vs., ile uzantılar/extensions: .mp3, .wav, .avi, .mpg, midi, .mov, .dvd, .ram, .zip, .rar, .ico, .pif, .pic, .tif, .tiff, .txt, .doc, .docx, .pdf, .wps, .dat, .dll, .hex, .bin, .iso, .cpp, .dss, .par, .pps, .cue, .ram, .md5, .sfv vs.) Genelde 15 GB'a kadar sorunsuz çalışabilirler.
- b) **Metin:** Herhangi bir metin, karakter, çift veya tek girilebilir.
- c) **Hex:** 0-9 ve a-f arasında çift olarak girilmesi gerekir.[6]

### **Saldırı Metotları**

- a) Straight/Doğru
- b) Combination/Kombinasyon
- c) Toggle-Case/Geçişli Durum
- d) Brute-Force/Kaba Kuvvet
- e) Permutation/Permutasyon
- f) Table-Lookup/Tablo Arama
- g) Rainbow Table/Gökkuşuğu Tablosu
- h) Dictionary/Sözlük [6]

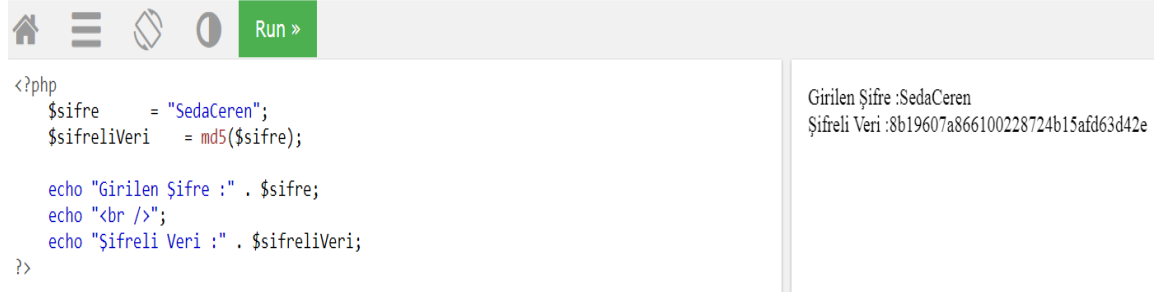
### **MD5 Saldırısı**

MD5 ile şifrelenmiş bir bilgiyi ya da veriyi çözümlenmek imkânsız denecek kadar zordur. Ancak Brute-Force(Kaba-Kuvvet) saldırıları ile şifreyi çözümlenme ihtimali vardır.Brute-Force saldırısında deneme yanılma

yöntemi kullanıldığı için çözümlene çok uzun zaman almaktadır. Buna rağmen 2004'te MD5CRK Projesi gerçekleştirilmiş ve MD5'e saldırı düzenlenmiştir. Bu saldırı yalnızca bir saat başarılı olabilmıştır.

### **PHP MD5 Fonksiyonu**

Tek taraflı şifreleme algoritmasıdır. Şifrelenecek metin, MD5 fonksiyonu tarafından 32 haneli şifrelenmiş bir veriye dönüşecektir. Aşağıdaki görselde php editöründe uyguladığımız basit bir MD5 şifreleme örneği görmektesiniz.



```
<?php
$sifre = "SedaCeren";
$sifreliVeri = md5($sifre);

echo "Girilen Şifre :" . $sifre;
echo "<br />";
echo "Şifreli Veri :" . $sifreliVeri;
?>
```

Girilen Şifre :SedaCeren  
Şifreli Veri :8b19607a866100228724b15afd63d42e

Şekil 3. MD5 Uygulaması.

### **Md5 şifreleme mantığı**

- Kullanıcının kayıt sırasında şifresi alınır.
- Bu şifre MD5 ile hashlenip veri tabanına yazılır.
- Kullanıcı sisteme girmek istediğinde şifresini girer.
- Girilen şifre MD5'e çevrilip ve veri tabanındaki şifre karşılaştırılır.
- Eğer MD5 karşılaştırma kodları aynı ise sisteme kullanıcı giriş yapabilir.

### **B) RIPEMD**

Kriptografik hash fonksiyonlarından olan RIPEMD, 1992 yılında geliştirilmiş bir algoritmadır. RIPEMD'inin RIPEMD, RIPEMD-128, RIPEMD-160, RIPEMD-256 ve RIPEMD-320 olmak üzere beş çeşidi vardır. İlk geliştirilen RIPEMD ve sonrasında 1996 yıllarında kullanıma sunulan RIPEMD-128 hash algoritmaları güvenli kabul edilmemiştir. Çünkü tasarımlarında bazı zayıflıklar tespit edilmiştir. RIPEMD 256 ve 320 bit sürümleri ise RIPEMD-128 ve 160 bit ile güvenlik düzeyleri aynı olsa da daha uzun hash sonuçları için tasarlanmıştır. Bahsi geçen RIPEMD ailesinin daha çok kripto para birimlerinde kullanımı yaygındır.

### **Ripemd-160**

RIPEMD ailesi içerisinde en popüler olanı RIPEMD-160 fonksiyonudur. RIPEMD-160 hash algoritmasının tasarlanma amaçlarından biri de MD4 ve MD5'in yerine kullanılabilir olmasıdır. Geniş kapsamlı olan Ripemd-160 hash fonksiyonu 21 kelimelik girdiyi alır. Bu girdinin 5 kelimesi zincir değişkenidir ve kalan 16 kelimesi mesajdır. RIPEMD-160 hash fonksiyonu, 21 kelimelik girdiyi 5 kelimelik çıktı haline dönüştürür.

### **C) SHA-3 ALGORİTMASI**

SHA-3, kriptografik Keccak ailesinin bir alt kümesi olup Guido Bertoni, Joan Daemen, Michaël Peeters ve Gilles Van Assche tarafından tasarlanan güvenli bir hash algoritmasıdır. 5 Ağustos 2015 tarihinde NIST tarafından yayınlanmıştır. SHA-3 algoritması, bit değerlerine göre 128, 224, 256, 384 veya 512 hash değerlerine sahip altı hash fonksiyonundan meydana gelmiştir.

- SHA3-224
- SHA3-256
- SHA3-384

- SHA3-512
- SHAKE128
- SHAKE256

SHA-3 algoritması tasarlanmadan önce kendisinden daha önce tasarlanmış olan SHA-2, SHA-1 ve SHA-0 algoritmalarının kullanımı söz konusudur. İlk olarak SHA-0 algoritması 1993 yılında tasarlanmıştır. Bulunan güvenlik açığı nedeniyle 1995 yılında SHA-1 algoritması olarak geliştirilmiştir. SHA-1 algoritması güvenlik amacıyla uygulamalarda yaygın olarak kullanılmıştır. Bunlardan en çok bilineni e-imza uygulamalarıdır. Ülkemizde 2013 yılına kadar elektronik imzalar SHA-1 algoritmasına göre şifrelenmekteydi. Bu durum 30.01.2013 tarihinde çıkan bir tebliğ ile yerini SHA-2 algoritmasına bıraktı.

SHA-1 algoritmaları yapı olarak MD5 özet fonksiyonuna benzerdir. Güvenli olarak kabul edilmesine rağmen 2001 yılında bulunan güvenlik açığıyla birlikte NIST tarafından SHA-2 algoritması yayınlanmıştır. SHA-2 algoritması SHA-1 algoritmasından farklı olarak çeşitli boyutlarda özet fonksiyonlarının oluşturulmasına izin vermiştir. SHA-2 algoritmaları için önemli bir güvenlik açığı bulunmadığından saldırı düzenlenmemiştir. Ancak NIST 2006 yılında yeni bir hash algoritmasına ihtiyaç duymuştur. NIST yeni bir hash algoritmasına ihtiyaç duyarak SHA-2 algoritmasının yerini alması amaçlanmamış olup alternatif ve farklı bir hash algoritmasının olmasını istemiştir. Bu nedenle NIST tarafından, 2007'nin ilk çeyreğinde başlayan halka açık bir yarışma düzenlendi. Yarışma üç tur olup her turda aday algoritmalar bazı değerlendirme kriterlerine tabi tutuldu. Bu kriterler; güvenlik, maliyet ve performans, algoritma ve uygulama özellikleri olmak üzere üç geniş kategoriye ayrıldı. Son turda bu kriterlere ek olarak finalistlerin donanım özellikleri de dikkate alınmış ve eleme süreci başlamıştır. Yarışmanın birinci turunda 51 adaydan 14'ü ikinci tura kalmış ve ikinci turdaki bazı adaylar final turu için seçilirse birkaç ince ayar ve iyileştirmeler yapacaklarını duyurmuşlardır. Ancak NIST, finalistlerin seçiminde bu değişiklikleri dikkate almamıştır. Derinlemesine değerlendirilen adaylar içerisinde 5 aday algoritma finale kalmıştır.

#### *Finalistler*

- Keccak
- Skein
- JH
- Blake
- Grostl

Yarışmanın kazananı Keccak algoritmasıdır. Keccak bütün analiz ve değerlendirme kriterlerinden rakiplerine karşı üstünlük sağlamış ve yeni SHA-3 unvanını almıştır.

#### **KECCAK(SHA-3) Algoritmasının Çalışması**

Keccak (SHA-3) algoritmasının çalışması dört adımda incelenir:

- a) Padding-Dolgu
- b) State-Durum Boyutu
- c) The Absorb Function-Emme İşlevi
- d) The Squeeze Function-Sıkıştırma İşlevi

#### **a) Padding-Dolgu**

Mesaj özetlenmeden önce giriş verisinin standart boyutu incelenir. Keccak algoritması durum boyutunun nasıl hesaplanacağını şu şekilde belirler:

- $b = 25 \times 2^l$ ;  $b =$  durum boyutu
- $l$  değeri =  $\{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$
- $b$ 'nin değeri =  $\{25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600\}$  [7]

Sha-3, 1 değerini 6 kabul eder ve 1600 bitlik durum boyutu elde edilir. Durum boyutunun en büyük değeri almasının sebebi güvenliğin değerle orantılı olarak artmasıdır. Sonraki adımda kaç tur hesaplama yapılacağı aşağıdaki gibi bulunur:

- $Tur = 12 + 2 \times l$
- $Tur = 12 + 12; l = 6$
- $Tur = 24$  olarak; Toplamda 24 tur olacaktır. [7]

Bu adımın sonunda durum boyutu 1600 bit ve hesaplama tur sayısının değeri de 24 olmuştur. Dolgu işleminde giriş verisinin (karma işlev) uzunluğuna bağlı olarak mesaja 1,0 değerlikli bitler eklenmesi gerekir. Dolgu işlemi r'nin tam katı olacak şekilde yapılır. Dolgu bitleri  $P_{0...n+1}$  olarak adlandırılır.

Type	Output Length	Rate (r)	Capacity (c)
SHA3-224	224	1152	448
SHA3-256	256	1088	512
SHA3-384	384	832	768
SHA3-512	512	576	1024 [7]

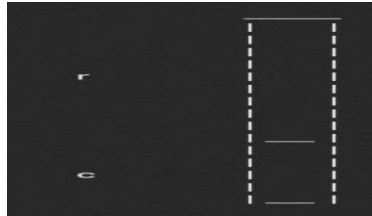
Elde edilen dolgunun ilk ve son bitlerinin değeri 1, aradaki bitler ise 0 olur. Dolgu işleminden sonra mesaj n parçalara ayrılmış olur.

Matematiksel ifadesi şu şekildedir:

- $p = n \times r$
- p = doldurma sonrası mesaj uzunluğu
- n = 'p' yi böldüğümüz medyanın sayısı
- r = oran uzunluğu [7]

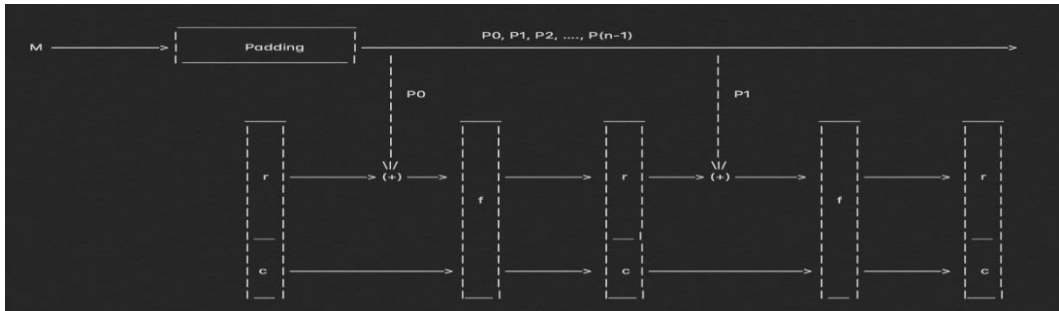
#### b) State-Durum Boyutu

Aşağıdaki görseldeki 'r' karma algoritma oranı, 'c' ise karma algoritmanın kapasitesidir. r ve c'nin toplamı durum boyutudur. Bu toplam 1600'ü aşmamalıdır. Karma algoritmanın değeri değiştikçe bu değer de değişecektir.



Şekil 4. Durum Boyutu.

#### c) The Absorb Function-Emme İşlevi



Şekil 5. Emme İşlevi.

SHA-3 algoritmasının en temel aşamaları yukarıda sıraladığımız son iki adım olan absorbe ve sıkıştırma işlevidir. Bu çalışma adımında n parçaya ayrılan mesajın tüm değerleri çıktıyı oluşturmak için tüketme işleminden

geçer. Bu tüketme işleminde amaç  $r$  uzunluğunda doldurulan mesajları beslemektir. Bu işleme  $P_0$  ve  $r$  arasında mod hesabı ile başlanılır.  $r$ 'nin başlangıç değerinin hepsi 0 bit olarak alınır. Mod işlemi gerçekleştirildikten sonra oluşan değer, gerçek absorbe işleminin başladığı noktaya aktarılır. Bu işlemin içinde bulunan 5 işlem seti tur sayısı (24) kadar tekrarlanır. 1600 bit elde edilir. Tüm tur işlemleri sonlandırıldığında  $r$  ve  $c$  bitleri ayrılır ve tekrar mod işleminden geçerek fonksiyon baştan başlatılır.

#### d) The Squeeze Function-Sıkıştırma İşlevi



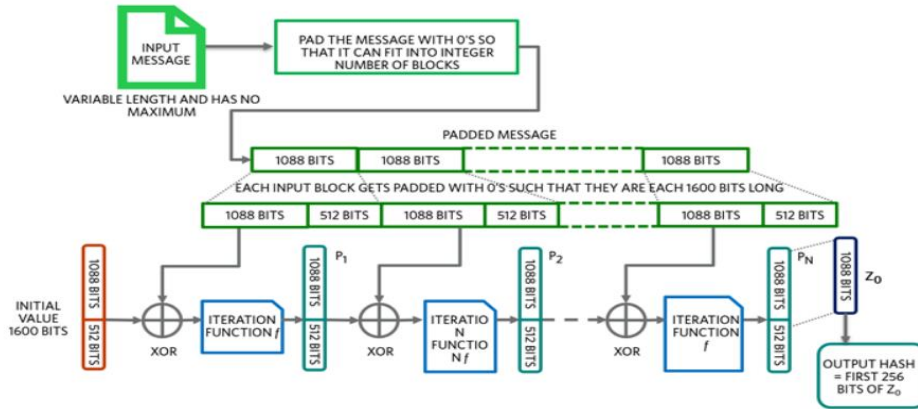
Şekil 6. Sıkıştırma İşlevi.

Absorbe işleminde öğrenimi gerçekleştirilen karma işlevin çıktısının oluşturulduğu adımdır. Hash hesaplaması yapılır. Absorbe sonucu 1600 bit uzunlukta çıktı elde edilmiştir. Bu çıktıyı hash değerine bağlı olarak  $r$  ve  $c$  bitlerine ayırma işlemi yapılır. Bu adımın sonunda çıktıya ulaşılır.

Çıktı için  $r$  değerinden ilk birkaç bit çıkarılır. Bu çıkarma işleminden elde edilen değer tüm mesajın karması olur. Buna örnek olarak:

SHA-3 algoritması 256 bit değerinde olsaydı 1088 bitten ilk 256 biti çıkarılırdı. Bütün bu işlemlerden sonra çıktı elde edilmiş olur. SHA3 algoritmasının çalışma prensibini şu şekilde özetleyebiliriz:

Aşağıdaki diyagram SHA3-256 işlevinin aşamalarını göstermektedir. Diyagramdaki yineleme işlevi, 1600 bitlik veriyi alır, onu belirli bir algoritma kullanarak 24 devir permütasyondan geçirir ve ardından bunu 1600 bitlik bir blok haline getirir. Sonra emme aşamasına geçilir. Bu, emme aşaması tamamlanana kadar devam eder. Emme aşaması tamamlandığında, son 1600 bitlik blok, sıkıştırma işleminden geçirilir. Bu durumda, SHA3-256 çıktı karma uzunluğu 1088 bitten az olduğundan, sıkıştırma fazının herhangi bir yineleme fonksiyonuna ihtiyacı yoktur. Son aşamadaki ilk 256 bit, çıktı hash'idir. Örneğin gerekli karma uzunluğu 2500 bit olsaydı, istenen uzunluk karmasını elde etmek için yineleme işlevinin üç örneğine daha ihtiyaç duyulacaktı.



Şekil 7. Sha3 Çalışma Diyagramı.

### 3. Pratik uygulama

Bu kısımda C dilinde yazmış olduğumuz rastgele sayı üretici komutlarıyla istenilen basamakta rassal sayılar elde edilmiş ve Python diliyle rastgele sayı üreticiden alınan giriş değerlerinin SHA-3 uygulaması gerçekleştirilmiştir. Rastgele sayı üretme işleminde benzersiz anahtarların üretildiği bir hashing metodu da denilen Middle-square (orta-kare) metodu kullanıldı. Bu metodun kullanılma amacı; rastgele görünen sayılar dizisi oluşturmaktır. Bu metodda;  $n$  basamaklı sözde rassal sayılar oluşturmak için  $n$  basamaklı bir değer baz alınır, buna



tohum değerleri de denilir. Tohumun kare sayısının orta terimini alarak çalışır. 2n basamaklı bir sayı ürettikten sonra sayının karesinden belirli basamakta sayılar çıkarılır. Yeniden yeni sayı elde edilir. Neticede 2n'den az basamak oluştursa, bunu dengelemek için başına sıfırlar eklenir. İşlem tekrarlanır ve daha fazla değer elde etmek için döndürülür. Bu şekilde kendi kendini tekrar eden bir zincirle karşılaşana kadar birden fazla rastgele sayı elde edilmiş olur. Metot, çift uzunluktaki tohumlar için doğru çalıştığından buna dikkat edilerek tohum değerleri belirlenmiştir.

#### C++ kodu ve rassal sayılar çıktı ekranı:

```
1 #include <iostream>
2 #include <math.h>
3 #include <stdlib.h>
4 using namespace std;
5 int a[] = { 1, 10, 100, 1000, 10000, 100000, 1000000, 10000000, 100000000 };
6 int middleSquareNumber(int numb, int dig)
7 {
8     int sqn = numb * numb, sonraki_sayi = 0;
9     int trim = (dig / 2);
10    sqn = sqn / a[trim];
11    for (int i = 0; i < dig; i++)
12    {
13        sonraki_sayi += (sqn % a[trim]) * a[i];
14        sqn = sqn / 10;
15    }
16    return sonraki_sayi ;
17 }
18 int main(int argc, char **argv)
19 {
20     cout << "Kac basamakli sayi istiyorsanız degerini giriniz: ";
21     int n;
22     cin >> n;
23     int start = 1, end = 1;
24
25     start = a[n - 1];
26     end = a[n];
27     int number = ((rand()) % (end - start)) + start;
28     cout << "Rastgele Sayılar:\n" << number << ", ";
29     for (int i = 1; i < n; i++)
30     {
31         number = middleSquareNumber(number, n);
32         cout << number << ", ";
33     }
34     cout << "...";
35 }
```

```
Kac basamakli sayi istiyorsanız degerini giriniz: 6
Rastgele Sayılar:
100041, 3254727, 4575382, 1349485, 130861, -165727, ...
.....
```

Sonraki adımda, SHA ailesine en son kabul edilen SHA3 hash algoritmasının güvenilirliğini test etmek amacıyla makalede üzerinde çalışılmıştır. Hash işlemi için üretilen rassal sayılar Python uygulamasına dahil edilmiş ve SHA3 uygulaması gerçekleştirilmiştir.

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2
3 import hashlib
4
5
6 str = "100041, 3254727, 4575382, 1349485, 130861, -165727"
7
8 # encode the string
9 encoded_str = str.encode()
10
11 # create sha3 hash objects initialized with the encoded string
12 obj_sha3_224 = hashlib.sha3_224(encoded_str) # SHA3-224
13 obj_sha3_256 = hashlib.sha3_256(encoded_str) # SHA3-256
14 obj_sha3_384 = hashlib.sha3_384(encoded_str) # SHA3-384
15 obj_sha3_512 = hashlib.sha3_512(encoded_str) # SHA3-512
16
17 # print in hexadecimal
18 print("\nSHA3-224 Hash: ", obj_sha3_224.hexdigest())
19 print("\nSHA3-256 Hash: ", obj_sha3_256.hexdigest())
20 print("\nSHA3-384 Hash: ", obj_sha3_384.hexdigest())
21 print("\nSHA3-512 Hash: ", obj_sha3_512.hexdigest())
```

SHA3 hash algoritmasının çalışma kodu şu şekilde açıklanabilir:

- Import komutu ile hashlib kütüphanesi içe aktarıldı.
- Bu sayede nesnenin karma değerinin döndürülmesi için ön hazırlık yapılmış oldu. Karma değer, sözlük anahtarlarını hızlı bir şekilde karşılaştırmak için kullanılan tam sayılardır.
- Bilgisayardaki bütün girdi ve çıktılar birer stringtir. Yani metindir. Str komutu ile çağrıldı ve rastgele sayılar alındı.
- Str.encode komutu ile str stringi byte karakterlerine dönüştürüldü.
- Obj\_sha3 satırlarında ise kodlanmış dizileyle başlatılan sha3 karma nesnelere oluşturuldu.
- Print satırlarındaki hexdigest komutu ile şifrelenen rastgele sayılar heksadecimal cinsinden ekrana yazdırıldı.

Python çalışma ekranında elde edilen hash sonuçları:

```
SHA3-224 Hash: 842bfeadbd2ef9f1660d8e3eb026466e1f5f62a859f0b7b041f6b402
SHA3-256 Hash: 28f05ccb9ed4e25d3519547d1293a270aad02740424caba7f97ad91bb11f9fe6
SHA3-384 Hash:
1e8e7a1126d4da9d4955483d1a56fa1335ae0c0fcc45c367fa7e3d2f3520dfc9d51eb6d3629dbe29cf
01b46aafaca5ed
SHA3-512 Hash:
3f0a33ec5532f142dd8920a0a056a57c4bf934bd148e0ed6f80c4433c7ee1b53f0c165e69c845dfe96
3333755e2be0cd149223087023cbe64d59a2d62a6239f9
```

#### 4. Analiz Sonuçları

Makalenin bu kısmında SHA3-256 hash fonksiyonu ile elde edilen beş farklı çıktı Ki-Kare Testi ile analiz edilip güvenilirliği hesaplanmıştır. Başlangıçta p=0,05 kabul edilerek analiz sonucunda bulunan p aralığı başlangıçtaki p değeriyle karşılaştırılmıştır.

Ki-Kare Yöntemi adım adım şu şekilde uygulanmıştır:

- Gözlenen değerler tabloya kaydedildi. Tabloda her satıra r, her kolona c denilir.
- Beklenen değer:  $\frac{\text{Satır toplamı} * \text{Kolon (sütun) toplamı}}{\text{Tüm toplam}}$  formülü ile her hücre için tek tek hesaplandı.
- $\frac{\text{Gözlenen} - \text{Beklenen}^2}{\text{Beklenen}}$  =  $X^2$  'dir ve tüm satırlara bu işlem uygulanıp bulunan her  $X^2$  değeri tek tek toplandı.  $X^2_{\text{toplam}}=16,608$  bulunmuştur.
- Serbestlik derecesi u=k-1 işlemiyle bulunur. Buradaki k (16), rassal değerlerdir.
- Ki-Kare tablosundan serbestlik derecesinin olduğu satırdan toplam  $X^2$  değerinden ilk büyük olan hücreye gelindi ve oradaki p aralığı gözden geçirildi. Gerekli karşılaştırmalar yapıldı.

Gözlenen değerler, bit aralıklarına göre tabloya yerleştirilmiştir. Aşağıdaki tabloda bir bitin o çıktıda kaçar kez bulunduğu belirtilmiştir.

**Tablo 1.** 0 ile 15 bit arasında gözlenen rassal değerler.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	A	B	C	D	E	F
1	4	5	6	2	5	4	1	5	1	6	6	4	3	5	3	4
2	6	2	3	3	1	10	2	5	7	2	3	4	4	3	2	7
3	2	5	4	3	3	7	7	4	3	5	2	6	5	5	3	0
4	4	4	4	7	6	3	7	2	3	2	1	7	2	4	3	5
5	3	9	7	2	2	5	6	1	6	3	2	6	1	5	3	3

**Tablo 2.** Ki-Kare Testi verileri.

	Güven Değerleri										
DF	0.995	0.975	0.20	0.10	0.05	0.025	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
16	5.142	6.908	20.465	23.542	26.296	28.845	29.633	32.000	34.267	37.146	39.252

İncelenen Ki-kare tablosunda  $p=0.2$  olduğu gözlemlenmiştir. Bu  $p$  değeri, aldığımız sonuçların güvenilirliğini kanıtlar niteliktedir.

## 5. Sonuçlar

Bu makalede Hash (Özet) Fonksiyonlarına yer verilmiş olup popüler kriptografik hash algoritmaları açıklanmıştır. SHA-3 Algoritması ile ilgili detaylı bir literatür araştırması yapılmış olup SHA-3 Algoritmasının çalışma mimarisine yer verilmiştir. Makalenin pratik uygulama kısmında ise Middle-Square (orta-kare) metodu ile rastgele sayı üretme işlemi yapılmıştır. C dili kullanılarak yazılan rastgele sayı üretici komutlarıyla istenilen basamakta rassal sayılar elde edilmiştir. Elde edilen rassal sayılar, Python diliyle rastgele sayı üreticiden alınan giriş değerleri olup SHA-3 uygulaması gerçekleştirilmiştir. Makalenin son kısmında ise SHA3-256 hash fonksiyonu ile elde edilen beş farklı çıktı Ki-Kare Testi ile analiz edilip güvenilirliği hesaplanmıştır.

Ki-Kare Testi ile SHA3-256 algoritmasından elde edilen beş farklı çıktı analiz edilmiş ve  $p=0.2$  bulunmuş olup küçük bir kümeden alınan giriş verilerine rağmen iyi bir sonuç elde edilmiştir. Bu sonuç, SHA3 algoritmasının güvenilirliğini kanıtlar niteliktedir. Makalenin amacına ulaşılmış ve popüler kriptografik hash algoritmalarından olan SHA-3 Algoritmasının güvenilirliği kanıtlanmıştır.

Bu çalışma; bilgi güvenliği sistemlerinde, modellemelerde, şifrelemelerde kullanılması amacıyla bu konuda çalışmayı planlayan araştırmacılar için bir rehber olma özelliği taşımaktadır. Bundan sonraki çalışmamızda SHA3 ile SHA2 algoritmalarının FPGA ve Rasperry-pi uygulamaları gerçekleştirilecek daha sonra bu algoritmaların performans ve güvenilirlikleri karşılaştırılacaktır.

## Kaynaklar

- [1] Liu, Zhe, Yung, Moti (Eds.). Information Security and Cryptology
- [2] [https://tr.qaz.wiki/wiki/Hash\\_function](https://tr.qaz.wiki/wiki/Hash_function)
- [3] Süleyman Kardeş, Mehmet Sabır Kiraz. Bitcoin'de Mahremiyeti Sağlama Yöntemleri. Batman Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Batman, Türkiye
- [4] Saniye Soyalıç. Kriptografik Hash Fonksiyonları ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi
- [5] <https://tr.wikipedia.org/MD5>
- [6] Mehmet Keçeci. MD5 Nedir?
- [7] Aditya Anand. Sha-3 Algorithm. Dec 9, 2019.
- [8] Özkaynak F. The Effects on Performance of Using Chaotic Systems in Entropy Source of Deterministic Random Number Generators. 11th CHAOS 2018 International Conference; 5 - 8 June 2018; Sapienza University of Rome, Italy. pp.415-420
- [9] Stipčević M, Koç ÇK. True Random Number Generators. In: Koç ÇK (eds) Open Problems in Mathematics and Computational Science. Cham: Springer, 2014
- [10] Knuth D. The Art of Computer Programming, Vol. 2, Seminumerical Algorithms. 2nd ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley, 1981.
- [11] Ripley B. Computer Generation of Random Variables: A Tutorial. Int Stat Rev 1983; 51: 301-319.
- [12] L'Ecuyer P. Random Numbers for Simulation. Commun ACM 1990; 33(1): 85-97.
- [13] James F. A review of pseudorandom number generators. Compu Phys Commun 1990. 60: 329-344.
- [14] Lagarias JC. Pseudorandom Number Generators in Cryptography and Number Theory. Proc Symp Appl Math 1990; 42:115-143.
- [15] Ritter T. The Efficient Generation of Cryptographic Confusion Sequences. Cryptologia 1991; 15(2): 81-139.
- [16] Schindler W. Random Number Generators for Cryptographic Applications. Koç ÇK (ed.): Cryptographic Engineering. Signals and Communication Theory, Berlin: Springer, 2009



## Öncü Deprem Habercisi Analizi için Otonom VLF Sinyali Hata Ayıklama Algoritması

Mustafa ULAŞ<sup>1\*</sup>, Hasan Hüseyin BALIK<sup>2</sup>, Fikret ATA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Yazılım Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

<sup>2</sup> Bilgisayar Mühendisliği, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

<sup>3</sup> Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

<sup>1</sup> mustafaulas@firat.edu.tr, <sup>2</sup> hasanbalik@gmail.com, <sup>3</sup> fata@bingol.edu.tr

(Geliş/Received: 11/02/2021;

Kabul/Accepted: 23/02/2021)

**Öz:** Son yıllarda depremler hakkında öncü haberci tespiti ve analizi çalışmaları artmaktadır. Yapılan araştırmalar ile depremlerin oluşumundan önceki evrelerde bazı anormalliklerin gerçekleştiği örnekler ile ispatlanmıştır. Bu araştırmaya konu olan çalışma, Çok Düşük Frekanslı (VLF) işaretlerin iyonküre üzerinden iletimi esnasında yaşanan kayıpları kullanarak depremleri önceden tahmin sistemleri üzerine bir inceleme ortaya koymuştur. Vericiden üretilip, alıcı tarafında elde edilen VLF işareti, iletim ortamında yaşamış olduğu kayıpları da bir bilgi olarak taşımaktadır. Bu kayıplara sebep olarak birçok parametre sayılabilmektedir. Bu çalışma içerisinde depremlerden önceki zaman dilimlerinde gerçekleşen etkenler incelenmiştir. Veri madenciliği bakış açısı ile yoğun veri kümesi içerisindeki saklı bulunan bilgilerin analizini barındıran bir çalışma ortaya koyulmaya çalışılmıştır. Uygulama geliştirme ve analiz yapma konusunda engel teşkil eden en önemli sorun, yığılna anlamsız veri kümelerinin, kullanılabilir bilgiye dönüştürülmesini sağlayan ve içerisindeki arızalı işaretlerin ayıklanmasını gerçekleştiren algoritmalar geliştirilmiştir. Bu çalışmada, gün dönümü metoduna ile deprem öncü habercisi tespitini gerçekleştirmek için VLF verilerini ön işlemeden geçiren otonom bir algoritma ortaya koyulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Veri madenciliği, kural tabanlı tahmin, VLF sinyalleri, deprem tahmini.

### Autonomous VLF Signal Debug Algorithm for Leading Earthquake Precursors Analysis

**Abstract:** In recent years, studies of detecting and analyzing precursors about earthquakes have been increasing. It has been proven by the researchers that some anomalies occurred in the phases before the occurrence of earthquakes. The study that is the subject of this research has presented a study on earthquake prediction systems using the losses experienced during the transmission of Very Low Frequency (VLF) signals over the ion sphere. The VLF sign, which is produced from the transmitter and obtained on the receiver side, also carries the losses experienced in the transmission medium as information. Many parameters can be counted as the cause of these losses. In this study, the factors that occurred before earthquakes were examined. In this study, the factors that occurred before earthquakes were examined. With the perspective of data mining, a study that includes the analysis of the information contained in the intensive data set is tried to be put forward. The most important problem that poses an obstacle to application development and analysis is that algorithms have been developed that enable the conversion of heaps of meaningless data sets to usable information and eliminate the defective signs in them. In this study, an autonomous algorithm that preprocesses VLF data to perform earthquake precursor detection using the Sunset/Sunrise method is proposed.

**Key words:** Data mining, rule-based prediction, VLF signals, earthquake prediction.

### 1. Giriş

Yerkabuğunda kırılma olarak gerçekleşen bu olay, yeryüzünde yaşanan dalgalanma ile sarsıntı olarak hissedilmektedir. Yapısal değişim sadece yerkürenin şekli ile sınırlı kalmamakta, insanoğlunun hayatını da şekillendirmektedir. 17 Ağustos 1999 depremi sonucunda 20 binin üzerinde insan hayatını kaybetmiştir. Sadece ülkemizde son 65 yıl içinde meydana gelen depremlerde 60 binin üzerinde insanımız hayatını kaybetmiştir. Günümüzde depremlerin yıkıcı etkileri, önceden tahmini konusunda yapılan çalışmaların sayısını artırmıştır. Yıkıcı bir depremin önceden tahmin edilebilmesi, alınacak önlemler ile kayıpların azalması sonucunu doğurduğu için araştırmacıların ilgi odağı olmuştur [1].

Bu metodların üzerine yapılan araştırmalar hala devam etmektedir. Ancak en küçük hatalı cevaba tahammülün olamayacağı bu alanda, henüz tam anlamıyla güvenilir sonuçlar üreten bir yöntem tespit edilememiştir. Sunulan yöntemlerin tamamı derin olmayan fay kırıklarında geçerli analiz şekilleridir. Derinlerde gerçekleşen depremlerin etkileri bu yöntemler ile tespit edilmesi oldukça zordur. Yapılan çalışmalarda bu sınır mesafenin 100 km olması

\* Sorumlu yazar: mustafaulas@firat.edu.tr Yazarların ORCID Numaraları: <sup>1</sup> 0000-0002-0096-9693 <sup>2</sup> 0000-0003-3022-100X <sup>3</sup> 0000-0003-1100-6179

önerilmiştir. 100 km altında gerçekleşen depremler yüzeysel deprem olarak adlandırılmaktadır [2]. Bu depremlerin iyonküre tedirginliklerine ve bozulmalarına sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca tahmini yapılması beklenen depremlerin 6 şiddetinden büyük olması gerekmektedir. Daha düşük şiddette gerçekleşen depremlerin alt iyonkürede gözlemlenebilir karışıklıklara neden olduğuna dair bir bulguya henüz rastlanmamıştır [3].

Depremlerin önceden tahmini için olası öncü habercilerin ortaya koyulması gereklidir. Öncü haberci tespitine yönelik olarak bilim adamları tarafından yapılmış çalışmalar ve önerilmiş birçok metot vardır [4-8]. M. Hayakawa ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada; Radyo İletişimi ve Radyo Gürültüleri, DC/ULF Tekniği, ELF Tekniği, VLF/LF Tekniği, MF Tekniği ve HF/VHF/SHF Tekniği olarak sıralamıştır [9]. Tahminde kayaç hareketliliğinin ölçülmesine dayalı olan geleneksel yöntemlerin kullanılması alışıla gelmiştir. Ancak bu tarz mekanik ölçüme dayalı sistemlerin kısa vadeli tahminlerde çok kullanışlı olmadığı sonucuna varılmıştır. Böylece elektromanyetik etkiler yoluyla bir tahmin yöntemi ortaya atılmıştır. Yapılan çalışmalar ile elektromanyetik olguların geniş frekans aralığında büyük depremler ile ilişkilerini tanımlayan birçok kanıt birikmiştir [10]. Mekanik etkilerin sağladığı veriler ile uzun vadeli olarak depremler hakkında bilgi verebilirken, elektromanyetik dalgalar kısa vadeli olarak bilgi sağlamaktadır. Son on yılda yapılan çalışmalar ile beklenmedik bir şekilde sismik hareketliliklerin iyonküre üzerinde son derece hassas etkilere sahip olduğu gözlemlenmiştir [5].

İncelenen yöntemlerin temel aldığı altyapı iyonkürenin iletim performansı üzerinedir. Vericide üretilen VLF işaretinin alıcıya ulaşana kadar uğramış olduğu kayıplar, aslında ortam davranışının bir sonucudur. Bu ortam davranışı ise çevresel etmenlere bağlı olarak değişmektedir. İyonkürenin iletim performansını değiştiren etmenlerden birinin ise depremler olduğu, yapılan çeşitli araştırmalarla ortaya konulmuştur [11-12]. İyonkürede işaretin iletimi esnasında uğradığı kayıpların sebebinin, depremlerden önce yerküreden yayılan gazların ve dünyanın değişen manyetik alanı olduğunu ifade eden çeşitli çalışmalar vardır [8]. İyonküre iletim kapasitesi çevresel faktörlere bağlıdır ve bu faktörlerin etkisi ile paralel bir davranış sergilemektedir. Değişime sebep olan bu faktörler, dünyayı saran atmosferdeki iletişim için en önemli olan katman iyonküreyi de etkilemektedir. Bu etki iyonkürenin içeriği olan serbest elektronlar ve iyonların yoğunluklarının değişmesine sebep olmaktadır. Bu değişim ise çok düşük frekans (VLF) ile gönderilen elektromanyetik işaretlerin üzerinde fark edilebilir değişikliklerin olmasını sağlamaktadır. Tüm bu tetikleyici sistemleri analiz etmek depremleri ve depremlerden önce meydana gelen anomalileri tespit etmek konusunda önemli bilgiler elde etmeyi sağlayacaktır [8]. Bu alanda gerçekleştirilen çalışmalar yoğunlukla olmasa da devam etmektedir [13-15]. Buradaki çalışmaların yetersizliğinin sebebi, bu verilere olan ulaşım problemi [1].

Tıp ve ekonomi gibi bilimsel alanlarda, ilişkisiz olduğu sanılan veri yığınlarının arasında mantıksal bağlar kurup faydalı cevaplar üretebilen veri madenciliği adımlarının, depremlerin VLF işaretleri üzerindeki öncü haberci bilgisinin keşfi adına katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Yapılan literatür araştırmaları göstermiştir ki, işaretlerin taşıdığı bilgilerin anlamlandırılması ve sınıflandırılmasında çok faydalı sonuçlar üretecek olan veri madenciliği gibi teknikler henüz önerilmemiş ve uygulamaları gerçekleştirilmemiştir. Mevcut yöntemlerin tamamı uygulama ve sonuç üretme süreleri bakımından önerilen yoldan daha avantajsız bir durumdadır. Bir depremin analizi, veri madenciliği adımları baz alınarak oluşturulmuş bir algoritma uygulaması ile karşılaştırılmayacak kadar sorunlu ve uzun süren bir süreçtir. Veri madenciliği adımları ile otomatize edilmiş bir anlamlandırma algoritmasının, çok daha hızlı ve güvenilir sonuçlar vereceği öngörülmektedir

Gerçekleştirilen bu çalışma ile depremlerin öncü habercilerinin tahmini için iyonküreden taşınan VLF işaretleri kullanılmaktadır. VLF işaretlerinden oluşan veri kümesinden anlamlı sonuçlar elde edilmeye çalışılacaktır. Bu sonuca ulaşmak için veri madenciliği adımlarında özellikle Veri seçimi, Veri temizleme ve ön işleme adımları işletecek, anlamlandırma için VLF işaretlerinin yapısına uygun bir algoritma geliştirilecektir.

## 1.2 Olası Etkenler

Depremlerin oluşumunun tetiklediği birden fazla parametre vardır. Olası etkenlerin ortaya koyulabilmesi için tüm akışın anlaşılabilmesi gerekmektedir.

Fay hatları, yerkürenin tabakalarını oluşturan kayalarda oluşan gerilmenin ani kırılmaları sebep olmasıyla depremleri meydana getirmektedir. Bu durum kayaçların gerginliklerinin takip edilebilmesi ile depremlerinin olası öncü habercileri olan işaretlerin gözlemlenebilmesi sonucunu doğurmaktadır [16].

Fay kırıklarından veya çatlaklarından beklenmedik aşırı radon gazı salınımlarının takip edilmesi, olası deprem öncü habercisi olarak belirtilebilmektedir [6,17]. Radon gazlarının depremlerden önceki zaman dilimlerinde aşırı salınımı ve dünyanın değişen manyetik alanı diğer bir olası öncü haberci tespit yöntem grubunu ortaya koymaktadır [4,8,10,18,19].

Depremlerin oluşumunu tetikleyen magma hareketleri ve yerküre katmanlarının hareketi dünyanın manyetik alanın değişimine sebep olmaktadır [20]. Bu manyetik alan değişimi iyonküre yüksekliğini etkileyecektir [19]. İyonküre yüksekliği VLF işaretinin yansıma yüksekliğini belirleyecek ve üzerindeki beklenmedik değişimler dış

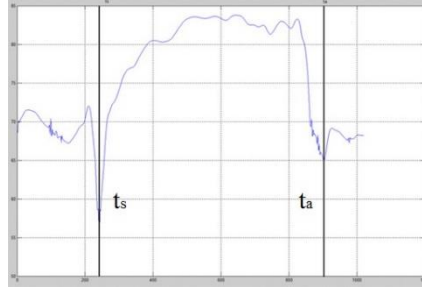
etkenler ile ilişkilendirilebilecektir. Dünyanın manyetik alanının değişimi aynı zamanda iyonküre iyonizasyonunu da etkileyecektir.

Elektromanyetik işaretin yayılım ortamı iyonküredir. İyonkürenin elektron yoğunluğu ve iyonizasyonu, işaret üzerindeki kayıplar ile doğrudan ilişkilidir. Elektron yoğunluğunun değişimi ve İyonküre iyonizasyonu depremler ile etkileşimde olduğu ve radon gazlarının iyonize etkisinin yüksek bir şekilde hissedildiği yapılmış incelemelerde sabittir [8,17,21].

## 2. Depremlerin VLF – İyonküre İlişkisi Metodu

### 2.1. Kesim Zamanı Metodu

Yapılan araştırmalarda, iyonküre üzerinde iletilen VLF işaretlerin depremlerden önceki zaman dilimlerinde bazı karakteristik belirtilere sahip bilgi taşıdığı görülmüştür [4]. Bu belirtiler depremden önceki birkaç gün içerisinde başlamakta ve sonraki birkaç gün içerisinde salınımına girmektedir. Gün içerisinde iki kesim zamanı bulunmaktadır. Bunlar gün doğumu kesim zamanı ( $t_s$ ) ve gün batımı kesim ( $t_a$ ) zamanıdır. Bu zaman dilimleri yaklaşık 6 dakikalık bir doğruluk ile elektromanyetik dalga üzerinde taşınmaktadır. Kesim zamanları vericiden aktarılan genliği sabit dalganın, alıcı tarafında elde edilen hali üzerinde tespit edilir. Alıcıdaki elektromanyetik dalganın genlik olarak ilk en düşük seviyeye indiği zaman gün doğumu kesim zamanını tanımlar. İkinci en düşük seviyeye indiği zaman ise günbatımı kesim zamanıdır [4]. Şekil 1’de gün doğumu ve gün batımı genlik zamanları ile ilgili bir grafik bulunmaktadır [3].



Şekil 1. Elektromanyetik dalga üzerindeki kesim zamanı tespiti

Gerçekleşmiş olan depremin merkez üssünün Fresnel alanı içerisinde olması, sismolojik hareketlilikten kaynaklanan alt iyonküre karışıklıklarının etkileri daha detaylı olarak yansıyacaktır [4]. Faz ve genlik değerleri üzerinden elektromanyetik dalga karakteristiği çıkarma yönteminde ise kesim zamanları üzerinden bir anlamlandırma yapmak her zaman daha kolaydır. Ayrıca daha net anormalliklerle karşılaşma olasılığı yüksektir [1,4]. Yapılan çeşitli çalışmalarda görülmüştür ki kesim zamanı verileri kullanılarak yapılmış olan bir incelemede elde edilen sonucun güvenilirliği diğer metotlardan daha yüksek sonuçlar vermektedir. Faz ve genlikler üzerinden yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar kesim zamanı metodundan daha zor ve doğruluğu daha düşüktür [4,10,21].

### 2.2. $2\sigma$ TESTİ

İstatiksel veri dağılımı uygulaması kolay bir hesaplama yöntemi olmakla beraber elektromanyetik dalga üzerindeki deprem bilgisinin belirginleştirilmesi açısından da başarılı çalışmalara konu olmuştur. Veri kümesi olarak seçilen elektromanyetik dalga üzerinden işlem yapılmaktadır. İşlemlerde kullanılacak veriler VLF işaretlerinin faz ve genlikleri olabilmektedir. Faz veya genlik değerlerinin ortalama değere olan farklarının belirli bir seviyenin üzerine çıkması, öncü haberci olarak kabul edilmektedir. Ayrıca kesim zamanı değişimleri veya gece sürelerinin dalgalanmalarının da ortalama değerlerine göre  $2\sigma$  testlerinden geçirildiği yapılan çeşitli çalışmalarda görülmüştür [4,10,19,21]. Şekil 1’deki ( $t_s$ ) ve ( $t_a$ ) değerlerinin herhangi biri veri kümesi olarak belirlenecektir. Veri kümesi boyunca ortalama değerler hesaplanacaktır. Ortalama değer ile anlık farklara bağlı bir değer elde edilecektir.

$$dt_a = t_a - t_{a-1} \quad (1)$$

Denklem (1)'de verilen  $dt_a$  eşitliği ile hesaplanan, faz veya genliklerden ölçülmüş olan kesim zamanı değerlerinin ortalama kesim zamanı ile olan fark değeridir. Bu denklem ile kesim zamanı ve depremin olduğu seçilen aralıktaki kesim zamanlarının ortalaması farkı alınmaktadır [19].

$$\sigma = \sqrt{(t_a - t_{a-1})^2} \quad (2)$$

Denklem (2)'den elde edilen veriler ile çizilen grafiğin  $2\sigma$  seviyesinden aşan değerlere sahip olan günler için anormalliklerin gerçekleştiği yaklaşımında bulunulacaktır [4]. Kesim zamanı farklılıkları grafiksel olarak çizilerek,  $2\sigma$  seviyesinin aşılmadığı test edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda kesim zamanı ve ortalama kesim zamanı farkı deprem den birkaç gün önce  $2\sigma$  seviyesini aştığı ortaya koyulmuştur [4,11,19,22]. Ayrıca araştırmalar salınım periyodu yaklaşık olarak 10 günü olduğunu da göstermektedir.

### 3. Veri Madenciliği

#### 3.1. Veri Madenciliğinde Bilginin Keşif Süreci

Veri madenciliğinde, eldeki ham veriden işlenmiş anlamlı verinin oluşturulabilmesi için problemin tanımlanması, verilerin hazırlanması, modelin kurulması ve değerlendirilmesi, modelin kullanılması ve modelin izlenmesi aşamalarının uygulanması gerekmektedir [23]. Bu aşamalar sonunda ham veri yığınından anlamlı sonuçlar elde edilebilmektedir. Veri madenciliğinde bilginin keşfi sürecini oluşturan birkaç adım bulunmaktadır. Veri Seçimi, Ön İşleme, İndirgeme, Veri Modelleme ve Yorumlama/ Doğrulama bu adımların genel olarak ifade edilmiş halidir. Veri Madenciliğin herhangi bir alana uyarlanmasında da bazı problemler ile karşılaşmaktadır. Bu problemler veri yığınları üzerinde yapılan analizler ile ortaya çıkarılan anlamlı bilgilerin yanlış sonuçlar üretmesi sonucunu doğurmaktadır. Veri Tabanı Boyutu, Gürültülü Veri, "NULL" Değerler, Eksik Veri ve Dinamik Veri olarak bir kaç sayılabilir. Bu sorunların otonom şekilde algılanması ve mümkünse gerekli düzeltme mümkün değilse sonuca etki etmeyecek şekilde açıklanması bu çalışmanın en önemli sonucudur [1].

#### 3.2. Veri Madenciliğinin VLF İşaretlerine Uygulanması

Yerküre – İyonküre dalga kılavuzu arasında iletilen VLF işaretlerinin taşıdığı bilginin anlamlandırılması için veri madenciliği tekniklerinin kullanılması daha önce uygulama olarak yapılmış bir analiz değildir. Ancak bu elektromanyetik işaret yığınının çok yüksek karışıklık ve yoğun veri boyutuna sahip olması, yapılacak işlemlerin çok kısa sürede veya tam doğrulukla yapılamaması nedeniyle bu çalışmada veri madenciliğinden faydalanılması sonucunu doğurmuştur. VLF verilerinin üzerinde, iletim ortamından kaynaklanan bazı kayıplar ortaya çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda bu kayıpların bazılarının yerküre hareketlilikleri yani depremler ile alakalı olduğu belirtilmiştir [4,12]. Mevcut durumda, VLF işaretleri üzerindeki kayıplardan anlamlı bilgilerin çıkarılması çok sayıda verinin incelenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Veri madenciliği adımları kullanıldığı takdirde bu büyük veri yoğunluğundaki kümeden anlamlı bilgi daha hızlı ve hata olasılığı daha düşük bir şekilde çıkarılabileceği üzerine bir çalışma yapılacaktır. Keşfedilen bilginin, depremler oluşmadan önce gerekli önlem alınması açısından önemi büyüktür. 6 ve üzeri şiddette gerçekleşen depremlerin çok büyük bir kısmı önemli sayıda insan kayıpları ile sonuçlanmaktadır [1].

### 4. Verilerin Elde Edilmesi ve Kayıt Sistemi

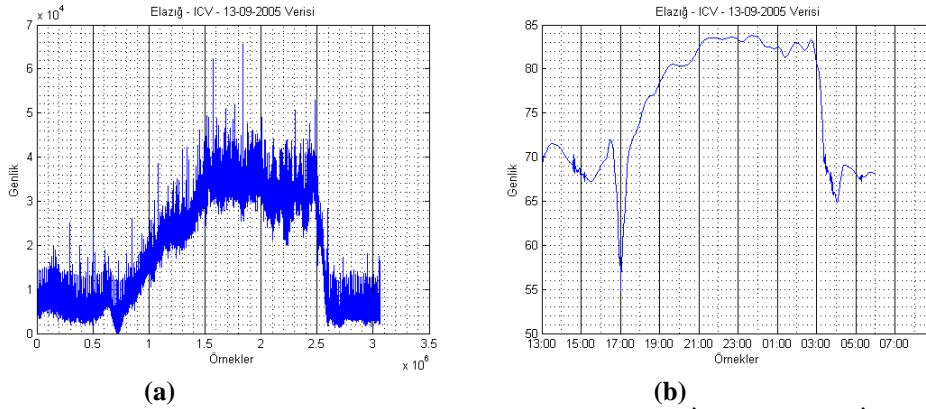
VLF işaretlerinin atmosfer ortamında aktarılmasını sağlayan sistem birkaç bileşenden oluşmaktadır. Verici sistem tarafından oluşturulan VLF işaretlerin atmosfer ortamında iletildikten sonra alıcı tarafta tekrar elde edilmesi şeklinde tanımlanabilecek olan yapının bileşenleri olarak; VLF Verici sistemi, VLF Alıcı sistemi, VLF Anteni, Ön yükseltici, Hat alıcısı, GPS anteni ve Kayıt yazılımı tanımlanabilir. VLF veri kayıt sistemi Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü bünyesinde kurulu bulunmaktadır. VLF işaretlerinin iletim ortamı olan İyonkürede gerçekleşen atmosferik olayların etkisi üzerine yapılan araştırmalarda kullanılmak üzere Stanford Üniversitesi Star Lab. ile ortaklaşa kurulmuştur. Bu proje TÜBİTAK (Proje No:104E005) desteği ile gerçekleştirilmiştir. Stanford Üniversitesi Star Lab. Elektrik Elektronik Mühendisliği ve Stanford Üniversite ortak çalışma grubudur. Grup, elektromanyetik ve uzaktan algılama, iletişim ve işaret işleme alanlarında araştırma yapmaktadır. Bu grup koordinasyonunda çalışan dünyanın çeşitli noktalarında alıcı ve verici istasyonlar bulunmaktadır. Bu istasyonların ürettiği olduğu VLF işaretlerinin tamamı Star Lab. tarafından internet üzerinden tüm dünyanın kullanımına 2013 yılına kadar sunulmuştur [24]. Sonraki yıllarda Stanford Üniversitesinin veri paylaşımı konusundaki desteği



çekildiği için yeni incelemeler yapılamamıştır. Dünya üzerinde 26 VLF vericisi vardır. Bu verilerden üretilen VLF verileri tüm dünyadaki alıcılar tarafından okunmaktadır.

#### 4.1. Kayıt Sisteminden Üretilen Veriler

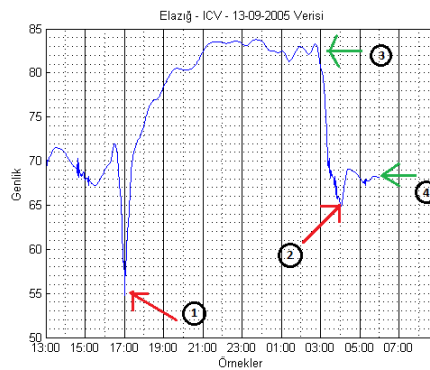
Analog elde edilen VLF işaretleri Analog-Dijital dönüştürücü (ADC) kartları vasıtasıyla bilgisayar ortamına aktarılmaktadır. Bu veriler Stanford Üniversitesi VLF grubu tarafından geliştirilmiş Stanford DAQ adlı yazılım vasıtasıyla işlenmektedir. Kayıt formatı, MATLAB veri dosyası olarak seçilmiştir. Veriler iki farklı boyutta ve detayda kaydedilmektedir. Bunlar Dar Bant (NarrowBand) ve Geniş Bant (BroadBand) olarak belirtilebilir. Şekil 2.(a)'da \*C.MAT dosyasında alınmış 30600000 boyutundaki data değişkeni ile çizilmiş olan bir örnek VLF işareti bulunmaktadır. Bu işaret üzerinde herhangi bir düzeltme veya örnekleme yapılmamıştır. Bu kayıt, Elazığ alıcı istasyonunda kaydedilmiş ICV VLF gece süresi işaretini ifade etmektedir. Bu veri üzerinden bilgi çıkarılmayacak kadar karmaşıktır. Şekil 2.(a) ve (b)'de çizdirilmiş olan Elazığ-ICV VLF işareti örnekleme frekansının dakikada 1 veriye dönüştürülmüş ve gürültüden arındırılmış hali çizdirilmiştir. Grafik incelendiğinde Şekil 2.(a)'da olduğu gibi karmaşık bir yapıdan uzak, karakteristiklerin rahatlıkla hazırlanacak algoritmalarla çıkarılabileceği bir formata olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Elazığ-ICV 12-13-09-2005 gece süresi VLF işareti (a) İşlenmemiş (b) İşlenmiş

#### 4.2. Genel Veri Karakteristikleri

Verici tarafında üretilen VLF işareti, İyonküreden yansıyarak alıcı tarafında kaydedilmesi sonucunda elde edilen verilere ait bazı genel karakteristikler bulunmaktadır. Şekil 3 incelendiği zaman görülecektir ki genlikler gece ve gündüz sürelerinde farklılık göstermektedir.



Şekil 3. VLF İşaret Karakteristikleri

Gece ve gündüz sürelerinde gerçekleşen iletim ile elde edilen işaret genlikleri Şekil 3'de 3 ve 4 okları ile gösterilmiştir. Gündüz genlik değeri 65-75 dB değerleri arasında değişirken gece bu değer 75-85 dB arasında değişkenlik göstermektedir. Karşılaşılan bu değişim İyonkürenin iletim davranışı ile açıklanabilir bir durumdur.

Gündüz güneş ışınlarının etkisi ile iyonize olan İyonküre, kayıpların daha fazla olduğu bir iletim ortamı davranışı sergilemektedir.

Şekil 3.'de gösterilmiş olan 1-2 okları VLF işaretinde bulunan önemli karakteristiklerden ikisidir. Şekilde görüldüğü üzere gece ve gündüz zamanlarının geçiş dönemlerinde, işaretler üzerinden ani genlik düşüşleri görülmektedir. Bu düşüşler, işaretin en dip oldukları iki zaman dilimi olarak karşımıza çıkmaktadır. Genliklerde yaşanan bu kayıplar güneş ve iyonküre arasındaki etkileşimden meydana gelmektedir. Gündüz güneş ışınlarının olduğu zaman dilimlerinde işaretler belirli bir genlik aralığı ile iletilirken, güneşin batışı ile İyonkürenin iyonizasyonunda yaşanan ani değişimler iletim ortamındaki kayıpların artmasına sebep olmaktadır. Bu ise yaşanan ani genlik düşüşünün kaynağını teşkil etmektedir. Aynı durum güneşin doğduğu zaman aralığı içinde geçerli olacaktır. 1 numaralı ok ile gösterilen ani düşüş gün batımını simgelerken 2 numaralı ok, güneşin doğuş zamanını işaretlemektedir. Güneşin doğuşu ve batışı bu noktaların tespiti ile gerçekleştirilebilmektedir. Gün doğumu ve gün batımını zaman aralığını tarif eden bu noktalar kesim zamanları olarak da ifade edilmektedir. Kesim zamanları VLF işaretlerinin önemli karakteristiklerindedir. Ancak kesim zamanlarını tam olarak güneş doğuşu ve batışını sergilemesi beklenmemelidir. İletilen işaretin alıcı ve verici arasındaki zaman farkı bu genliğin düşüşünün ortalama değerinde gerçekleşeceği tahmin edilebilir.

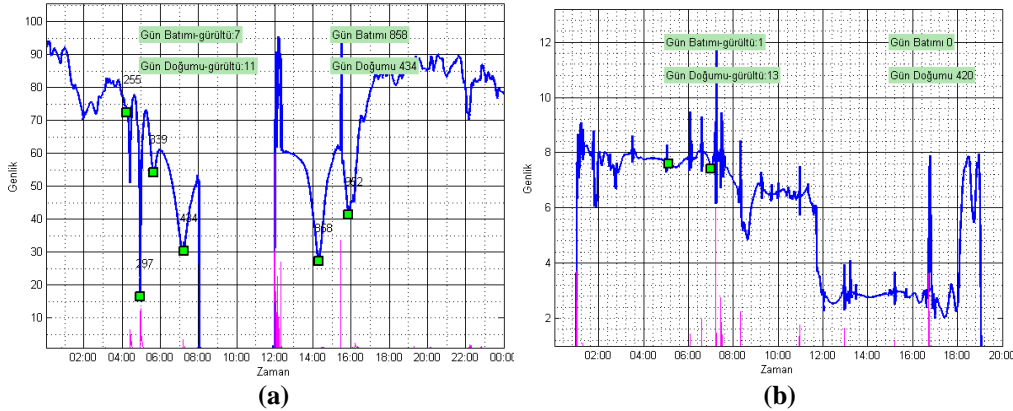
Yapılan araştırmalar ve yayınlarda görülmüştür ki, genlik üzerinde yapılacak bir çalışma yerine, kesim zamanları üzerinde yapılacak olan deprem öncü habercisi incelemeleri daha doğru ve anlamlı sonuçlar vermektedir [4].

## 5. Hatalı Veri Davranışları

Tahmin algoritmasının çalışması için eldeki verilerin hatasız olması gerekmektedir. Ancak alıcı ve verici arasında iletilen işaretlerin her zaman doğru olarak aktarılmadığı, bazı durumlarda alıcılardan veya vericilerden kaynaklanan hatalı veri kayıtlarının oldukları görülmektedir. Yaşanan bu hata durumları sadece alıcı ve vericide var olan sorunlardan kaynaklanmadığı bilinmektedir. Bu işaretler üzerinde bazı durumlarda çevresel etmenlerden kaynaklanan elektromanyetik şarjlardan dolayı, olmaması gereken hata bilgileri veya bozulmaların var olabileceği düşünülmelidir.

### 5.1. Hiç Veri Kaydı Yapılmamış Olması

Alıcı ve vericilerin herhangi birinin susması veya durdurulması gün verisinin elde edilememesi sonucunu doğurmaktadır. Canlı bir sistemin 7/24 ayakta kalmasını sağlamak bazen sorun olabilmektedir. Bu çalışma kapsamında temin edilmek istenen veriler için karşılaşılan en önemli problem veriye sahip olunmadığı günlerdir. Algoritmanın bu sorunlu verileri otonom şekilde ayıklayabilmesi gerekir.



Şekil 4. (a) Aşırı Gürültülü bir Veri örneği (b) Susmuş vericiden kaydedilen VLF işareti

### 5.2. Aşırı Gürültü

İşaretlerin kullanılabilir olması için algoritmayı yanıltacak olası gürültülerin fazla olmasıdır. Özellikle kesim zamanları bölgelerinin etkilenmesi muhtemel hatalar hatalı tahmin yapılması sonucunu ortaya koyacaktır. Bu olmaması gereken noktalarda gerçekleşen ani değişimler, değişim tiplerine bağlı olarak arıza durumları tarif

edebilmektedirler. Şekil 4.(a)'da aşırı gürültü ve algoritmaya hatalı karar verdirecek bir hatalı veri kümesi bulunmaktadır.

### 5.3. Alıcı veya Vericinin Susması

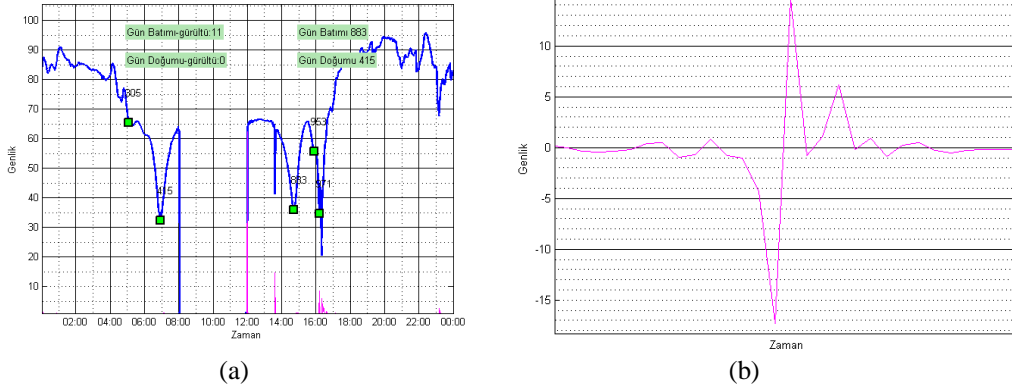
VLF alıcı ve verici sistemlerinde bazı durumlarda kayıt alınmadığı olabilmektedir. Alıcı üzerinde yaşanan sıkıntılar veya vericiden gelen işaretin kesilmesi gibi durumlarda işaret verisi aniden durmuş olur. Bu gibi durumlarda ya sistem tamamen 0 genlik değerine düşmektedir, ya da anlamsız gürültü verisi kaydetmektedir. Şekil 4.(b)'de susmuş bir vericinin alıcı üzerindeki yayını görülmektedir.

## 6. Otonom Düzeltme Algoritmalarının VLF Verilerine Uyarlanması

Tahmin yöntemlerinin düzgün çalışabilmesi için hatalı gün verilerini işaretlenmesi ve algoritmaların işlem aralıklarından çıkarılması gerekmektedir. Ancak böylece algoritmanın yanıltıcı verilerden kurtarılıp doğru tahminler yapması sağlanabilmektedir.

### 6.1. Türeve Bağlı Ani Değişim Tespiti ve Düzeltmesi

VLF işaretlerinin üzerinden sonuçları değiştirecek ani değer değişimleri tespiti önemlidir. Gün dönümleri, ilgili oldukları bölgedeki genliğin en düşük seviye ye indiği zamanı tarif etmektedir. Eğer bu ani değişimler ortadan kaldırmaz ise en düşük değerlerin bu değişimler bölgesinde çıkması muhtemel bir hatadır. Şekil 7.(a)(b)'de bu hatalı durum ile ilgili resim gösterilmektedir. Burada ani değişim, tespit ve düzeltme algoritması ile VLF işaretlerinde olan gün batımı kesim zamanı değerine etki etmemektedir. Dikkat edilirse 883. dakikadan önce (12:00) işaret bir düşüş yaşamışsa da algoritma bunun bir karakteristik düşüş olamadığı bulmuş ve kesim zamanı olarak işaretlenmemiştir. VLF işaretinin üzerindeki önemli bilgi kesim zamanları içerisindedir. Bu kısımda yaşanacak bir arıza giderimi önemlidir. İşaretin kalan kısmı tahmin sonuçlarını değiştirmez.

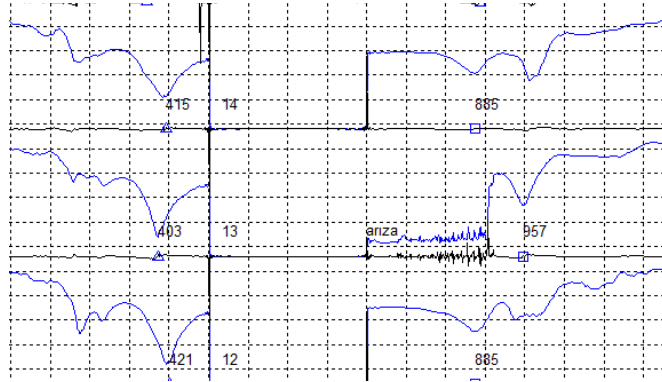


Şekil 5. (a) Hatalı veri örneği (b) Hatalı işaret diferansiyeli

Ani değişim, işaretin türevi üzerinde düzenli ve hızlı bir yükseliş ve düşüş sonucunu doğurmaktadır. Algoritma, ani yükseliş ve düşüşler için, işaret türevi üzerinde kısa zamanda gerçekleşen çok yüksek değerleri takip etmektedir. Şekil 5.(b)'de görüldüğü gibi bir değer kümesi ile karşılaşıldığında algoritma bu noktaları hata verisi olarak tanımlamakta ve kesim zamanı olarak işaretlenmemektedir.

### 6.2. Aritmetik Ortalamaya Bağlı Hata Tespiti

Bir VLF işareti üzerinde hatalı genliklerin tespiti için kullanılan bir algoritmik yöntemdir. Algoritma beklenmedik, anormal değişimlerin tespitini sağlamaya yönelik geliştirilmiştir. Aynı zamanda vericinin susması durumunu da tespit edebilmektedir. Şekil 6.'de gün batımı kesim zamanında susmuş vericiden alınan hatalı VLF işaretinin algoritma tarafında arıza olarak tespit edildiği görülmektedir. Tespit edilen VLF işareti tahmin algoritmalarında kullanılmayacaktır.



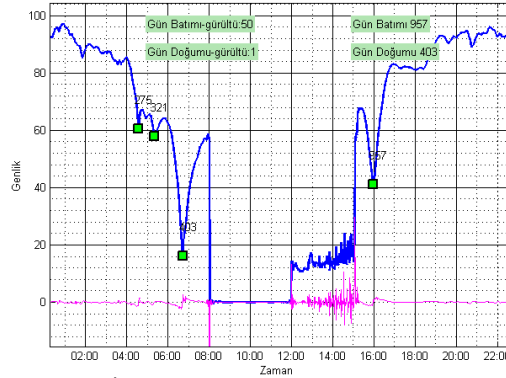
Şekil 6. Arızalı VLF işareti tespit eden algoritma sonucu

Tespit için aşağıdaki algoritma çalışmaktadır.

- Tüm İşaretlerin Aritmetik Ortalamasını Hesapla: Mevcut olan aya ait tüm işaretlerin bölgesel olarak aritmetik ortalamaları alınmaktadır. Gün batımı ve doğumu kesim zamanları değerleri için, mevsime bağlı olarak belirlenen bir saat aralığında ayrı ayrı ortalama alınmaktadır.
- İşaret Ortalaması: İncelenen işaretin gün doğumu ve batımı zaman dilimi ortalaması ayrı ayrı bölgesel olarak alınmaktadır.
- Doğruluk Hesabı: Alınan genel ortalamanın her bölge için ayrı ayrı 2/3'den düşük olup olmaması durumu takip edilmektedir.

### 6.3. Türev Tabanlı Hata Tespit Algoritması

VLF işaretlerinin doğruluğu için önerilen başka bir yöntem ise, işaretlerin hata tolerans katsayılarının üzerinde olup olmadığı kontrolüdür. Bir işaret aşırı derecede gürültülü veya arızalı bilgi taşıyorsa, bu işaretin mutlaka türevinin çok değişken olması gerekmektedir. Bu değişken türev değeri tespit edilmesi halinde işaretin hatalı olup olmadığı karar verilebilmektedir. Dolayısıyla herhangi bir işarete doğruluk kontrolü için yüksek türev değerlerinin adetleri önemli bir bilgi verecektir. Şekil 6 incelendiğinde arızalı olan işaretin ani değişimler gösterdiği ve bu değişimlerin işaret türevinde takip edilebilir değişikliklere sebep olduğu görülmektedir. Şekil 7'de görüldüğü gibi gün batımı kesim zamanı kapsamındaki zaman diliminde işaret türevi aşırı değişimler göstermektedir.

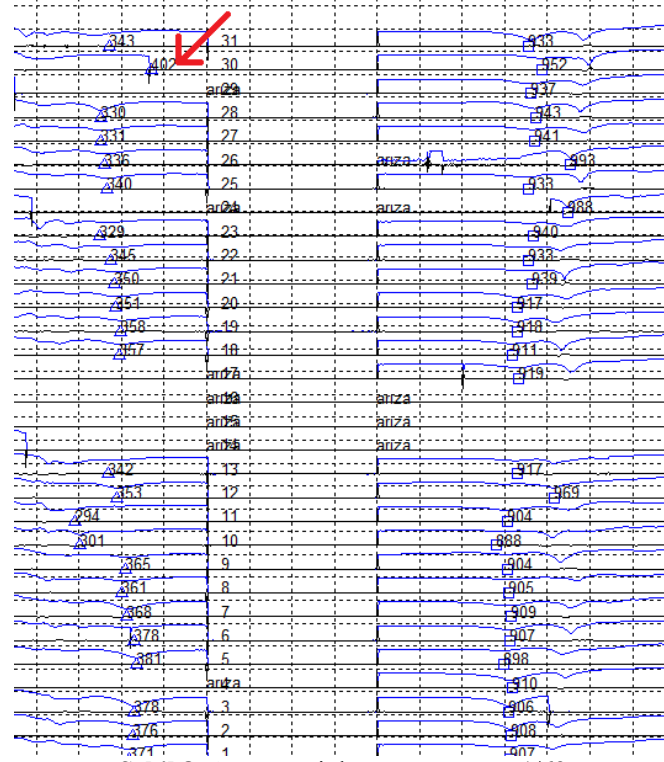


Şekil 7. İşaret türevi tabanlı hata tespit sistemi

Seçilen limit değerlerinin aşımı + ve - olarak takip edilmektedir. Yapılan işaret incelemelerinde görülmüştür ki işaret türevinin genliği ile yapılan tespit yerine, limit değerlerinin aşımına dayalı yapılacak olan bir tespit her zaman için daha doğru sonuçlar üretmektedir. Burada işaretlerin türevlerinin toplamları yerine işaretlerin limit sınırlarının aşanların sayısı parametrik olarak tespit edilmeye çalışılmıştır. İşaretlerin herhangi bir noktasındaki çok yüksek bir değeri yerine belirtilen zaman aralıkları içerisindeki limit değerlerini aşan zaman adetleri işaretin doğruluğu hakkında daha güvenilir bilgi vermektedir. Şekil 7'de gösterilmiş olan grafikte de görüleceği gibi Gün Batımı Gürültü değeri tanımlanmış olan limit değerlerini 50 defa aşmış durumdadır. Diğer tüm algoritmalarda olduğu gibi bu kontrolde sadece kesim zamanı bölgelerinde yapılmaktadır.

#### 6.4. Hata Tespit Algoritması Başarım Oranı

Anlatılan bu arıza tespit yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş olan analiz sonucunda Şekil 8’de görüldüğü gibi 62 nokta içerisinde sadece bir arızalı durum yakalanamamıştır. Bu doktora çalışmasında geliştirilen Hata Tespit algoritması yüksek başarıma sahiptir. Otonom algoritma ile 1/62 oranında doğrulukla arızalı veri işaretlemesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. Arıza tespit hata sonuç oranı 1/62

#### 7. Sonuç

İnsanlığın gerçeği olan deprem, önceden tahmin edilmesi konusunda bolca çalışma yapıldığı bir olgudur. Tahmin için geliştirilen yöntemler ise birden fazladır. Birçok araştırmacı depremlerin oluşumundan en azından insanların güvenli bir bölgeye geçebileceği süre kadar önce tahmin edilmesini amaçlayan çalışmalar yapmaktadır. Bu alanda VLF sinyallerin kullanılması ile depremlerin tahmin edilmesi araştırmacılar tarafından incelenen yöntemlerden bir tanesidir. Bu çalışmada ortaya koyulan sorun VLF sinyallerinin tahmin algoritmalarına verilmeden önce otonom bir şekilde ön işlemeden geçirilmesini sağlamaktır. Bu çalışma veri madenciliğinin en önemli adımlarından veriyi temizleme ve ön işlemeden geçirme adımlarını otonom hale getirmektedir. Burada sıkça karşılaşılan veri hatalarını tespit eden algoritmalar ortaya koymakta ve bu algoritmaların VLF sinyalleri üzerinden denenmesini sağlamaktadır. Gerçekleştirilen çalışmanın ortaya koyduğu Türeve Bağlı Ani Değişim Tespiti ve Düzeltmesi, Aritmetik Ortalamaya Bağlı Hata Tespiti ve Türev Tabanlı Hata Tespit Algoritması ile VLF verilerin ön işlemeden geçirilmiş ve tahmin algoritmalarına uyumlu hale getirilmiş olması sağlanmıştır. Geliştirilen algoritmalar ile 31 gün 62 gün doğumu ve batımı zamanın tespit edilmesi için çalıştırılmış, (1/62) %98,38 doğruluk oranı ile kural tabanlı bir sınıflandırma gerçekleştirilmiştir.

### Kaynaklar

- [1]. Ulas, M., VLF sinyalleri kullanılarak depremlerin önceden tahmin edilmesine yönelik algoritma geliştirilmesi, Doktora, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011
- [2]. Hayakawa M., Atmospheric and Ionospheric Electromagnetic Phenomena Associated with Earthquakes, Terra Scientific Publishing Company, 62, 225-227, 2000
- [3]. Ulas, M., Ata, F., Balık, H.H., Precursors of Earthquakes: VLF Signals-Ionosphere Relation, International Journal Of Electronics; Mechanical And Mechatronics Engineering, IJEMME, 2012, Cilt:2, No:3, pp. 240-251.
- [4]. Molchanov, O.A, Hayakawa, M., Oudoh, T., Kawai, E., Precursory effects in the subionospheric VLF signals for the Kobe earthquake, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1998, Vol:105, Issue:3-4, pp. 239-248.
- [5]. Hayakawa, M., Horie, T., Muto, F., Kasahara, Y., Ohta, K., Liu, L-Y., Hobara, Y., Subionospheric VLF/LF Probing of Ionospheric Perturbations Associated with Earthquakes: A Possibility of Earthquake Prediction, 2010, Vol. 3, No. 1, pp. 010-014.
- [6]. Saç, M.M. Camgöz, B., İzmir'de Sismik Aktiviteler İle Radon Konsantrasyonları Arasındaki Korelasyonun İncelenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, pp. 47-54, 2005.
- [7]. Üstündağ, B; Kalenderli, Ö; Eyidoğan, H. Multilayer Capacitor Model of the Earth's Upper Crust. Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences, 2005, V.13.N.1: 163-174.
- [8]. Karatay, S., Deprem İle İyonküredeki Toplam Elektron İçeriği Arasındaki İlişkinin Araştırılması, Doktora, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [9]. Hayakawa, M., Earthquake prediction with radio techniques. John Wiley & Sons, 2015.
- [10]. Hayakawa, M.; Molchanov, O. A. Effect of earthquakes on lower ionosphere as found by subionospheric VLF propagation. Advances in Space Research, 2000, 26.8: 1273-1276.
- [11]. Hayakawa, M., vd., Electromagnetic precursors to the 2004 Mid Niigata Prefecture earthquake. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2006, 31.4-9: 356-364.
- [12]. Molchanov, O. A., vd., VLF/LF sounding of the lower ionosphere to study the role of atmospheric oscillations in the lithosphere-ionosphere coupling. 2001.
- [13]. Politis, D.; Potirakis, S. M.; Hayakawa, M. Criticality analysis of 3-year-long VLF subionospheric propagation data possibly related to significant earthquake events in Japan. Natural Hazards, 2020, 102.1: 47-66.
- [14]. MAHMOUDIAN, Alireza; KALAEI, Mohammad Javad. Study of ULF-VLF wave propagation in the near-Earth environment for earthquake prediction. Advances in Space Research, 2019, 63.12: 4015-4024.
- [15]. Němec, F.; Liška, M.; Parrot, M. Seismic influence on the VLF transmitter signal intensity measured by the low-altitude satellite DEMETER. The European Physical Journal Special Topics, 2021, 230.1: 227-245.
- [16]. URL-1, Kayaç Gerginliği Yöntemi İle Deprem Tahmin Projesi, 01.02.2021. [Çevrimiçi]. <http://deprem.itu.edu.tr>.
- [17]. Zmazek, B., et al. Soil radon monitoring in the Krško Basin, Slovenia. Applied Radiation and Isotopes, 2002, 56.4: 649-657.
- [18]. LIU, Jann Yen, vd., Pre-earthquake ionospheric anomalies registered by continuous GPS TEC measurements. In: *Annales Geophysicae*. Copernicus GmbH, 2004, 22, pp. 1585-1593.
- [19]. Yamauchi, Takeshi, et al. Subionospheric VLF/LF monitoring of ionospheric perturbations for the 2004 Mid-Niigata earthquake and their structure and dynamics. Journal of atmospheric and solar-terrestrial physics, 2007, 69.7: 793-802.
- [20]. Sato, Tokiyasu, vd. Detection and radiation area estimation of anomalous environmental electromagnetic wave related to earthquake precursor. In: 2009 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium. IEEE, 2009. p. IV-518-IV-521.
- [21]. Muto, F., vd. Ionospheric perturbations related to the Miyagi-oki earthquake on 16 August 2005, as seen from Japanese VLF/LF subionospheric propagation network. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2009, 34.6-7: 449-455.
- [22]. Horie, T., Maekawa, S., Yamauchi, T., Hayakawa, M., A possible effect of ionospheric perturbations associated with the Sumatra earthquake, as revealed from subionospheric very-low-frequency (VLF) propagation (NWC-Japan), International Journal of Remote Sensing, 2007, Vol. 28, Nos. 13-14, pp. 3133-3139.
- [23]. Davis, B.. Data Mining Transformed. InformationWeek, 1999, 751: 86-87.
- [24]. URL-2, Stanford VLF Group, 01.02.2021. [Çevrimiçi]. <http://vlf.stanford.edu/>.

## Fırat- Dicle Havzası Nehir Kollarında Su Kalitesi Karakterizasyonu için Antibiyotik Grubu Tetrasiklin ve Bazı Minerallerin Takibi ve Değerlendirilmesi

Aytekin ÇELİK<sup>1\*</sup>, Ekrem AYDIN<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

\*<sup>1</sup> aytekincelik@firat.edu.tr, <sup>2</sup>ekremaydin2323@gmail.com

(Geliş/Received: 21/12/2020;

Kabul/Accepted: 23/01/2021)

**Öz:** Bu çalışma da yaklaşık olarak 18 335 400 hektar alana sahip olan Fırat- Dicle havzası nehir kolları, Tetrasiklin (TC), Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve bulanıklık açısından incelenmiştir. Bu amaçla havza kapsamında takibi yapılan Fırat nehri için maksimum TC, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve bulanıklık sırasıyla 0.5, 17.7, 93.6, 65.6, 15.2 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, Fırat nehri için maksimum bulanıklık ise 77.2 NTU olarak belirlenmiştir. Benzer işlemler Dicle nehri için de yapılmış ve bu nehirde de maksimum TC, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve bulanıklık sırasıyla 0.05, 13.4, 69.2, 19.8 ve 8.7 mg/L olarak belirlenmiştir. Dicle havzasında maksimum bulanıklık ise 1035 NTU olarak ölçülmüştür. Fırat nehrinde Tetrasiklin (TC), Mg<sup>+2</sup> ve Ca<sup>+2</sup> yoğun olarak gözlenmiş iken Dicle nehrinde ise Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve bulanıklık açısından yoğunluk olduğu çalışma sonunda tespit edilmiştir

**Anahtar kelimeler:** Havza, Fırat, Dicle, Tetrasiklin

### Monitoring and Evaluation of Antibiotic Group Tetracycline and Some Minerals for Water Quality Characterization in River Branches of the Euphrates-Tigris Basin

**Abstract:** In this study, the Euphrates-Tigris basin river tributaries, which have an area of approximately 18335 400 hectares, were examined in terms of Tetracycline (TC), Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and turbidity. For this purpose, the maximum TC, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and turbidity were determined as 0.5, 17.7, 93.6, 65.6, 15.2 mg/L for the Fırat river monitored within the basin. In addition, the maximum turbidity for the Fırat river was determined as 77.2 NTU. Similar procedures were also carried out for the Tigris river, and the maximum TC, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and turbidity in this river were determined as 0.05, 13.4, 69.2, 19.8 and 8.7 mg/L, respectively. The maximum turbidity in the Tigris basin was measured as 1035 NTU. While Tetracycline (TC), Mg<sup>+2</sup> and Ca<sup>+2</sup> were intensely observed in the Euphrates River, it was determined at the end of the study that there was a density of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and turbidity in the Tigris river.

**Key words:** Basin, Fırat, Dicle, Tetracycline

#### 1. Giriş

Fırat ve Dicle nehirleri Türkiye’de doğan, Basra’nın kuzeyinde birleşerek Şatt-ül Arap adı ile körfeze dökülen, tek bir büyük akarsu sisteminin iki önemli koludur. Türkiye’nin Güneydoğu Anadolu Projesini (GAP) gerçekleştirmeye başlamasıyla, gerek sulama amaçlı kullanılan sular sebebiyle debinin azalması, gerekse de mansap ülkelere akacak suyun kalitesi açısından kıyıdaş ülke olarak Suriye ve Irak doğrudan etkilenmektedir [1]. Fırat ve Dicle Havzası büyük oranda, kuzey ve doğu Türkiye ile İran ve Irak’ın dağlık kesimlerine yağın karlardan beslenmektedir. Havza kapsamında olan Fırat nehri, Batı Asya’nın ve Türkiye’nin en geniş drenaj sahasına sahip ve Batı Asya’da bulunan nehirlerin en uzun olanıdır. Bu nehir, Doğu Anadolu’da Ağrı ve Erzurum yörelerindeki dağlardan kaynaklanan iki ana kol (Murat-Karasu) ve onlarca yan koldan beslenir [2].

Ortadoğu’nun siyasetine yön veren ve yaşamını şekillendiren Türkiye’nin en verimli su potansiyeline olan Fırat nehri, Murat ve Karasu ırmaklarının Elazığ da birleşmesiyle oluşan Erzincan, Tunceli, Elazığ, Malatya, Diyarbakır, Adıyaman ve Gaziantep il sınırını belirledikten sonra önce Suriye daha sonra Irak topraklarına giren ve Nil’den sonra en önemli akarsulardandır ve 2780 km uzunluğundadır. Havza ülkeleri Türkiye, Suriye, Ürdün, Suudi Arabistan, Kuveyt ve Irak’tır. Suriye sınırına kadar 1700 km’yi bulan Fırat nehri, Türkiye içindeki havzası 1 207 304 kilometrekaredir. Doğu Anadolu Bölgesi’nde eriyen kar suları ve kış yağmurları ile beslenen akarsu nisan ayına kadar sürekli yükselmekte ve yaz mevsimi başlamasıyla Ekim ayına kadar alçalmaktadır.

Fırat-Dicle nehirler sisteminin başlıca kıyıdaşları Türkiye, Suriye ve Irak’tır. Aralarındaki su meselesi her birinin 1960’lı yıllarla beraber büyük çaplı su geliştirme projelerine başlamalarıyla ortaya çıkmıştır. Bu projelerin

\* Sorumlu yazar: aytekincelik@firat.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0003-4234-1797, <sup>2</sup> 0000-0003-1985-7701

öncelikli hedefleri seller ve kuraklıklarla mücadele için nehirlerin akışlarını düzenlemek olmuştur. Takip eden dönemlerde kıyıdaş ülkelerin hedefleri giderek büyümüş bunlar arasına hidroelektrik enerji üretimi, içme suyu sağlama ve sulama için inşa edilen büyük baraj ve geniş sulama sistemlerinin inşası eklenerek su kullanımlarının ve taleplerin hızla arttığı gözlemlenmiştir [3]. Nehir üzerinde Keban Barajı (Elazığ), Karakaya Barajı (Malatya-Elazığ), Atatürk Barajı (Adıyaman-Şanlıurfa), Birecik Barajı (Birecik) ve Karkamış Barajı (Kargamış) tamamlanmıştır. Asurluların 'Purati', Sümerlilerin 'Buranunu', Arapların 'Al Furat' dediği Fırat nehri İngilizcede, 'Euphrates' olarak adlandırılmıştır. Nehir yıllık su kapasitesinin %90'nı Türkiye'den, %10'nu ise Suriye topraklarından alır [4]. Fırat'a Irak'ın, Dicle'ye ise Suriye'nin hiçbir katkısı yoktur [5]. Oldukça yüksek su potansiyeline sahip olan Fırat nehri, hidroelektrik imkânlarının çok ancak ulaşımına elverişli bir nehir olmadığı bilinmektedir. Suriye'de bu nehirden yeterince faydalanmaktadır. Bu bağlamda, Fırat nehri üzerinde başlıca Saab, Sohuei ve Taaf adında barajlar inşa etmiştir. Benzer şekilde, Irak iktisadi kaynaklarının tamamını iki nehirden karşılarken, Suriye yenilenebilir su kaynaklarının neredeyse %85'ini Fırat'tan sağlamaktadır [6]. Fırat nehri, Irak'ta Dicle nehri ile birleşerek Şatt-ül- Arap adını alır ve Basra Körfezi'ne dökülürler.

Dicle Nehri Elazığ'ın güneyindeki Güneydoğu Toroslardan kaynağını alır. Daha sonra nehir, Batman, Ilısu, Botan ve Garzan çaylarının da katılmasıyla büyük bir akarsu haline gelir. Dicle Nehri, Cizre güneyinde 30km. kadar Türkiye-Suriye sınırını oluşturduktan sonra Irak topraklarına girer. Burada Türkiye'den kaynaklarını alan Habur ve Büyük Zap Suyu Dicle'ye katılır. Daha güneyde ise Küçük Zap Suyu ve Zagros Dağları'ndan kaynağını alan Diyale Dicle Nehri'ne katılır. Dicle'nin su toplama havzası 387 600 km<sup>2</sup> dir. Su toplama havzasının %15'i (57 614 km<sup>2</sup>) Türkiye, %75.2'si Irak, %9.5'i İran ve %0.3'ü Suriye topraklarında bulunmaktadır. Dicle Nehri'nin taşıdığı su miktarı ise yıllık 50 milyar m<sup>3</sup> civarındadır. Nehir taşımış olduğu suyun %42.6'sını Türkiye'den (21.33 milyar m<sup>3</sup>), %57.4'ü Irak' dan (28.67 milyar m<sup>3</sup> ) karşılar [7]. Fırat'a göre daha kısa olan Dicle nehrinin rejimi düzensiz olup, yaz aylarında su seviyesi oldukça düşmekte olduğu rapor edilmiştir (Kodaman, 2003). Sularının mevsimsel değişimi bakımından dünyanın önde gelen akarsularından olan Dicle nehri, düzensiz akış rejiminden dolayı beraberinde getirdiği sorunları çözmek için Irak ile 1946 yılında anlaşma yapılmıştır. Türkiye havzanın %12'sini oluşturmaktadır ve bu alan nehrin Basra körfezine döküldüğü noktaya kadardır. Havza'nın geri kalan kısmı ise, %54'ü Irak'tan, %34'ü İran'dan ve % 0.2'si Suriye'den kaynaklanır [6].

Fırat-Dicle Havzası'nda genel olarak buğday, pamuk, mısır, sebze, meyve alanlarında sulama yapılmaktadır. Sulama ile birlikte sulama alanlarında toprak erozyonu oluşmakta ve toprak, pestisitler, herbisitler, kimyevi gübreler nehirlere taşınmakta zaman zaman nehir suları çamur görünümünü andırmaktadır. Yapılan bu bilinçsiz sulama ile birlikte aynı zamanda her yıl binlerce ton toprak nehirlere akmakta ve bu barajların ekonomik ömrünü azaltmaktadır [8].

Dicle nehrinin Fırat nehri ile birleşmeden önceki su potansiyeli 52.7 milyar metreküptür. Fırat suyunun aksine Dicle akarsuyunun Suriye'ye etkisi daha azdır. Bunun aksine Irak'ın katkısı fazladır. Irak, Fırat ile Dicle'nin birbirine yaklaştığı ve Bağdat'ın doğusunda yer alan Al - Thartar Kanalı ile bu iki nehri birleştirmiştir. Buna rağmen Suriye'nin Dicle üzerinde hak iddia etmesi ve bu yönde izlenmiş olduğu politikalar su sorununu derin bir politik konu haline getirmiştir. Dicle Havzası'nın Fırat Havzasına benzer şekilde, yüksek bir topoğrafya ve çok engebeli bir araziye sahip olması nedeniyle Suriye'ye nazaran yeraltı ve yerüstü suları Suriye sınırından Irak'a akmakta olduğu bildirilmiştir [8].

Havzada yer alan orman varlığının tür kompozisyonu ağırlıklı olarak yapraklı ağaç türleri oluşturmaktadır. Havzanın Dicle kısmının %27.5'ini ve Fırat kısmının da %19.1'ini ormanlık (verimsiz ve bozuk ormanlar dâhil) alanlar teşkil etmektedir. Havzanın erozyona açık yüzey alanlarından her yıl 50 milyon tonun üzerinde sediment havzada tesis edilen barajlara taşınmaktadır [9].

Bu çalışmada, yukarıda bahsi geçen Fırat-Dicle havzası için Tetrasiklin (TC), Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ve bulanıklık parametreleri takibi ve tespiti yapılmıştır. Ayrıca, takibi yapılan parametrelerin kaynağı, etkisi ve havzaya baskı durumları değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Çalışma alanı ve örnekleme istasyonları

Çalışma, Fırat-Dicle havzası içerisinde yer alan barajlar ve bu barajlara ulaşan Fırat ve Dicle akarsularının ana kol ve bağlantı kollarını temsil edebilecek 28 adet numune alma istasyonu ile başlamış ve devam ettirilmiştir. Bu istasyonların seçiminde, özellikle geçiş güzergahların da bulunan illerin giriş çıkışları ve nüfus hareketliliğinin ve tarımsal faaliyetlerin yoğunlaştığı alanların seçilmesine dikkat edilmiştir. Bu noktalardan alınan numunelerde su kalitesinde önem arz eden bazı minerallerin, tarımsal ve veterinerlik amaçlı yaygın kullanılan tetrasiklinin ve akarsu bulanıklık değerlerinin takibi yapılmıştır. Numune alınan nehir kolları Şekil 1' de verilmiştir.



## 2.2 Analitik metot

Fiziksel parametrelerin (pH-iletkenlik-ÇO) ölçümleri kaynak başında YSI marka PRO 20 ve 1030 ölçüm cihazları ile yapılmış, diğer parametre analizleri için de numuneler uygun koşullarda, araç tipi buzdolaplarında laboratuvar ortamına getirilmiştir. Herhangi bir çökmeye ortam vermemek için gerekli numune saklama koşulları azami sağlanmıştır. Numune alma işlemi, 28 istasyonda 3 günde tamamlanmıştır. Bu amaçla, tetrasiklin takibi Shimadzu marka yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı ile takip edilmiş olup,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^{+}$  ve  $K^{+}$  iyonlarının tespiti de Shimadzu marka iyon kromatografisi (IC) ile tayin edilmiştir. Bu analizlerin yanı sıra akarsu bulanıklık değerleri de belirlenmiş ve Hach marka TL2300 model türbidimetre ile ölçümleri yapılmıştır.

## 3. Bulgular

### 3.1. $Ca^{+2}$ ve $Mg^{+2}$ varlığı yönünden değerlendirme

Fırat-Dicle havzası Fırat akarsuyu üzerinde toplam 16 adet numune alma istasyonu belirlenmiştir. Numune alınan kollar Şekil 2'de verilmiştir. Alınan numunelerde  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  takibi yapılmış ve ana kol boyunca değişimleri incelenmiştir. F1, F2 ve F3 istasyonlarında  $Mg^{+2}$  –  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla 12.6, 73.4, 14.3, 65.2 ve 9.7, 93.6 mg/L olarak tespit edilmiştir.  $Mg^{+2}$  konsantrasyonunun bu ilk 3 noktada önce arttığı daha sonra azaldığı gözlenmiştir.  $Mg^{+2}$  konsantrasyonunun artmasına, numune alma istasyonları arasında ki mesafe veya akarsu kollarının geçtiği alanda ki tarım arazilerinden  $Mg^{+2}$  nin çözünerek suya karışma durumunun neden olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra konsantrasyon azalışına ise  $Mg^{+2}$  nin suda oksitlenmesi gibi farklı formlara dönüşme durumlarının söz konusu olabileceği tahmin edilmektedir. Benzer şekilde, bu 3 noktada  $Ca^{+2}$  nin konsantrasyonunun da değişimler gözlenmiş ve artış ve azalışlar tespit edilmiştir.  $Mg^{+2}$  iyonunda düşünülen konsantrasyon değişim nedenleri  $Ca^{+2}$  iyonu için de geçerli olabileceği söylenebilir. Çünkü, F1, F2 ve F3 numune alma noktaları sırası ile birbirini takip eden istasyonlardır.

F4, F5 ve F6 numune alma noktalarında da benzer şekilde  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  mineralleri takibi yapılmıştır. Bu istasyonlardan alınan numunelerde,  $Mg^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla 14.6, 17.7 ve 12.1 mg/L,  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları ise bu noktalar için sırasıyla 44, 50.5 ve 36.4 mg/L olarak belirlenmiştir. Burada F4 ve F5 yan kollar üzerindeyken F6 bu iki noktadan hemen sonraki ana kol üzerinde bulunmaktadır. Bu istasyonlar  $Mg^{+2}$  açısından değerlendirilirse; F3 den gelen F4, F5 ve yan kollarla birleşip F6 noktasına dahil olduğundan bu noktada alınan numunede  $Mg^{+2}$  konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu duruma ana kol debisinin yüksek olması sebebiyle yan kollardeki yüksek  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  konsantrasyonunun seyrelmiş olabileceği neden olarak söylenebilir. F7 noktasından alınan numunede  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  konsantrasyonu sırasıyla 12.6 ve 38.5 mg/L olmuştur. F7 yan koldan alınan noktadır. Bu nedenle,  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  minerallerine bölgede yaygın olan tarım arazileri kaynak olarak gösterilebilir.

Fırat nehri ana kol üzerinde bulunan F8, F9, F10, F11, F12 ve F13 noktalarından alınan numunelerde,  $Mg^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla 13.2, 9.7, 10.1, 14.6, 9.8 ve 11.02 mg/L olarak gözlenirken, aynı noktalarda  $Ca^{+2}$  konsantrasyonu ise sırasıyla 45.3, 32.6, 28.9, 44, 82 ve 40.3 mg/L şeklinde tespit edilmiştir. Ana kol üzerindeki bu noktalar  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  açısından farklılık göstermesi numune alınan noktalar arası mesafeye ilişkili olduğu varsayılmıştır.  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  konsantrasyonunda ki azalma her iki mineralin de ortamda reaksiyon vermesi ile sudan ayrılması, konsantrasyon artışının ise diğer noktalara benzer şekilde tarım arazileri ve yüzey suları vasıtasıyla  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  nin çözünerek suya karıştığı ile ilişkilendirilmiştir. F14 ve F15 in  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla 10, 12 mg/L ve 40.3, 89.3 mg/L olarak belirlenmiştir. F16'nın  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla 16.8, 64.6 mg/L olmuştur. F14 ve F15 numune alınan istasyonlar yan kollar olup, F16 istasyonu ana kol üzerindedir.

Fırat Dicle Havzası kapsamında olan Dicle nehri için ise toplam 12 numune alma istasyonu belirlenmiştir. Şekil 3, bu nehir için  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  konsantrasyonlarını göstermektedir. Burada D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 noktaları art arda gelen ana kol, kalan diğer istasyonlar ise ana ve yan kollar olarak seçilmiştir. Ana kol üzerinde bulunan istasyonlarda  $Mg^{+2}$  konsantrasyonu sırasıyla 8.2, 8, 9.4, 6.9, 5.7 ve 7.2 mg/L olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde bu istasyonlarda,  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları ise sırasıyla 45.6, 69.2, 45.8, 10.7, 6.8 ve 39 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu istasyonlar da  $Mg^{+2}$  konsantrasyonu açısından artış ve azalışlar gözlenmiştir. Bu değişimlere numune alınan noktalar arası mesafe, bulunduğu bölgede ki tarımsal faaliyetler ve nehir ortamında oksitlenme benzeri durumların söz konusu olabileceği değerlendirilmektedir. Benzer şekilde ana kol üzerinde bulunan bu 6 istasyonda  $Ca^{+2}$  konsantrasyonlarında da  $Mg^{+2}$  gibi değişimler söz konusu olmuştur. Bu değişimlere  $Mg^{+2}$  etkenlerinin  $Ca^{+2}$  için de etkili olabileceği söylenebilir. Devamında, D7 ve D8 noktalarında  $Mg^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla 8.7 ve

7.6 mg/L,  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları ise bu noktalar için sırasıyla 44.6 ve 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca D7 yan kol, D8 ise bu noktadan hemen sonra ana kol üzerinde bulunan numune alma istasyonudur. Burada, D6 da mevcut  $Mg^{+2}$  yükü, D7 yanı sıra yan kollarında birleşmesi ile D8 noktasına bağlanmaktadır. Bu yüzden D8 noktası ana kol olması münasebetiyle yüksek akış hızının da etken olması  $Mg^{+2}$  konsantrasyonunun seyrelmesi özelinde düşmesine neden olduğu savunulmuştur. Bu iki noktanın  $Ca^{+2}$  varlığı açısından durumu  $Mg^{+2}$  ye göre tam tersi olmuştur. Bu duruma sebep olarak D8 de çözünen  $Ca^{+2}$  nin yüksek olması söylenebilir. D9 ve D10 yan kollar üzerinde bulunmaktadır. Bu kolların  $Mg^{+2}$  konsantrasyonu sırasıyla 13.4 ve 10.7 mg/L iken  $Ca^{+2}$  konsantrasyonları sırasıyla 53.9 ve 51 mg/L olarak ölçülmüştür. D11 ve D12 ise ana kol üzerinde art arda gelen istasyonlardır. Bu iki noktanın  $Mg^{+2}$  konsantrasyonu 5.5 ve 9.3 mg/L iken,  $Ca^{+2}$  konsantrasyonu 56.7 ve 53.4 mg/L olmuştur. Yan kollarında  $Mg^{+2}$  konsantrasyonu yüksek iken ana kol üzerinde  $Mg^{+2}$  konsantrasyonunun düşmesi önceki numune alma istasyonlarında da benzer durum gözleendiğinden, ana kolda seyreltiği görüşünü destekler nitelikte olmuştur.

### 3.2 $Na^+$ ve $K^+$ varlığı yönünden değerlendirme

Fırat-Dicle Havzası kapsamında Fırat kolunda belirlenen 16 istasyonda  $Na^+$  ve  $K^+$  takibi ve değerlendirilmesi de yapılmıştır. Takibi yapılan minerallerin ortalama değerleri Şekil 4’de gösterilmiştir. F1, F2 ve F3 numune alma istasyonlarında  $Na^+$  konsantrasyonu sırasıyla 23,5, 26,3 ve 27,5mg/L, benzer şekilde F1, F2 ve F3 de  $K^+$  konsantrasyonları ise sırasıyla 13,6, 15,2 ve 9,8 mg/L olarak tespit edilmiştir.  $Na^+$  bu ilk 3 noktada sürekli artmıştır.  $Na^+$  fazlalığı, evsel ve endüstriyel kirlenme, toprak yapısı ve deniz katkısından kaynaklanabilir. Ancak bölgenin coğrafi yapısı göz önüne alındığında bu artışlara neden, yağışlar dolayısıyla nehre  $Na^+$  kaynağı girişi veya yoğun tarım faaliyetleri sonucu olduğu kanısına varılabilir. Bu ilk 3 noktada  $K^+$  konsantrasyonlarında artış ve azalışlar gözlenmiştir.  $K^+$  da oluşan bu değişimlerin  $Na^+$  neden olan çevresel koşullar kaynaklı olduğu varsayılmıştır. Çünkü  $K^+$  fazlalığına da evsel ve endüstriyel kirlenmeler, tarımsal gübrelemeler ve toprak yapısı neden olmaktadır. Ayrıca F1, F2 ve F3 aynı ana kol üzerinde sırasıyla bulunmaktadır. Çalışmanın devamında, F4, F5 ve F6 noktalarında da  $Na^+$  konsantrasyonları tespit edilmiş ve bu istasyonlarda sırasıyla 15, 24 ve 16,8 mg/L olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde  $K^+$  konsantrasyonları da takip edilmiş ve bu mineralde bu noktalar için sırasıyla 2,2, 7,3 ve 5,3 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ayrıca burada F4 ve F5 yan kollar üzerindeyken F6 bu iki noktadan hemen sonraki ana kol üzerinde bulunan noktadır. Bu 3 nokta  $Na^+$  açısından değerlendirilirse, F3 den gelen  $Na^+$  yükü, F4, F5 ve yan kollarla birleşip F6 da  $Na^+$  konsantrasyonunu azalttığı gözükmektedir. Bu duruma sebep olarak ana kol debisinin yüksek olması sebebiyle yan kollarındaki yüksek  $Na^+$  ve  $K^+$  konsantrasyonu seyrelmiş olmasıdır. Numune alınan bir diğer istasyon F7 için  $Na^+$  ve  $K^+$  konsantrasyonu sırasıyla 15.5 ve 5.1 mg/L olmuştur. F7 yan koldan alınan noktadır. Bu istasyon için  $Na^+$  ve  $K^+$  değişimleri, tarımsal faaliyetler ve yağış kaynaklı akarsuya girişlerin olması olarak değerlendirilmiştir. F8, F9, F10, F11, F12 ve F13 ün  $Na^+$  konsantrasyonları sırasıyla 19,3, 18,4, 25,2, 14,6, 65,6 ve 14,5 mg/L olarak belirlenirken, benzer şekilde bu noktaların  $K^+$  konsantrasyonları ise sırasıyla 5,1, 4,5, 3,9, 2,9, 4,5 ve 4,9 mg/L olarak tespit edilmiştir. F8-F13 arası kollar ana kol üzerinde olan noktalardır. Ana kol üzerindeki bu noktalar  $Na^+$  ve  $K^+$  açısından mesafeyle azalıp artmışlardır. Azalmalar  $Na^+$  ve  $K^+$  nin reaksiyon verip çökelek şeklinde sudan ayrıldığı, artışlar ise etraftaki arazilerden ve yüzeylerden  $Na^+$  ve  $K^+$  nin çözünerek suya karıştığını göstermektedir. F14 ve F15 numune alma istasyonları için  $Na^+$  ve  $K^+$  konsantrasyonları sırasıyla 38,2, 18,5 mg/L ve 4,7, 6,9 mg/L olarak belirlenmiştir. F16’ nın ise  $Na^+$  ve  $K^+$  konsantrasyonları sırasıyla 18,5, 6,9 mg/L olmuştur. F14 ve F15 noktaları yan kollar iken F16 ana kol üzerinde olan noktadır.

Dicle kolu üzerinde toplam 12 nokta belirlenmiştir. Şekil 5, bu noktaların  $Na^+$  ve  $K^+$  konsantrasyon değerlerini göstermektedir. D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 noktaları art arda gelen ana kol numune alma istasyonlarıdır. Bu noktaların sırasıyla  $Na^+$  konsantrasyonu 10,4, 6,8, 11,3, 3,02, 3,97 ve 7 mg/L olarak belirlenmiştir. D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 noktaları için  $K^+$  konsantrasyonları ise sırasıyla 5,3, 2,94, 6,2, 0,93, 1,3 ve 6,7 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu ilk 6 noktada  $Na^+$  konsantrasyonları önce artmış sonra azalmıştır. Bu bölgede de yoğun tarımsal faaliyetler görüldüğünden artışa sebep olarak değerlendirilmiştir. Azalışa ise  $Na^+$  nin suda oksitlenmesi durumu düşünülmüştür. Bu ilk 6 noktadaki  $K^+$  konsantrasyonlarının değişim nedenleri de  $Na^+$  ile benzer olduğu söylenebilir. D7 ve D8 noktalarında  $Na^+$  konsantrasyonları sırasıyla 6 ve 6,2 mg/L olarak tespit edilirken,  $K^+$  konsantrasyonları ise bu noktalar için sırasıyla 2,6 ve 5,3 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca D7 yan kollar üzerindeyken D8 bu noktadan hemen sonraki ana kol üzerinde bulunan noktadır. Bu 2 noktayı  $Na^+$  açısından değerlendirmek istersek D6’den gelen D7 ve yan kollarla birleşip D8 de  $Na^+$  konsantrasyonu azaldığı gözükmektedir. Bu duruma sebep olarak ana kol debisinin yüksek olması sebebiyle yan kollarındaki yüksek konsantrasyon seyrelmiştir. Bu iki noktanın  $K^+$  açısından durumu  $Na^+$  ile aynı şekilde olmuştur. D9 ve D10 numune alma istasyonları yan kollar üzerinde bulunan noktalardır. Bu kolların  $Na^+$  konsantrasyonu sırasıyla 19,8 ve 7,6 mg/L olarak gözlenmişken,  $K^+$  konsantrasyonları ise sırasıyla 8,7 ve 3,7 mg/L olarak ölçülmüştür. D11 ve

D12 ise ana kol üzerinde art arda gelen noktaldır. Bu iki noktanın Na<sup>+</sup> konsantrasyonu 12.3 ve 10.5 mg/L iken, K<sup>+</sup> konsantrasyonu ise 7.3 ve 5.1 mg/L olmuştur. Ara kollarda Na<sup>+</sup> konsantrasyonu yüksekken ana kol üzerinde Na<sup>+</sup> konsantrasyonunun düşmesi ana kol da seyreltiğinin göstergesidir.

### 3.3 Tetrasiklin tespiti

Fırat nehri üzerinde belirlenen ana ve yan kollar da antibiyotik grubu tetrasiklin takibi de yapılmıştır. Şekil 6, bu istasyonlarda tespit edilen tetrasiklin değerlerini göstermektedir. F1, F2 ve F3 de TC konsantrasyonu sırasıyla 0.25, 0.27 ve 0.18 mg/L olmuştur. Bu ilk 3 noktada tetrasiklin (TC) konsantrasyonunda artışlar ve azalışlar gözlenmiştir. Bilindiği üzere TC antibiyotiği hayvanların gelişimlerini arttırmak amaçlı yemlerde ve hastalıklardan tedavi amaçlı ağız yoluyla kullanılmaktadır. Bu nedenler TC konsantrasyon artışına mesafe veya etraftaki hayvan çiftlikleri ve dolayısıyla arazilerden TC'nin çözünerek suya karışma durumu sebep olarak düşünülmüştür. Ayrıca F1, F2 ve F3 aynı ana kol üzerinde art arda gelen istasyonlardır. F4, F5 ve F6 noktalarında TC konsantrasyonları sırasıyla 0, 0.13 ve 0 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu durum TC nin mesafeyle su bitkilerine, su canlılarına ve nehir yatağına adsorplanabileceğini veya buralarda oksitlenebileceğini göstermiştir. Ayrıca F4 ve F5 yan kollar üzerindeyken F6 bu iki noktan hemen sonraki ana kol üzerinde bulunan istasyondur. Yan kol olan F7 de ise TC konsantrasyonu 0.02 mg/L olarak belirlenmiştir. F8, F9, F10, F11, F12 ve F13 ün TC konsantrasyonları sırasıyla 0.2, 0, 0, 0.5, 0.23 ve 0.2 mg/L olmuştur. Bu istasyonlar ana kol üzerinde olan noktaldır. Ana kol üzerindeki bu noktalar da TC konsantrasyonu mesafeyle azalıp artmıştır. Azalmalar TC nin yüzeylere adsorplanabileceğini, artışlar ise etraftaki arazilerden ve yüzeylerden TC nin çözünerek suya karıştığını göstermektedir. F14 ve F15 numune istasyonlarında TC konsantrasyonları sırasıyla 0, 0.1 mg/L olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra yan kol olan F16 da ise TC konsantrasyonu 0.1 mg/L olmuştur.

Dicle kolu üzerinde toplam 12 nokta belirlenmiştir. Şekil 7, bu noktalarda yapılan TC konsantrasyonu sonuçlarını göstermektedir. D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 noktaları ana kol üzerinde art arda gelen istasyonlar olarak sıralanmıştır. Bu noktaların sırasıyla TC konsantrasyonu 0, 0, 0.04, 0.032, 0.03 ve 0 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu ilk 6 noktada TC konsantrasyonlarında artışlar ve azalışlar gözlenmiştir. Konsantrasyon değişimine, önceki numune alınan istasyonlara benzer şekilde mesafe veya etraftaki hayvan çiftlikleri ve dolayısıyla arazilerden TC nin çözünerek suya karışma durumu olabileceği ihtimali kuvvetlidir. Benzer şekilde D7 ve D8 noktalarında ise TC konsantrasyonları sırasıyla 0.05 ve 0.02 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ayrıca D7 yan kollar üzerindeyken D8 bu noktan hemen sonraki ana kol üzerinde bulunan noktadır. Bu 2 noktayı TC açısından değerlendirildiğinde, D6 den gelen D7 ve yan kollarla birleşip D8'e karıştığından dolayı TC konsantrasyonunun azaldığı gözükmektedir. Bu duruma ana kol debisinin yüksek olması sebebiyle yan kollardan gelen TC konsantrasyonunun seyrelmiş olabileceği düşünülmüştür. D9 ve D10 istasyonlarında TC konsantrasyonu sırasıyla 0.02 ve 0.03 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu noktalar yan kollar olarak çalışılmıştır. D11 ve D12 ise ana kol üzerinde sıralanmıştır. Bu iki nokta da TC konsantrasyonu 0.02 ve 0 mg/L dolaylarında tespit edilmiştir. Yan kollarda TC konsantrasyonu yüksekken ana kol üzerinde TC konsantrasyonunun düşmesi ana kol da seyreltiğinin göstergesidir.

### 3.4 Nehir kolları bulanıklığı

Bahsi geçen parametrelerin yanı sıra Fırat ve Dicle nehirleri için seçilen istasyonlarda akarsu bulanıklığı da belirlenmiştir. Şekil 8, Fırat nehri için seçilen numune alma noktalarının bulanıklık değerlerini göstermektedir. F1, F2 ve F3 de bulanıklık sırasıyla 77.2, 65.4 ve 68 NTU olmuştur. Bu ilk 3 noktada bulanıklık değerlerinde artışlar ve azalışların olduğu gözlenmiştir. Bölgede yoğun tarım arazilerinin varlığı ve topoğrafik yapısı nedeniyle yağışlardan kaynaklı nehir ortamına katı partiküllerin taşınması bulanıklığın artmasına kaynak olduğu düşünülmektedir. Çünkü F1, F2 ve F3 ana kol üzerinde art arda olan noktaldır. F4, F5 ve F6 noktalarında bulanıklık sırasıyla 22.5, 8.6 ve 10.4 NTU olarak tespit edilmiştir. Bu durum mesafeyle çökebileceğini veya nehrin yüksek su hızı nedeniyle partiküllerin taşınması bulanıklığı artırabileceği neden olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca F4 ve F5 yan kollar, F6 ise bu iki noktan hemen sonraki ana kol üzerinde bulunan noktadır. F7 numune alma istasyonunun da bulanıklık 2.1 NTU olarak ölçülmüştür. F7 yan koldan alınan noktadır. F8, F9, F10, F11, F12 ve F13 numune alma noktalarında ise bulanıklık değerleri sırasıyla 2.1, 5.8, 17.7, 5.2, 33.5, 17.6, 5.3 NTU şeklinde tespit edilmiştir. Bu istasyonların tümü ana kol üzerinde olan numune alma noktaldır. Ana kol üzerindeki bu noktalar da bulanıklık değerleri mesafeyle azalıp artmışlardır. Azalmalar, bulanıklığa sebep olan partiküllerin yüzeylere adsorplanabileceğini, artışların ise etraftaki arazilerden ve yüzeylerden çözünerek suya karıştığını göstermektedir. F14 ve F15 istasyonlarında bulanıklık konsantrasyonları sırasıyla 3.5 ve 45.1 NTU olarak belirlenmiştir. F16 da ise bulanıklık değeri 29.6 NTU mg/L olmuştur. F14 ve F15 yan kol, F16 ise ana kol üzerindedir.

Fırat nehrine benzer şekilde Dicle nehri içinde bulanıklık değerleri takip edilmiştir. Şekil 9, Dicle nehri için belirlenen bulanıklık değerlerini göstermektedir. D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 noktaları ana kol üzerinde art arda gelen istasyonlar olarak belirlenmiştir. Bu noktaların sırasıyla bulanıklık değerleri 55.3, 203, 67.8, 7.6, 87.6 ve 13.7 NTU olarak tespit edilmiştir. Bulanıklık Dicle nehri kolları için büyük artışlar ve azalışlar göstermiştir. Bulanıklığın artması, çevrede faaliyet gösteren hayvan yetiştiriciliği, tarımsal faaliyetler ve insan kaynaklı katı partiküllerin nehir ortamına atılması sonucu olduğu düşünülmektedir. D7 ve D8 noktalarında bulanıklık değerleri sırasıyla 45.9 ve 108 NTU olarak tespit edilmiştir. Ayrıca D7 yan kol, D8 noktası ise D7 den hemen sonraki ana kol üzerinde bulunan noktadır. D8 de bulanıklığın artması, kendinden önce gelen D7 ve önceki kolların birleşmesi ile bulanıklık yükünün artmış olabileceği olarak düşünülmüştür. D9 ve D10 bulanıklık değerleri sırasıyla 1035 ve 36.8 NTU olarak ölçülmüştür. Bu denli yüksek bulanıklık değerlerinin ölçülmesi, ışık görüntü kirliliğinin yanı sıra ışık geçirgenliğini ve mevcut çözülmüş oksijen miktarını azaltabileceği görüşü ile sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilere neden olacaktır. Bu nedenle önemle üzerinde durulması gereken bir husustur. D11 ve D12 ise ana kol üzerinde sıralanmıştır. Bu iki noktanın bulanıklık değerleri 9.2 ve 89.6 NTU olarak belirlenmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

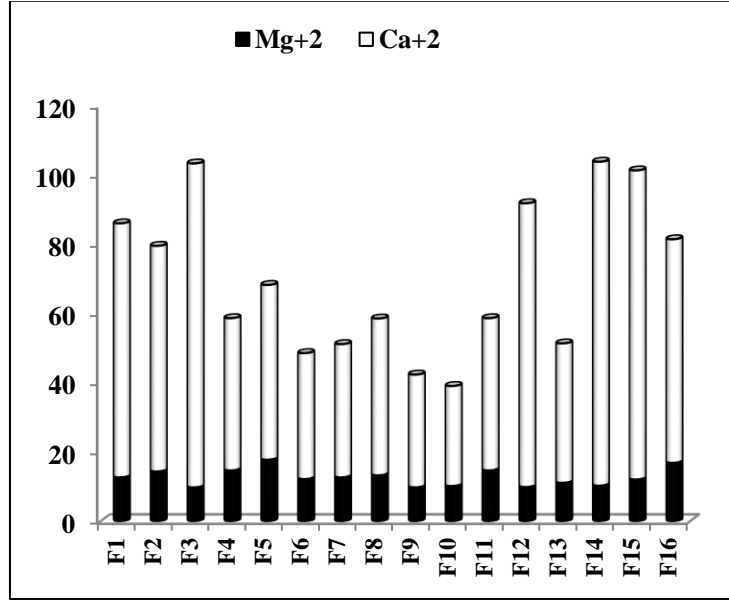
Bu çalışmada, Fırat-Dicle havzası nehir kollarında  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^{+1}$ ,  $K^{+1}$ , Bulanıklık ve antibiyotik grubu Tetrasiklin parametreleri takip edilmiş ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır;

- Fırat ve Dicle nehirleri ana ve yan kollarında incelenen tüm parametreler için mevsimler değişimleri etkili olmuştur.
- Her iki nehir için izlediği güzergâh çevresinde faaliyet gösteren besi yetiştiriciliği ve tarımsal etmenler tüm parametre değişimlerinde etkili olmuştur.
- Özellikler insan kaynaklı kirliliklerin Dicle nehri üzerinde daha fazla olduğu çalışma sürecinde gözlenmiştir.
- Ülkemiz de en büyük yüz ölçüme sahip havzaların başında gelen Fırat-Dicle havzası için su kalitesi belirlenmesi hususu özelinde kaynak niteliğinde olabilecek sonuçların elde edildiği düşünülmektedir.
- Tetrasiklin antibiyotisinin tespiti, genellikle yoğun hayvancılığın olduğu bölgelerde gözlenmiştir.
- Bulanıklık parametresi, topoğrafik yapı, yağışlar ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde yüksek değerlerde olduğu tespit edilmiştir.
- Bu çalışma, ülkemizin mevcut kullanılabilir su kaynakları ve havza bazlı sektörel su tahsisi konularına yardımcı kaynak olarak kullanılabilmesi varsayılmaktadır.

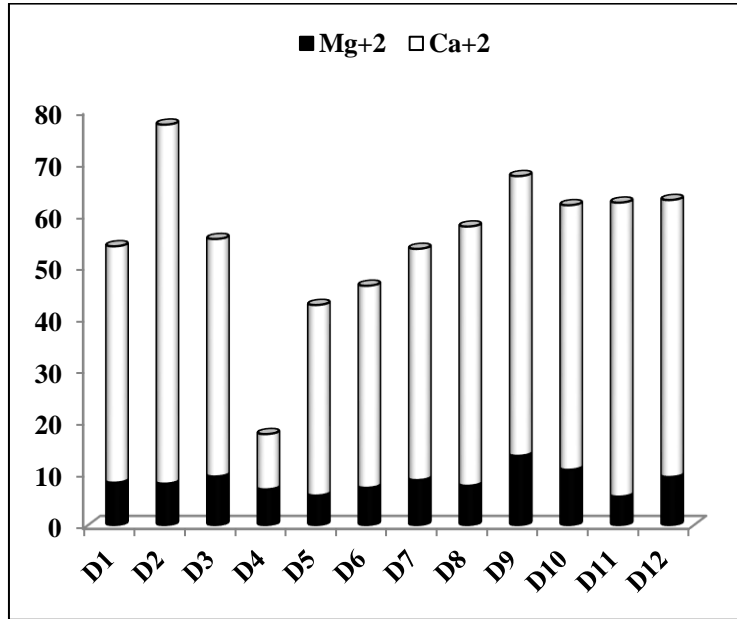
#### 5. Tablolar ve Şekiller



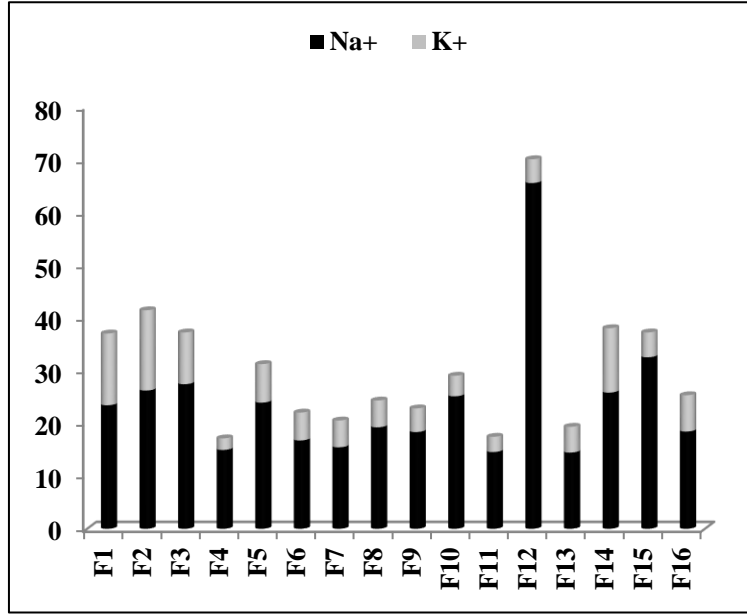
Şekil 1. Fırat-Dicle nehirleri için numune alınan istasyonlar



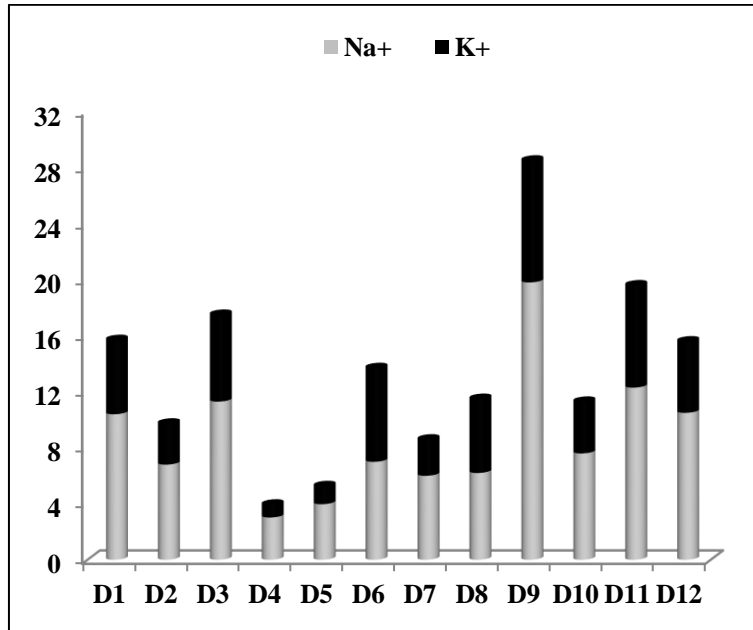
Şekil 2. Fırat Nehri için Mg<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> konsantrasyonları



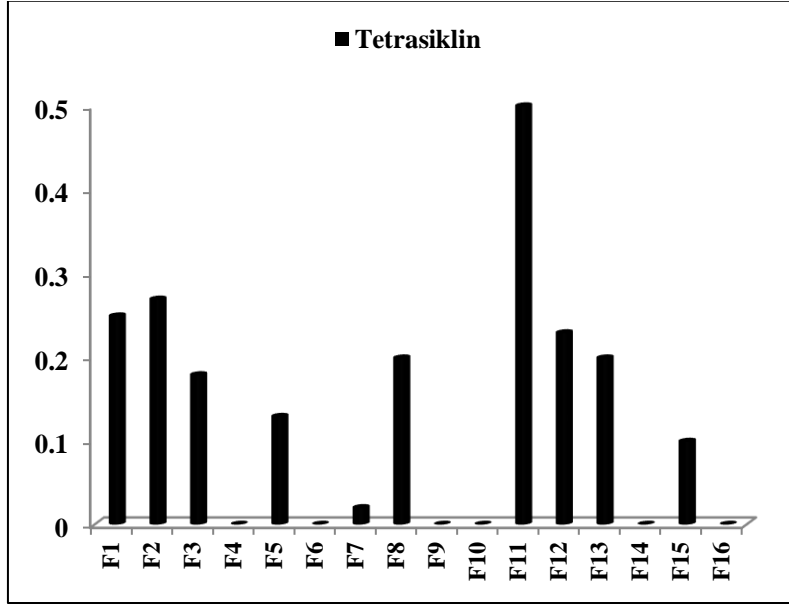
Şekil 3. Dicle nehri için Mg<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> konsantrasyonları



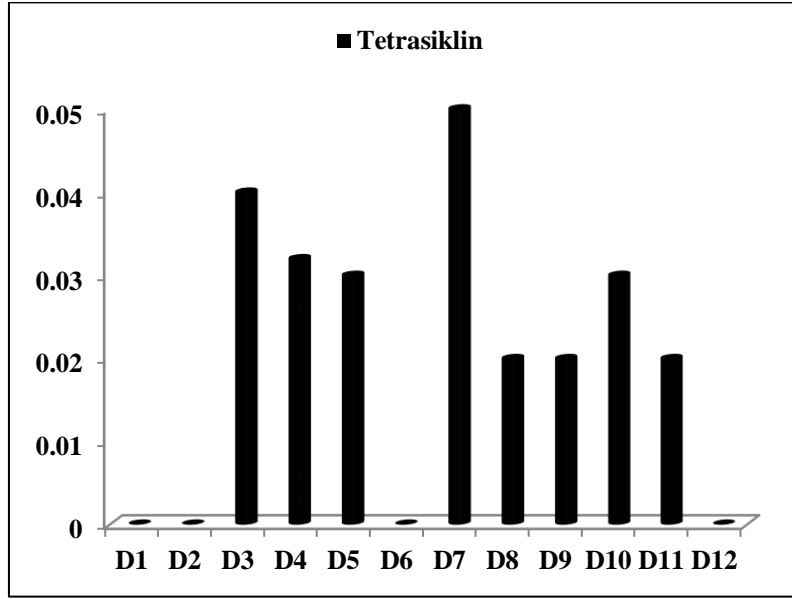
Şekil 4. Fırat Nehri için Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> konsantrasyonları



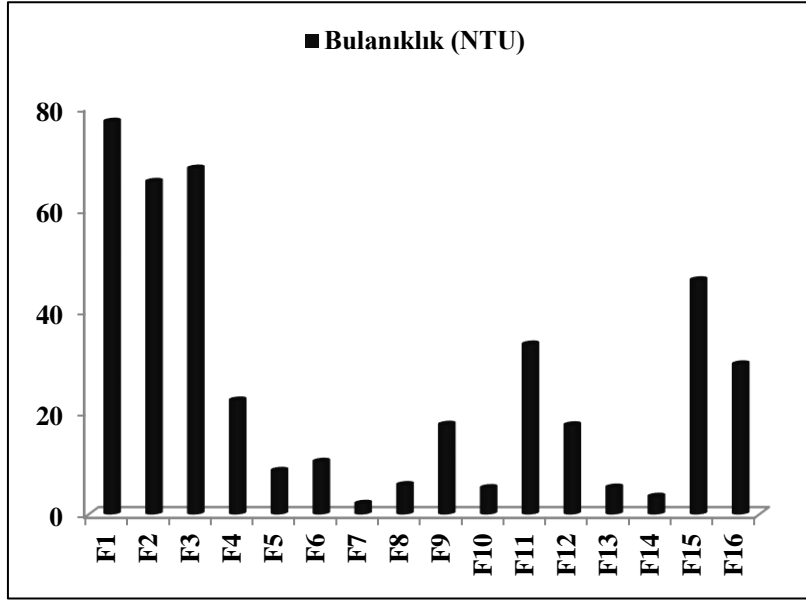
Şekil 5. Dicle Nehri için Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> konsantrasyonları



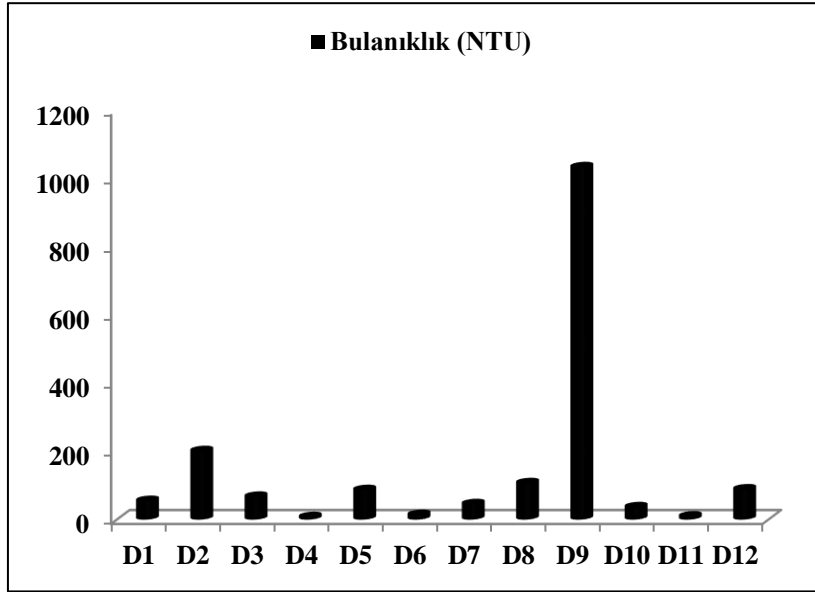
Şekil 6. Fırat Nehri için TC konsantrasyonları



Şekil 7. Dicle Nehri için TC konsantrasyonları



Şekil 8. Fırat Nehri için Bulanıklık değerleri



Şekil 9. Dicle Nehri için Bulanıklık değerleri

### Kaynaklar

- [1] Onüçyıldız M., Abdulmohsin M., S., Büyükkaracıgan, N., Fırat-Dicle Havzası ve Irak su yapıları, Selçuk University Journal Of Social And Technical Researches Volume:12, 118-151 2016.
- [2] Yıldırım, A., Karakaya Barajı ve doğal çevre etkileri. Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Dergisi, (6), 32-39, 2006.



- [3] Kıbaroğlu, A., Fırat-Dicle Havzası Sınıraşan su politikalarının evrimi: İşbirliği için fırsatlar ve tehditler, *Ortadoğu Analiz*, 4(43), 70-83, 2012.
- [4] Karakılçık, Y., Bölgesel su anlaşmazlıklarının küresel çatışmaya dönüşme riski: Fırat ve Dicle örneği. *Uluslararası Hukuk ve Politika*, (16), 19-56. 2008.
- [5] Şengül, B., F., Dünden bugüne Fırat-Dicle bağlamında Türkiye'nin güney komşuları ile su sorunu, Yüksek Lisans Tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul Ticaret Üniversitesi, 2014.
- [6] Kodaman, T., Fırat- Dicle meselesi ve Türkiye – Suriye ilişkilerine etkisi, Asil Yayın Dağıtım, Ankara: S.30, 2007.
- [7] Yılmaz, M., Ortadoğu'da su sorunu kapsamında Türkiye'nin Sınıraşan sularının jeopolitik önemi. Türkiye Coğrafyası Araştırma ve Uygulama Merkezi, Ankara, 2015.
- [8] Çetinkaya, H., Kendal, E., & Sayar, M. S., Ekolojik tarım açısından Güneydoğu Anadolu Bölgesi, *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 6(1), 195-198, 2013.
- [9] Hızal, A., Serengil, Y., & Özcan, M., Ekosistem tabanlı havza planlama metodolojisi ve havza çalışmalarında yapılan yanlış uygulamalar, TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi, 20-22, İstanbul, 2008.



## Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi

### Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

Biz aşağıda gerekli bilgileri bulunan,

[Yazarların Adı / Author names]

.....tarafımızdan yazılmış,

[Makale Adı / Article title]

.....

başlıklı makale içeriği, sunduğu sonuç, bilgi, bulgu ve yorumları konusunda, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'nün hiç bir sorumluluk taşımadığını kabul ederiz.

Sunduğumuz makalenin orijinal olduğunu; herhangi bir başka dergiye yayınlanmak üzere gönderilmediğini; daha önce yayınlanmadığını; tümüyle yada bir bölümü herhangi bir kongre/sempozyum da sunulup fakat tam metin olarak basılmadığını ve orijinal telif hakkı devri formu ile birlikte Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'ne gönderildiğini garanti ederiz.

Makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederek sorumluluğu üstlenir ve imza ederiz. Bu vesileyle makalenin telif hakkı Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne devredilmiştir. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayınlanabilmesi konusunda yetkili kılınmıştır. Bununla birlikte yazarların aşağıdaki hakları saklıdır:

Aşağıdaki ve diğer bütün durumlarda makalenin Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi tarafından yayımlandığına dair referans verilmelidir.

1. Telif Hakkı dışında kalan patent v.b. bütün tescil edilmiş haklar.
2. Makaleyi satmamak koşulu ile kendi amaçları için çoğaltma hakkı.
3. Yazarın gelecekteki kitaplar ve dersler gibi çalışmalarında; makalenin tümü ya da bir bölümünü ücret ödemeksizin kullanma hakkı.

**Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor:** (Sorumlu yazar/Corresponding author\*)

Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names

İmzası / Signature

Tarih / Date

1 .....

2 .....

3 .....

4 .....

5 .....

**NOT:** Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Lütfen formu doldurunuz, imzalayınız ve aşağıdaki adrese metinle birlikte gönderiniz.

Adres: Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 23119-Elazığ.